

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Вымпина Юлия Николаевна

ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

05.14.12 – Техника высоких напряжений

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук
Сивков Александр Анатольевич

Томск – 2022

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 История, структура и свойства диоксида титана	10
1.2 Применение диоксида титана	13
1.3 Методы синтеза дисперсного диоксида титана	18
1.4 Выводы по главе 1	23
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ	24
2.1 Экспериментальная установка для реализации плазмодинамического синтеза диоксида титана.....	24
2.2 Устройство и принцип работы КМПУ с титановыми электродами	26
2.3 Аналитические методы исследования	29
2.4 Проведение фотокаталитических исследований	31
2.5 Получение керамических образцов.....	32
2.6 Измерение электрических характеристик	33
ГЛАВА 3. ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ДИОКСИДА ТИТАНА. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ И ОСОБЕННОСТИ	34
3.1 Влияние содержания кислорода в газовой смеси с аргоном на основные характеристики процесса плазмодинамического синтеза и его продукта	34
3.2 Влияние подведенной энергии на характеристики продукта ПДС	46
3.3 Анализ Φ_m продукта ПДС методами просвечивающей электронной микроскопии	50
3.4 Выводы по главе 3.....	58
ГЛАВА 4. ПУТИ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ПДС И РЕГУЛИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРОШКОВ МЕЛКОЙ ФРАКЦИИ	60
4.1 Буферная сепарация дисперсного продукта ПДС	60
4.2 Влияние давления газовой смеси на параметры процесса ПДС и характеристики продукта	77
4.3 Исследование влияния температуры газовой смеси в основной камере на характеристики процесса ПДС и продукта	91

4.4 Влияние состава газовой смеси на характеристики ПДС и его продуктов	98
4.5 Выводы по главе 4.....	114
ГЛАВА 5. ПДС И ПОЛУЧЕНИЕ СУБМИКРО-МИКРОННЫХ ПОРОШКОВ ДИОКСИДА ТИТАНА	117
5.1 Закладка в КФПС дисперсного углерода.....	120
5.2 Загрузка в КФПС водородосодержащего материала	125
5.3 Многоимпульсный режим работы.....	130
5.4 Выводы по главе 5.....	144
ГЛАВА 6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПДС.....	146
6.1 Исследование возможности применения продуктов ПДС в фотокаталитических приложениях	146
6.2 Получение объемных керамических образцов на основе диоксида титана и исследование диэлектрических характеристик.....	151
6.3 Выводы по главе 6.....	159
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	161
СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ	164
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	166
ПРИЛОЖЕНИЯ	188

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Дисперсный диоксид титана находит широкое применение в различных секторах промышленности. Он используется в лакокрасочной продукции, пластике, резине, бумажной продукции, косметических препаратах, медицинских препаратах и т.д. Особо следует выделить применение в качестве фотокатализатора для получения водорода из воды, очистки воздуха и воды от вредных органических загрязнений, вирусов, аллергенов, микроорганизмов.

Благодаря своим многочисленным физико-химическим, оптическим и электрофизическим свойствам диоксид титана находит применение в новых развивающихся инновационных технологиях создания светоотражающих материалов, фотоэлектрохимических ячеек и накопителей электрической энергии, сенсорных элементов и полупроводниковых устройств, керамических высокочастотных конденсаторов и высоколинейных варисторов.

Несмотря на достигнутые успехи, судя по огромному числу научных публикаций, во всем мире продолжают исследования в направлениях повышения функциональных свойств и возможностей материалов на основе TiO_2 . Достижение более высоких результатов в указанных направлениях невозможно без решения актуальной проблемы – разработки принципиально новых, универсальных, простых, эффективных, экологичных, малозатратных методов синтеза и получения дисперсного диоксида титана и материалов на его основе. Эти методы и устройства должны обеспечивать: получение наноразмерных, микронных и полидисперсных порошков с требуемой морфологией частиц; регулирование гранулометрического и фазового состава, параметров кристаллической структуры и дефектообразования, введение допантов, а также нанесение покрытий и получение объемных материалов, желательно в едином технологическом процессе.

Такие возможности могут быть реализованы при использовании метода прямого плазмодинамического синтеза в сверхзвуковой струе электроэрозионной титановой плазмы, генерируемой высоковольтным сильноточным коаксиальным магнитоплазменным ускорителем (КМПУ) с титановыми электродами, истекающей в замкнутое пространство с кислородсодержащей атмосферой.

Степень разработанности темы исследования. Вопросы синтеза дисперсного диоксида титана широко рассматриваются в отечественной и зарубежной литературе различными учеными: D. Nunes, X. Chen, F.C. Walsh, F. Zuo, M. Tasbihi, M.K. Singh, С.А. Горбачевым, Ю.В. Цветковым, В.А. Горбуновой, Н.Ф. Карпович и др. Однако вопросы получения TiO_2 с желаемыми свойствами для применения в различных областях науки и техники по-прежнему остаются актуальными.

Цель диссертационной работы: разработка метода прямого плазмодинамического синтеза дисперсного диоксида титана в высоковольтной системе на основе коаксиального магнитоплазменного ускорителя с титановыми электродами.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Анализ современной литературы и оценка состояния проблемы получения диоксида титана титана.
2. Разработка высоковольтной системы на основе коаксиального магнитоплазменного ускорителя с титановыми электродами, обеспечивающей генерацию импульсных сверхзвуковых струй электроразрядной титансодержащей плазмы.
3. Исследование влияния газообразной среды, энергетических, конструкционных и режимных параметров системы на характеристики синтезированных продуктов.
4. Исследование возможности применения синтезированных продуктов в фотокаталитических приложениях и в качестве электротехнических изделий.

Объект исследования: система плазмодинамического синтеза и дисперсный продукт.

Предмет исследования: закономерности влияния параметров системы на процесс синтеза, свойства и характеристики продукта.

Научная новизна и положения, выносимые на защиту:

1. Разработаны способ и устройство прямого плазмодинамического синтеза (ПДС) дисперсного диоксида титана на основе высоковольтного сильноточного коаксиального магнитоплазменного ускорителя эрозионного типа с титановыми электродами с электропитанием от секционированного емкостного накопителя энергии (ЕНЭ).
2. Продукт ПДС содержит только два полиморфа диоксида титана – рутил $rTiO_2$ и доминирующий анатаз $aTiO_2$ – и разделяется на две фракции:
 - крупная Φ_k , размерами $1 \div 100$ мкм, массой 12-22 %, состоит в основном из полых сфероподобных частиц с зеренной структурой материала только $rTiO_2$;
 - мелкая Φ_m , размерами $10 \div 1000$ нм, доминирующая по массе, состоит из граненых и сферических монокристаллов $aTiO_2$, сфероподобных поликристаллов $aTiO_2$, бесформенных монокристаллов $rTiO_2$.
3. При использовании системы предварительной буферной сепарации полное осаждение Φ_k в основной камере (ОК) и перенос максимальной массы Φ_m в буферную камеру (БК) обеспечивается при соотношении объемов $V_{БК} \gg V_{ОК}$ и открытии перепускного клапана через $5 \div 10$ с после плазменного выстрела. При этом повышение дисперсности Φ_m продукта, производительности с содержанием $aTiO_2$ не менее $70 \div 80$ % достигается увеличением: объема $V_{ОК}$; давления газовой смеси $p_{ок}$ при равенстве парциальных давлений O_2 и инертного газа; теплопроводности инертного газа.
4. Получение порошков Φ_m субмикро-микронного диапазона размеров со сферической формой частиц, удельной поверхностью $1 \div 3$ м²/г, содержанием $aTiO_2$ $70 \div 95$ % с высокой производительностью обеспечивается при закладке в канал формирования плазменной структуры (КФПС) дисперсного углерода, меламин или вазелина, а также при реализации многоимпульсного режима электропитания ускорителя.

5. В одноимпульсном режиме электропитания закладка в КФПС водородосодержащих материалов, меламин или вазелина, обеспечивает существенное снижение амплитуды разрядного тока, при сохранении подведенной к ускорителю энергии. В многоимпульсном режиме максимальная эффективность системы ПДС достигается при одинаковых параметрах секций ЕНЭ и оптимальной длительности бестоковой паузы между последовательными импульсами электропитания.

Практическая значимость работы:

1. На основе новых технических решений и полученных экспериментальных данных определены условия и создана лабораторная установка, позволяющая проводить исследования по прямому плазмодинамическому синтезу дисперсного диоксида титана с одновременной предварительной сепарацией по размерам в различных режимах электропитания КМПУ и при изменении условий состояния и составах газовой смеси.
2. Определены основные общие факторы и закономерности, позволяющие регулировать производительность, фазовый и гранулометрический состав оксидных продуктов плазмодинамического синтеза.
3. Разработанная система дает возможность опытной наработки дисперсного диоксида титана в количестве порядка 10 г/час при энергозатратах $\sim 5,2$ кДж/г, необходимой для проведения экспериментальных исследований в различных направлениях практического использования синтезированных продуктов.
4. Порошки прямого плазмодинамического синтеза характеризуются смещением полосы фотопоглощения в видимую область, низкой шириной запрещенной зоны $E_g \approx 2,7$ эВ, что обеспечивает их повышенную фотокаталитическую активность и возможность применения для создания фотокатализаторов в устройствах получения водорода из воды и деструкции органических загрязнителей при очистке воды.
5. На основе синтезированных порошков TiO_2 разной дисперсности получена керамика с максимальной плотностью $\rho = 99,0$ % и диэлектрической

проницаемостью $\varepsilon \approx 145$, что дает возможность их использования в качестве высокочастотной конденсаторной керамики.

Методология и методы исследования. Получение дисперсного диоксида титана осуществлялось методом прямого плазмодинамического синтеза, основанного на работе коаксиального магнитоплазменного ускорителя. Анализ порошкообразного продукта проводился следующими методами: рентгеновская дифрактометрия; сканирующая электронная микроскопия; просвечивающая электронная микроскопия, в том числе высокого разрешения; энергодисперсионная и рентгенофлуоресцентная спектроскопия; динамическое рассеяние света; метод Брунауэра-Эммета-Теллера; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; спектроскопия диффузного отражения. Исследование фотокаталитической активности материала осуществлялось методом трехэлектродной фотоэлектрохимической ячейки. Консолидация порошкообразных продуктов проводилась посредством традиционного спекания. Диэлектрическая проницаемость определялась путем расчета через измеренную емкость, полученной с помощью LCR измерителя.

Реализация работы. Результаты диссертационной работы получены в рамках выполнения научно-исследовательских работ по гранту Российского фонда фундаментальных исследований «Разработка метода плазмодинамического синтеза ультрадисперсных продуктов системы Ti-O с управляемым фазовым и гранулометрическим составом для фотокаталитических приложений» (№ 20-33-90060).

Личный вклад автора: планирование, постановка и проведение экспериментальных и аналитических исследований, анализ и обработка аналитических данных.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были апробированы в виде устных и стендовых докладов на конференциях и форумах Международного и Всероссийского уровней: «The 14th (15th) International Conference Gas Discharge Plasmas and Their Applications» (Томск, Екатеринбург, 2019, 2021 гг.); «The 14th International Forum on Strategic Technology 2019» (Томск,

2019); 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2020)» (Томск, 2020); Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (Москва, 2019, 2021 гг.); Международная конференция «Физическое материаловедение» (Тольятти, 2019); Всероссийская научная конференция «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, 2019); Международная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2019); Международная конференция «Химия и химическая технология в XXI веке» (2019, 2020 гг.) и т.д.

Достоверность результатов диссертации подтверждается современными методами исследования, которые соответствуют поставленным в работе целям и задачам. Научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, подкреплены фактическими данными, наглядно представленными в приведенных таблицах и рисунках.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 29 работ, в том числе 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 7 статей в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, получено 2 патента РФ.

Структура и объем диссертации: текст диссертационной работы изложен на 189 страницах, в том числе 97 рисунках, 24 таблицах. Список цитируемой литературы – 205 наименований. Основной текст разделен на введение, 6 глав и заключение.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 История, структура и свойства диоксида титана

Впервые диоксид титана был обнаружен в виде черного песка на пляжах Корнуолла, Англия, в 1791 году. Уильям Грегор, священник и минералог, заметил, что при помощи магнита возможно разделение черных зерен от остальной массы обычного кварцевого песка. Он обработал черные зерна соляной кислотой, растворяющей оксиды железа, а полученный впоследствии белый остаток растворил в серной кислоте. После прокаливания образовавшейся массы был сформирован белый порошок, представляющий собой диоксид титана – таким образом, Грегор открыл реакции, при помощи которых вплоть до 1960 г. производился практически весь мировой объем коммерческого диоксида титана [1]. Несколько позже, в 1794 году, химик Мартин Генрих Клапрот, родом из Вернигероде (Саксония-Альхат, Германия) обнаружил химический элемент, входящий в состав указанного материала, при исследовании красной руды, рутила, и назвал его в честь Титанов из греческой мифологии – титаном [2]. В последующие годы было установлено, что он не существует в чистом виде, а сосредоточен в различных минералах (ильменит, брукит, рутил и т.д.), титанатах, некоторых железных рудах [3].

Диоксид титана является амфотерным оксидом четырехвалентного титана. В природе данное химическое соединение существует в виде нескольких структурных модификаций, наиболее известными из которых являются рутил, анатаз, брукит [4]. Первые две модификации обладают тетрагональной сингонией, в то время как последняя – орторомбической. Помимо этого, дополнительно существуют синтезированные модификации высокого давления: ромбическая (IV) и гексагональная (V). Характеристики рутила, анатаза и брукита приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Основные характеристики кристаллической структуры модификаций TiO_2

Параметр		Рутил	Анатаз	Брукит
Тип сингонии		Тетрагональная	Тетрагональная	Орторомбическая
Параметры элементарной решетки	$нм$	$a=0,4593$ $c=0,2959$	$a=0,3785$ $c=0,9486$	$a=0,5145$ $b=0,9184$ $c=0,5145$
Плотность	$г/см^3$	4,23	4,05	4,10
Показатель преломления	–	2,71	2,53	2,64
Число формульных единиц в ячейке	–	2	4	8

Основу кристаллической решетки указанных модификаций составляют октаэдры TiO_6 [5,6]. Это означает, что каждый ион Ti^{4+} окружен шестью ионами O^{2-} , а каждый ион O^{2-} – тремя Ti^{4+} . Октаэдры имеют такое расположение, что могут образовывать общие вершины и грани. В структуре рутила приходится 2 общие грани на один октаэдр, в то время как в анатазной структуре – 4 (рисунок 1.1,а и 1.1,б) [7].

Кристаллическая структура брукита сильно отличается от структуры анатаза и рутила. Она состоит из листов кубической и гексагональной упаковок ионов титана и кислорода, тем самым образуя «топазовую» плотнейшую упаковку. В каждом слое упаковки между ионами кислорода в шестерной координации находятся ионы титана, образующие зигзагообразные цепочки октаэдров (рисунок 1.1,в).

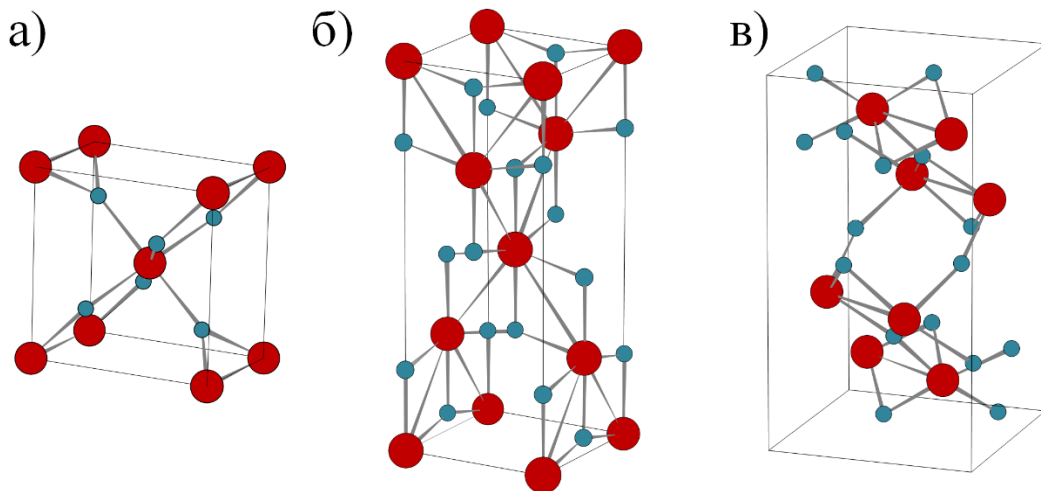


Рисунок 1.1 – Кристаллическая структура модификаций TiO_2 : а) рутил; б) анатаз; в) брукит (красным цветом обозначены атомы титана, синим – кислорода)

Равновесная структура кристаллов TiO_2 также отличается друг от друга (рисунок 1.2). Так, равновесная форма анатаза представляет собой усеченную тетрагональную бипирамидальную структуру, состоящую из 8 граней $\{101\}$ и двух граней $\{001\}$ в верхнем квадрате; в основу рутила лежит тетрагональная призма, ограниченная гранью $\{110\}$ и двумя тетрагональными пирамидами, ограниченными гранями $\{011\}$. В случае брукита равновесный кристалл образован семью различными гранями. С точки зрения активных граней, активные грани TiO_2 для рутила – $\{110\}$, $\{001\}$, $\{100\}$, а для анатаза – $\{001\}$ и $\{100\}$ ввиду более высокой поверхностной энергии, при этом грань поверхности $\{101\}$ является наиболее термодинамически стабильной [8]. В случае брукита наиболее активной гранью является $\{210\}$. Расположение и координация поверхностных атомов активных граней, по сути, определяют адсорбцию молекул материала, степень поверхностного переноса между фотовозбужденными электронами и десорбцию молекул продукта – все указанные факторы напрямую влияют на фотоактивность материалов [9].

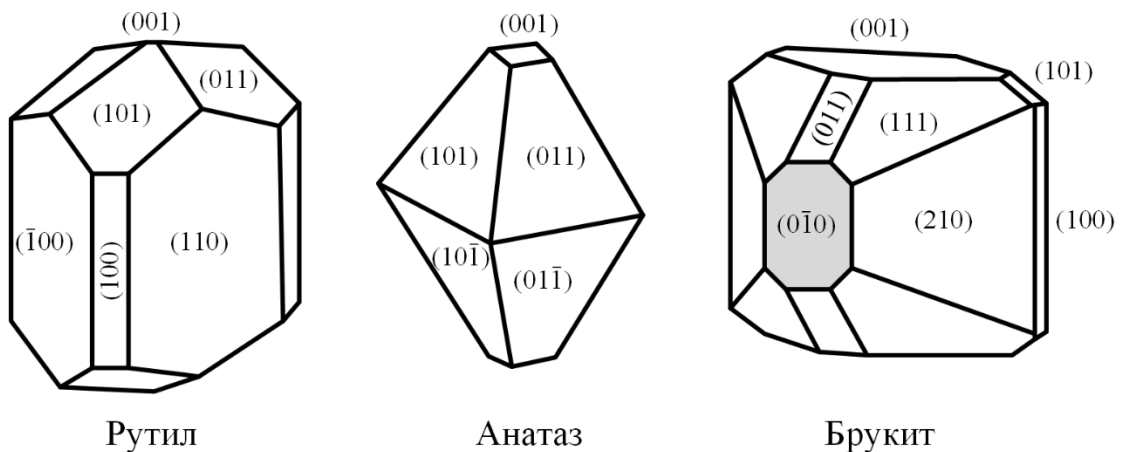


Рисунок 1.2 – Равновесная кристаллическая структура модификаций TiO_2

Наиболее термоустойчивой модификацией является рутил [10], что обуславливает его масштабное производство. Анатаз имеет схожие свойства (показатель преломления, отражающая способность) в сравнении с рутилом, однако при повышении температуры в интервале $600\div 700$ °C происходит фазовый переход анатаза в рутил или рутилизация TiO_2 [11,12]. Такой же процесс происходит и с брукитом при достижении температуры 750 °C [13]. На

стабильность кристаллических модификаций влияет не только температура, но и размер зерна. Считается, что анатаз и брукит являются фазами более стабильными, чем рутил, ввиду низкой поверхностной энергии [8], когда размер частиц не превышает 35 нм (11÷35 нм – для брукита) [14-17].

Диоксид титана является непрямозонным полупроводником n-типа, и ширина запрещенной зоны для разных модификаций несколько отличается. Так, для структуры рутила ширина запрещенной зоны составляет 3,0 эВ, для анатаза – 3,2 эВ, для брукита – 3,2 эВ [18,19]. В совокупности эти данные показывают способность поглощения излучения модификаций TiO_2 лишь в УФ-области, длина волны которой составляет менее 380 нм. Согласно работе [18], указанные значения актуальны лишь для крупных кристаллов TiO_2 .

Принято считать, что из всех существующих модификаций TiO_2 наиболее предпочтительным для фотокаталитических приложений является анатаз [20]. Это связано с более высоким положением уровня Ферми, способности адсорбировать кислород и высокой способности к адсорбции кислорода и гидроксигированию [21,22]. При этом существуют работы, в которых утверждается, что фотокатализаторы на основе анатаза и рутила, обладающими синергетическим эффектом (высокая скорость реакции анатаза+ термостабильность рутила) более эффективны по сравнению с материалами, состоящими лишь из одной кристаллической фазы [23-25].

1.2 Применение диоксида титана

Колоссальная распространенность в области науки и техники диоксида титана обусловлено совокупностью свойств: высокая фотоактивность, химическая инертность, низкая токсичность и относительно низкая стоимость [26-30]. В связи с этим применение диоксида титана применяется весьма обширно, в том числе в таких отраслях как лакокрасочная промышленность, косметика, литий-ионные батареи, ортопедическая стоматология, ветеринарная хирургия, сенсорные

датчики, фотокаталитические приложения для очистки вод, получения водорода, городское строительство и т.д. [8,31-37].

В последние десятилетия большое внимание уделяется проблеме гетерогенного фотокатализа воды [38,39]. Исследования по данной тематике стали проводиться более интенсивно в связи с ухудшением экологической ситуации под влиянием роста выбросов парниковых газов из-за сжигания традиционных видов углеродного топлива. Одной из наиболее очевидных альтернатив является водород в силу своей потенциальной неисчерпаемости (может быть получен из воды, метана и др.), экологической чистоты, значительно большей удельной теплоты сгорания (120 МДж/м^3) и плотности энергии по сравнению с бензином и углем, а также возможности прямого преобразования в электричество в топливном элементе. Основная проблема использования водорода заключается в том, что его производство в больших количествах (например, методом паровой конверсии) позволяет достигать желаемых объемов, но также негативно сказывается на окружающей среде за счет выбросов парниковых газов. Особенно важно это становится в связи с задекларированными намерениями основных потенциальных потребителей (страны Европы, Северной Америки) постепенно перейти на использование «зеленого» водорода, то есть произведенного с минимальными или нулевыми выбросами CO_2 . Это возможно, например, за счет фотоэлектрохимического преобразования воды при использовании высокоэффективных катализаторов. Обычно в качестве фотокатализаторов используются дорогостоящие и редкие материалы на основе металлов платиновой группы. Известно, что использование оксидных полупроводниковых материалов, в частности, диоксида титана, позволяет повысить эффективность процесса фотокатализа и преобразования солнечной энергии в различных приложениях при комнатной температуре под воздействием видимого излучения [40-42].

Согласно зонной теории твердых тел [43], зонная структура полупроводников состоит из низкоэнергетических валентных зон, заполненных электронами, зонами проводимости высоких энергий и запрещенными зонами.

Когда энергия падающих на полупроводник фотонов равна ширине запрещенной зоны или превышает ее, происходит фотовозбуждение электронно-дырочных пар и, как следствие, фотокаталитическая окислительно-восстановительная реакция. Фотокаталитический процесс в основном включает стадии генерации, разделения, рекомбинации и поверхностного захвата фотогенерированных электронов и дырок. Фотохимические реакции, происходящие на поверхности твердого катализатора, включают две полуреакции: реакции окисления фотогенерированных дырок и реакции восстановления фотогенерированных электронов (рисунок 1.3). Во время этого процесса большая часть носителей заряда (пары e^-/h^+) быстро рекомбинируют на поверхности и внутри объема материала, что приведет к рассеиванию поглощенной энергии в виде света (генерация фотонов) или тепла (колебание решетки). Следовательно, эти носители заряда не могут участвовать в последующей фотокаталитической реакции.

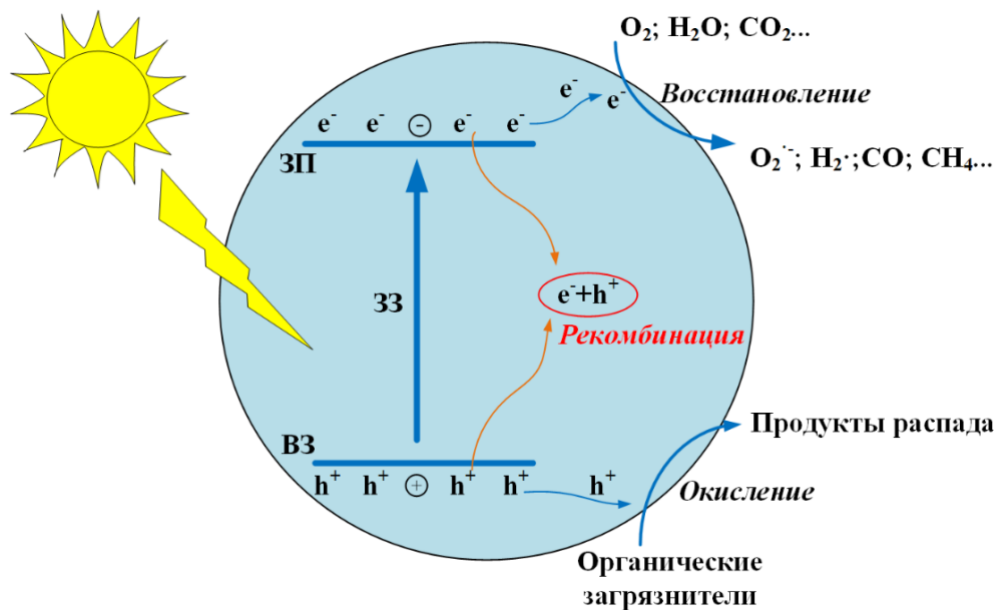


Рисунок 1.3 – Фотокаталитический процесс в полупроводниковом материале

Электроны и дырки, успешно иммигрировавшие на поверхность полупроводника без рекомбинации, в дальнейшем могут участвовать в окислительно-восстановительных реакциях и, соответственно, быть основой для фотодегradации органических загрязнителей и фотокаталитического расщепления воды с образованием H_2 . Как отличные окислители, фотогенерированные дырки могут напрямую минерализовать органические загрязнители. Кроме того, они

могут также образовывать гидроксильные радикалы ($\bullet\text{OH}$) с сильными окислительными свойствами. С другой стороны, фотовозбужденные электроны могут образовывать супероксидные радикалы ($\text{O}_2\bullet^-$) и $\bullet\text{OH}$. Эти свободные радикалы и e^-/h^+ пары обладают высокой реакционной способностью и могут вызывать серию окислительно-восстановительных реакций. Что касается расщепления воды, фотогенерированные электроны могут быть захвачены H^+ в воде с образованием водорода, а дырки будут окислять H_2O с образованием O_2 .

Очевидно, что образование пары e^-/h^+ с их последующим выходом на поверхность частицы для диоксида титана происходит под воздействием источника излучения с длиной волны менее 380 нм, что соответствует поглощению УФ-области. Фотокаталитическая активность также определяется временем жизни электронно-дырочных пар и скоростью переноса этих пар по поверхности материала. И хотя для TiO_2 носители заряда имеют достаточно большое время жизни (около 250 нс) [44], общая фотоактивность остается на низком уровне ввиду высокой скорости рекомбинации электронно-дырочных пар [30,45,46].

Таким образом, указанные факторы являются ограничивающими для беспрепятственного применения диоксида титана в фотокаталитических приложениях. В настоящее время осуществляются многочисленные исследования, направленные на поиск возможных путей решения существующей проблемы.

Повышение фотокаталитической активности диоксида титана в диапазоне видимого света

Диоксид титана является широкозонным полупроводниковым материалом, поэтому его спектральная область поглощения находится в УФ-зоне. В связи с этим расширение области поглощения TiO_2 или его смещением в видимую область является актуальной задачей. Существует несколько подходов решения поставленной проблемы:

- допирование различными анионными и катионными примесями, а также содопирование;

- создание полупроводниковых композитов;
- модифицирование благородными металлами и соединениями на их основе.

Самым распространенным и широко изучаемым способом изменения спектра поглощения диоксида титана является внедрение (допирование, легирование) элементов металлов и неметаллов в кристаллическую структуру основного материала. Введение таких примесей обычно способствует появлению дополнительных полос поглощения, которые либо уходят в инфракрасную область (800 нм), либо примыкают к краю области поглощения TiO_2 (380 нм). В этом процессе легче заменить катион Ti^{4+} в TiO_2 на другой какой-либо переходный металл, чем заменить анион O^{2-} на другой неметалл из-за различий в зарядовых состояниях и ионных радиусах. Небольшой размер частиц наиболее предпочтителен для модификации химического состава TiO_2 из-за более высокой в сравнении с объемными материалами склонности к структурной деформации, вызванной собственной деформацией решетки в наноматериалах [48].

Известно, что некоторое количество ионов переходных металлов, внедренных в структуру TiO_2 , может создавать центры захвата электронов, а также изменять кристалличность диоксида титана, в результате чего происходит возникновение некоторых дефектов и, как следствие, уменьшение количества электронных/дырочных рекомбинационных центров. Таким образом, допирование ионами металлов признаны эффективным методом модификации с целью улучшения реакционной способности TiO_2 в спектре видимого света [115].

На данный момент опубликовано много работ по допированию диоксида титана ионами металлов. Однако можно выделить группу допантов/допирующих материалов/легирующих примесей, которая является наиболее предпочтительной ввиду близости своих ионных радиусов к ионному радиусу Ti^{4+} . К ним относятся металлы четвертого периода таблицы химических элементов: *V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu* [116-120]. Получение допированного TiO_2 указанными металлами возможно различными методами, как физическими, так и химическими.

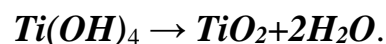
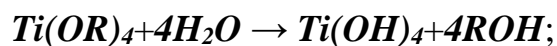
1.3 Методы синтеза дисперсного диоксида титана

Известно, что свойства полупроводниковых материалов, в частности, диоксида титана, во многом зависят от условий получения [47]. Поэтому в этом разделе рассмотрим наиболее распространенные способы синтеза дисперсного диоксида титана, их особенности, достоинства и недостатки.

Золь-гель метод

Пожалуй, наиболее предпочтительным методом синтеза наноструктурного материала с узким распределением по размерам частиц и возможностью контроля получаемых характеристик является золь-гель метод [48-52]. Неоспоримым преимуществом данного подхода также является его реализация при низких температурах.

В обычном золь-гель синтезе коллоидная суспензия (или золь) формируется посредством процессов гидролиза с последующей полимеризацией прекурсоров. Обычно ими являются различные неорганические соли металлов, органические соединения металлов, а также алкоксиды металлов: изопропоксид титана $C_{12}H_{28}O_4Ti$ [53-55], тетра-н-бутоксид титана $Ti(OCH_2C_3H_7)_4$ [56], этоксид титана $Ti_4(OCH_2CH_3)_{16}$ [57] и т.д. Реакция гидролиза, проводимая с алкоксидами, обычно имеет следующий вид [58,59]:



В качестве растворяющих веществ применяются такие жидкости, как этанол, соляная и ледяная уксусная кислоты и т.п. [60-64]. Полная полимеризация и потеря составляющей растворителя приводит к переходу из жидкого золя в твердую гелевую фазу. После этого полученную массу подвергают процессам старения и сушки. Стоит отметить, что синтезируемый продукт обычно осаждают погружным или спиновым покрытием. Характеристики получаемого материала во многом зависят от температуры, типов прекурсоров [65-67].

Использование данного метода позволяет регулировать размер частиц, кристаллическую фазу, морфологию, смачиваемость, толщину и химию

поверхности, при этом его реализация достаточно проста. К недостаткам данного метода можно отнести многостадийность, использование химически агрессивных веществ, а также высокая продолжительность синтеза.

Микроволновой синтез

Указанный метод также является достаточно распространенным для получения нанокристаллических материалов [68-71], в том числе диоксида титана [72-74]. Весь процесс синтеза продуктов основывается на обработке диэлектрического материала энергией в форме электромагнитных волн сверхвысокой частоты в диапазоне 900÷2450 МГц [48]. На низких частотах СВЧ ток проводимости, протекающий в материале ввиду движения ионных составляющих, может передавать энергию материалу посредством микроволнового поля. На более высоких частотах 3÷30 ГГц поглощение энергии в первую очередь связано с постоянным диполем молекул, стремящихся переориентировать электрическое поле под действием СВЧ-излучения [75]. Этот механизм потерь в процессе переориентации происходит ввиду невозможности поляризации следовать стремительно быстрому изменению направления электрического поля, поэтому вектор поляризации отстает от приложенного электрического поля. В связи с этим плотность результирующего тока находится в одной фазе с полем, поэтому мощность в диэлектрическом материале рассеивается [52].

К неоспоримому достоинству описанного метода по сравнению с традиционным нагревом является нагрев синтезируемого материала по всей его поверхности, что снижает вероятность появления каких-либо структурных повреждений и побочных продуктов ввиду снижения временных и энергетических затрат [76,77]. При этом микроволновой синтез не является самостоятельным, обычно его применение осуществляется одновременно с золь-гель или гидротермальными методами, что подразумевает использование в качестве прекурсоров сложных, порой даже опасных веществ [68,75,78,79].

Сольвотермический синтез

Обычно под сольвотермическим синтезом понимают химическую реакцию, протекание которой осуществляется при температуре выше точки кипения и давлении выше 1 бар. Для синтеза наноструктурных материалов в качестве прекурсоров используются различные неорганические вещества (чаще всего оксосоли соответствующих металлов, алкоксиды) [80-84], а в качестве жидкой среды (растворителя) – вода (гидротермальный синтез) [85-87], спирт [83,84,92] или любой другой органический или неорганический растворитель [88-91]. Тем не менее, термин «гидротермальный» обычно используется во многих работах для описания всех типов синтеза, происходящих в закрытых сосудах с возможностью контроля температуры и давления. Фактически, количество статей, связанных с гидротермальным синтезом, почти в девять раз больше по сравнению с числом работ по сольвотермическому синтезу [8].

Используемые сосуды, называемые в научных работах автоклавами, обычно выполнены из стали с тефлоновыми вкладышами или без них. Температура и количество закладываемого в автоклав раствора во многом определяют внутреннее давление. Использование растворителей обеспечивает высокий коэффициент диффузии, что увеличивает подвижность растворенных ионов и способствует лучшему смешиванию реагентов [8]. Этот метод широко используется для производства дисперсных частиц в керамической промышленности.

Как и в случае с золь-гель синтезом, сольвотермический (гидротермальный) метод позволяет получать ультрадисперсные материалы с узким распределением частиц по размерам, с желаемой морфологией и кристаллической фазой. Однако этот способ синтеза также характеризуется большой продолжительностью и невозможностью наблюдения за кристаллами во время роста.

Газофазные методы

Главная особенность рассмотренных выше методов получения ультрадисперсного диоксида титана является их реализация в водных (жидких)

средах. Стоит уделить внимание и другой группе методов по синтезу наноматериалов – газофазные методы.

Так, получение тонких пленок на основе диоксида титана часто осуществляется посредством методов осаждения из паровой фазы. К ним относятся любые процессы, основанные на конденсации материалов, находящихся в парообразном состоянии, с последующим образованием твердофазного материала. Обычно процессы осаждения из паровой фазы осуществляется внутри вакуумной камеры. Если химическая реакция не происходит, то процесс называется физическим осаждением из паровой фазы (PVD – physical vapor deposition) [93-95], в противном случае – химическим осаждением из паровой фазы (CVD – chemical vapor deposition) [96-98]. В некоторых случаях PVD является более предпочтительным, так как при этом возможно использование в качестве прекурсора чистого TiO_2 (например, порвехность или порошок Degussa P-25), что препятствует появлению примесей, характерных для химических методов [18].

Другим подходом получения нанокристаллического диоксида титана газофазным методом является термическая обработка титансодержащих соединений – пиролиз [99-101]. Использование прекурсоров диоксида титана возможно и в форме аэрозолей, и в форме газа. В первом случае образование наночастиц происходит посредством термоиндуцированных химических реакций в определенном, ограниченном пространстве. Во втором случае прекурсоры, находящиеся в газообразном состоянии, вступают в реакции разложения или газофазного гидролиза [18].

Описанные в данном разделе методы значительно дешевле по сравнению со стандартными химическими методами, так как не требуют большого количества реагентов. Отмечена возможность осуществления контроля за размером частиц в процессе синтеза и обеспечение низкой агломерации [102]. К недостаткам можно отнести использование опасных и ядовитых газов, а также сложность создания многокомпонентного продукта.

Плазмохимический синтез

Широкой распространенностью для синтеза дисперсных материалов, в том числе диоксида титана, пользуются плазмохимические методы синтеза [103-106], главная особенность которых заключается в получении ультрадисперсных материалов во время протекания реакций в низкотемпературной плазме, что предполагает высокую скорость образования зародышей синтезируемой фазы и малые скорости их роста [107]. Эффективность использования плазмохимического процесса для получения таких продуктов обусловлена механизмом и кинетикой химических и фазовых превращений при высоких температурах, а также возможностью введения энергии непосредственно в реакционный объем. Несмотря на тот факт, что применение в химических технологиях электрической дуги было известно еще с начала XX века, аспекты современной плазмохимии стали широко использоваться только с созданием и разработкой электродуговых плазмотронов и т.п. [108].

Особенностью методов ионно-плазменного (катодного, реактивного, магнетронного) напыления заключается в обработке (воздействии) поверхности мишени из необходимого вещества ионами с дальнейшим выбиванием атомов или молекул из мишени [109]. Сформированный атомами (молекулами) поток следует по направлению к подложке, где происходит конденсация вещества и формирование пленки. Преимущества указанной группы способов следующие: возможность синтеза тугоплавких материалов, химических соединений, сплавов определенного состава; лучшая адгезия. Стоит отметить, что таким способом возможно получение именно пленок. Однако материалы, получаемые посредством ионно-плазменного напыления, обладают малой плотностью и низкой механической стойкостью; более того, синтез покрытий с заданными характеристиками (например, фазовым составом) затруднителен ввиду нестабильности процесса, причиной которой является частичное окисление поверхности мишени [110].

В последнее время большой популярностью пользуются различного типа плазмотроны (ЭД, ВЧ, СВЧ) [111,112]. Прекурсоры вводят в плазмотрон, где

происходит их смешивание с плазмой, нагрев, а затем формирование частиц порошкообразного продукта из газовой фазы либо за счет осаждения частиц на стенках аппаратуры, либо за счет конденсации в объеме вещества. Достоинствами таких установок для синтеза наноматериалов являются [113,114]:

- высокая производительность реактора;
- возможность синтеза тугоплавких соединений;
- возможность осуществления легирования формируемого материала примесями других веществ.

К недостаткам можно отнести использование опасных газов, высокая стоимость оборудования, а также широкое распределение частиц по размерам.

1.4 Выводы по главе 1

По результатам обзора можно сделать вывод, что в настоящий момент существует большое количество методов синтеза диоксида титана. К самым распространенным способам получения ультрадисперсного (наноразмерного) диоксида титана по-прежнему относят золь-гель синтез, плазмохимический метод, микроволновой синтез. Однако существует ряд проблем, не позволяющих использовать указанные методы синтеза в промышленных масштабах: высокая стоимость исходных материалов, необходимость использования опасных прекурсоров, а также большая продолжительность рабочего цикла. Поэтому поиск новых путей получения ультра- и нанодисперсного материала на основе диоксида титана, а также получение TiO_2 с улучшенными свойствами по-прежнему является актуальной задачей. Одним из наиболее интересных и перспективных методов получения описываемого материала является прямой плазмодинамический синтез в сверхзвуковой струе электроразрядной плазмы.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Экспериментальная установка для реализации плазмодинамического синтеза диоксида титана

Получение высокодисперсного диоксида титана методом плазмодинамического синтеза (ПДС), исследование влияния различных параметров на количественные и качественные характеристики продукта проведены с использованием экспериментальной установки, показанной на рисунке 2.1, состоящей из трех основной частей:

1. секционного емкостного накопителя энергии (ЕНЭ) с пультом управления и контроля;
2. импульсного сильноточного высоковольтного коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) эрозионного типа с титановыми электродами [121, 122];
3. рабочей герметичной камеры-реактора.

ЕНЭ, выполняющий функцию импульсного электропитания системы, изготовлен на основе импульсных конденсаторов типа ИС5-200 (суммарная емкость $C=28,8$ мФ, максимальное зарядное напряжение $U_{зар}=5$ кВ, максимальная энергия ЕНЭ $W=360$ кДж). Каждая секция ЕНЭ, состоящая из конденсаторов с емкостью 1,2 мФ, запускается в работу за счет подачи управляющих сигналов от многоканального генератора задержанных импульсов (ГИ-1) на блоки управления (БУ) игнитронных управляемых разрядников (Р). Секционированное исполнение ЕНЭ позволяет варьировать в широком диапазоне энергетические параметры питания ускорителя, а также осуществлять многоимпульсные режимы с возможностью регулирования задержек и частоты следования импульсов.

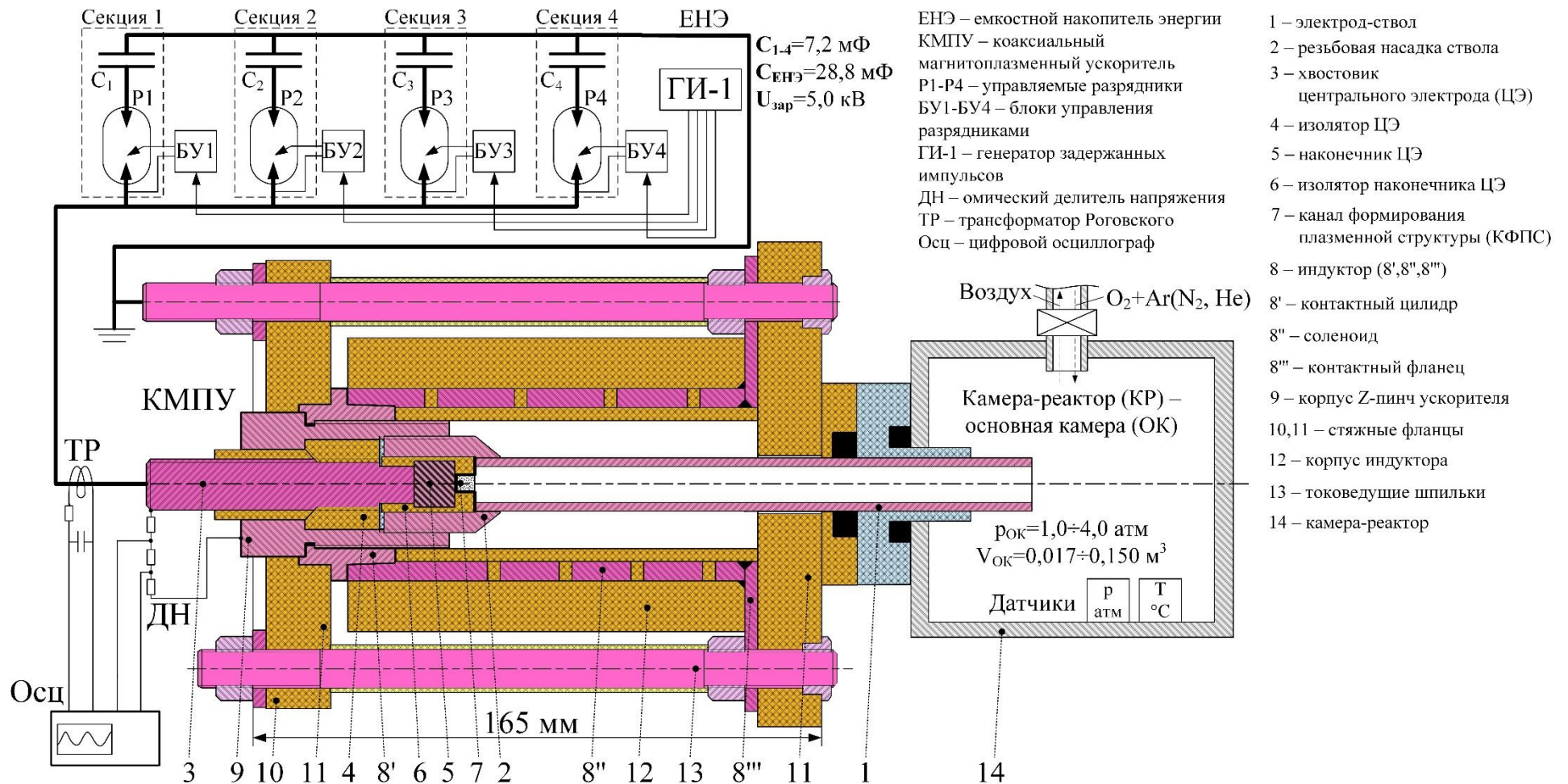


Рисунок 2.1 – Устройство коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) и принципиальная схема экспериментальной системы плазодинамического синтеза (ПДС)

Более подробное описание устройства, состава и функционирования экспериментального стенда описаны в работах [123, 124].

В цепи разряда ЕНЭ устанавливается КМПУ – уникальное устройство, разработанное на базе Томского политехнического университета, для генерации импульсных потоков эрозионной плазмы. Регистрация таких параметров, как импульсный ток электропитания $i(t)$ и напряжение на электродах ускорителя $u(t)$, производилась при помощи трансформатора Роговского (ТР) и омического делителя напряжения (ДН), а запись сигналов указанных величин осуществлялась на цифровом осциллографе Tektronix TDS2012. По зарегистрированным осциллограммам производился расчет кривых мощности плазменного разряда $p(t)=u(t) \cdot i(t)$ и подведенной к ускорителю энергии $w(t)=\int u(t) \cdot i(t) dt$. Регистрация динамических характеристик плазменного потока в свободном пространстве КР (рисунок 2.2) производилось с помощью высокоскоростной фоторегистрации процесса, в частности, с использованием установки Photron FastCAM SA1.1. [125].

2.2 Устройство и принцип работы КМПУ с титановыми электродами

Основным элементом системы ПДС является КМПУ эрозионного типа с электродами из титанового сплава ВТ-1-0 [126-129]. Ускоритель состоит из двух узлов, внешнего индуктора и классического Z-пинч ускорителя, который устанавливается по продольной оси внутри индуктора (рисунок 2.1). Электрод-ствол **1** ускорителя выполнен внешним диаметром 16 мм и внутренним диаметром ускорительного канала (УК) $d_{ук}=12$ мм, длина которого составляет $l_{ук}=230$ мм. Его крепление в конструкции (к корпусу Z-пинч ускорителя **9**) с целью обеспечения надежного электрического контакта осуществляется резьбовой насадкой **2**.

Наконечник центрального электрода **5** выполнен в виде титанового цилиндра в стеклопластиковом изоляторе **6**. С одной стороны изолятора имеется отверстие для контактного соединения с хвостовиком центрального электрода **3** также в стеклопластиковом изоляторе **6**, с другой стороны выполнен канал

формирования плазменной структуры (КФПС) **7**. На его стенку и торец изолятора **6** наносится тонкий углеродный электропроводящий слой, служащий для инициирования сильноточного дугового разряда типа Z-пинч в начале УК. Мощный дюралюминиевый индуктор **8** состоит из контактного цилиндра **8'**, 4-х виткового соленоида **8''**, контактного фланца **8'''**. Он рассчитан на ток до 200 кА и энергию до 100 кДж. Укреплен стеклопластиковой изоляцией, корпусом **12** и стянут 8 латунными токоведущими шпильками М12 **13** между стеклопластиковыми фланцами **10**, **11**. КМПУ монтируется на крышке камеры-реактор (КР) **14**. Его ствол через осевое отверстие входит в объем КР, фиксируется и герметизируется посредством фторопластового изолятора.

Плазменные выстрелы производились в герметичную КР из нержавеющей стали, имеющую оптически прозрачное окно для проведения высокоскоростной видеосъемки. Объем КР $V_{КР}=0,054 \text{ м}^3$ ($d_{КР}=0,26 \text{ м}$; $l_{КР}=0,98 \text{ м}$) предварительно вакуумируется для удаления влаги и атмосферного воздуха, способных повлиять на протекание процесса ПДС.

На рисунке 2.2,а приведены типичные осциллограммы $i(t)$, $u(t)$, а также расчетные кривые $p(t)$ и $w(t)$ при следующих параметрах: $C=14,4 \text{ мФ}$; $U_{зар}=2,5 \text{ кВ}$; $W_c=45,0 \text{ кДж}$. В момент времени $t=0$ происходит замыкание цепи разряда ЕНЭ на КМПУ. Через несколько микросекунд разрушается углеродная перемычка, и между электродами в УК возникает дуговой разряд типа Z-пинч с круговой плазменной перемычкой. Напряжение дуговой стадии разряда плавно снижается при быстро нарастающем токе, под действием которого происходит ускорение плазменной структуры разряда в коаксиальной системе. В рассматриваемых условиях в момент времени $t_2 \approx 88 \text{ мкс}$ происходит выход фронта сверхзвуковой плазменной струи (СПС) из УК. Об этом свидетельствует появление свечения на срезе УК, как видно на первом кадре фотограммы высокоскоростной видеосъемки, представленной на рисунке 2.2,б. Последующие кадры демонстрируют развитие во времени и пространстве бочкообразной ударно-волновой структуры СПС.

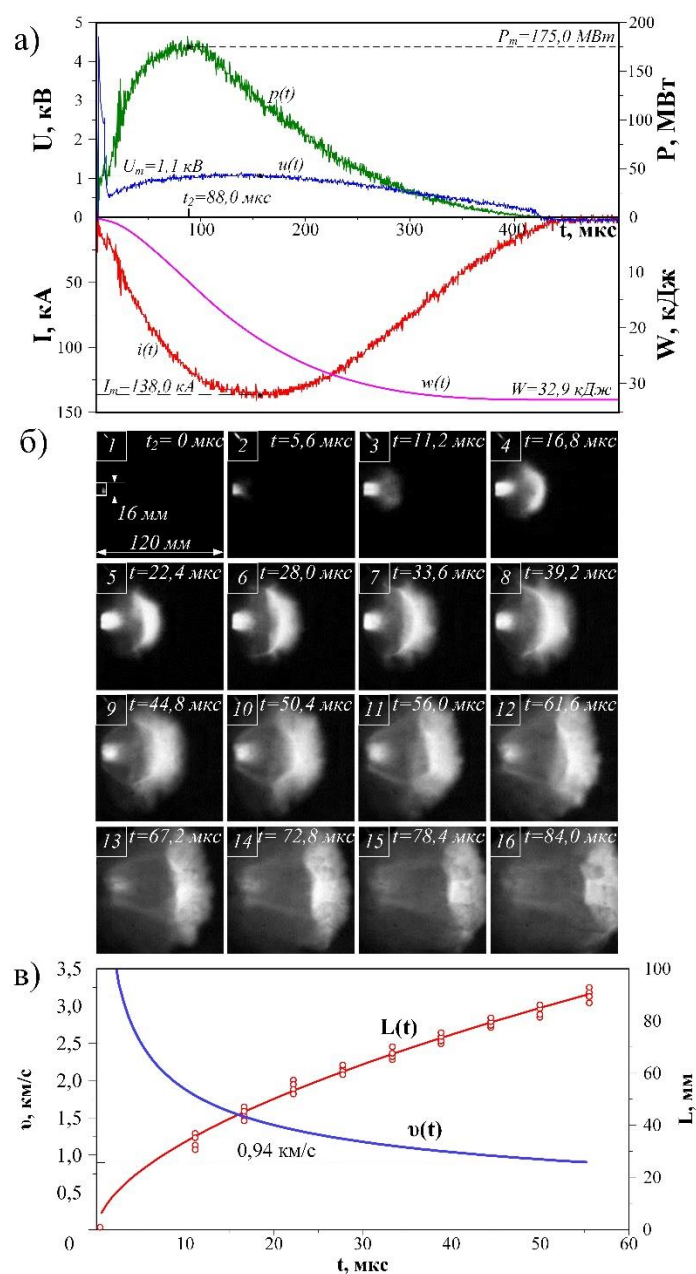


Рисунок 2.2 – Основные энергетические и динамические характеристики плазменного выстрела: а) осциллограммы импульсного тока электропитания $i(t)$, напряжения на электродах КМПУ $u(t)$, кривые мощности плазменного разряда $p(t)$, подведенной к ускорителю энергии $w(t)$; б) фотограмма истечения СПС из УК; в) кривые закона движения $L(t)$ и затухания скорости $v(t)$ ударного фронта СПС после выхода из УК

На рисунке 2.2,в приведены кривая закона движения $L(t)$ и оценочная кривая затухания скорости $v(t)$ фронта головной ударной волны после выхода из УК при указанных условиях. Сопоставление данных рисунка 2.2 показывает, что скорость плазмы через ~ 5 мкс после выхода из УК составляет около 2,5 км/с. В

соответствии с закономерностями сверхзвуковых течений в свободном пространстве, площадь поверхности головной ударной волны быстро увеличивается, что приводит к экспоненциальному затуханию скорости ее перемещения, как это видно на последовательных кадрах фотографии (рисунок 2.2,б) и по кривой $v(t)$. Через ~ 60 мкс или на удалении от среза УК на ~ 90 мм скорость снижается до $\sim 0,9$ км/с.

В процессе работы КМПУ происходит электроэрозионная наработка титана с поверхности УК. Жидкофазный металл захватывается сильноточным дуговым разрядом, переходит в плазменное состояние, разгоняется до сверхзвуковой скорости и выносится из УК. Дальнейший массоперенос происходит в объеме развивающейся ударно-волновой структуры плазменной струи (рисунок 2.2,б). Плазменная масса проходит через ярко светящийся на кадрах фотографии прямой скачок уплотнения, в который встречно поступает и ионизируется кислород из окружающей атмосферы. При снижении температуры происходит плазмохимическая реакция образования диоксида титана. Жидкая фаза синтезированного материала смывается и распыляется со свободной поверхности головной ударной волны. Материал микро- и наночастиц продукта быстро кристаллизуется с образованием частиц TiO_2 . Совокупность данных на рисунке 2.2 дает основания утверждать, что получаемые порошки TiO_2 должны иметь широкое распределение по размерам и состоять из полиморфных модификаций TiO_2 , вследствие импульсного характера процесса ПДС и широкого диапазона изменения основных параметров: давления, температуры, скорости истечения и распыления.

2.3 Аналитические методы исследования

Синтезированные материалы без какой-либо предварительной подготовки исследовались методом рентгеновской дифрактометрии (XRD – X-ray diffraction) с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 7000 ($CuK\lambda_1$ -излучение, $\lambda_1=1,540598$ Å) по геометрии Брэгга-Брентано [130].

Метод XRD использовался для проведения анализа фазового и гранулометрического состава продуктов, а также их кристаллической структуры частиц. Метод проводился с помощью поисковой системы Crystallographica Search-Match 2.1.1.0, базы структурных данных PDF4+ и программной среды PowderCell 2.4, предназначенной для анализа рентгеновских дифрактограмм.

Анализ элементного состава материала электрода-ствола проводился рентгенофлуоресцентным методом (XRF – X-ray fluorescence) с использованием последовательного волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра XRF-1800.

Морфология частиц, гранулометрический состав синтезированных продуктов исследовался следующими методами: 1) сканирующей электронной микроскопией (SEM – scanning electron microscopy) с помощью микроскопов, такие как Hitachi TM-3000 (с ускоряющим напряжением до 15 кВ), Quanta 200 3D (с ускоряющим напряжением до 30 кВ) с возможностью проведения энергодисперсионной спектроскопии (EDS – energy-dispersive spectroscopy), JEOL JSM 6700F (с ускоряющим напряжением до 30 кВ), Mira 3LMU Tescan (с ускоряющим напряжением до 30 кВ); просвечивающей электронной микроскопией (TEM – transmission electron microscopy) с использованием микроскопа Philips CM-12 (с ускоряющим напряжением до 100 кВ); просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения (HRTEM – high-resolution transmission electron microscopy) с помощью микроскопа JEOL JEM 2100F (с ускоряющим напряжением 200 кВ). Обработка данных и анализ фотографий, полученных с микроскопа JEOL JEM 2100F, проводилась с помощью программного пакета Gatan Digital Micrograph 3.9.3., позволяющей проводить быстрые прямое (FFT – fast Fourier transform) и обратное Фурье-преобразования (IFFT – inverse fast Fourier transform), необходимые для определения межплоскостных расстояний.

Величины удельной поверхности синтезированных порошков определялись с использованием анализатора удельной поверхности и пористости TriStar II 320, в котором применялся метод Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Измерения

размеров частиц, а также построение распределений частиц микронного и субмикронного диапазонов размеров проводились с использованием анализатора модульной конструкции Mastersizer 2000, принцип работы которого основан на методе динамического рассеяния света.

Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (XPS – X-ray photoelectron spectroscopy) проводили с использованием системы Thermo ESCALAB 250, оснащенной источником монохроматического излучения $MgK\alpha$ 1253,6 эВ, для оценки наличия дефектов в кристаллической структуре.

Оптические характеристики продуктов ПДС определяли методом спектроскопии диффузного отражения (DRS – diffuse reflectance spectroscopy) на спектрофотометре Cary 5000 UV-Vis-NIR при комнатной температуре. В качестве эталона использовали порошок MgO (5 % исследуемого образца + 95 % MgO). Полученные зависимости коэффициента диффузного отражения $R(\%)$ от длины волны λ' в диапазоне 200–800 нм преобразовывались с помощью классической функции Кубелки-Мунка $F(R)$ для определения ширины запрещенной зоны E_g .

2.4 Проведение фотокаталитических исследований

Все фотокаталитические исследования проводились в стандартной системе трехэлектродной ячейки, основанной на работе электрохимической станции (СНІ 604Е), с использованием трех видов электродов: насыщенного каломельного электрода (электрод сравнения), фотоанода Pt (противоэлектрод) и синтезированного TiO_2 (рабочий электрод). Электролит представлял собой 1 М водный раствор $NaOH$ ($pH=13,6$), который перед непосредственным проведением измерений предварительно продували газообразным аргоном (чистота 99,9%) в течение 30 мин. В качестве источника видимого света использовалась дуговая ксеноновая лампа мощностью 250 Вт (ДКсШ-250). Плотность нестационарного фототока измерялась при потенциале смещения 0,6 В относительно каломельного электрода при прерывистом освещении. Процесс изготовления фотоанодов с синтезированным материалом более подробно описаны в [126].

2.5 Получение керамических образцов

Компактирование порошков ПДС производилось традиционным методом, подразделяющимся на 2 основных этапа: 1) формование под высоким давлением; 2) спекание полученного образца при высокой температуре. Материал смешивался с 20%-м раствором поливинилового спирта (ПВС) в дистиллированной воде ($m_{ПВС(\%)}$) для улучшения смачиваемости частиц, а затем консолидировался с использованием гидравлического пресса Т61210В АЕ&Т под давлением, равным 5 т, в течение двух минут для релаксации внутренних напряжений. Образец спекался в высокотемпературной печи Nabertherm LHT 02/18 в следующем режиме:

- 1) нагрев в течение 1 часа при $T=500$ °С, время выдержки составляет 2 часа для удаления ПВС;
- 2) нагрев в течение полутора часа с 500 °С до температуры спекания $T_{спек}$ со скоростью нагрева $v_{нагр}=5$ °С/мин;
- 3) охлаждение до температуры $T=40$ °С со скоростью охлаждения $v_{охл}=5$ °С/мин.

Поверхности керамики на основе TiO_2 после изготовления объемных образцов обрабатывались шлифовальными бумажными дисками на основе SiC (шлифовка) и полировальными сукнами (полировка) с помощью шлифовально-полировальной машины Forcipol 300 1V, Турция. При обработке поверхностей контролировалась сила давления (30 Н), скорость вращения диска (50 об/мин), время абразивной обработки (5 минут). Шлифовка проводилась дисками в порядке уменьшения зернистости от P320 до P1200. Полировка до зеркального блеска выполнялась с использованием алмазного лубриканта на водной основе и алмазных суспензий в условиях уменьшения среднего размера зерна в последовательности от 6,00 до 0,25 мкм.

2.6 Измерение электрических характеристик

Измерение емкости объемных керамических материалов на основе синтезированного диоксида титана C осуществлялось с помощью прецизионного измерителя LCR Keysight E4980A (рабочий диапазон от 20 Гц до 1 МГц) с использованием проводов Keysight 16089B.

Расчет диэлектрической проницаемости производился по формуле:

$$\varepsilon' = \frac{C_0 \cdot d_0}{S \cdot \varepsilon_0},$$

где C_0 – емкость исследуемого образца с учетом емкости измерительной ячейки, пФ; d_0 – диаметр керамического образца, мм; ε_0 – абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума, равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; S – площадь керамического образца, мм².

Истинная емкость образца рассчитывается следующим образом:

$$C_0 = C' - C_{яч},$$

где C' – измеренная емкость, пФ; $C_{яч}$ – емкость измерительной ячейки, пФ.

Тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ определяется как:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot C_0 \cdot R_0},$$

где f – частота источника синусоидального напряжения, Гц; R_0 – сопротивление исследуемого образца, МОм.

ГЛАВА 3. ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ДИОКСИДА ТИТАНА. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ И ОСОБЕННОСТИ

Плазмодинамический синтез диоксида титана и получение дисперсного продукта осуществляется при истечении сверхзвуковой струи электроэрозионной титановой плазмы из УК в пространство КР, заполненной смесью кислорода и инертного газа, аргона. Эти компоненты, ионизированный титан и кислород, являются прекурсорами синтеза диоксида титана. Очевидно, что основными факторами, оказывающими влияние на процесс плазмодинамического синтеза, являются содержание кислорода в газовой смеси, или его парциальное давление, а также величина электромагнитной энергии, подведенной к ускорителю. Эти два фактора следует считать ключевыми, так как они должны оказывать доминирующее влияние на интенсивность окислительного процесса, термодинамические условия его протекания, количественные и качественные характеристики продукта.

3.1 Влияние содержания кислорода в газовой смеси с аргоном на основные характеристики процесса плазмодинамического синтеза и его продукта

Исследования влияния содержания кислорода O_2 в газовой смеси с аргоном Ar , которой заполнялся объем камеры-реактора (КР) $V_{KR}=0,0173$ м³ ($d_{KR}=210$ мм; $l_{KR}=500$ мм), проведены при давлении газовой смеси $p_{KR}=1$ атм и комнатной температуре $T=21\div 23$ °С. Использовался показанный на рисунке 2.1 (глава 2, раздел 2.1) КМПУ с титановым стволом с длиной ускорительного канала (УК) $l_{УК}\approx 230$ мм, диаметром $d_{УК}=12$ мм, толщиной стенки $\delta=2$ мм. Емкостной накопитель энергии (ЕНЭ) емкостью $C=14,4$ мФ заряжался до напряжения $U_{зар}=2,5$ кВ и накапливал энергию $W_c=45$ кДж. Парциальное давление кислорода

изменялось в диапазоне $p(O_2)=0,05\div 1$ атм при соответственном изменении парциального давления аргона $p(Ar)$. Использовались технически чистые газы (кислород 99,7% [131], аргон 99,998% [132]). В таблице 3.1 приведены данные рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) материала электродов с указанием основных металлических примесей, массовое содержание которых не менее 0,04 %, а ионные радиусы сопоставимы с ионным радиусом основного материала Ti , что показывает возможность его замещения в кристаллической решетке и допирования диоксида титана [120, 133-136]. Кроме того, в таблице представлены данные XRF продукта ПДС с учетом содержания кислорода и без него (указаны в скобках).

Таблица 3.1 – Элементный состав материала электродов и продукта ПДС

Элем.	Ионный радиус <i>нм</i>	Содержание	
		Электроды % (масс.)	Продукт ПДС % (масс.)
O	(O ²⁻) 0,140±0,002	–	44,82 (0)
Ti	(Ti ⁴⁺) 0,062±0,003	98,50	54,50 (98,77)
Fe	(Fe ³⁺) 0,062±0,003	0,42	0,32 (0,58)
Al	(Al ³⁺) 0,052±0,005	0,17	0,07 (0,13)
Cr	(Cr ³⁺) 0,061±0,001	0,07	0,09 (0,16)
Cu	(Cu ³⁺) 0,062±0,001	0,04	0,02 (0,04)

Анализ экспериментальных данных работы плазмодинамической системы в рассматриваемых условиях показал при постоянном $p_{KP}=1,0$ атм отсутствие влияния $p(O_2)$ на энергетические параметры работы КМПУ ($i(t)$, $u(t)$, $p(t)$, $w(t)$) и динамические характеристики сверхзвуковой плазменной струи в пространстве КР.

В отдельных экспериментах проводились измерения и регистрация изменений интегральных по V_{KP} давления $p_{KP}(t)$ и температуры $T(t)$ газовой смеси O_2+Ar . Они показали закономерные результаты, представленные на рисунке 3.1. Видно, что непосредственно после плазменного выстрела в течение ~ 1 с наблюдается рост температуры до ~ 180 °С при $p(O_2)=0,05$ атм и до ~ 306 °С при $p(O_2)=0,5$ атм за счет диссипации энергии струи и теплового эффекта экзотермической реакции окисления, мощность которого возрастает с увеличением $p(O_2)$. В дальнейшем T среды плавно снижается из-за

перемешивания газа и теплоотвода через элемент конструкции до ~ 100 °С через ~ 10 с. Соответственно росту T происходит увеличение $p_{кр}$, достигающего максимума через ~ 1 с с последующим снижением до исходной величины 1,0 атм через ~ 10 с.

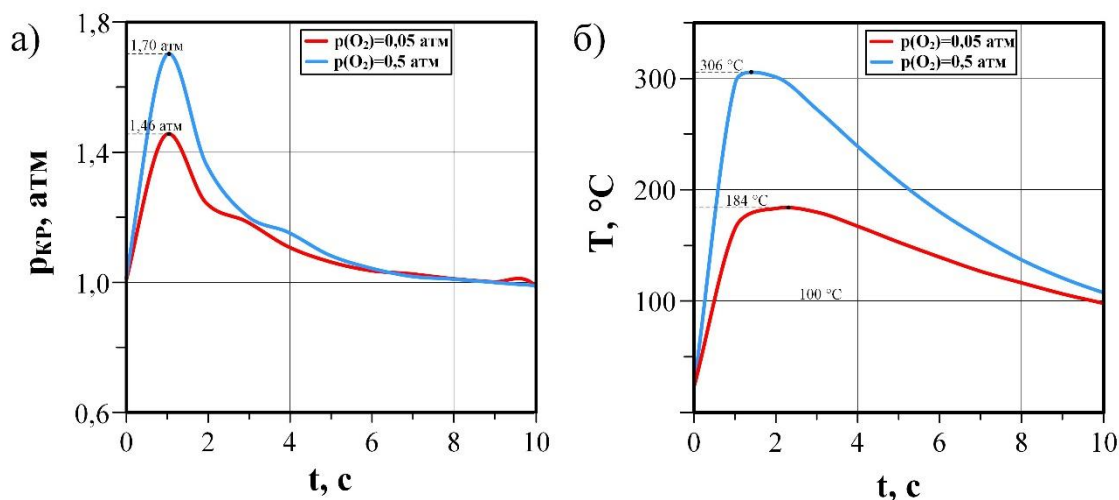


Рисунок 3.1 – Кривые давления $p_{кр}(t)$ (а) и температуры $T(t)$ (б) газовой смеси O_2+Ar

В работе анализировались результаты плазменных выстрелов КМПУ при первом и повторных использованиях титанового ствола. Из ранее опубликованных результатов [137] известно, что величина m эродированного и вынесенного из УК титана циклически изменяется при каждом последующем плазменном выстреле на одном стволе. Наибольшие m и удельная величина, отнесенная к подведенной энергии m/W , имеют место при 1-м, 3-м, 5-м использованиях. Это обусловлено образованием на поверхности УК после первого и последующих использований слоев тугоплавких материалов (оксидов, карбидов, нитридов) с высокой и различной шероховатостью, требующих повышенных затрат энергии на плавление и плазмообразование и, соответственно, приводящих к колебаниям m и m/W .

В рассматриваемых условиях при первом использовании ствола $m \approx 8,5$ г, а при повторном – $m \approx 4,2$ г, практически независимо от величины $p(O_2)$ в диапазоне до 0,5-0,6 атм. При больших $p(O_2)$ регистрировалось некоторое увеличение m из-за более полного окисления остающегося в УК расплава с образованием рыхлого

слоя TiO_2 , который неконтролируемо высыпался из УК при разборке КМПУ и взвешивании ствола. Более того, при $p(O_2) > 0,8$ атм наблюдалось возгорание металлического титана на срезе ствола после прекращения работы ускорителя. Все это приводило к завышению измеренной массы m .

Сбор синтезированного порошкообразного продукта из КР производился после его полного осаждения на стенки примерно через 1 час после плазменного выстрела. Анализ результатов взвешивания собранного дисперсного продукта, без учета налипшего на стенки КР материала, показал следующий результат. Независимо от очередности использования ствола (первый или последующий выстрел) и массы m , массы синтезированного порошкообразного продукта m_n и удельные величины m_n/W укладываются на общие зависимости от величины $p(O_2)$, показанные на рисунке 3.2.

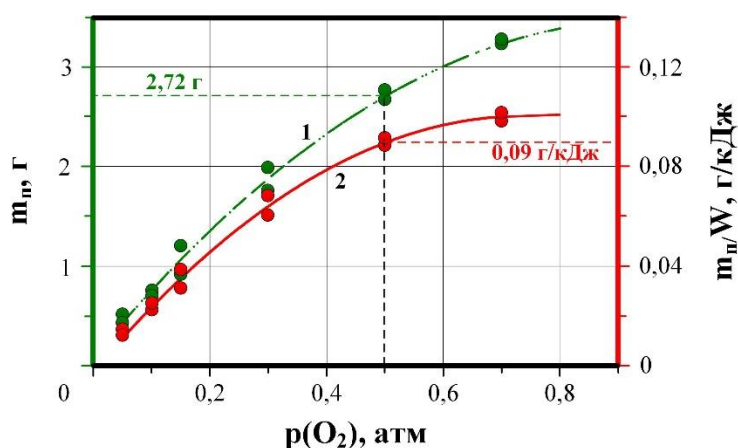


Рисунок 3.2 – Зависимость m_n (1) и m_n/W (2) от $p(O_2)$

Обусловлено это тем, что при одинаковых конечных размерах КР (диаметре и длине), близких энергетических параметрах выстрелов и конфигурации развивающейся ударно-волновой структуры сверхзвуковых плазменных струй, «лишний» материал, достигший стенок КР, осаждается на них, не участвуя в образовании дисперсного продукта. Причем его масса уменьшается с увеличением $p(O_2)$ из-за повышения интенсивности окисления разлетающихся нано- и микрокапель титана, что обеспечивает повышение m_n , а также энергетической эффективности m_n/W этого процесса.

Из приведенного на рисунке 3.3 SEM-снимка видно, что продукт ПДС состоит из двух сильно отличающихся по размерам фракций. В связи с этим проведена сепарация продукта путем ультразвуковой обработки в водной эмульсии, пролива через металлические сита, многократной промывки и осаждения. Таким образом, выделены две основные фракции: крупная Φ_k с размерами частиц от ~ 1 мкм до ~ 100 мкм и мелкая Φ_m от ~ 10 нм до ~ 1000 нм. Установлено, что при проведении ПДС в указанных условиях с $p(O_2)=0,5$ атм масса Φ_k не превышает $\sim 12\%$ от полной массы собранного дисперсного продукта.

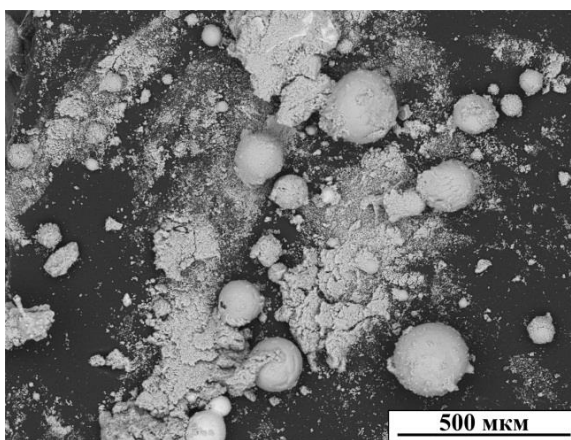


Рисунок 3.3 – SEM-снимок продукта ПДС, синтезированного при $W \approx 30,0$ кДж и $p(O_2)=0,5$ атм

Анализ крупной фракции Φ_k

Частицы порошка Φ_k , синтезированные при $p(O_2)=0,5$ атм и показанные на SEM-снимке рисунка 3.4,а, имеют сферическую форму с зеренной структурой материала. Гистограмма распределения по размерам частиц Φ_k , построенная по данным статистической обработки нескольких подобных микроснимков с общей выборкой около 2000, показывает средний размер частиц ~ 40 мкм, а содержание частиц больших размеров превышает $\sim 60\%$. На поверхности многих частиц имеются бесформенные отверстия. Их наличие, а также SEM-изображения раздробленных частиц размерами от ~ 15 мкм и более на рисунке 3.4,б,в,г,д, демонстрируют образование в процессе ПДС полых сферических объектов. Полости имеют разные относительные размеры и не отличаются сферичностью. В отдельных случаях образуется множество достаточно крупных пор характерной

каплевидной формы, одинаково направленных к поверхности основной полости (рисунок 3.4,в), не успевших объединиться с ней из-за затвердевания материала. Толщина стенок вне зависимости от размеров частиц в среднем составляет $13 \div 60$ мкм.

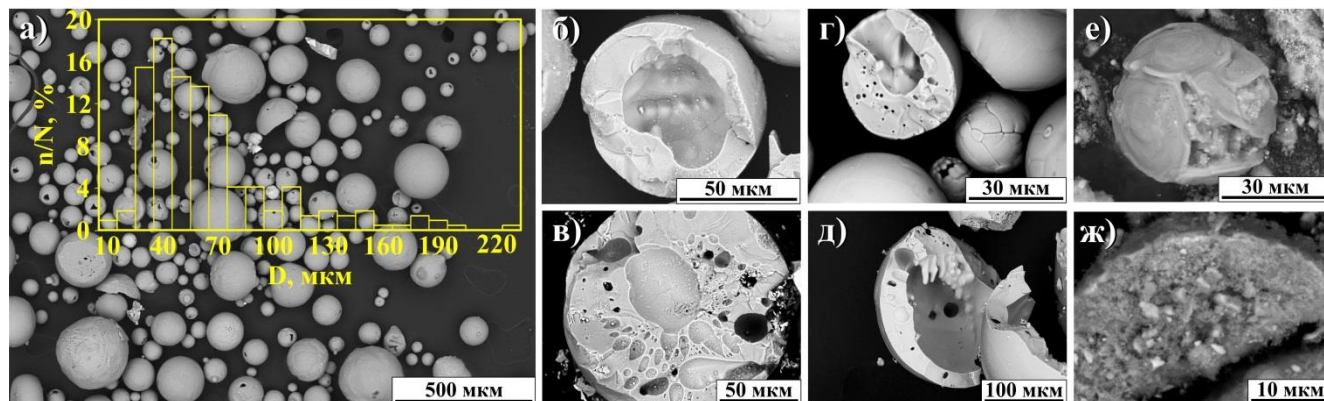


Рисунок 3.4 – Порошок Φ_k : а) сферические частицы, образовавшиеся при $p(O_2)=0,5$ атм, с зеренной структурой и гистограмма распределения по размерам; б) в) г) д) фрагменты разломанных полых сфер разных размеров ($p(O_2)=0,5$ атм); е) ж) фрагменты целой и разломанной частиц, образовавшихся при $p(O_2)=0,05$ атм

Механизм образования крупных полых сферических частиц (рисунок 3.5), по-видимому, аналогичен образованию полых сфер магнетита Fe_3O_4 в условиях ПДС, описанному в работе [138, 139]. На конечном этапе плазмодинамического процесса при снижающейся мощности разряда в УК, внутри ударно-волновой структуры с пониженным давлением и недостатком кислорода, образуются пористые агрегаты из микрочастиц недоокисленного или металлического титана. При схлапывании ударно-волновой структуры эти агрегаты выпадают в пространство КР, осаждаются на ее стенках и оказываются в атмосфере с повышенным давлением, содержащей кислород.

При низком содержании кислорода соответствующий предложенному механизму окислительный процесс не завершается. Как видно на SEM-снимке рисунка 3.4,е при $p(O_2)=0,05$ атм частицы Φ_k приобретают лишь сфероподобную форму. Их поверхность образована частично соединенными отдельными твердыми многоугольными пластинами. Низкое $p(O_2)$ обеспечивает лишь окисление и появление жидкой фазы оксидов титана на поверхности агрегатов из

микрочастиц недоокисленного и металлического титана. В последующем происходит охлаждение и кристаллизация поверхностного слоя. Это приводит к ограничению поступления кислорода в пористый объем агрегатов и развития процесса окисления и формирования полых сферической частицы. SEM-снимок разломанной частицы такого типа на рисунке 3.4,ж показывает отсутствие внутренней полости и мелкопористую структуру из частично спекшихся микронных и субмикронных частиц.

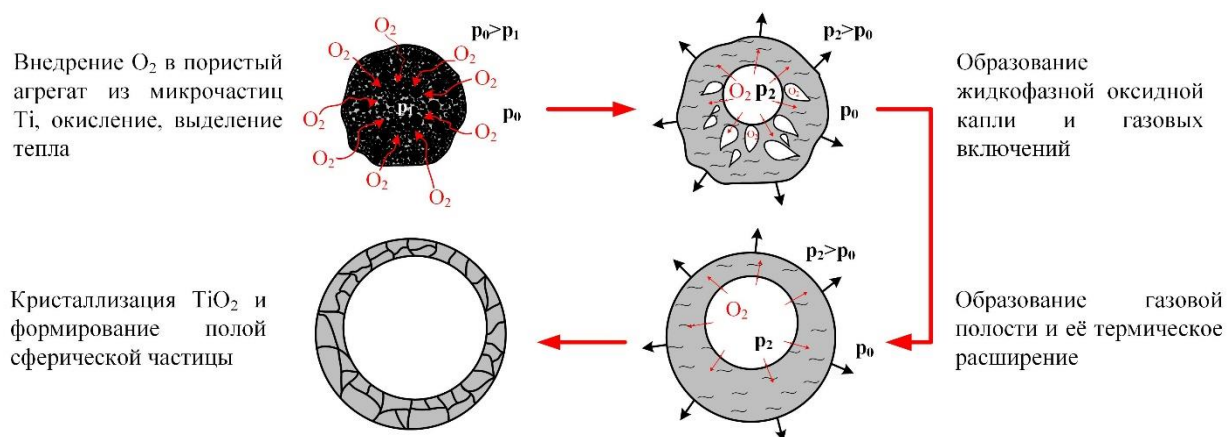


Рисунок 3.5 – Механизм формирования полых сферических частиц Φ_k порошка

Установлено, что сферические частицы Φ_k размерами менее ~ 50 мкм, образовавшиеся при $p(O_2)=0,5$ атм, могут не иметь внутренних полостей. Это демонстрируют SEM-изображения (рисунок 3.6) цельных частиц до и после среза с помощью сфокусированного ионного пучка (Ga -ионы). Полученные методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) эпюры и картированные изображения распределения Ti и O по диаметальному сечению косвенно свидетельствуют об образовании диоксида титана.

С целью расширения представления о строении сферических частиц Φ_k , в том числе размерами около 50 мкм и менее, и элементном составе их материала, порошок Φ_k консолидировали в твердой легкоплавкой матрице состава $1,5wt\%Bi_2O_3+1,0wt\%MnO_2$ методом искрового плазменного спекания (SPS) при температуре ~ 1000 °С, давлении 50 МПа и изотермической выдержке 1 мин. Состав материала матрицы, традиционно используемый для варисторной керамики на основе TiO_2 [140-142], применен с учетом эффекта смачивания им поверхности диоксида титана и более низкой температуры плавления

($T_{пл}(TiO_2)=1843$ °C, $T_{пл}(Bi_2O_3)=817$ °C, $T_{пл}(MnO_2)=535$ °C). Это практически исключает термическое влияние на структуру частиц и обеспечивает получение плотного композита на основе Φ_k синтезированного материала.

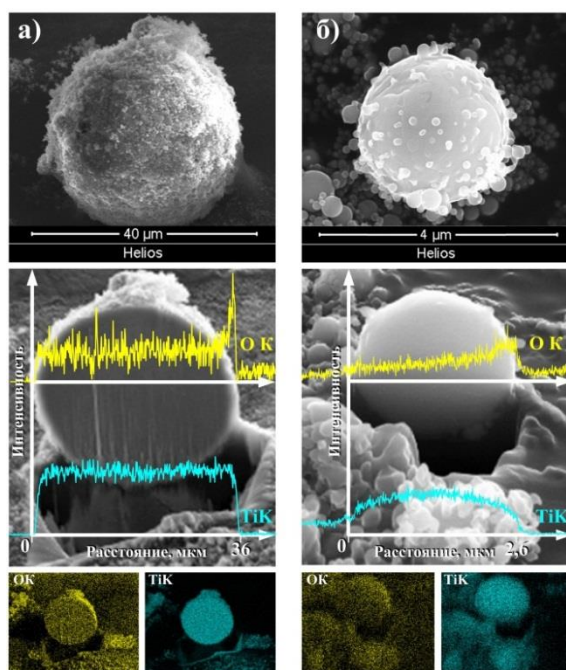


Рисунок 3.6 – SEM-снимки цельных и препарированных частиц Φ_k , эпюры и картированные изображения распределения Ti и O в синтезированном материале

На рисунке 3.7 приведены SEM-снимки поверхности шлифа композитного образца и данные EDS по элементному составу материалов сформированной микроструктуры. Процентные массовые $Wt\%$ и атомные $At\%$ соотношения основных элементов (Ti , O , Bi , Mn) и примесей (Al , Si) по всей выделенной области шлифа и в указанных на микроснимке в) точках 1-5, приведены в таблице 3.2. Обзорный снимок а демонстрирует достаточно плотную микроструктуру композита при практическом отсутствии микропор в материале матрицы и на границах сопряжения с частицами. При этом в телах большинства частиц, вскрывшихся в плоскости шлифа, наблюдаются внутренние полости или несколько полостей, не успевших объединиться в одну в процессе кристаллизации материала, как это видно на SEM-снимке б. Здесь же присутствует изображение полой частицы размером около 23 мкм. Следует отметить, что в большинстве случаев внутри полостей присутствует более плотный материал, судя по светлому контрасту на SEM-изображении (рисунок

3.7,в), полностью заполняющий поры или покрывающий их внутренние поверхности.

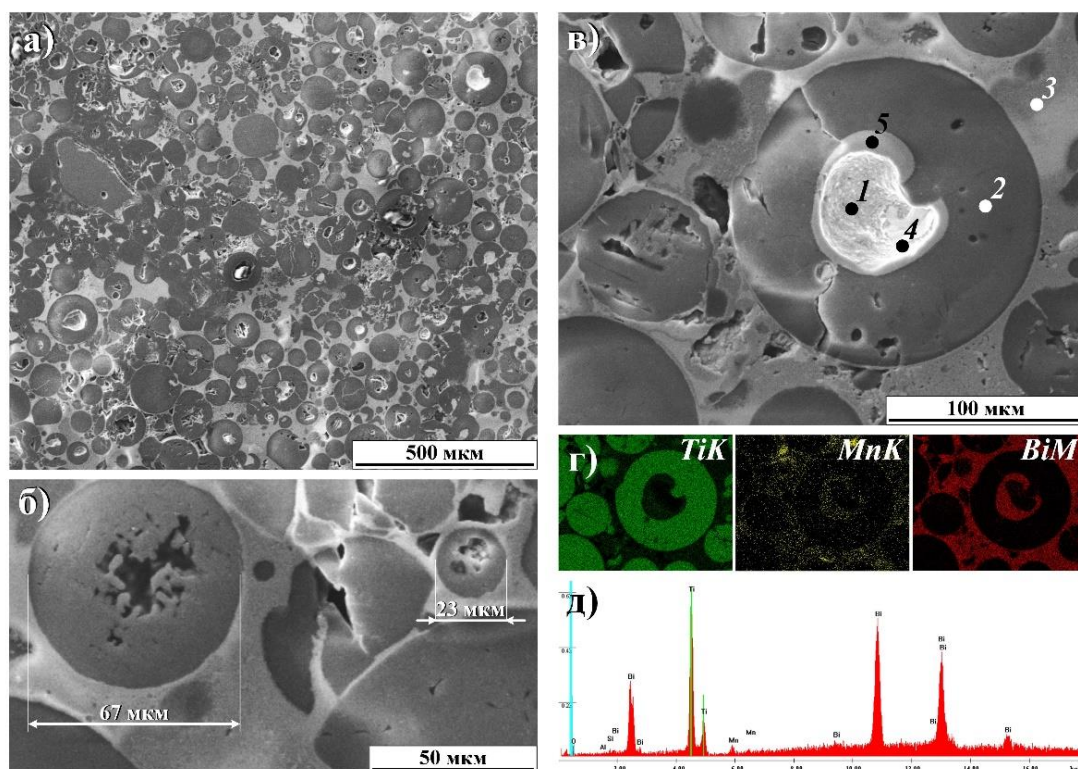


Рисунок 3.7 – SEM-снимки шлифа композитного материала на основе порошка Φ_k в матрице $Bi_2O_3+MnO_2$ и данные EDS: а) обзорный микроснимок; б) в) фрагменты поверхности шлифа с указанными точками микроанализа; г) картированные изображения распределения основных элементов; д) элементный спектр EDS выделенной области на снимке г)

Таблица 3.2 – Данные анализа EDS поверхности шлифа композитного материала на основе частиц Φ_k в матрице $Bi_2O_3+MnO_2$ и в точках 1-5 (рисунок 3.7,в)

Элем.	Поверхность		1		2		3		4		5	
	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %
OK	8,02	25,28	1,76	13,82	14,40	33,90	3,51	23,64	11,37	46,87	5,59	28,86
AlK	0,46	0,87	0,09	0,44	–	–	–	–	–	–	–	–
SiK	0,41	0,74	0,18	0,80	–	–	–	–	–	–	–	–
TiK	61,12	64,36	12,30	32,28	83,59	65,74	15,37	34,55	21,56	29,68	10,08	40,08
MnK	2,23	2,04	0,67	1,53	–	–	–	–	2,59	3,10	2,63	3,96
BiL	27,76	6,70	85,01	51,14	2,01	0,02	81,12	41,81	64,49	20,35	68,55	27,10

Судя по картированным изображениям распределения элементов (снимок г) и данным элементного анализа в точках 1-5, приведенным в таблице 3.2, этот материал аналогичен материалу основной матрицы композита. Он проникает в

полости по упомянутым отверстиям, либо трещинам или межзеренным границам структуры материала частиц. Этот факт показывает возможность заполнения полостей и другими функциональными материалами. Данные, приведенные на рисунке 3.7 и в таблице 3.2 в совокупности с данными рисунка 3.6, показывает, что материал самих полых сферических частиц является диоксидом титана.

Данные по фазовому составу материала сферических частиц Φ_k получены методами рентгеновской дифрактометрии (XRD) и рентгенофазового анализа (РФА). Крупная фракция дробилась до среднего размера $10\div 30$ мкм [143]. На рисунке 3.8 приведены XRD-картины дробленых материалов Φ_k , синтезированных при разных $p(O_2)$. Их сравнение показывает доминирование во всех случаях кристаллической тетрагональной фазы рутила $rTiO_2$, наиболее близкой к структурной модели пространственной группы (SG) $P42/mnm$ (no. 136) (номер карточки в PDF 21-1276). Однако на всех XRD-картинах присутствуют рефлексы, отвечающие фазе анатаза $aTiO_2$ с тетрагональной структурой SG $I41/amd$ (no. 141) (21-1272). Интенсивности сильнейших отражений $aTiO_2$ снижаются по мере повышения $p(O_2)$. Расчеты показали, что при $p(O_2)=0,5$ атм и более массовое процентное содержание рутила $\omega(rTiO_2)$ достигает 99,0 %.

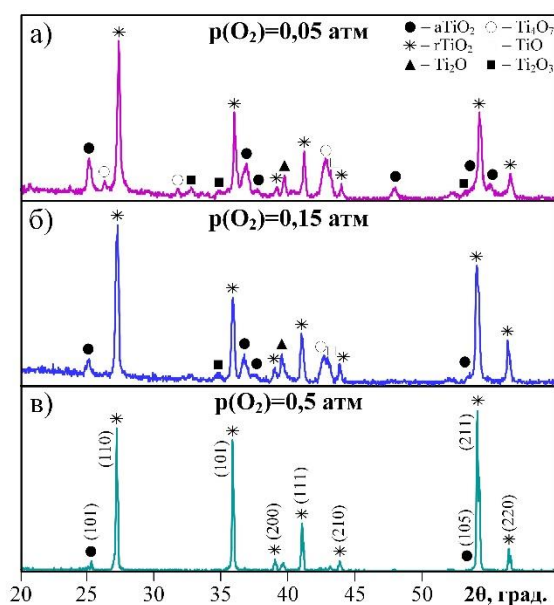


Рисунок 3.8 – Типичные XRD-картины порошков Φ_k при разном $p(O_2)$: а) 0,05 атм; б) 0,15 атм; в) 0,5 атм

На основании вышеприведенных данных можно констатировать, что частицы Φ_k сформированы из диоксида титана со структурой рутила. Наиболее вероятно, что другие кристаллические фазы, включая анатаз, с суммарным содержанием не более 1,0 % попали в анализируемый образец в виде очень мелких частиц, налипших на крупные или попавших в их полости через отверстия при проведении сепарации. Стоит отметить, что на XRD-картинах Φ_k продукта, синтезированного при низких $p(O_2)$ (рисунок 3.8,а,б), идентифицируются кристаллические фазы недоокисленного титана (Ti_2O , Ti_2O_3 , Ti_4O_7 , TiO). Из этих фаз, по-видимому, состоит пористый материал внутреннего объема частиц Φ_k , описанных выше и показанных на рисунке 3.4,е,ж.

Анализ мелкой фракции Φ_m

Разделение продукта ПДС на две фракции показало, что основной составляющей является мелкая фракция Φ_m , масса которой составляет около 88,0 %. Важнейшей особенностью Φ_m , как видно на типичных SEM-снимках высокого разрешения на рисунке 3.9, является сферичность формы большинства частиц размерами от порядка 10,0 нм до порядка 1,0 мкм. Хорошо различимо блочное строение частиц с минимальными размерами до ~150 нм. Кроме того, большое число частиц меньших размеров имеют естественную огранку (6-гранник), что может свидетельствовать об их монокристаллическом строении. Об отсутствии внутренних полостей в частицах размерами порядка 1,0 мкм показывают данные SEM и EDS (рисунок 3.6,б). Основным следует считать диапазон от порядка 10,0 нм до ~260 нм, которому соответствует гистограмма закона распределения по размерам, приведенная на рисунке 3.9, а. В Φ_m наиболее многочисленными, около 16,0 %, являются частицы размером ~80 нм. Более 58,0 % частиц имеют размер до 100 нм и могут быть отнесены к наноразмерной категории [144].

Оценочный расчет с учетом среднего значения плотности TiO_2 $\rho=4,13$ г/см³ [145], средних размеров частиц и их процентного содержания дает величину удельной поверхности Φ_m около $S_{уд}\approx 11,0$ м²/г. Близкие величины $S_{уд}$ от 7,0 до 14,0 м²/г определены методом БЭТ [146] при анализе Φ_m продуктов ПДС,

синтезированных при $p(O_2)$ от 0,5 атм до 0,2 атм соответственно. Объяснить уменьшение $S_{уд}$ с ростом $p(O_2)$ можно увеличением размеров частиц Φ_m за счет повышения интенсивности экзотермического окислительного процесса и температуры в зоне плазмохимической реакции.

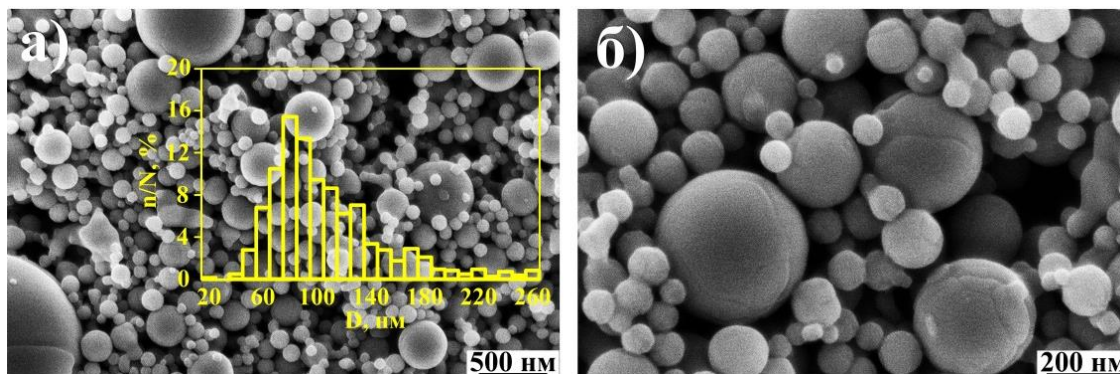


Рисунок 3.9 – Типичные SEM-снимки частиц Φ_m , синтезированных при $W \approx 28,0$ кДж и $p(O_2) = 0,5$ атм и гистограмма распределения частиц по размерам (а)

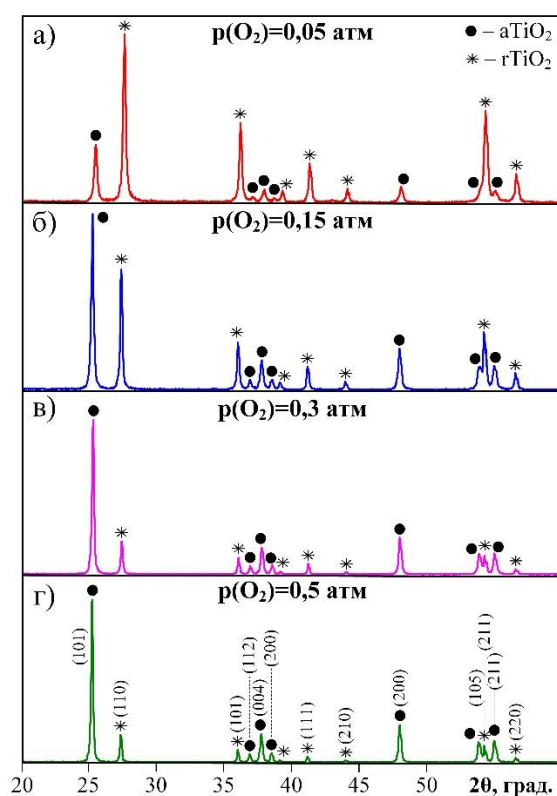


Рисунок 3.10 – Типичные XRD-картины порошков Φ_m при разном $p(O_2)$:

а) 0,05 атм; б) 0,15 атм; в) 0,3 атм; г) 0,5 атм

На рисунке 3.10 приведены типичные XRD-картины порошков Φ_m , синтезированных при разных $p(O_2)$. На них присутствуют только когерентные отражения двух основных полиморфов $aTiO_2$ и $rTiO_2$. Очевидными изменениями

являются снижением интенсивностей рефлексов $rTiO_2$ и повышением $aTiO_2$ с ростом $p(O_2)$.

Результаты РФА представлены на рисунке 3.11 в виде зависимостей массовых процентных содержаний кристаллических фаз анатаза $\omega(aTiO_2)$ и рутила $\omega(rTiO_2)$ и средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) от $p(O_2)$. На интервале $p(O_2)$ от 0,05 атм до $\sim 0,3 \div 0,4$ атм происходит монотонное увеличение $\omega(aTiO_2)$ от 20,0 % до 75,0 % при соответствующем снижении $\omega(rTiO_2)$. Дальнейшее увеличение $p(O_2)$ приводит к стабилизации $\omega(aTiO_2)$ и $\omega(rTiO_2)$ на уровнях ~ 78 % и ~ 22 % соответственно (рисунок 3.11,а). Зависимость на рисунке 3.11,б показывает увеличение средних размеров ОКР обоих полиморфов TiO_2 с ростом $p(O_2)$ от $\sim 40 \div 50$ нм до $\sim 85 \div 90$ нм. При $p(O_2) = 0,5$ атм ОКР составляет около 80,0 нм, что примерно соответствует данным статистического анализа по SEM-снимкам (рисунок 3.9). Фактор $p(O_2)$ может быть использован с целью повышения дисперсности порошка Φ_m . Так, при $p(O_2) \approx 0,1$ атм ОКР обоих полиморфов уменьшается до $\sim 60 \div 70$ нм. Однако при этом масса продукта сильно снижается до $\sim 0,7$ г (рисунок 3.2), а $\omega(aTiO_2)$ не превышает 50,0 %.

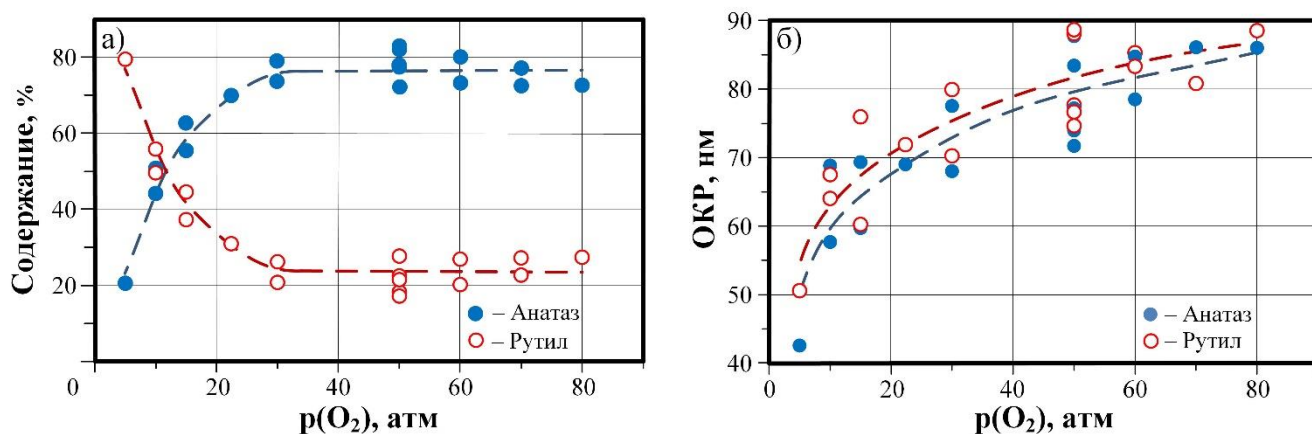


Рисунок 3.11 – Зависимости $\omega(aTiO_2)$ и $\omega(rTiO_2)$ (а) и ОКР (б) этих фаз от $p(O_2)$

3.2 Влияние подведенной энергии на характеристики продукта ПДС

Важнейшим фактором влияния на характеристики продукта ПДС является величина подведенной и выделившейся в УК энергии W . Ее увеличение

достигалось за счет повышения $U_{зар}$ ЕНЭ от 2,0 до 3,0 кВ при $C=14,4$ мФ. Как видно на рисунке 3.12, это закономерно сопровождалось увеличением разрядного тока I_m , мощности P_m и величины W .

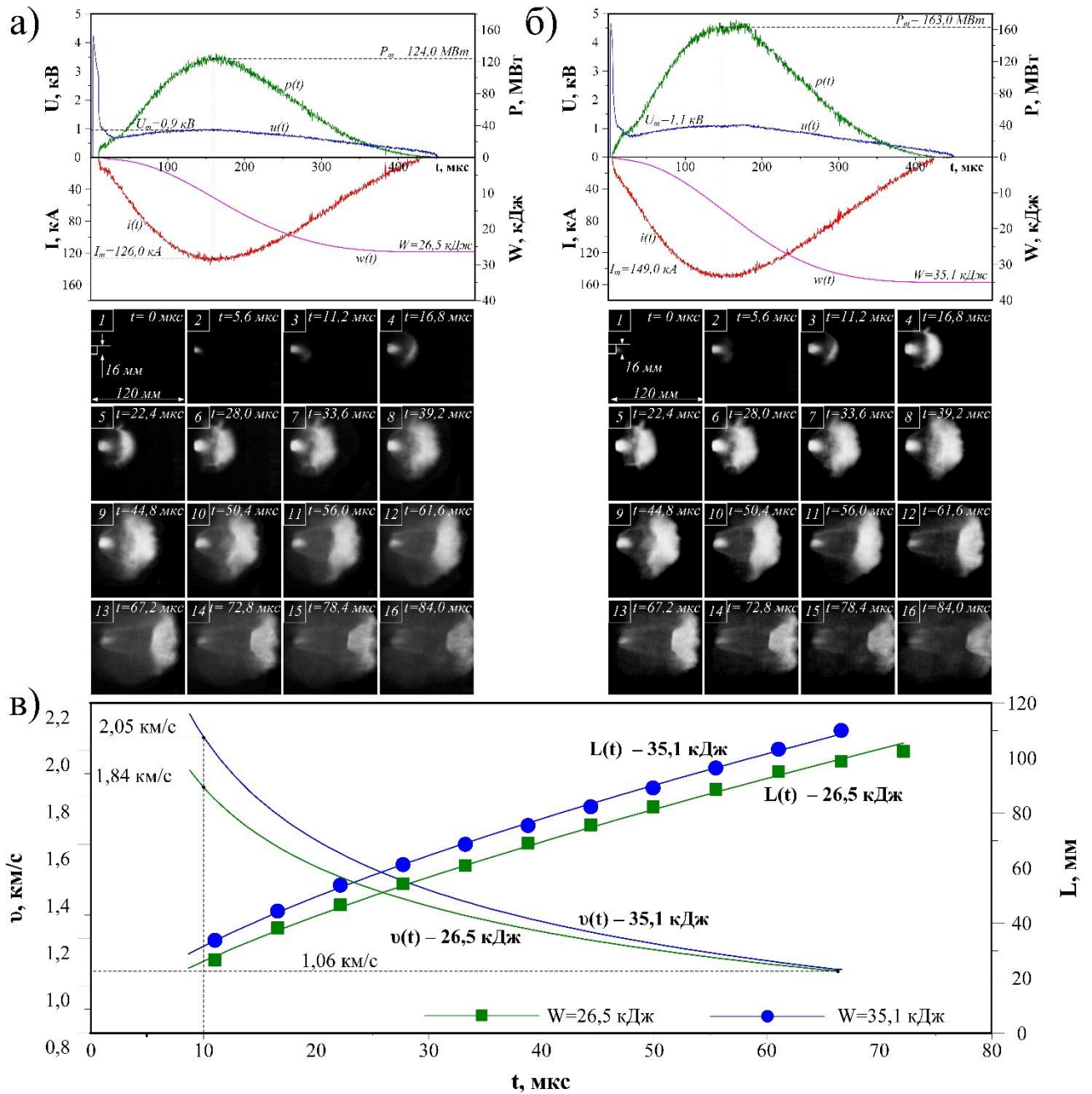


Рисунок 3.12 – а) б) Осциллограммы $i(t)$, $u(t)$, кривые $p(t)$, $w(t)$, фотограммы истечения сверхзвуковой плазменной струи из УК при разных W ; в) кривые закона движения $L(t)$ и затухания скорости $v(t)$ ударного фронта сверхзвуковой плазменной струи после выхода из УК при разных W

В соответствии с известными закономерностями [137, 147], увеличение W при прочих равных условиях приводит к росту m эродированного и вынесенного

из УК Ti , основного прекурсора синтеза, как это видно на рисунке 3.13. Зависимость носит явно квадратичный характер и может быть аппроксимирована выражением: $m=0,007W^{1,97}$.

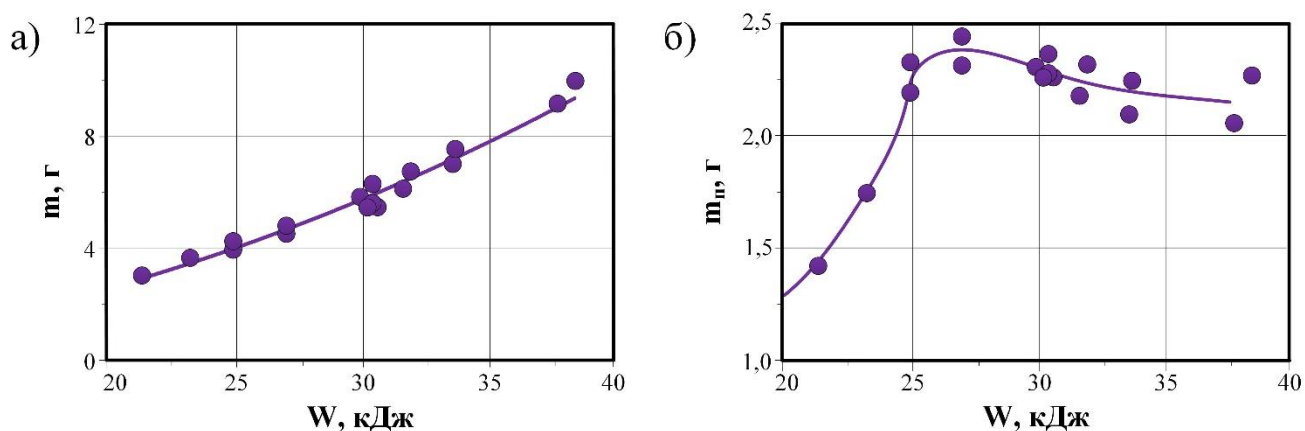


Рисунок 3.13 – Влияние подведенной энергии W на массу эродированного материала m (а) и синтезированного продукта m_n (б)

Однако рост m_n происходит лишь при увеличении энергии до $W \approx 27,0$ кДж, достигая величины $m_n \approx 2,3$ г с последующей стабилизацией или некоторым уменьшением. При этом коэффициент использования металлического титана для синтеза оксидного продукта, который определяется как отношение массы Ti в составе диоксида, отнесенный к m , т.е.:

$$K_n = \left(\left(\frac{M(Ti)}{M(TiO_2)} \right) \cdot m_n \right) / m,$$

не превышает 30 %. Обусловлено это ограничением свободного разлета синтезированного материала стенками КР. Успевшие закристаллизоваться частицы синтезированного оксида в последующем осаждаются в виде дисперсного продукта. Не успевшие закристаллизоваться микрокапли долетают до стенки КР, осаждаются и затвердевают. Содержание (масс. %) частиц Φ_k продукта не зависит от величины W и в среднем составляет $\sim 12,0$ %.

Статистический анализ гранулометрического состава Φ_m продуктов, синтезированных при W от 27,5 кДж до 37,7 кДж, не показал существенных различий в законах распределения по размерам. В обоих случаях наибольшее количество частиц имеют размер около ~ 80 нм (рисунок 3.9, раздел 3.1). Эти

результаты косвенно показывают, что увеличение m_n при прочих равных условиях может быть достигнуто за счет увеличения габаритных размеров ($d_{кр}$ и $l_{кр}$) камеры-реактора и ее объема.

Из сравнения XRD-картин, приведенных на рисунке 3.14, видно, что величина w оказывает сильное влияние на фазовый состав Φ_m продукта. С ростом w наблюдается увеличение интенсивностей рефлексов $aTiO_2$ и снижение $rTiO_2$, при незначительном повышении степени кристалличности $K\%$ продукта в целом в диапазоне 97,0÷98,0 %. Соответствующий этому характер изменения расчетных значений $\omega(aTiO_2)$ и $\omega(rTiO_2)$ в зависимости от W показан на рисунке 3.15.

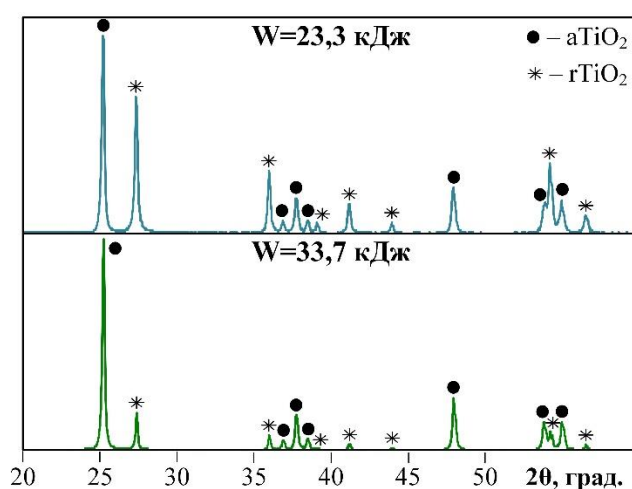


Рисунок 3.14 – Типичные XRD-картины Φ_m продукта ПДС при разных W

Максимальное $\omega(aTiO_2) \approx 80\%$ и минимальное $\omega(rTiO_2) \approx 20\%$ достигаются при $W \approx 33,0$ кДж. Установленный характер влияния W обусловлен повышением скорости плазменного течения и площади поверхности фронта головной ударной волны, с которой смывается большее количество микро- и наночастиц синтезированного материала. В свободном разлете они кристаллизуются со структурой анатаза. Прекращение роста $\omega(aTiO_2)$ при дальнейшем увеличении W обусловлено осаждением на стенке КР жидкофазных капель и их кристаллизацией со структурой рутила, что подтверждено результатами XRD-анализа. Согласно расчетам ОКР, результаты которых представлены на рисунке 3.15,б, в диапазоне увеличения W от 20,0 до 40,0 кДж наблюдается слабо выраженная тенденция роста ОКР обеих фаз с некоторым превышением для $rTiO_2$. Средний уровень величин ОКР для фазы анатаза составляет ~ 72 нм, для

рутила – 83 нм. Таким образом, методами XRD показано, что порошки Φ_m продукта ПДС в рассматриваемых условиях при $p(O_2)=0,5$ атм и $W \approx 30 \div 35$ кДж имеют преимущественно кристаллическую структуру анатаза.

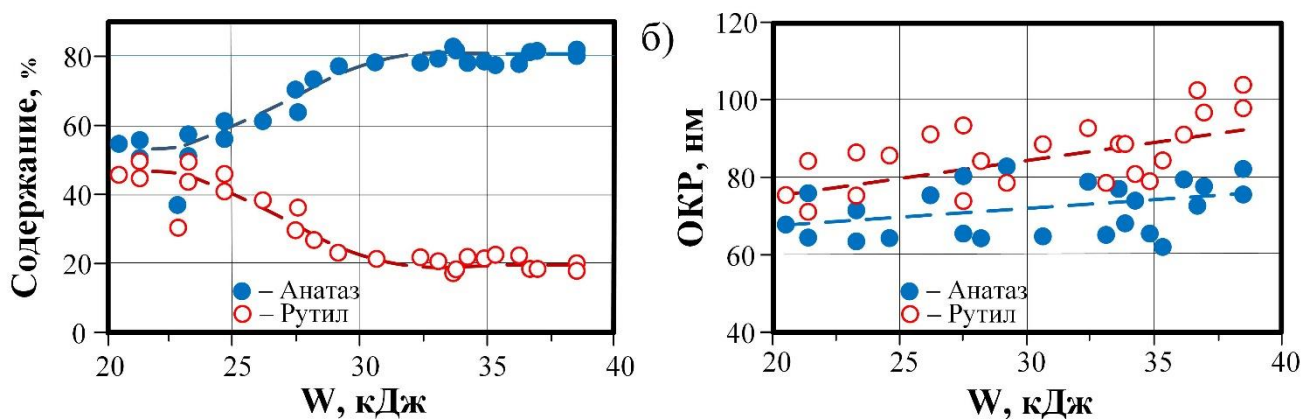


Рисунок 3.15 – Влияние W на $\omega(aTiO_2)$, $\omega(rTiO_2)$ и на ОКР фракции Φ_m

3.3 Анализ Φ_m продукта ПДС методами просвечивающей электронной микроскопии

Анализ морфологии, строения и кристаллической структуры частиц порошков Φ_m проведен с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ), в том числе высокого прямого разрешения (HRTEM). С целью получения достоверных данных для идентификации морфологии и кристаллической структуры частиц, темнопольные ТЕМ-изображения получали при смещении апертурной диафрагмы микроскопа в области отдельных, наиболее интенсивных рефлексов электронной микродифракции на выделенной области (SAED), соответствующих отражениям на плоскостях с достаточно сильно отличающимися межплоскостными расстояниями анатаза $d_{a(hkl)}$ и рутила $d_{r(hkl)}$. Для структуры анатаза принимались во внимание отражения на плоскостях (101), (103), (004), (112), (200), (202), а для рутила – (110), (111), (210). Для выбранных структурных моделей (раздел 3.1) им соответствуют: $d_{a(101)}=0,3520$ нм; $d_{a(103)}=0,2431$ нм; $d_{a(004)}=0,2378$ нм; $d_{a(112)}=0,2332$ нм; $d_{a(200)}=0,1892$ нм; $d_{a(202)}=0,1758$ нм; $d_{r(110)}=0,3247$ нм; $d_{r(111)}=0,2188$ нм; $d_{r(210)}=0,2054$ нм. Индексация

SAED-картин производилась путем расчета величин d , соответствующих конкретным рефлексам, и их сравнения с данными PDF.

Предварительный анализ данных TEM порошков Φ_m , синтезированных при разных $p(O_2)$ и W , показал отсутствие качественных различий морфологического состава частиц. Поэтому на рисунке 3.16 приведены типичный светлопольный TEM-снимок и соответствующая картина SAED порошка Φ_m , полученного при $p(O_2)=1$ атм и $W=27,6$ кДж. Характерной особенностью представленной SAED является наличие точечных рефлексов только двух основных полиморфов $aTiO_2$ и $rTiO_2$. Анализ большого числа подобных TEM-изображений позволил условно выделить 4 морфологических типа частиц, из которых состоят порошки Φ_m .

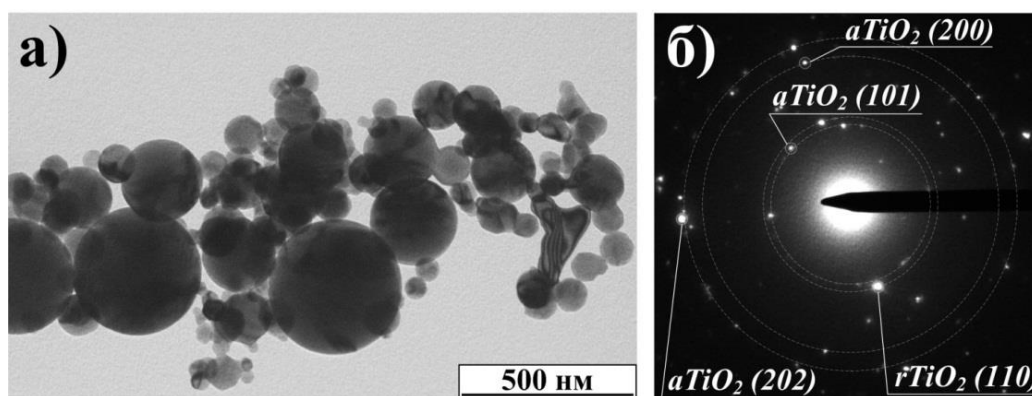


Рисунок 3.16 – Данные TEM и структурного микроанализа порошка Φ_m :

а) светлопольный TEM-снимок выделенной области; б) картина SAED

К морфологическому **типу-1** нами отнесены частицы размерами менее 200 нм, отличающиеся геометрически правильной огранкой, как видно на TEM-снимках на рисунке 3.17,а. На темнопольных TEM-снимках в свете дифрагированных пучков на плоскостях (101), (200), (202) структуры анатаза они выделяются светящимися по всему телу упорядоченными замкнутыми дифракционными контурами пакетов отражающих плоскостей. Указанная особенность свидетельствуют о монокристаллическом строении в виде уплощенных симметричных многогранников. Об этом говорит сопоставление форм проекций на TEM-изображениях двух одинаковых по размерам частиц, находящихся во взаимоперпендикулярных положениях. Одна из них выделяется в

свете двух рефлексов αTiO_2 (101) и (202), а вторая, расположенная боком к основному пучку – в свете рефлекса (200) этой фазы.

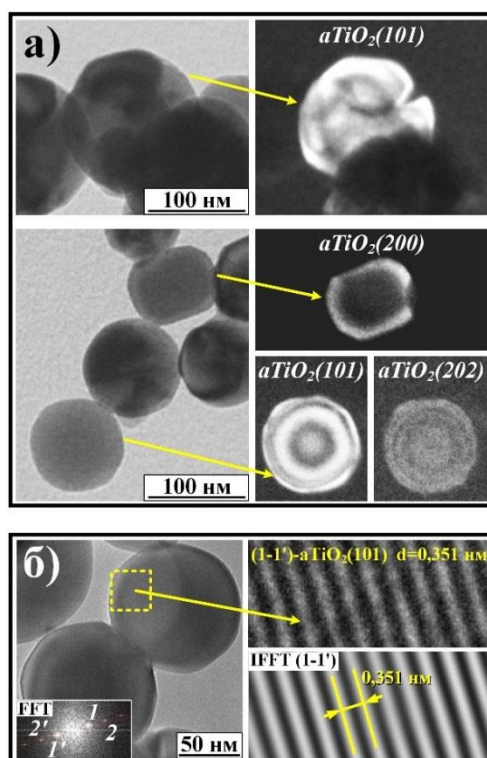


Рисунок 3.17 – а) Светлопольные и темнопольные ТЕМ-изображения ограниченных частиц **типа-1**; б) HRTEM-изображение частиц **типа-1** с полосчатым контрастом, картина быстрого Фурье-преобразования (FFT) на выделенной области и картина обратного Фурье-преобразования (IFFT) с указанным $d_{\alpha(101)}=0,351$ нм

На основании приведенных на рисунке 3.17 и большого числа аналогичных данных ТЕМ и HRTEM можно утверждать, что частицы **типа-1**, представляющие наноразмерную фракцию продукта ПДС, являются монокристаллами αTiO_2 . Наиболее вероятно, что их образование происходит на начальном гиперзвуковом этапе плазменного течения. Рост их размеров до $\sim 100 \div 200$ нм обусловлен снижением скорости ударного фронта и скорости распыления, напрямую определяющих снижение интенсивности теплоотвода и кристаллизации.

К морфологическому **типу-2** отнесены частицы размерами более ~ 100 нм сфероподобной формы без видимой огранки, присутствующие на SEM-снимке на рисунке 3.9 (раздел 3.1) и на ТЕМ-снимке на рисунке 3.16. В качестве примеров на рисунке 3.18,а показаны светлопольные и темнопольные ТЕМ-изображения

таких отдельных частиц. Их характерной особенностью является наличие круговых упорядоченных дифракционных контуров по всему телу частиц как на светлопольных, так и на темнопольных ТЕМ-изображениях в свете дифрагированных пучков на указанных плоскостях $aTiO_2$. Достаточно часто частицы **типа-2** размерами более ~ 200 нм имеют на поверхности сросшиеся с ними наноразмерные частицы, закристаллизовавшиеся также со структурой анатаза с такой же ориентацией в пространстве кристаллографических плоскостей. На это указывает наличие дифракционных контуров на ТЕМ-снимках на рисунке 3.18,а, полностью охватывающих тела большой и малых частиц и выделяющихся ярким свечением отражающих плоскостей (101) и (103) $aTiO_2$. Это позволяет утверждать о монокристаллическом строении частиц **типа-2**, как одиночных, так и сросшихся. Монокристаллические агрегаты указанного типа возникают при случайном столкновении жидкой нанокапли TiO_2 с большой монокристаллической частицей $aTiO_2$. Происходит быстрое охлаждение материала нанокапли и кристаллизация с повторением уже сформированной структуры.

На рисунке 3.18,б приведены данные HRTEM-анализа частицы **типа-2** с равномерным полосчатым контрастом, указывающим на монокристаллическое строение. Картина FFT выделенной квадратной области имеет четыре пары точек-рефлексов. Их индексация путем измерения межплоскостных расстояний по приведенным картинам IFFT показала соответствие этих точек кристаллографическим плоскостям (112), (103), (202) и (200) структуры анатаза с $d_{a(112)}=0,2332$ нм, $d_{a(103)}=0,2431$ нм, $d_{a(202)}=0,1758$ нм и $d_{a(200)}=0,1892$ нм.

Морфологический **тип-3** объединяет наиболее многочисленные во всех случаях частицы Φ_m продукта сфероподобной формы и блочного строения. Это демонстрируют SEM-снимки на рисунке 3.9 (раздел 3.1), на которых хорошо видны межблочные границы на поверхности сфер размерами около 100 нм и более. На светлопольных ТЕМ-снимках на рисунках 3.16 а и 3.19,а структурные блоки отчетливо выделяются в телах частиц и меньших размеров дифракционными контурами с разной плотностью контраста. На темнопольных

ТЕМ-снимках на рисунке 3.19,б более четкое выделение структурных блоков обеспечивает яркое свечение дифракционных контуров отражающих плоскостей (101), (200), (202) монокристаллитов анатаза в границах отдельных блоков. Более того, в телах частиц **А** и **Б** наблюдаются свечения двух блоков в свете отражений на плоскостях (101) и (200) $aTiO_2$ соответственно. Причем один из структурных блоков частицы **А** выделяется в двух рефлексах (101) и (202). Таким образом, установлено, что частицы **типа-3**, составляющие большую часть Φ_m продукта ПДС, состоят из диоксида титана со структурой анатаза.

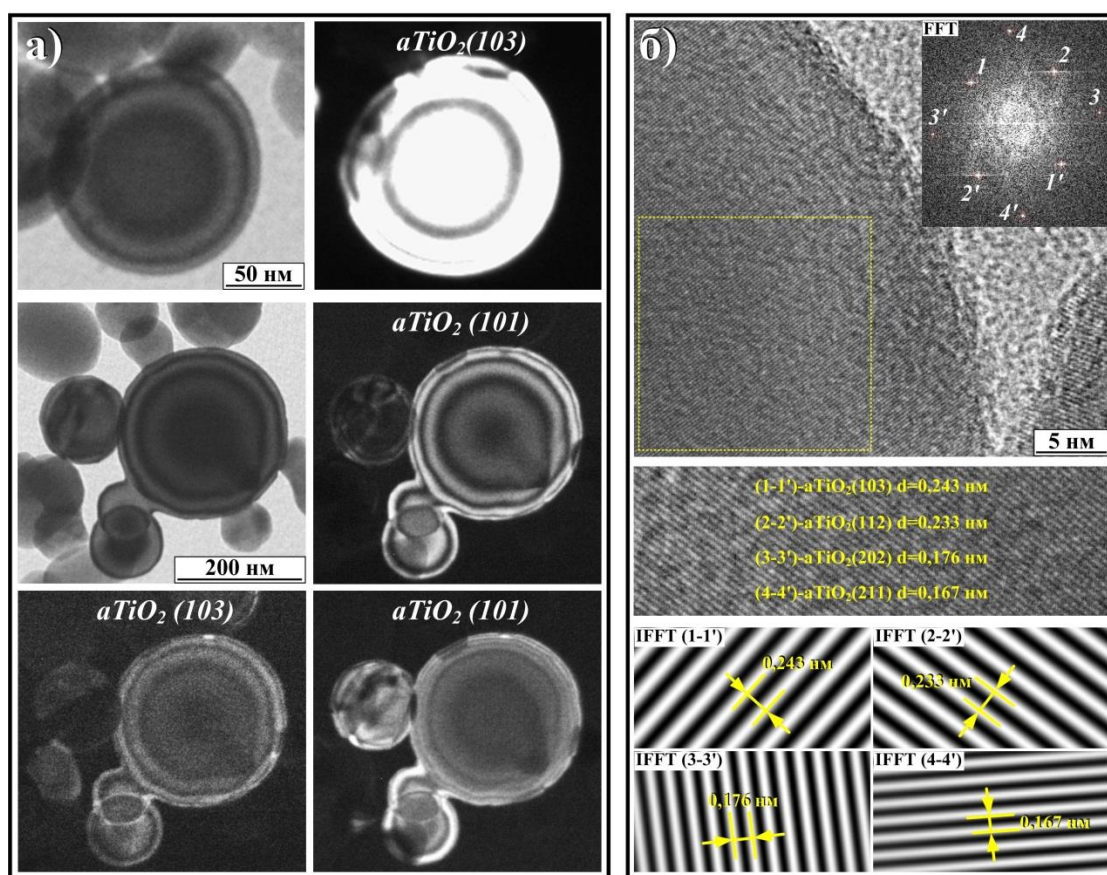


Рисунок 3.18 – а) Светлопольные и темнопольные ТЕМ-изображения сферических частиц **типа-2**; б) HRTEM-изображение частиц **типа-2** с полосчатым контрастом, картины FFT и IFFT

Этот вывод подтверждают результаты HRTEM-анализа, приведенные на рисунке 3.19,б. На картине FFT, приведенной на фоне фрагмента с полосчатым контрастом, идентифицированы только точки-рефлексы, отвечающие $aTiO_2$. Наиболее важным является наличие двух пар точек-рефлексов, соответствующих двум системам плоскостей (101) $aTiO_2$ с межплоскостными расстояниями

близкими к $d_{a(101)}=0,3517$ нм, как это видно на приведенном фрагменте совмещенных картин IFFT. Причиной этого может быть только существование в теле одной частицы двух монокристаллических блоков со структурой анатаза.

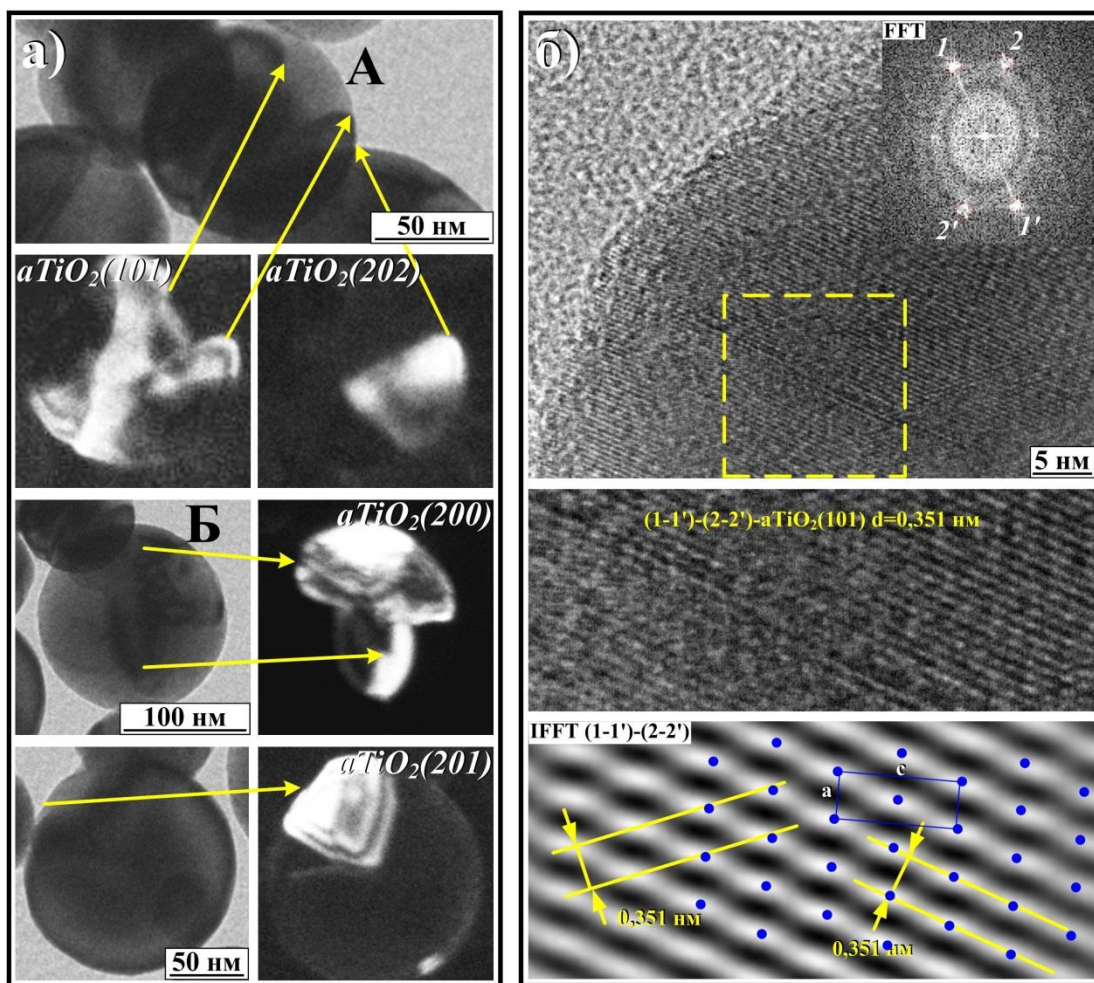


Рисунок 3.19 – а) Светлопольные и темнопольные ТЕМ-изображения блочных частиц **типа-3**; б) HRTEM-изображение частиц **типа-3** с полосчатым контрастом, картины FFT и IFFT

К морфологическому **типу-4** отнесены относительно малочисленные бесформенные частицы Φ_m , одна из которых показана на светлопольном обзорном ТЕМ-снимке рисунке 3.16,а. Их размеры могут достигать несколько сотен нанометров. На рисунке 3.20,а представлена подборка светлопольных и темнопольных ТЕМ-изображений таких частиц разных размеров и конфигураций. Методом электронного микроанализа однозначно установлено, что на темнопольных ТЕМ-изображениях появление светящихся замкнутых

дифракционных контуров в телах таких частиц происходит исключительно в свете дифрагированных пучков на плоскостях структуры $rTiO_2$.

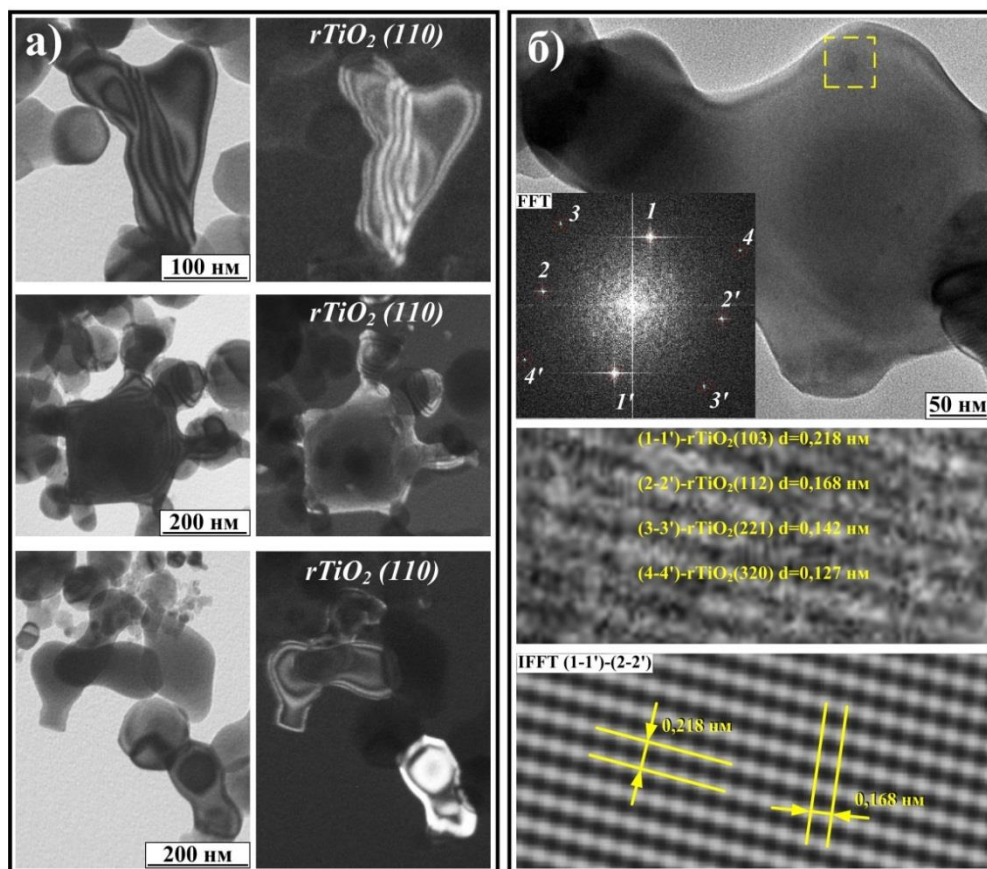


Рисунок 3.20 – а) Светлопольные и темнопольные ТЕМ-изображения бесформенных частиц **типа-4**; б) HRTEM-изображение частиц **типа-4** с полосчатым контрастом, картина FFT и картина IFFT

Данные HRTEM-анализа типичной частицы **типа-4** приведены на рисунке 3.20,б. В режиме прямого разрешения получен равномерный полосчатый контраст по всему телу частицы. На фоне его фрагмента на рисунке 3.20,б показана картина FFT с явно выраженными парными точками-рефлексами (1-1'), (2-2'), (3-3'), (4-4'). Их индексация показала соответствие исключительно фазе $rTiO_2$. Определенные по картине IFFT в двух направлениях межплоскостные расстояния 0,218 нм и 0,168 нм достаточно близко соответствуют структурной модели рутила для плоскостей (111) и (211) с «базовыми» величинами $d_{r(111)}=0,2187$ нм и $d_{r(211)}=0,1687$ нм соответственно. Исходя из этого, можно считать, что и рефлексы (3-3') и (4-4'), соответствующие значениям 0,142 нм и 0,127 нм, отвечают

плоскостям рутильной модификации с «базовыми» значениями $d_{r(221)}=0,1424$ нм и $d_{r(320)}=0,1274$ нм соответственно.

Возможен следующий механизм их образования. После прекращения процесса высокоскоростного распыления в газообразной среде во взвешенном состоянии остаются микрокапли жидкофазного металла, медленно окисляющегося кислородом. Тепловыделение экзотермического окисления обеспечивает поддержание жидкофазного состояния оксида титана. Такие капли захватывают при столкновении уже сформировавшиеся наночастицы $aTiO_2$. Это сопровождается локальным охлаждением и препятствует формированию сфероподобной формы. Материал захваченных наночастиц претерпевает термическую рекристаллизацию и фазовый переход в рутил. Частицы рутила могут выполнять роль зародышей при последующей кристаллизации охлаждающегося материала микрокапель.

На основании приведенных данных ТЕМ и HRTEM-анализов можно утверждать, что Φ_m продукта ПДС с субмикронными размерами частиц содержит в себе модификацию рутила, которая представлена бесформенными частицами типа-4.

3.3 Выводы по главе 3

1. Экспериментальные исследования ПДС с использованием КМПУ с титановыми электродами в атмосфере газовой смеси O_2+Ar показали реализацию прямого плазмодинамического синтеза и получения дисперсных диоксидов титана двух основных полиморфных кристаллических модификаций анатаза $aTiO_2$ и рутила $rTiO_2$.
2. Продукт ПДС имеет очень широкое распределение по размерам от порядка 10 нм до 100 мкм и разделяется на две основные фракции: крупная Φ_k от ~1 мкм до ~100 мкм; мелкая Φ_m порядка от ~10 нм до ~1000 нм.
3. Φ_k состоит из сфероподобных частиц с зеренно-блочной микроструктурой диоксида титана преимущественно рутильной модификации. Частицы размерами

более $20 \div 40$ мкм имеют внутренние полости и, частично, выходные отверстия. Содержание Φ_m не превышает 12 % от массы Аеш всего продукта одного плазменного выстрела. Предложен механизм образования полых сфероподобных частиц Φ_k .

4. Φ_m состоит из субмикронных и наноразмерных частиц преимущественно из полиморфа анатаза не менее 65 % (масс.). Выделено 4 морфологических типа частиц:

- **тип-1** – частицы минимальных размеров, $<100 \div 200$ нм, естественной шестигранной симметричной формой роста монокристаллов со структурой $aTiO_2$;
- **тип-2** – частицы сферической формы средних размеров >100 нм, монокристаллические со структурой $aTiO_2$;
- **тип-3** – частицы округлой или сфероподобной формы размерами >100 нм, состоящие из 2 и более монокристаллических блоков со структурой $aTiO_2$. Составляют подавляющую часть порошка Φ_m ;
- **тип-4** – бесформенные частицы размерами более ~ 100 нм, монокристаллического строения со структурой $rTiO_2$.

5. При общем давлении газовой смеси $p_{KP}=1,0$ атм увеличение парциального давления $p(O_2)$ вплоть до 100 % практически не сказывается на энергетических характеристиках работы КМПУ и не влияет на величину m электроэрозионной наработки основного прекурсора Ti , но сопровождается:

- увеличением массы синтезированного продукта m_n ;
- ростом содержания в Φ_m анатаза $\omega(aTiO_2)$ с ~ 20 % до $\sim 75-80$ % уже при $p(O_2) \approx 0,3 \div 0,4$ атм с последующей стабилизацией;
- повышением средних размеров ОКР обоих полиморфов в Φ_m от $40 \div 50$ нм (при $p(O_2) \approx 0,05$ атм) до $80 \div 90$ нм (при $p(O_2) \geq 0,8$ атм).

6. За оптимальную принято $p(O_2)=p(Ar)=0,5$ атм, обеспечивающее безопасность и исключаящее возгорание металлического титана на срезе ствола с приемлемой производительностью m_n .

7. Для рассматриваемых условий подтверждена известная закономерность увеличения m и скорости фронта плазменной струи на срезе УК.
8. Для используемой конструкции КМПУ определены оптимальные энергетические параметры источника электропитания ($C=14,4$ мФ, $U_{зар}=2,5$ кВ, $W_c=45$ кДж), при которых максимальный ток не превышает $I_m=150$ кА, а при мощности $P_m \approx 160$ МВт и длительности импульса $t_{им} \approx 450$ мкс, поведенная энергия составляет $W \approx 30$ кДж, и обеспечивается высокая термическая и электродинамическая устойчивость всех элементов системы ПДС.
9. В оптимальных условиях по параметрам КМПУ рост производительности m_n и коэффициента использования $K_{и}$ с увеличением W ограничиваются габаритами и объемом КР.
10. Увеличение $W > 20 \div 25$ кДж сопровождается резким повышением содержания $\omega(aTiO_2)$ до ~ 80 % и снижением $\omega(rTiO_2)$ до ~ 20 % со стабилизацией при $W \approx 33,0$ кДж. При этом наблюдается некоторое повышение средних размеров ОКР: анатаза до ~ 72 нм, рутила до ~ 83 нм.

ГЛАВА 4. ПУТИ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ПДС И РЕГУЛИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРОШКОВ МЕЛКОЙ ФРАКЦИИ

Настоящая глава посвящена оптимизации процесса ПДС, выделению и регулированию характеристик, в частности, фазового и гранулометрического состава порошков мелкой фракции. Рассмотрены следующие факторы, влияющие на количественные и качественные характеристики продукта: применение способа предварительной буферной сепарации, изменение давления и температуры газовой смеси в камере-реакторе, а также состав газовой смеси.

4.1 Буферная сепарация дисперсного продукта ПДС

В силу импульсного характера процесса плазмодинамического синтеза (ПДС), как показано выше (глава 3), порошкообразный продукт диоксидов титана имеет очень широкое распределение по размерам частиц от порядка 10 нм до порядка 100 мкм. Это является одной из основных особенностей метода ПДС, обеспечивающей получение в одном процессе качественно отличающихся фракций. Они могут использоваться в разных функциональных приложениях в зависимости от гранулометрического состава, морфологии, строения, кристаллической структуры и фазового состава [148, 149]. В некоторых случаях возможно использование продукта ПДС в исходном состоянии, например, для получения пористой градиентной керамики или в качестве фильтрующего и антисептического материала и т.п. Однако, в большинстве приложений требуется последующее их разделение на фракции посредством существующих методов сепарации.

Установлена очевидная бимодальность распределения по размерам частиц продукта ПДС. Условно выделяемая «крупная» фракция Φ_k представлена в основном сфероподобными полыми частицами размерами от примерно $\sim 3 \div 5$ мкм

до ~200 мкм, материал которых имеет кристаллическую структуру рутила $rTiO_2$. При минимальном диаметре такие частицы весят порядка $0,6 \div 2,8 \cdot 10^{-10}$ г и могут осаждаться в газообразной среде O_2+Ar камеры-реактора в течение нескольких секунд. «Мелкая» фракция Φ_m преимущественно сферических частиц микронного, субмикронного и наноразмерного диапазонов имеет преимущественно кристаллическую структуру анатаза $aTiO_2$ и доминирует в массе продукта. Частицы размерами $1 \div 2$ мкм и менее весят не более $0,18 \cdot 10^{-10}$ г и остаются во взвешенном состоянии после плазменного выстрела КМПУ длительное время, несколько минут и более. Эти физические предпосылки явились основой предложения, разработки и практической реализации в экспериментальных условиях метода предварительной буферной сепарации (БС) продукта ПДС, как этапа процесса, непосредственно связанного и следующего за этапом работы КМПУ [121, 122, 150, 151].

Суть метода заключается в перемещении, за счет перепада давлений, взвешенных в газовой смеси частиц Φ_m из объема основной камеры-реактора (ОК) с повышенным давлением p_{OK} в объем буферной камеры (БК) с пониженным давлением p_{BK} при их внезапном соединении через определенный промежуток времени (перепускным клапаном с внутренним диаметром 20 мм) после плазменного выстрела КМПУ, синтеза диоксида титана, кристаллизации с формированием частиц и осаждения Φ_k в ОК.

Принципиальная схема системы БС представлена на рисунке 4.1. После сборки всей системы ПДС при открытом клапане **7** обе камеры вакуумируются через клапан **3** с последующим заполнением газовой смесью O_2+Ar до давления $p_{BK} \approx 0,1$ атм и закрытием клапана **7**. Объем БК (V_{BK}) остается под этим давлением. Объем ОК (V_{OK}) заполняется газовой смесью до давления $p_{OK} \geq 1,0$ атм, и закрывается клапан **3**. Производится зарядка ЕНЭ до зарядного напряжения $U_{зар}$. Проводится плазменный выстрел в объем ОК. Реализуется плазмодинамический синтез TiO_2 и формирование частиц разной дисперсности. Титановая пластина **4** препятствует прямому попаданию жидкофазного материала в клапан **7**. За счет диссипации энергии плазменной струи и энергии экзотермического окисления в

V_{OK} повышаются температура и давление, регистрируемые датчиками **5** и **6** соответственно. В течение нескольких секунд происходит осаждение «тяжелых» частиц Φ_k на дно ОК. Открытие клапана **7** с внутренним диаметром перепускного отверстия 20 мм через промежуток времени Δt (несколько секунд) после плазменного выстрела обеспечивает переток газа со взвешенными частицами Φ_m из V_{OK} в $V_{БК}$ до выравнивания давления в камерах. Вскрытие ОК и БК и сбор продуктов производится после осаждения ультрадисперсной фракции на стенки камер.

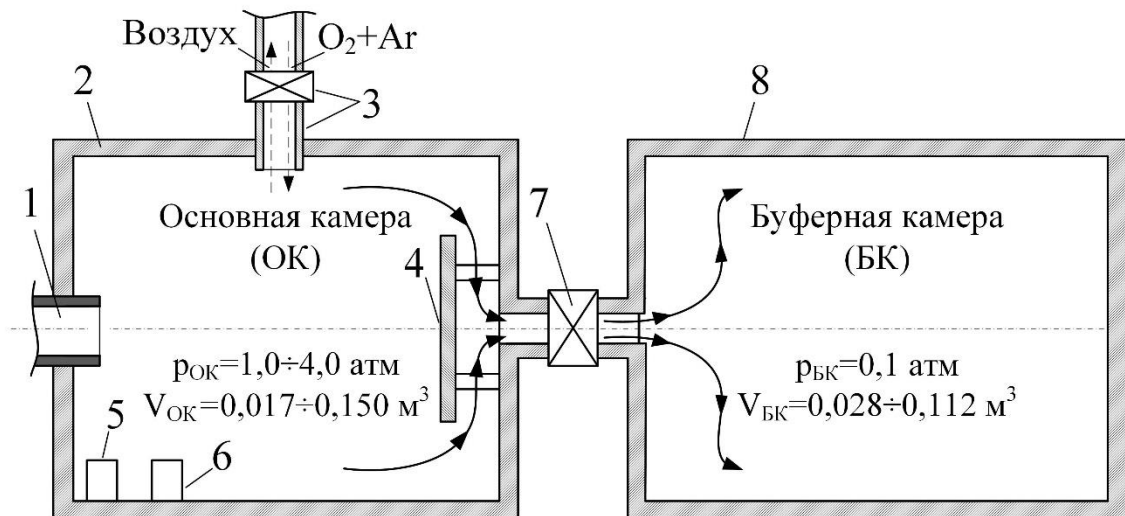


Рисунок 4.1 – Принципиальная схема системы буферной сепарации. **1** – срез ствола КМПУ; **2** – основная камера-реактор (ОК); **3** – газовый клапан с патрубком; **4** – защитная титановая пластина; **5, 6** – датчики давления и температуры; **7** – перепускной клапан; **8** – буферная камера (БК)

Естественно, предложенная система не обеспечивает полного переноса Φ_m из ОК в БК. Однако позволяет получить в БК часть Φ_m без применения дополнительных мер сепарации и «загрязнителей» (вода, спирты, ацетон и т.д.) Крупная фракция Φ_k с минимальным размером частиц около 30÷50 мкм выделяется из порошка ОК механически. При этом оказывается выделенной и промежуточная подфракция $\Phi_{км}$, содержащая частицы меньших размеров в смеси с Φ_m , оставшейся в ОК после буферной сепарации. Эта промежуточная фракция $\Phi_{км}$ может напрямую использоваться, например, для получения микронной конденсаторной и варисторной керамики [140-142].

В принципе понятно, что качество и степень буферной сепарации продукта должны определяться несколькими факторами (независимо от параметров плазменного выстрела), а именно: интервалом времени Δt , в течение которого происходит осаждение «тяжелых» частиц в ОК, величинами V_{OK} и V_{BK} , определяющих объем перетекаемого в БК газа; давлением газа p_{OK} и p_{BK} .

В настоящем разделе проанализированы экспериментальные результаты плазменных выстрелов с использованием системы БС при постоянных: комнатной температуре газовой смеси в ОК и БК; давлениях $p_{OK}=1,0$ атм, $p_{BK}=0,1$ атм с одинаковыми парциальными давлениями $p(O_2)=p(Ar)$ подведенной к КМПУ энергии $W \approx 30,0 \pm 5,0$ кДж; геометрии ускорительного канала $d_{ук}=12$ мм, $l_{ук}=230$ мм. В экспериментах изменялось: объемы камер $V_{OK}=0,017 \div 0,154$ м³, $V_{BK}=0,028 \div 0,073$ м³, длительность интервала времени $\Delta t=1,0 \div 60,0$ с (и более).

На рисунке 4.2 приведены стилизованные кривые изменения давления $p(t)$ и температуры T_{OK} после проведения плазменного выстрела в объем $V_{OK}=0,017$ м³ при $V_{BK}=0,028$ м³. Диссипация энергии плазменной струи и тепловой эффект экзотермических окислительных реакций вызывают быстрый рост T_{OK} до $\sim 269,3$ °С и p_{OK} до $\sim 1,53$ атм в течение времени $\leq 1,0$ с, с последующим их снижением за счет теплопередачи и конвективного теплообмена со стенкой ОК. Через $\sim 20,0$ с T_{OK} снижается в среднем до $+34,0$ °С, а p_{OK} – до практически начального уровня с последующей стабилизацией. Кривые $p(t)$ демонстрируют спад p_{OK} до $\sim 0,75$ атм в соответствии с соотношением объемов V_{OK} и V_{BK} за время $\sim 1,0$ с в моменты времени t_1-t_8 открытия перепускного клапана 7 (рисунок 4.1). Видно, что повышенное p_{OK} существует в течение $\sim 15 \div 20$ с. Если клапан открывать на этом интервале Δt , то будет происходить более интенсивный перенос газа в БК, возможно с захватом большего количества взвешенных частиц. Однако при малых величинах Δt происходит интенсивное осаждение в ОК наиболее крупных и тяжелых частиц.

Влияние этих факторов подтверждается характером зависимостей от Δt масс порошков, собранных в ОК m_{OK} и БК m_{BK} , с повышенными градиентами изменения на интервале $\Delta t=15 \div 20$ с, показанных на рисунке 4.3. В целом

наблюдается закономерное уменьшение $m_{БК}$ и увеличение $m_{ОК}$ с ростом Δt за счет прогрессирующего осаждения частиц в ОК. При этом суммарная масса собранного из ОК и БК продукта остается в среднем постоянной $m_n = m_{ОК} + m_{БК} \approx 2,1 \pm 0,1$ г или примерно $0,8 \div 0,9$ г/кДж (на 1 кДж подведенной энергии W). Отклонения от постоянной величины обусловлены разбросом в экспериментах W , $p_{ОК}$, $\omega(O_2)$ и неточностью сбора продукта, особенно в ОК. Полученные данные показывают, что для выделения максимальной массы порошка Φ_m и наиболее «чистого» порошка Φ_k в рассматриваемых условиях время Δt не должно превышать ~ 15 с.

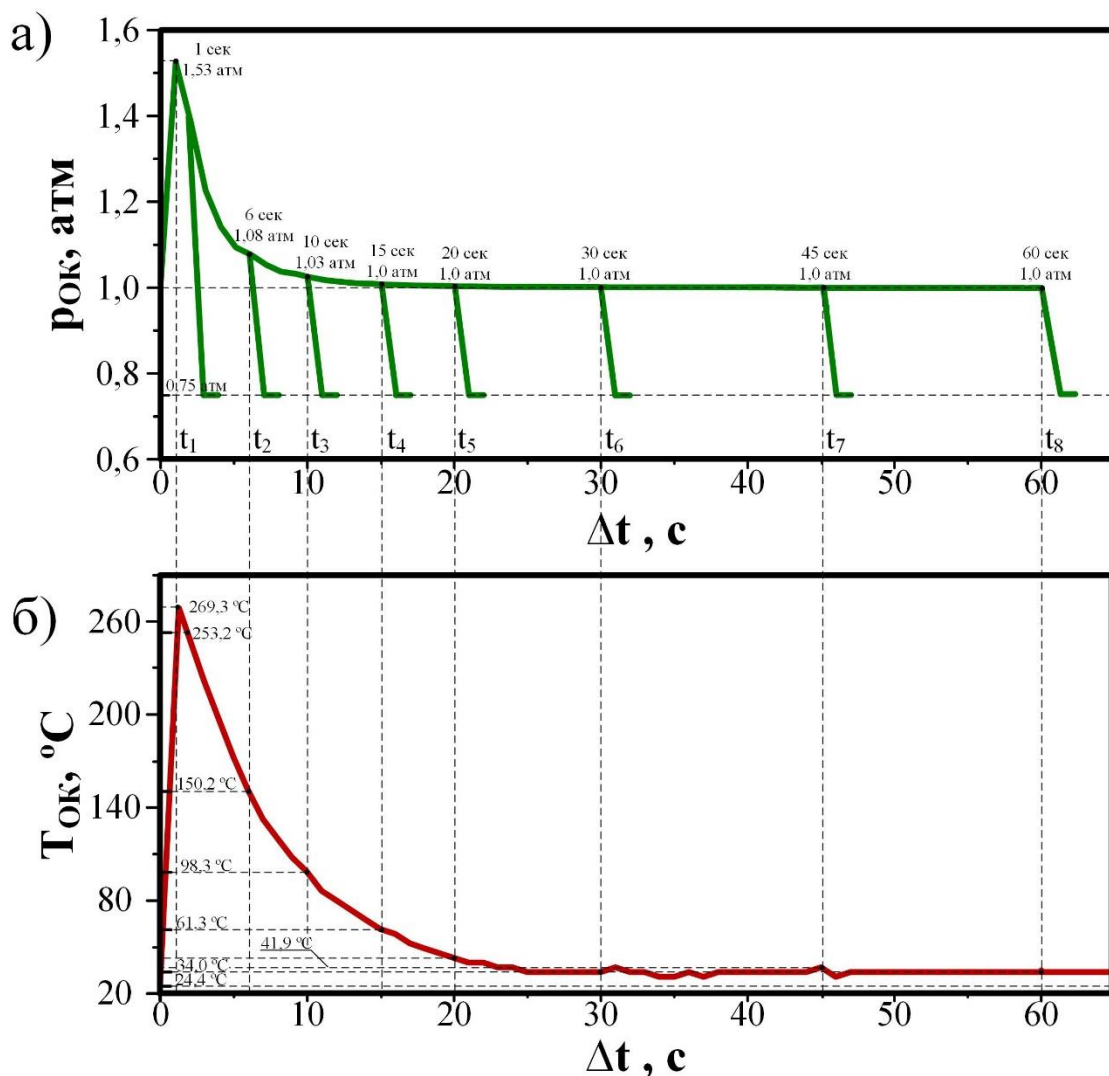


Рисунок 4.2 – Стилизованные кривые изменения во времени средних по $V_{ОК}$ давления $p_{ОК}(t)$ (а) и температуры $T_{ОК}^\circ\text{C}$ (б) после плазменного выстрела в объем $V_{ОК}=0,017 \text{ м}^3$ при объеме $V_{БК}=0,028 \text{ м}^3$ и $W \approx 30,0$ кДж

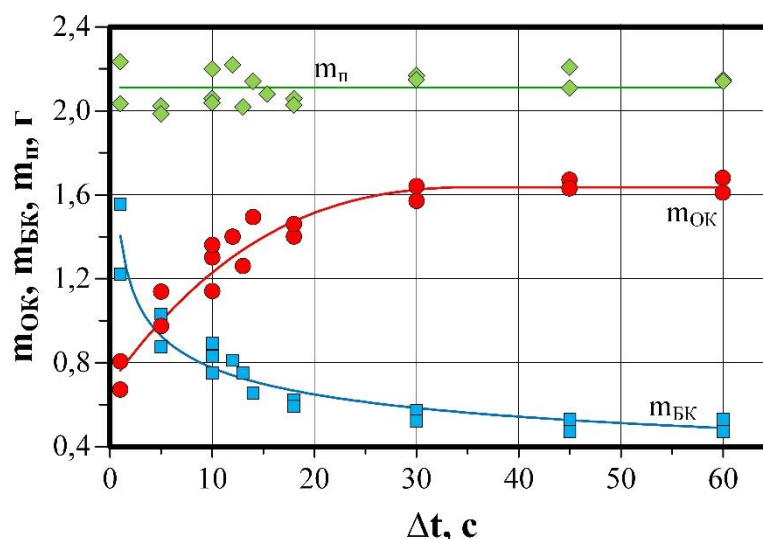


Рисунок 4.3 – Зависимости масс дисперсных продуктов $m_{ок}$, $m_{бк}$ и m_n от длительности интервала времени Δt до открытия перепускного клапана, при $V_{ок}=0,017 \text{ м}^3$; $V_{бк}=0,028 \text{ м}^3$; $W \approx 30,0 \pm 2 \text{ кДж}$

Уточнить эту длительность позволил анализ порошков из БК с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM), типичные микроснимки которой, демонстрирующие различия гранулометрического состава с изменением Δt , приведены на рисунке 4.4. Очевидно (рисунок 4.3), что максимальная $m_{бк}$, более половины m_n , имеет место при $\Delta t \approx 1$ с. Однако SEM-снимок на рисунке 4.4,а показывает неприемлемость такого режима, так как в БК попадают частицы размерами порядка 10 мкм и более из-за продолжающейся турбулентности газообразной среды в ОК после плазменного выстрела. Этот недостаток устраняется с увеличением Δt , как видно из сравнения SEM-снимков на рисунке 4.4. Так при $\Delta t \approx 5 \div 10$ с практически устраняется, а при $\Delta t \geq 10$ с исключается попадание частиц Φ_k (более $5 \div 10$ мкм) в БК. Из приведенных гистограмм распределения частиц по размерам видно, что при $\Delta t \approx 1$ с содержание субмикронных частиц (менее 400 нм) составляет 67,5 %, при $\Delta t \approx 10$ с – 80,3 %, а при $\Delta t \approx 30$ с увеличивается до 83,0 %. Средний размер остается практически постоянным 400 нм. Однако при этом (рисунок 4.3) происходит существенное уменьшение $m_{бк}$ и рост $m_{ок}$ за счет «загрязнения» Φ_k частицами мелкой фракции, которые естественно агломерируются и выпадают в ОК до открытия перепускного клапана.

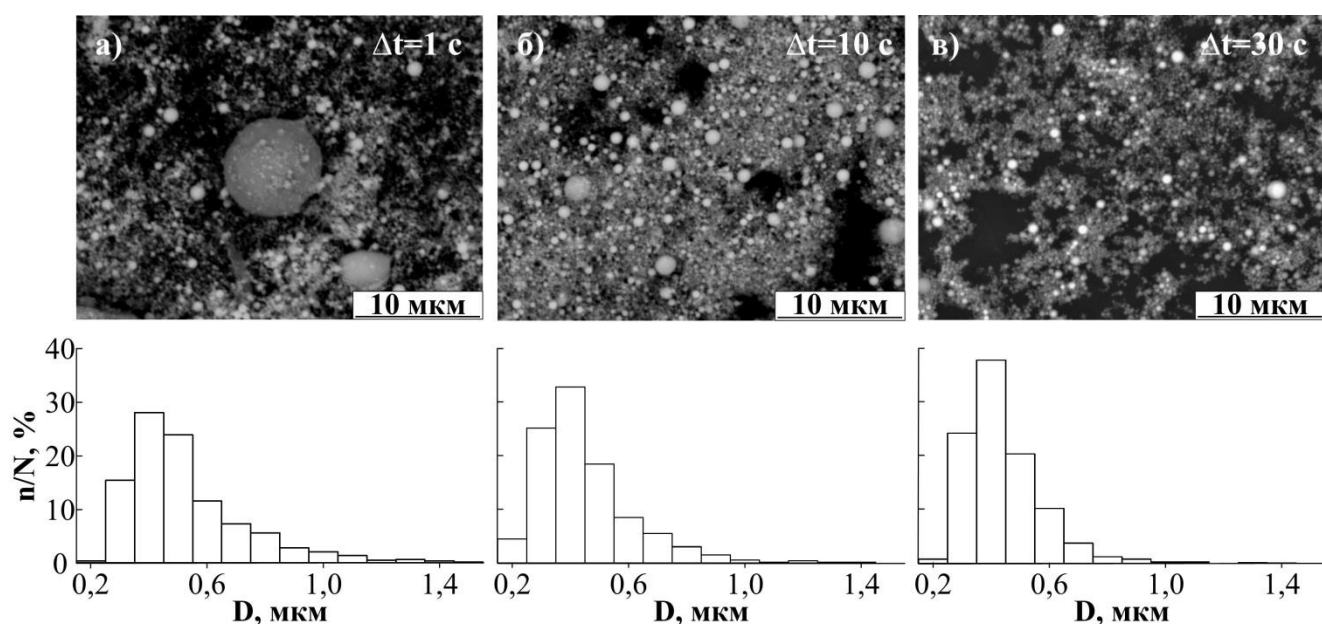


Рисунок 4.4 – Типичные SEM-снимки порошков из БК, полученных при разных Δt : а) 1 с; б) 10 с; в) 30 с и соответствующие гистограммы распределения по размерам частиц субмикронного (≥ 200 нм) и микронного диапазона

Таким образом, увеличение Δt позволяет повышать процентное содержание субмикронных и наноразмерных частиц и уменьшать содержание микронных частиц, но не исключает их переноса в БК. Так, даже при достаточно большом $\Delta t \approx 60$ с (рисунок 4.5,а) в БК еще попадают микронные частицы, а содержание субмикронных и наноразмерных частиц превышает $\sim 90,0$ %. При очень большом $\Delta t = 300$ с (рисунок 4.5,б) в порошке БК сохраняется не более $\sim 3,0$ % микронных частиц в основной массе нанопорошка.

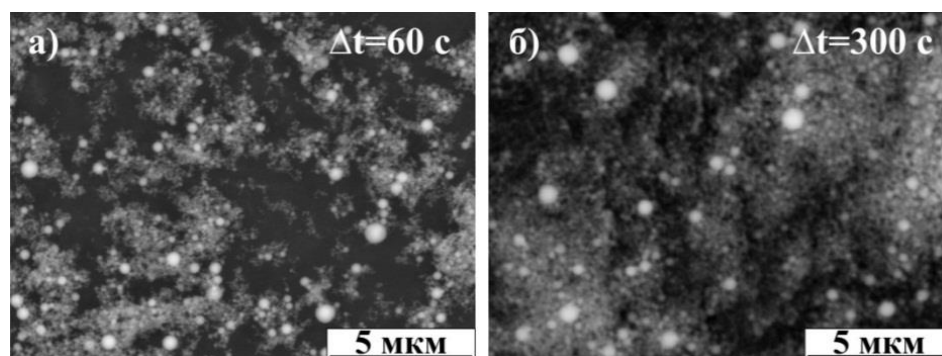


Рисунок 4.5 – Типичные SEM-снимки порошков из БК, полученных при: а) $\Delta t \approx 60$ с; б) $\Delta t \approx 300$ с

На рисунке 4.6 приведены типичные SEM-снимки высокого разрешения порошка Φ_m из БК, полученного при $\Delta t \approx 10$ с и гистограмма распределения частиц

по размерам. Видно, что практически все частицы размерами до 100 нм и более имеют блочную структуру поверхности. Средний арифметический диаметр $D_{ср.а.}$ составляет около 80 нм, а содержание наноразмерной фракции (менее 100 нм) близко к 60 %. Этим размерам соответствуют средние величины удельной поверхности порошка $S_{уд}=10,0\div 15,0$ м²/г, определенные методом БЭТ. Представленные результаты показывают, что для выделения исключительно наноразмерной фракции из продукта ОК и БК в предельно возможном количестве необходимо использовать другие традиционные методы сепарации [152, 153].

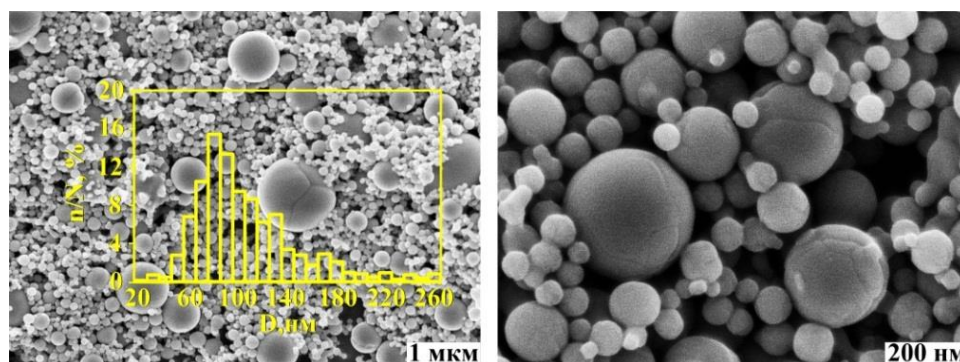


Рисунок 4.6 – Типичные SEM-снимки высокого разрешения порошка из БК, полученные при $\Delta t \approx 10$ с и гистограмма распределения по размерам

Таким образом, нами условно принято за оптимальное время открытия перепускного клапана $\Delta t = 5 \div 10$ с, обеспечивающее максимальное выделение в БК фракции Φ_m при практическом исключении частиц размерами более $1,5 \div 2,0$ мкм. При этом в ОК осаждается фракция Φ_k с минимальным содержанием частиц Φ_m .

Влияние объемов ОК, БК и их соотношения

Очевидно, что объемы камер и их соотношения должны оказывать влияние на характеристики получаемого продукта ПДС в условиях использования буферной сепарации. Экспериментальные исследования в этом направлении проведены при прежних параметрах КМПУ, составе и параметрах состояния газовой смеси. Время открытия клапана составляло $\Delta t \approx 10$ с, изменялись объемы ОК и БК.

Анализ экспериментальных данных по массе эродированного и вынесенного из УК титана показал ожидаемый результат, постоянство

абсолютной $m=7,8\pm 0,8$ г и удельной $m/W=0,24\pm 0,01$ г/Дж величин наработки основного прекурсора Ti , независимо от V_{OK} и $V_{БК}$.

Однако, анализ данных по массе продукта позволил установить важную закономерность процесса ПДС. Она заключается, как видно на рисунке 4.7,а, в практически линейном росте суммарной массы продукта m_n и удельной величины m_n/W , показывающей энергоэффективность процесса по продукту синтеза от величины объема основной камеры V_{OK} . В диапазоне его изменения в рамках лабораторных возможностей от $0,017$ м³ ($d_{OK}=210$ мм, $l_{OK}=500$ мм) до $0,15$ м³ ($d_{OK}=304$ мм, $l_{OK}=1000$ мм) эти показатели возрастают соответственно в $\sim 1,9$ раз (от 2,4 до 4,5 г) и в ~ 2 раза (от 0,07 г/Дж до 0,14 г/Дж). Наблюдаемая разница в значениях энергоэффективности находит достаточно простое объяснение. При постоянных параметрах КМПУ и параметрах состояния газовой смеси сохраняется динамика развития ударно-волновой структуры сверхзвуковой плазменной струи в пространстве ОК. Дисперсный продукт синтеза образуется на этапе сверхзвукового течения при смывании материала струи со свободной границы скачка уплотнения, его распылении, окислении и последующей кристаллизации. Часть жидкофазных капель металла и оксида долетают до металлических «холодных» стенок ОК, осаждаются, налипают на нее и быстро кристаллизуются в виде крупных бесформенных или сферических объектов. Поэтому с уменьшением объема ОК (ее диаметра d_{OK} и длины l_{OK}) эта доля материала возрастает, а масса дисперсной фракции уменьшается. При сборе дисперсного продукта налипший материал со структурой рутила остается на стенке ОК, отделяется при приложении определенного усилия и не учитывается при определении m_{OK} и других характеристиках продукта ПДС. Таким образом, увеличение объема ОК обеспечивает существенный рост m_n .

Важно отметить, что с увеличением V_{OK} не наблюдается рост процентного содержания в продукте крупной фракции Φ_k (в виде полых сфер размерами порядка $10\div 100$ мкм), которое не превышает $13\div 16$ % от m_n в рассматриваемом диапазоне изменения V_{OK} . Сам факт роста m_n с увеличением V_{OK} показывает не только путь повышения производительности метода, но и повышение K_{II} . Это

показывает кривая зависимости K_{II} от V_{OK} , приведенная на рисунке 4.7,б. Отсюда следует, что с целью получения максимально высокой производительности m_n и K_{II} для конкретных условий, габариты и объем ОК должны быть настолько велики, чтобы исключить или минимизировать осаждение и налипание материала на стенки ОК. В рассматриваемых условиях K_{II} возрастает с $\sim 0,20$ до $0,36$, $\sim 1,8$ раза, т.е. около 36 % массы основного прекурсора окисляется и входит в состав продукта.

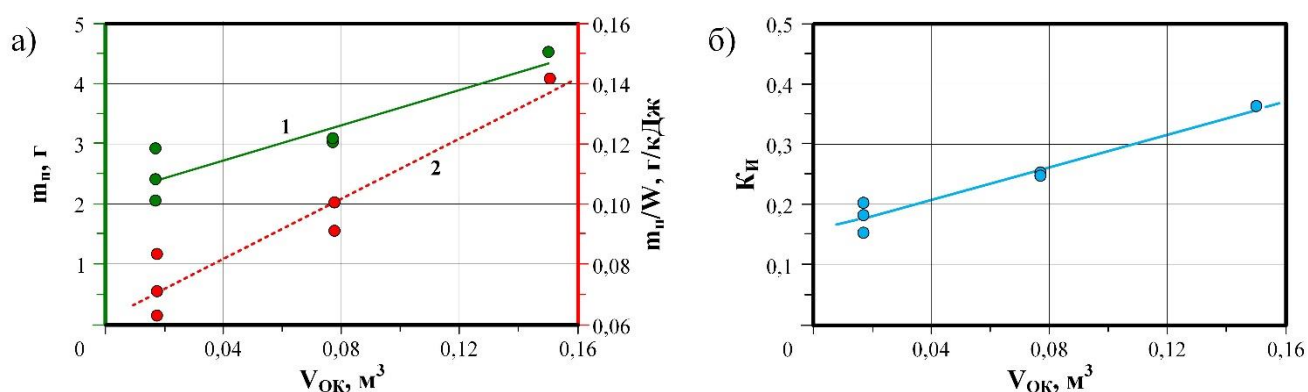


Рисунок 4.7 – Зависимости суммарной абсолютной m_n (1), удельной m_n/W (2) массы продукта (а) и K_{II} (б) от V_{OK}

Результаты экспериментов с системой БС, проведенных при разных V_{OK} и $V_{БК}$ и их комбинациях в рамках доступной экспериментальной базы, показали существенное повышение эффективности выделения мелкой фракции Φ_m при относительном увеличении $V_{БК}$. Это демонстрирует приведенная на рисунке 4.8 зависимость $m_{БК}/m_{OK}(V_{БК}/V_{OK})$, справедливая при любых величинах объемов. Уменьшение угла наклона графика относительно прямой пропорциональной зависимости $m_{БК}/m_{OK}=V_{БК}/V_{OK}$ обусловлено образованием частиц Φ_k , которые за Δt практически полностью осаждаются на стенки ОК, но их масса учтена в m_{OK} . В БК переходит только Φ_m , взвешенная в газовой смеси. Нелинейность экспериментальной зависимости можно объяснить такими негативными факторами, как: неконтролируемое налипание продукта на боковую или торцевую стенки ОК, на защитную пластину, особенно при малых размерах ОК; налипание частиц Φ_m на поверхность частиц Φ_k ; осаждением порошка Φ_m в патрубках

перепускного клапана и т.п. С учетом вышесказанного для повышения массы порошка Φ_m , собираемого из БК, должно выполняться условие $V_{БК} > V_{ОК}$.

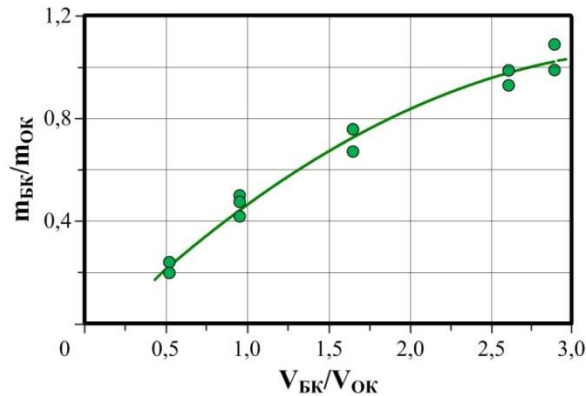


Рисунок 4.8 – Зависимость отношения масс продуктов, собранных в БК и ОК, $m_{БК}/m_{ОК}$ от отношения объемов $V_{БК}/V_{ОК}$ системы предварительной сепарации

Влияние конструктивных и режимных параметров системы буферной сепарации на характеристики продукта ПДС

Очевидно, что конструктивное исполнение камеры-реактора, однообъемное и двухобъемное в системе буферной сепарации, а также время Δt открытия перепускного клапана, должны отразиться на качественных характеристиках продукта в ОК и БК. Это является следствием переноса в объем БК части массы Φ_m , которая зависит от Δt , $V_{ОК}$, $V_{БК}$, их соотношения, и состоит преимущественно из модификации $aTiO_2$. При этом в ОК практически полностью остается крупная фракция Φ_k , состоящая из крупных полых сферических частиц из материала со структурой $rTiO_2$, а также часть Φ_m .

На рисунке 4.9 приведены типичные XRD-картины порошков, полученных в практически равных условиях в двух экспериментах: а) с однообъемной камерой-реактором $V_{КР}=V_{ОК}=0,054 \text{ м}^3$; б) в) с системой буферной сепарации при $V_{ОК}=0,054 \text{ м}^3$ и $V_{БК}=0,028 \text{ м}^3$ соответственно, $\Delta t=15 \text{ с}$. В этих экспериментах суммарные массы продукта составили 2,3 г и 2,0 г соответственно. Эффект от использования системы буферной сепарации, помимо описанного выше фракционного разделения, виден из сравнения XRD-картин продуктов (рисунок 4.9). Он выражен в существенном повышении интенсивности сильнейшего (101) и других рефлексов $aTiO_2$ порошка из БК (б) в сравнении с порошком из ОК (в) и

порошком из однообъемной КР (а). Численные оценки, приведенные в таблицах рисунка 4.9, показали повышение $\omega(aTiO_2)$ в порошке из БК (б) до 83 %, против 70÷72 % в порошках из КР (а) и ОК (в).

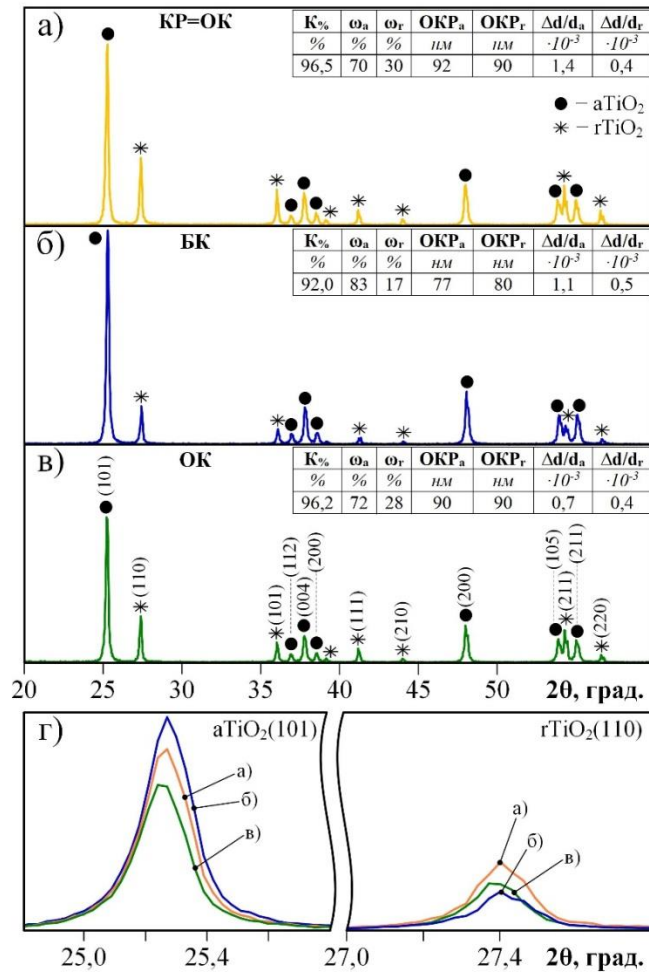


Рисунок 4.9 – Типичные XRD-картины продуктов ПДС двух экспериментов: а) однообъемная камера-реактор $V_{КР}=V_{ОК}$; б) порошок БК; в) порошок ОК; г) совмещенные сильнейшие рефлексы (101) $aTiO_2$ и (110) $rTiO_2$

При этом наблюдается тенденция снижения расчетных значений средних размеров областей когерентного рассеяния ОКР обеих модификаций TiO_2 в порошке из БК до характерных ~80 нм в сравнении с ~90 нм неразделенного порошка (а) и порошка из ОК (в). Известным представлениям соответствуют и расчетные величины внутренних микроискажений кристаллической структуры $\Delta d/d \cdot 10^{-3}$, повышенные для метастабильного анатаза, образующегося при быстрой кристаллизации разлетающихся наночапель TiO_2 , и минимальные для стабильного рутила, образующегося в условиях длительного термического

воздействия. Следует отметить более высокую степень кристалличности $K\%=96,2\div 96,5$ % порошков из КР и ОК, так как в них присутствует крупная фракция сферических частиц из $rTiO_2$. Ее минимальное присутствие в порошке из БК является причиной более низкого $K\%=92,0$ %. В совокупности представленные данные еще раз доказывают, что анатазная модификация является основой Φ_m , перенесенной в БК. Присутствующая в ней рутильная модификация представлена в основном бесформенными частицами субмикронных размеров, описанными выше в разделе 3.2.

Для выяснения влияния Δt на фазовый состав продуктов из ОК и БК проведен РФА по типичным XRD-картинам, проведенным на рисунке 4.10. Расчетные данные оценочного характера показывают лишь тенденцию повышения кристалличности $K\%$ продукта в обеих камерах, снижение $\omega(aTiO_2)$ при минимальном $\Delta t=1$ с. Для ОК, как показано выше, это обусловлено максимальным переносом из ОК в БК мелкой фракции, состоящей преимущественно из $aTiO_2$, для БК – попаданием в нее некоторой части крупных частиц Φ_k , состоящих из $rTiO_2$ из-за продолжающейся турбулентности газовой взвеси в ОК. Далее, при $\Delta t\approx 5$ с и более, турбулентность в ОК прекращается, температура и давление в газовой взвеси снижаются, крупные частицы полностью осаждаются на дно ОК, и, естественно, происходит частичное осаждение мелкой фракции Φ_m на стенки ОК, прогрессирующее с увеличением Δt . В БК переносится только Φ_m . При этом должно уменьшаться количество частиц микронного диапазона размеров, переносимых в БК. Для ОК это приводит к некоторому увеличению $\omega(aTiO_2)$, с 70 % до ~ 75 %. Для БК увеличение Δt тоже должно сопровождаться ростом $\omega(aTiO_2)$. Однако оценочные расчеты показывают резкое повышение $\omega(aTiO_2)$ с 69 % (при 1 с) до 79 % (при 5 с) и последующее сохранение на этом уровне.

Что касается средних размеров ОКР, то расчеты показали лишь сугубо оценочные величины, принципиально не противоречащие вышеприведенным расчетным величинам и данным статистического анализа размеров по SEM-снимкам. Для ОК ОКР($rTiO_2$) и ОКР($aTiO_2$) не превышает ~ 100 нм. Для БК

ОКР(*rTiO*₂) не превышает ~95 нм, а ОКР(*aTiO*₂) в среднем составляет 70÷75 нм и снижается до ~60 нм при $\Delta t \geq 30$ с.

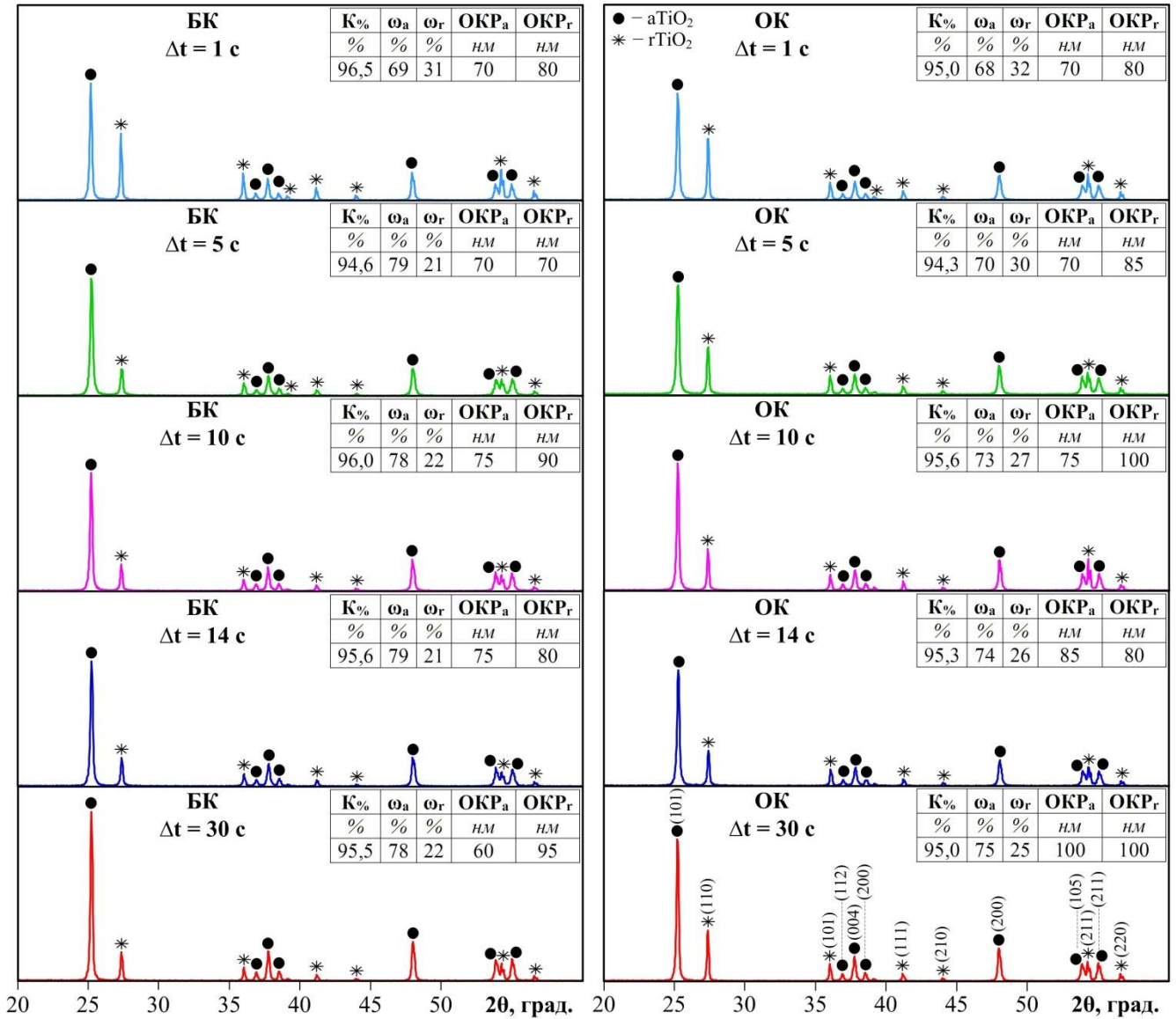


Рисунок 4.10 – Типичные XRD-картины продуктов ПДС для ОК и БК при разных $\Delta t=1\div 30$ с

Таким образом, проведенный РФА подтвердил оптимальность величины $\Delta t=5\div 10$ с, обеспечивающей не только получение максимальной массы Φ_M в буферной камере (без «загрязнения» крупными частицами), но и максимальное $\omega(aTiO_2)$.

Приведенные в таблице 4.1 данные РФА однозначно доказывают, что увеличение важнейших параметров системы буферной сепарации V_{OK} и V_{BK}/V_{OK} , при оптимальном Δt , позволяющие увеличивать массу продукта Φ_M в БК и производительность в целом, практически не влияют на $\omega(aTiO_2)$ и $\omega(rTiO_2)$ в

обеих камерах. То есть даже при достижении максимально возможной производительности доминирующей фазой продукта ПДС является анатазная модификация с содержанием в Φ_m около 80 %.

Таблица 4.1 – Усредненные данные РФА порошков в ОК и БК при разных V_{OK} и V_{BK}/V_{OK}

№	V_{OK}	V_{BK}/V_{OK}	БК						ОК					
			aTiO ₂			rTiO ₂			aTiO ₂			rTiO ₂		
			ω	ОКР	$\Delta d/d$	ω	ОКР	$\Delta d/d$	ω	ОКР	$\Delta d/d$	ω	ОКР	$\Delta d/d$
м ³	–	%	нм	$\cdot 10^{-3}$	%	нм	$\cdot 10^{-3}$	%	нм	$\cdot 10^{-3}$	%	нм	$\cdot 10^{-3}$	
1	0,017	1,647	79	75	1,1	21	80	0,2	74	85	1,4	26	80	0,3
2	0,054	0,519	78	70	0,8	22	70	0,4	74	80	1,3	26	90	0,3
3	0,077	0,948	79	65	1,1	21	65	0,5	75	85	1,3	25	80	0,4
4	0,150	–	Однокамерный режим						70÷75	40÷50	1,5	25÷30	30÷40	1,0

Кроме того, данные таблицы 4.1 показывают снижение средних размеров ОКР с увеличением V_{OK} обоих полиморфов в порошках Φ_m из БК до ~65 нм. Эта очевидная тенденция дополняется и подтверждается данными по порошкам, синтезированным при максимальном объеме $V_{KP}=V_{OK}=0,150$ м³ в однокамерном режиме (таблица 4.1, п. 4.), реализованном из-за ограниченных возможностей экспериментальной установки. Помимо существенного повышения производительности и эффективности процесса ПДС, полученные порошки (с преимущественным содержанием Φ_m) характеризуются существенным уменьшением расчетных размеров ОКР до 40÷50 нм (*aTiO₂*) и 30÷40 нм (*rTiO₂*), что однозначно соответствует уменьшению средних размеров частиц обоих полиморфов. Эти данные XRD-анализа (для однокамерного режима) получены даже без отделения из порошка частиц Φ_k , количество которых по массе не более ~17 % от всего продукта. Кроме того, в Φ_m продукта в таком режиме резко сократилось присутствие микронных частиц, как это видно на типичном SEM-снимке на рисунке 4.11,в, в сравнении с порошками БК, полученными при меньших V_{OK} (рисунок 4.11,а,б).

Подтверждение снижения средних размеров частиц при наибольшем размере $V_{KP}=V_{OK}=0,150$ м³ следует из результатов статистической обработки SEM-снимка на рисунке 4.12 с большим увеличением, согласно которым средний

размер частиц снизился до 70 нм, а процент содержания наноразмерных частиц составил $\sim 95,0\%$, в сравнении с данными, приведенными на рисунке 4.6 ($D_{ср.а.}=80$ нм, $60,0\%$ наночастиц).

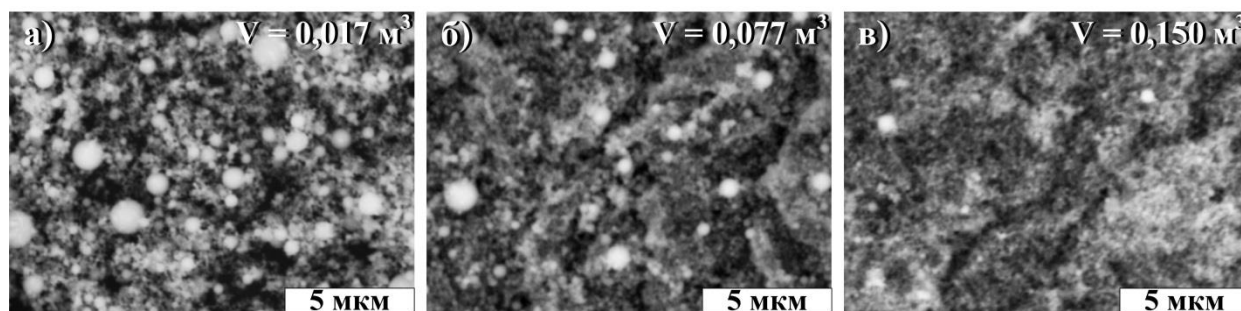


Рисунок 4.11 – SEM-снимки порошков Φ_m , полученных при разных $V_{ок}$: а) $0,017\text{ м}^3$; б) $0,077\text{ м}^3$; в) $0,150\text{ м}^3$

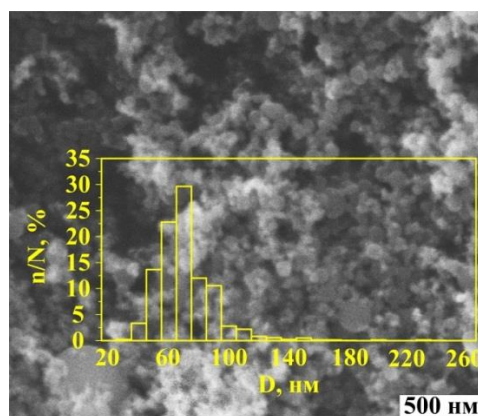


Рисунок 4.12 – Гистограмма распределения по размерам частиц порошка Φ_m , полученного при $V_{ок}=0,150\text{ м}^3$

Как уже отмечалось объективной особенностью ПДС дисперсных диоксидов титана является образование подфракции сферических частиц микронных размеров и их сохранение в Φ_m даже при использовании системы буферной сепарации. Их образование обусловлено спонтанным соприкосновением жидкофазных нанок капель синтезированного материала во взвешенном состоянии. Очевидно, что вероятность таких соприкосновений будет снижаться с увеличением объема ОК, следовательно, и уменьшится число частиц микронного диапазона размеров. Это обстоятельство может быть причиной уменьшения размеров ОКР основной массы частиц Φ_m .

С целью более наглядной демонстрации влияния $V_{ок}$ проведены дополнительные эксперименты с порошками Φ_m . Они диспергировались

ультразвуком в изопропиловом спирте, растворы сразу сливались в чашки Петри, отстаивались до полного испарения спирта. Частицы осаждались послойно в зависимости от веса. С помощью алюминиевого скотча готовились образцы для XRD- и SEM-анализов верхней и нижней поверхностей осажденных порошковых пленок и их поперечных сколов. На рисунке 4.13 показаны соответствующие SEM-снимки образцов. Видно, что при $V_{ок}=0,077 \text{ м}^3$ (а) – верхняя поверхность осадка состоит полностью из субмикронных и наноразмерных частиц, а нижняя – из сферических частиц микронных размеров не более 4÷5 мкм. На соответствующем микроснимке скола видно, что с удалением от нижней поверхности размеры частиц постепенно уменьшаются до ~1 мкм на расстоянии ~10 мкм. На больших расстояниях вплоть до верхней поверхности (~30 мкм) наблюдается в среднем однородная смесь субмикронных и наноразмерных частиц. Исследования фазового состава этих образцов показали, что частицы больших размеров от ~1 мкм до ~5 мкм преимущественно состоят из $aTiO_2$.

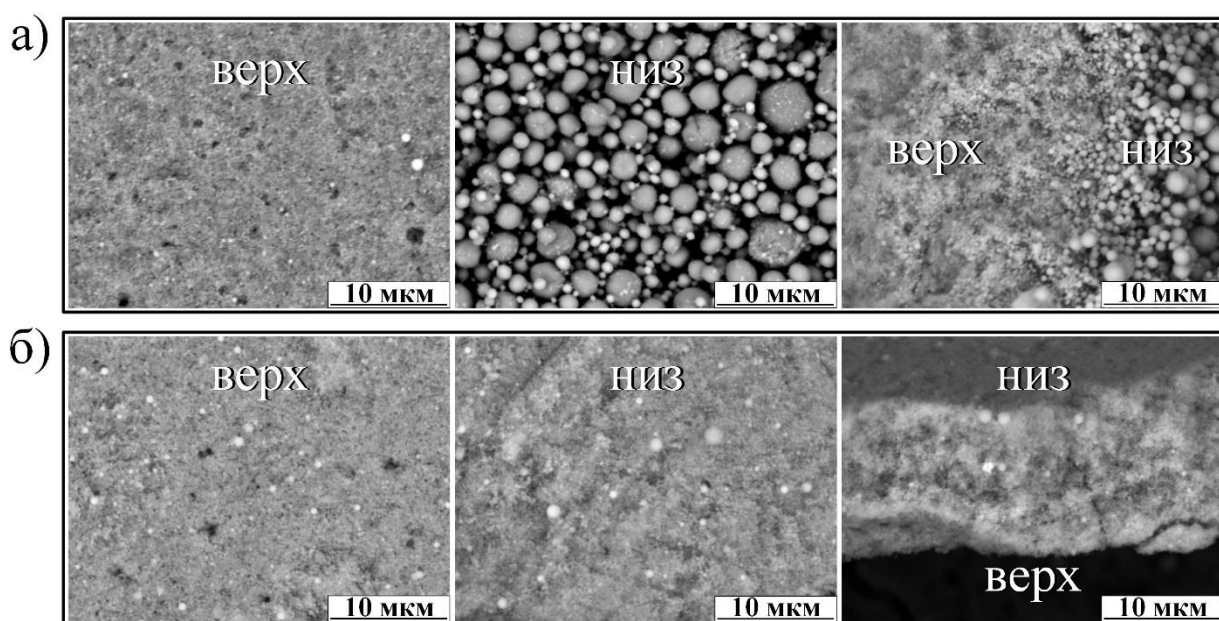


Рисунок 4.13 – SEM-снимки поверхностей осажденных пленок и поперечного скола из порошков Φ_m , полученных при разных $V_{ок}$: а) $0,077 \text{ м}^3$; б) $0,150 \text{ м}^3$

По аналогичной подборке микроснимков для порошка при $V_{ок}=0,150 \text{ м}^3$ (б) видно лишь небольшое отличие, заключающееся в присутствии единичных более крупных микронных частиц на нижней поверхности осадка по сравнению с

верхней. Это подтверждается микроснимком скола с практически равномерной нанодисперсностью порошка по всей толщине осадка.

На основании представленных данных можно констатировать, что изменение объема основной камеры V_{OK} является наиболее простым и доступным способом регулирования содержания в Φ_m микронной и субмикронной подфракции. Особенно важным результатом является показанная возможность получения высокодисперсной Φ_m со средним размером частиц 70 нм и процентным содержанием наночастиц $\sim 95,0\%$ в рассматриваемых условиях при $V_{OK}=0,150\text{ м}^3$.

4.2 Влияние давления газовой смеси на параметры процесса ПДС и характеристики продукта

После плазменного выстрела КМПУ вследствие диссипации энергии плазменной струи и экзотермического окислительного процесса, в камере-реакторе ОК повышаются температура и давление, которые восстанавливаются до близкого к начальному p_{OK}^+ спустя ~ 20 с (раздел 4.1, рисунок 4.2). С использованием системы буферной сепарации и при открытии перепускного клапана через $\Delta t < 20$ с, повышенное давление в ОК способствует ускоренному переносу газовой смеси со взвешенными частицами в БК и, возможно, некоторому увеличению массы Φ_m . Вероятно, повышение начального $p_{OK} > 1,0$ атм еще более повысит эффективность переноса и массу Φ_m . Однако это не следует считать единственным возможным преимуществом. При сохранении парциальных давлений $p(O_2)=p(Ar)$ увеличение p_{OK} не только повысит плотность, но и концентрацию окислителя в газовой смеси, в которую произойдет истечение сверхзвуковой струи электроэрозионной плазмы. Указанные факторы могут оказать влияние на процесс инициирования дугового разряда и его параметры, на динамику плазменного течения в ОК и распыление материала струи, интенсивность его окисления, скорость охлаждения и кристаллизации нано- и

микрокапель синтезированного материала, и, как следствие, на количественные и качественные характеристики продукта.

Экспериментальные исследования в этом направлении проведены при использовании КМПУ с прежними параметрами (раздел 4.1, рисунок 4.1), длиной $l_{ук}=180$ мм и системой буферной сепарации с $V_{ок}=0,077$ м³, $V_{БК}=0,073$ м³ при $\Delta t=5$ с. Инициирование дугового разряда в УК осуществлялось с помощью углеродной перемычки с величиной сопротивления $R_{пер}\approx 160\div 200$ Ом.

В таблице 4.2 сведены основные усредненные энергетические характеристики КМПУ, результаты по наработке материала в УК, производительность процесса ПДС в зависимости от $p_{ок}$.

Таблица 4.2 – Характеристики работы КМПУ при разных $p_{ок}$

№	рок	U_m	I_m	P_m	W	η^*	m	m/W	$m_{ок}$	$m_{БК}$	$m_{стен.}$	m_n	m_n/W	K_n
	атм	кВ	кА	МВт	кДж	%	г	г/кДж	г	г	г	г	г/кДж	–
1	1	1,0	142,0	142,0	32,0	71	7,4	0,23	1,75	0,88	2,9	2,63	0,08	0,21
2	2	1,0	148,0	143,0	31,0	69	6,7	0,22	2,44	1,33	1,7	3,77	0,12	0,33
3	3	1,0	151,0	150,0	31,0	69	6,1	0,20	2,90	1,90	1,4	4,80	0,15	0,46
4	4	1,1	152,0	157,0	33,9	75	5,7	0,17	3,54	1,97	0,7	5,51	0,16	0,57

* – к.п.д. передачи энергии в нагрузку $\eta=w/w_c$.

На рисунке 4.14 приведены типичные осциллограммы $u(t)$, $i(t)$, а также расчетные кривые $p(t)$ и $w(t)$ плазменных выстрелов КМПУ при разных $p_{ок}$. Видно, что при практически одинаковых энергетических характеристиках в диапазоне давления $p_{ок}\leq 4$ атм (рисунок 4.14,а,б,в,г), единственным отличием является возрастающая с ростом $p_{ок}$ длительность интервала времени от момента $t=0$ подачи напряжения на электроды КМПУ до момента t_1 . В этот момент t_1 , принятый за начало работы КМПУ, происходит разрушение углеродной перемычки за счет джоулева нагрева протекающим током, перекрытие межэлектродного промежутка, и начинается дуговая стадия разряда в УК.

В рассматриваемых условиях при $p_{ок}=1,0$ атм это время $t_1\approx 5$ мкс. Повышение $p_{ок}$ и плотности газа приводит к усилению теплоотвода от углеродной перемычки, замедлению ее нагрева и увеличению времени перехода в плазменное состояние. Поэтому при $p_{ок}=2$ атм дуговая стадия разряда начинается через $t_1\approx 15$ мкс (рисунок 4.14,б), а при $p_{ок}=3$ атм через $t_1\approx 38$ мкс. Дальнейшее

повышение $p_{ок}$ до 5 атм привело к увеличению t_1 до 85 мкс (рисунок 4.14,д) и вызвало нестабильную работу секционных разрядников ЕНЭ, неполный разряд конденсаторных секций, снижения I_m , P_m и W .

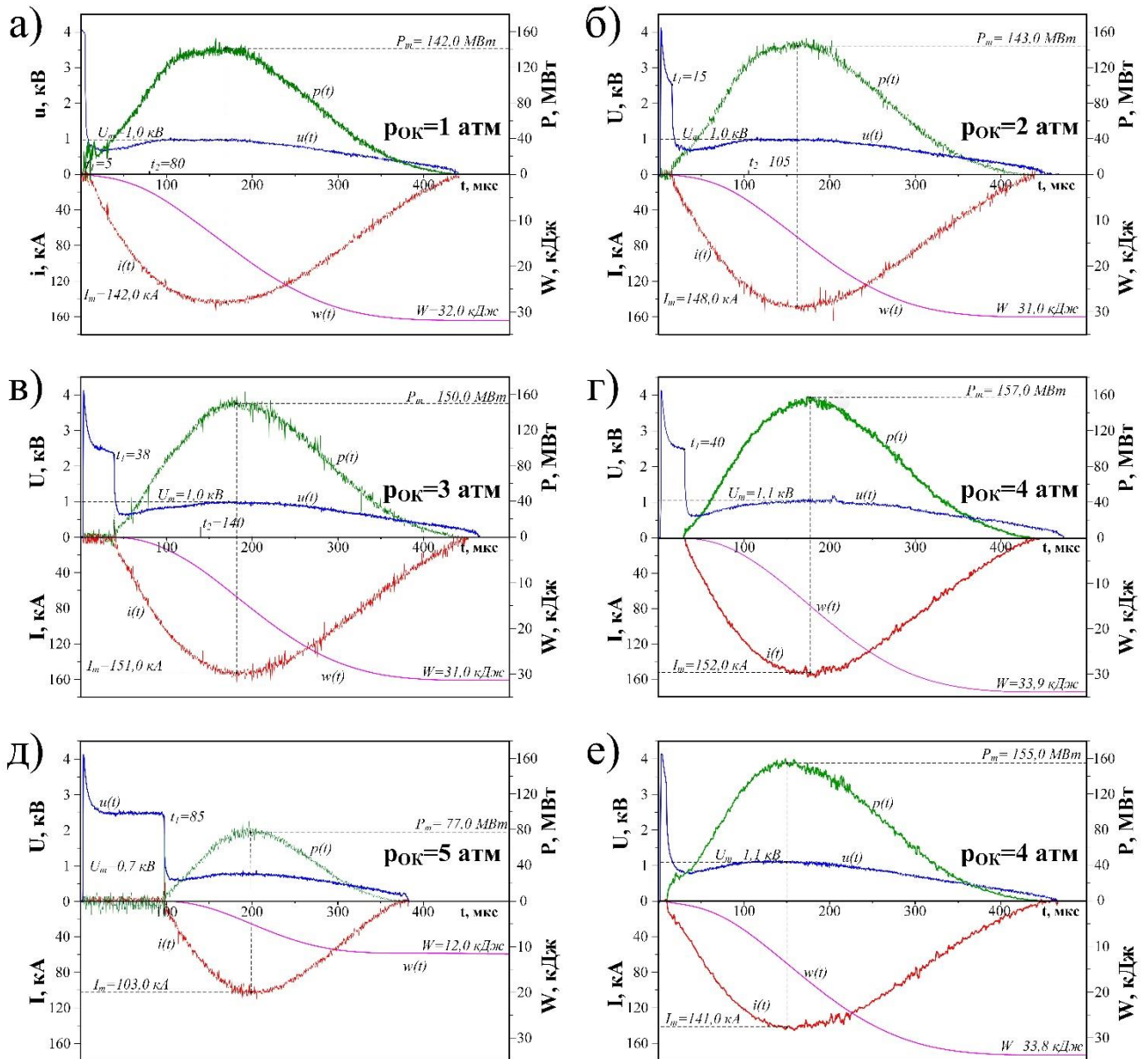


Рисунок 4.14 – Типичные осциллограммы $i(t)$, $u(t)$ и расчетные кривые $p(t)$ и $w(t)$ работы КМПУ при разных $p_{ок}$: а) б) в) г) д) $p(O_2)=p(Ar)$; е) $p(O_2)=0,5$ атм

Затраты энергии на этапе инициирования дугового разряда при максимальном t_1 не превышают 1% от накопленной в ЕНЭ. При работе одного КМПУ этим можно пренебречь. Однако, возникающую задержку между подачей запускающего импульса и началом работы ускорителя следует учитывать при необходимости жесткой синхронизации с какими-либо дополнительными

устройствами и особенно при реализации синхронной работы нескольких КМПУ. Исключить влияние t_I можно за счет повышения $U_{зар}$ или снижения R .

Анализ данных, приведенных в таблице 4.2 и рисунке 4.15 (кривые с индексом 1) показал следующий результат – существенное, практически линейное уменьшение m , основного прекурсора синтеза TiO_2 , и, соответственно, энергоэффективности наработки титана m/W с ростом p_{OK} . Для выяснения причин такого характера влияния p_{OK} использованные титановые стволы были препарированы в соответствии с разработанной методикой [147, 154], определены средние удельные (на 1 мм^2 поверхности УК каждого отрезка) изменения массы, и построены эпюры удельного дифференциального электроэрозионного износа по длине УК $\Delta m(l_{УК})$, показанные на рисунке 4.16.

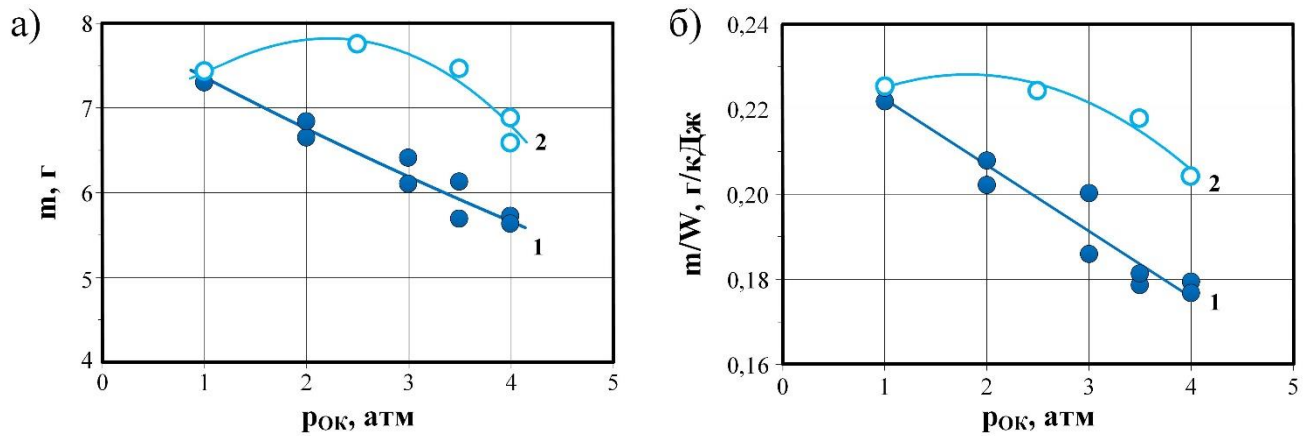


Рисунок 4.15 – График зависимостей $m(p_{OK})$ и $m/W(p_{OK})$ эродированной и вынесенной из УК массы титана при $p(O_2)=p(Ar)$ (1) и $p(O_2)=0,5$ атм (2)

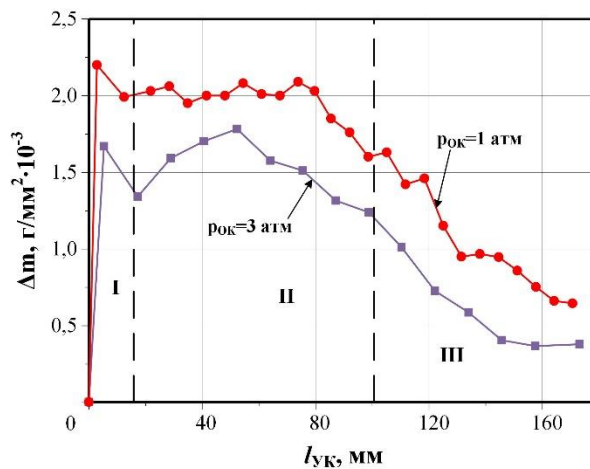


Рисунок 4.16 – Эпюры удельного дифференциального электроэрозионного износа поверхности УК титанового ствола при разных p_{OK} : 1 атм и 3 атм

Из сопоставления эюр для стволов, использованных в экспериментах с $p_{ок}=1$ атм и $p_{ок}=3$ атм, видно, что они имеют одинаковый характер. Условно можно выделить три участка по длине УК с отличающимися уровнем и характером электроэрозионного износа. Начальный участок **I** с пиковым износом обусловлен низкой скоростью перемещения разряда на длине УК до 20 мм. Основная относительно равномерная наработка происходит на участке **II** за счет наибольшего энерговыделения на длине УК от ~20 до ~100 мм [137]. На участке **III** на длине от ~100 до 180 мм наработка плавно снижается из-за максимальной скорости перемещения токонесущей плазменной структуры разряда. Однако повышение $p_{ок}$ приводит к снижению уровня Δm [г/мм²] (рисунок 4.16), интегральной наработки и массы материала m , вынесенного из УК (таблица 4.2, рисунок 4.15) с 7,4 г при $p_{ок}=1$ атм до 6,1 г при $p_{ок}=3$ атм и до 5,7 г при $p_{ок}=4$ атм.

Определенную ясность вносит сравнительный анализ SEM-снимков сегментов шлифов поперечных срезов использованных стволов на рисунке 4.17, соответствующих расстояниям ~40 мм и ~140 мм от начала УК (участки **II** и **III**). Исходная толщина стенки стволов в среднем равнялась $\delta=2,13$ мм. В обоих примерах толщина стенки в начале ствола (1,54 мм при 1 атм и 1,79 мм при 3 атм), заметно меньше, чем в конце (1,84 мм при 1 атм и 1,95 мм при 3 атм), но обе величины значительно больше в случае проведения плазменного выстрела при повышенном $p_{ок}$. Это соответствует эюрам (рисунок 4.16), показывающим снижение Δm по длине УК. На SEM-снимках кратностью $\times 250$ отчетливо выделяются слои у поверхности УК с термически измененной микроструктурой, образовавшиеся при затвердевании расплава титана после окончания процесса. Толщина этих слоев достаточно равномерна по периметру УК в каждом сечении, сохраняется по длине УК и становится меньше в соответственных сечениях стволов с ростом $p_{ок}$. Это свидетельствует об уменьшении толщины слоя плавления титана, по-видимому, из-за снижения температуры в условиях повышенной плотности газа, несмотря на замедление плазменного течения. При этом уменьшается масса расплава, захватываемого плазменной структурой

разряда, и выносимого из УК. Кроме того, часть жидкофазного титана остается в УК в виде отслаивающихся «язычков» затвердевшего металла.

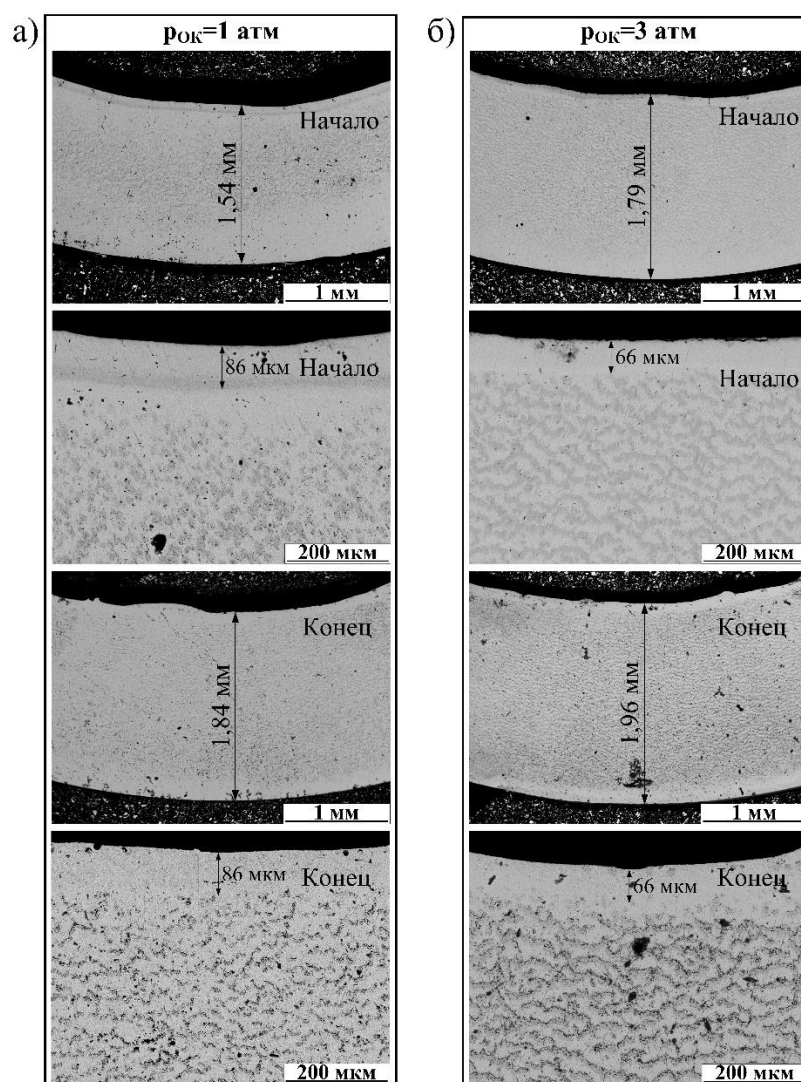


Рисунок 4.17 – SEM-снимки сегментов шлифов поперечных срезов титановых стволів на разных расстояниях от начала УК (начало ~40 мм, конец ~140 мм), использованных при: а) $p_{ок} = 1$ атм; б) $p_{ок} = 3$ атм

Закономерное [130] снижение скорости плазменного течения на этапах ускорения в УК и затухания в пространстве ОК с увеличением $p_{ок}$ демонстрируют фотограммы высокоскоростной видеосъемки, показанные на рисунке 4.18. По ним (и аналогичным) определены моменты t_2 выхода плазмы из УК, отмеченные на осциллограммах (рисунок 4.14). Увеличение t_2 с ростом $p_{ок}$ свидетельствует о снижении ускорения головной ударной волны в УК и, соответственно, ее скорости на срезе ствола. Сравнение соответствующих кадров фотограмм показывает не только замедление перемещения фронта головной

ударной волны, но и закономерное сжатие границ ударно-волновой структуры сверхзвуковой струи с увеличением p_{OK} на этапе формирования и развития первой «бочки». Оценочные кривые затухания скорости фронта плазменной струи $v(t)$ получены дифференцированием функций, аппроксимирующих законы перемещения фронта струи $L(t)$. По ним видно (рисунок 4.18), что через ~ 10 мкс после выхода из УК при $p_{OK}=1$ атм скорость $v \approx 1,88$ км/с, а при $p_{OK}=3$ атм $v \approx 1,38$ км/с. Далее происходит экспоненциальное затухание во времени. При этом соответственно снижаются скорости распыления и разлета жидкофазных капель синтезированного TiO_2 . Обусловленное этим возможное снижение интенсивности теплоотвода, охлаждения и кристаллизации должно компенсироваться повышением плотности газообразной среды с ростом p_{OK} и препятствовать росту размеров частиц.

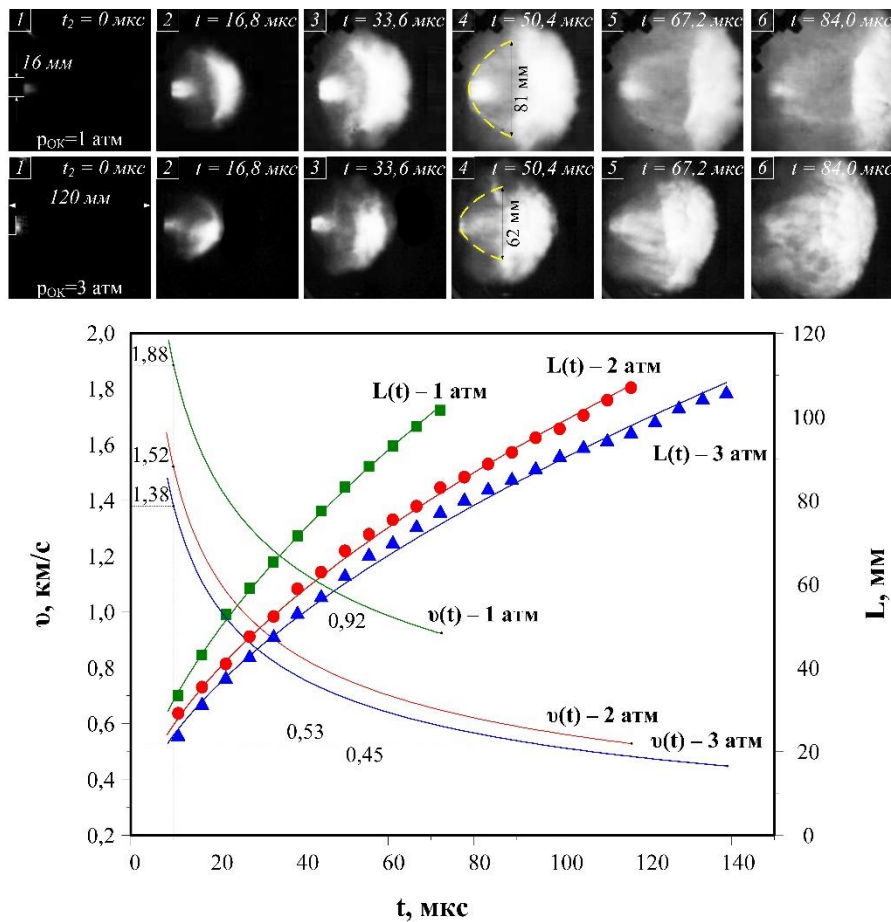


Рисунок 4.18 – Фотограммы формирования и развития ударно-волновой структуры сверхзвуковой плазменной струи, кривые закона перемещения фронта струи $L(t)$ и затухания его скорости $v(t)$

Эффект уменьшения m с ростом p_{OK} на первый взгляд представляется негативным. Однако из таблицы 4.2 и зависимостей на рисунке 4.19 следует более важный результат: более чем 2-кратное увеличение массы дисперсного продукта m_{OK} , $m_{БК}$ и m_n за счет сокращения потери вынесенного из УК материала и осаждающегося на стенки ОК $m_{стен}$. Из таблицы 4.2 видно, что теряемая масса $m_{стен}$ снижается с 2,9 г до 0,7 г, то есть более чем в 4 раза, что соответствует увеличению массы титана, участвующего в синтезе TiO_2 . Полученные выше данные о влиянии V_{OK} (раздел 4.1) показывают возможность еще большего снижения потерь и повышения массы продукта.

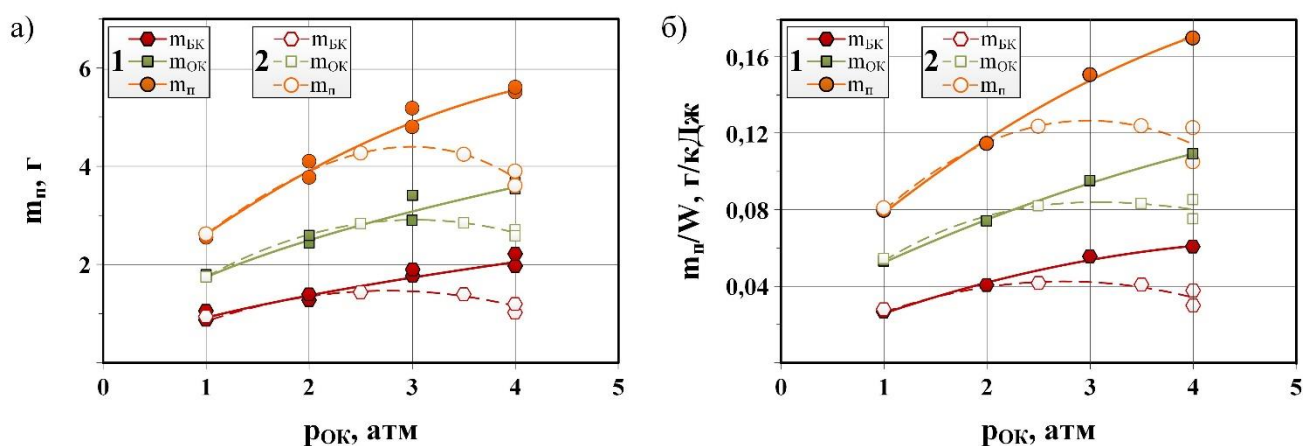


Рисунок 4.19 – Зависимости масс m_{OK} , $m_{БК}$ и m_n продуктов (а) и их удельных величин (энергоэффективности синтеза) (б) от p_{OK} при $p(O_2)=p(Ar)$ (1) и $p(O_2)=0,5$ атм (2)

Таким образом, увеличение массы дисперсного продукта ПДС с ростом p_{OK} обусловлено «сжатием» ударно-волновой структуры струи, снижением ее скорости, скорости разлета жидкофазных капель и ограничением пространства разлета, что ограничивает осаждаемую на стенках ОК массу материала и в условиях повышенной плотности O_2 обеспечивает интенсивное и более полное окисление вынесенного из УК титана.

На рисунке 4.20 показаны в сравнении XRD-картины порошков ОК и БК, полученных при $p_{OK}=1$ атм и $p_{OK}=4$ атм. Судя по соотношению интенсивностей рефлексов, в обоих случаях доминирует анатаз, содержание которой увеличивается с ростом p_{OK} . Об этом свидетельствуют оценочные данные РФА в таблице 4.3. На фоне уменьшения m и увеличения массы продукта, в порошке из

БК наблюдается возрастание $\omega(aTiO_2)$ с $\sim 75\%$ до $\sim 86\%$ и соответственное уменьшение $\omega(rTiO_2)$. При этом наблюдается заметное уменьшение ОКР $aTiO_2$ и интегрального коэффициента кристалличности $K\%$. Однако для $rTiO_2$, содержание которой в порошке БК снижается с $\sim 25\%$ до $\sim 14\%$, уменьшение ОКР незаметно. Для порошка ОК расчеты указывают на постоянство $\omega(aTiO_2)$ и его ОКР ($\sim 70\div 80$ нм), постоянство $\omega(rTiO_2)$, ОКР которой при повышенных p_{OK} превышают 100 нм.

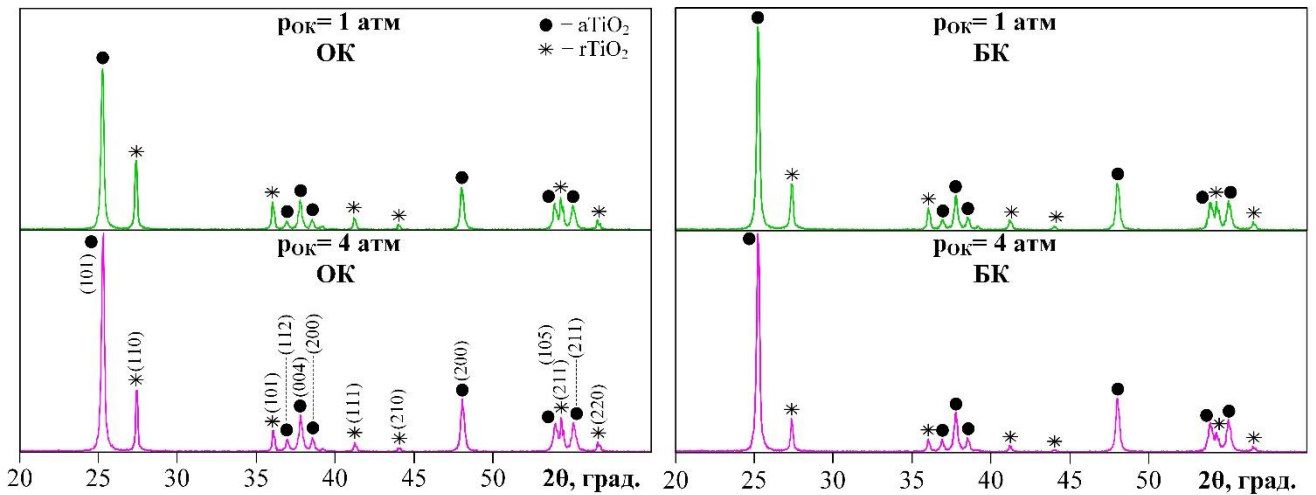


Рисунок 4.20 – Типичные XRD-картины продуктов ПДС из ОК и БК при $p_{OK}=1$ атм и $p_{OK}=4$ атм

Таблица 4.3 – Результаты РФА порошков БК и ОК при разных p_{OK}

№	p _{OK}	БК							ОК						
		K%	aTiO ₂			rTiO ₂			K%	aTiO ₂			rTiO ₂		
			ω	ОКР	Δd/d	ω	ОКР	Δd/d		ω	ОКР	Δd/d	ω	ОКР	Δd/d
			%	нм	·10 ⁻³	%	нм	·10 ⁻³		%	нм	·10 ⁻³	%	нм	·10 ⁻³
1	1	94,7	77	80	1,3	23	85	0,5	94,3	69	54	0,1	31	85	0,1
2	2	92,9	83	74	1,3	17	67	0,5	95,4	77	83	1,6	23	82	0,1
3	3	94,4	83	70	1,4	17	63	0,4	93,4	83	67	1,7	16,8	122	0,3
4	4	90,8	86	57	1,2	14	69	0,5	93,4	80	72	1,8	20	112	0,03

Наиболее вероятной причиной этого является увеличение содержания в продукте ОК частиц Φ_K размерами порядка $10\div 100$ мкм. Так при $p_{OK}=1\div 2$ атм массовая доля Φ_K составляет в среднем $12\div 16\%$, а при $p_{OK}=3\div 4$ атм достигает $20\div 22\%$ от суммарной массы продукта ПДС. Но при этом наблюдается некоторое уменьшение средних размеров от 30 мкм (1 атм) до 25 мкм (4 атм) полых сферических частиц, сформированных из $rTiO_2$, за счет повышения скорости

кристаллизации в условиях повышенного p_{OK} и плотности газа. Это видно из сравнения характерных SEM-снимков на рисунке 4.21 и гистограмм распределения по размерам.

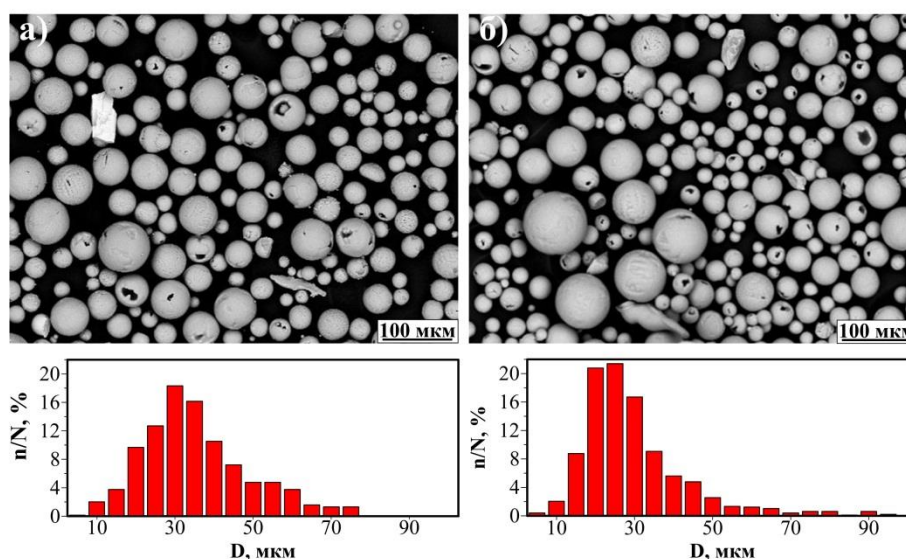


Рисунок 4.21 – SEM-снимки продуктов Φ_k при $p_{OK}=1$ атм и $p_{OK}=4$ атм и соответствующие гистограммы распределения частиц по размерам

Результаты XRD-исследований (таблица 4.3, рисунок 4.20) подтверждаются статистической обработкой SEM-снимков, подобных приведенному на рисунке 4.22,а. Сравнение гистограмм распределения по размерам для $p_{OK}=4$ атм (рисунок 4.22,а) и для $p_{OK}=1$ атм (рисунок 3.9, раздел 3.1) показывает заметное уменьшение числа крупных частиц, то есть уменьшение ширины распределения. При сравнимых размерах частиц в максимумах распределений (около 80 нм), процентное содержание частиц <100 нм в случае $p_{OK}=4$ атм возрастает до ~ 70 % по сравнению с 58 % при $p_{OK}=1$ атм. Это согласуется с некоторым уменьшением размеров ОКР $aTiO_2$ с ростом p_{OK} (таблица 4.3).

Очень высокое $\omega(aTiO_2) \approx 86$ % в порошке БК при $p_{OK}=4$ атм подтверждают данные ТЕМ, наиболее характерные из которых приведены на рисунке 4.23. На типичных SAED-картинах образцов порошков Φ_m (БК), полученных при $p_{OK}=4$ атм, практически отсутствуют точечные рефлексы $rTiO_2$. На светлопольных ТЕМ-снимках отсутствуют бесформенные частицы морфологического типа-4 (раздел 3.2), материал которых имеет структуру рутила. Темнопольные снимки на рисунке 4.23 получены в свете дифрагированных пучков на плоскостях $aTiO_2$

(101) и (200), межплоскостные расстояния которых $d_{a(101)}=3,5171 \text{ \AA}$ и $d_{a(200)}=1,8926 \text{ \AA}$ сильно отличаются от ближайших фазы $rTiO_2$. На них наблюдается яркое свечение отражающих плоскостей в телах сфероподобных монокристаллитов анатаза **типов-1** и **-2** и монокристаллических блоков анатаза в составе сфероподобных блочных частиц **типа-3**. К этому **типу-3** относится подавляющее число частиц порошков Φ_m .

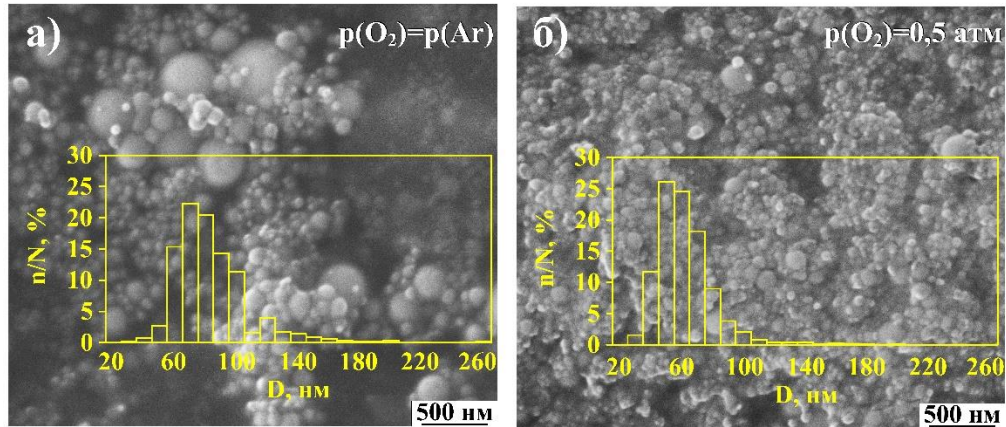


Рисунок 4.22 – SEM-снимки Φ_m (из БК) при $p_{OK}=4 \text{ атм}$ и гистограмма распределения по размерам: а) $p(O_2)=p(Ar)$; б) $p(O_2)=0,5 \text{ атм}$

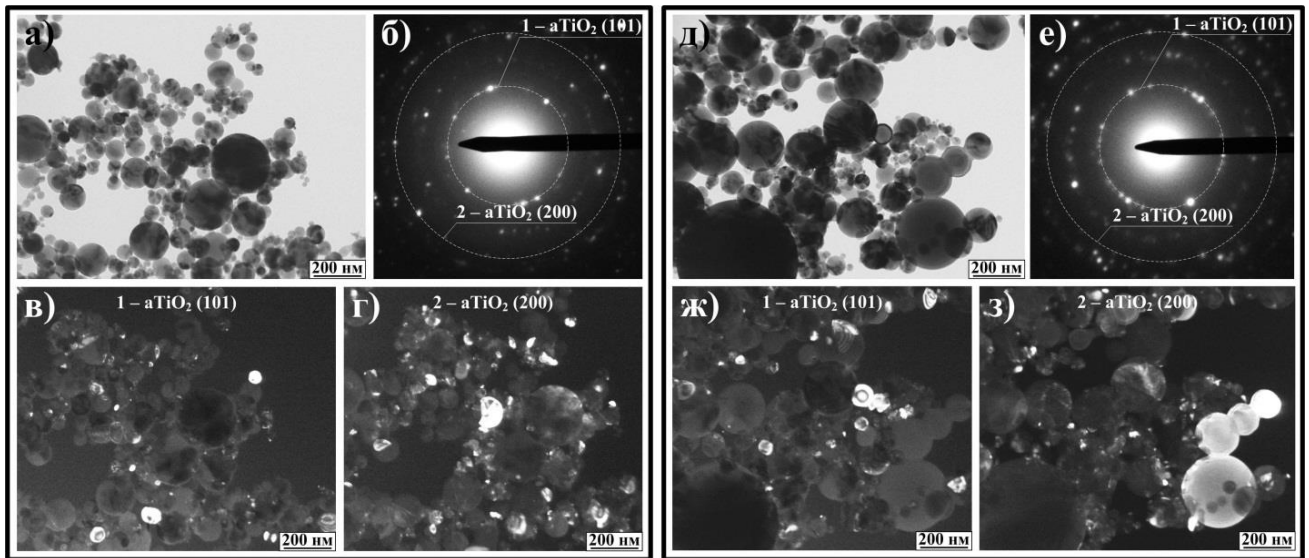


Рисунок 4.23 – Данные ТЕМ для Φ_m продукта при $p_{OK}=4 \text{ атм}$: а) д) светлопольные ТЕМ-снимки выделенных областей образцов типичных скоплений частиц Φ_m ; б) е) типичные картины электронной микродифракции на выделенных областях (SAED); в) г) ж) з) темнопольные ТЕМ-снимки в свете дифрагированных пучков на плоскостях (101) и (200) структуры анатаза.

На основании полученных данных определены значения коэффициента использования $K_{И}$ вынесенного из УК титана. Зависимость от p_{OK} , приведенная на рисунке 4.24, показывает его линейный рост до $\sim 57\%$ при $p_{OK}=4$ атм. Теоретически он может быть еще выше как за счет увеличения V_{OK} , так и путем повышения p_{OK} при ограниченных габаритах ОК. В любом варианте необходимо предотвратить достижение стенок ОК разлетающимися жидкофазными каплями металла и синтезированного продукта.

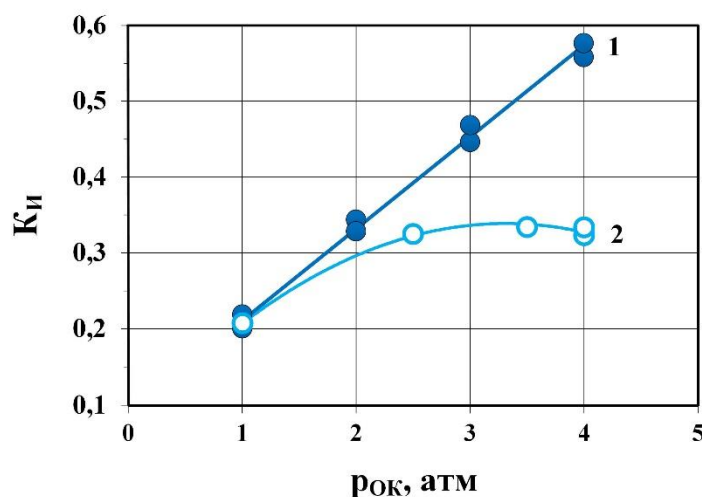


Рисунок 4.24 – Зависимость $K_{И}$ от p_{OK} при $p(O_2)=p(Ar)$ (1) и $p(O_2)=0,5$ атм (2)

Влияние p_{OK} при постоянном $p(O_2)$

Выше приведены результаты исследований по влиянию p_{OK} при постоянном соотношении парциальных давлений кислорода и аргона в газовой смеси $p(O_2)=p(Ar) - 1:1$. Очевидно, что при этом изменение общего давления p_{OK} сопровождается изменением абсолютных величин парциальных давлений $p(O_2)$ и $p(Ar)$. Приведенные выше результаты обусловлены одновременным влиянием двух факторов: собственно, давлением p_{OK} и парциальным давлением $p(O_2)$.

С целью оценки влияния собственно p_{OK} проведена серия экспериментов в прежних условиях, но при постоянном парциальном давлении $p(O_2)=0,5$ атм и изменяющимся парциальном давлении $p(Ar)$ от 0,5 атм до 3,5 атм.

Установлено **замечное отличие** в работе КМПУ при неизменном $p(O_2)=0,5$ атм, заключающееся в практическом постоянстве задержки t_I начала дуговой стадии с ростом p_{OK} . Как видно на рисунке 4.14,е при $p_{OK}=4$ атм и $p(O_2)=0,5$ атм $t_I < 10$ мкс, как при $p_{OK}=1,0$ атм и $p(O_2)=0,5$ атм (рисунок 4.14,а).

Наиболее вероятной причиной этого может быть сохранение количества кислорода как компонента с относительно высокой теплопроводностью ($\lambda(O_2)=0,0267$ Вт/м·К при нормальных условиях), и увеличение количества аргона, имеющего более низкую теплопроводность ($\lambda(Ar)=0,0177$ Вт/м·К) [155]. То есть отвод тепла от углеродной перемычки не увеличивается с ростом p_{OK} , что обеспечивает минимизацию или практическое постоянство времени t_1 ее термического разрушения и начала дуговой стадии.

Второе заметное отличие, как видно на рисунке 4.15 (кривая **2**), заключается в некотором увеличении m при росте p_{OK} до $\sim 2,0 \div 2,5$ атм, и последующем ее снижении до $\sim 6,7$ г при $p_{OK}=4,0$ атм. Такой характер зависимости $m(p_{OK})$ при $p(O_2) \sim \text{Const}$ (кривая **2**) в отличие от линейно спадающей при $p(O_2)=p(Ar)$ (кривая **1**) объясняется повышением концентрации Ar , температуры дуги [156] и эродированной массы m на указанном диапазоне роста p_{OK} . При дальнейшем росте p_{OK} начинает заметно сказываться фактор замедления скорости течения в УК, «запирания» его объема внешним давлением, увеличения массы остающегося в УК расплава Ti и уменьшению m .

Наблюдаемый эффект на фоне снижения процентного содержания O_2 является причиной **третьего заметного отличия**, уменьшения масс продукта синтеза m_{OK} , m_{BK} , m_n и их удельных величин, как это видно на рисунке 4.19 (кривые **2**). На интервале роста p_{OK} до $2,0 \div 2,5$ атм кривые **2** практически совпадают с кривыми **1** тех же зависимостей, но при $p(O_2)=p(Ar)$. Это обусловлено достаточностью O_2 для окисления вынесенного в ОК титана в обоих случаях. При постоянном $p(O_2)=0,5$ атм и $p_{OK}=2,0$ атм содержание кислорода снижается лишь до $20 \div 25$ %, что согласуется с выше представленными данными (раздел 3.1) по влиянию $\omega(O_2)$.

Однако при $p_{OK} > 2,0 \div 2,5$ атм m начинает убывать (рисунок 4.15), что в совокупности со снижением процентного содержания кислорода $\omega(O_2)$ ($p(O_2)=0,5$ атм – Const) приводит к сильному уменьшению абсолютной m_n и удельной m_n/W масс синтезированного продукта (рисунок 4.19, кривые **2**). В этих условиях при $p_{OK}=4,0$ атм эти массы становятся сравнимыми с величинами,

полученными при $p(O_2)=p(Ar)$ при $p_{OK} \approx 2,0$ атм (рисунок 4.19, кривые **1** и **2**). Это, как видно из сравнения кривых **1** и **2** на рисунке 4.24, соответствует снижению K_{II} . Таким образом, в плане получения максимальной массы продукта и K_{II} предпочтительным является режим ПДС с повышенным p_{OK} и $p(O_2)=p(Ar)$.

Сравнительный анализ представленных данных показал рост производительности m_n и K_{II} с повышением p_{OK} . Даже при $p(O_2)=p(Ar) \sim \text{Const}$ увеличивается масса дисперсного продукта исключительно за счет роста собственно p_{OK} . Однако наиболее существенное влияние при этом обеспечивает повышение содержания O_2 одновременно с ростом p_{OK} .

Таким образом, установлено, что увеличение p_{OK} в обоих случаях, $p(O_2)=p(Ar)$ и $p(O_2)=\text{Const}$, обеспечивает повышение производительности и K_{II} . При условии $p(O_2)=\text{Const}$, повышение этих параметров происходит исключительно за счет роста p_{OK} . Однако наибольший эффект от увеличения p_{OK} достигается при одновременном возрастании содержания кислорода.

С другой стороны, приведенные на рисунке 4.25 данные РФА порошков, полученных при повышенном $p_{OK}=4,0$ атм и $p(O_2)=0,5$ атм, то есть при низком процентном содержании кислорода $\omega(O_2) \approx 12,5$ %, показали существенное снижение кристалличности $K_{\%}$ продукта Φ_m из БК до 83 %, то есть повышение рентгеноаморфной составляющей, косвенно показывающего повышение дисперсности. При некотором уменьшении до 78 % содержания анатаза $\omega(aTiO_2)$ (в сравнении с данными таблицы 4.3) обусловленном низким $\omega(O_2)$ показано существенное уменьшение ОКР до $\sim 44 \div 46$ нм обоих полиморфов в Φ_m (порошка из БК) и фазы анатаза в порошке ОК (остающаяся часть Φ_m в ОК после сепарации), а также фазы рутила до 65 нм.

Повышение дисперсности Φ_m порошка видно из анализа SEM-снимков, один из которых показан на рисунке 4.22,б. Их статистическая обработка (гистограмма распределения) показала, что процентное содержание наноразмерных частиц составляет 97,2 %, а $D_{ср.а.} \approx 50$ нм. Повышение дисперсности Φ_m порошка видно из анализа SEM-снимков, один из которых показан на рисунке 4.22,б. Их статистическая обработка (гистограмма

распределения) показала, что процентное содержание наноразмерных частиц составляет 97,2 %, а $D_{ср.а.} \approx 50$ нм. То есть постоянство $p(O_2)=0,5$ атм при повышенном $p_{OK}=4,0$ атм обеспечивает существенное повышение дисперсности Φ_m порошка по сравнению с порошками, синтезированными в условиях $p(O_2)=p(Ar)$. Причина этого, по-видимому, обусловлена снижением интенсивности теплового эффекта при пониженной концентрации O_2 . Наблюдаемый результат даже с учетом пониженной производительности показывает возможность регулирования дисперсности и получение наноразмерных диоксидов с высоким $\omega(aTiO_2)$.

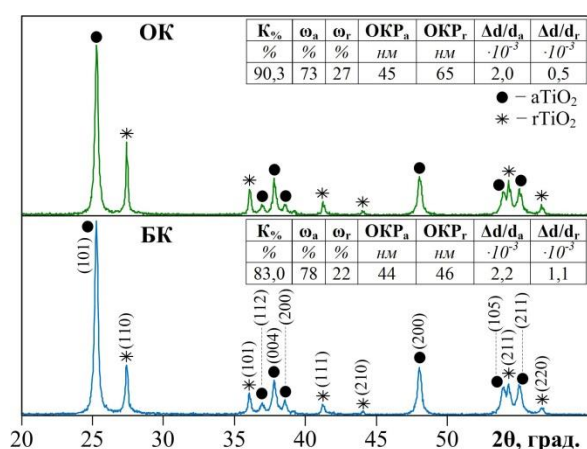


Рисунок 4.25 – XRD-картины и результаты РФА порошков из БК и ОК, полученных при $p_{OK}=4,0$ атм и $p(O_2)=0,5$ атм ($\omega(O_2)=12,5$ %)

4.3 Исследование влияния температуры газовой смеси в основной камере на характеристики процесса ПДС и продукта

В настоящем разделе основной объем экспериментов по ПДС в системе **Ti-O** проведен при комнатной температуре $T \approx 20$ °С всех элементов системы и соотношении парциальных давлений газовой смеси $p(O_2)=p(Ar)$. Однако температура газовой смеси T_{OK} может оказать влияние на процесс иницирования дугового разряда в УК, изменив условия теплоотвода от углеродной перемычки по аналогии с влиянием давления p_{OK} (раздел 4.2). Более того, изменение T_{OK} может отразиться на протекании процесса формирования кристаллической структуры и морфологии частиц продукта крупной Φ_k и мелкой фракции Φ_m .

Наиболее вероятным и заметным может быть увеличение размеров частиц при повышении T_{OK} относительно комнатной, или уменьшении при снижении температуры.



Рисунок 4.26 – Система ПДС с охладителем

С учетом лабораторных возможностей экспериментальные исследования в этом направлении проведены в температурном диапазоне $T_{OK} = -21^{\circ}\text{C} \div +60^{\circ}\text{C}$ при прочих прежних и одинаковых условиях и параметрах системы ПДС с буферной сепарацией. Охлаждалась только ОК с помощью жидкостного криотермостата серии LOIP FT-316-40 (рисунок 4.26). Условия с повышенной температурой реализовывались путем предварительного нагрева корпуса ОК воздушным высокотемпературным феном. T_{OK} контролировалась и регистрировалась термопарой.

Типичные осциллограммы энергетических характеристик плазменных выстрелов при максимальных повышенных и пониженных T_{OK} показаны на рисунке 4.27. Как видно, изменение этого фактора в указанном диапазоне практически не оказывают влияния на инициирование разряда и протекание процесса потребления энергии КМПУ. Это обусловлено тем, что указанными способами изменялась температура только основной камеры ОК, а пристыкованный к ней через тefлоновый изолятор КМПУ, его электроды и

углеродная перемычка в начале УК оставались при практически комнатной температуре.

В таблицах 4.4 и 4.5 сведены характеристики наработки продукта ПДС в условиях буферной сепарации, усредненные данные по гранулометрическому, фазовому составу и структуре полиморфов TiO_2 . Видно, что в температурном диапазоне $+60 \div -20$ °C система обеспечивает практически неизменную m и m_n . Расчеты по представленным на рисунке 4.28 XRD-картинам показали постоянство кристалличности $K\% \approx 96$ % порошка БК и ~ 98 % – из ОК.

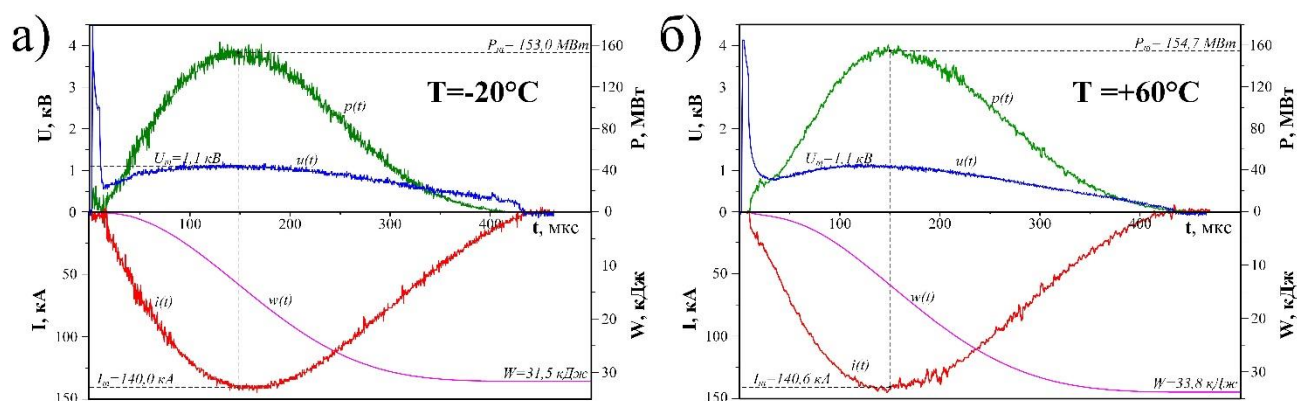


Рисунок 4.27 – Типичные осциллограммы $i(t)$, $u(t)$ и расчетные кривые $p(t)$ и $w(t)$ работы КМПУ при разных $T_{ок}$: а) -20°C ; б) $+60^\circ\text{C}$

Таблица 4.4 – Характеристики работы КМПУ в зависимости от $T_{ок}$

№	$T_{ок}$	U_m	I_m	P_m	W	m	m/W	m_n	m_n/W	K_{II}
	°C	кВ	кА	МВт	кДж	г	г/кДж	г	г/кДж	
1	+60	1,1	141,0	155,0	33,8	7,91	0,23	2,40	0,07	0,18
2	+20	1,1	135,0	130,0	28,0	4,71	0,17	2,31	0,08	0,29
3	-20	1,1	140,0	153,0	31,5	5,50	0,17	2,60	0,08	0,28

Таблица 4.5– Результаты РФА порошков БК и ОК в зависимости от $T_{ок}$

№	$T_{ок}$	БК						ОК					
		$K\%$	$aTiO_2$		$rTiO_2$		$K\%$	$aTiO_2$		$rTiO_2$			
	ω		ОКР	ω	ОКР	ω		ОКР	ω	ОКР			
	°C	%	%	нм	%	нм	%	%	нм	%	нм		
1	+60	96,3	53	82	47	62	97,0	52	85	48	75		
2	+20	98,3	73	85	27	83	97,9	68	96	32	100		
3	-20	96,3	82	83	18	97	97,7	53	100	47	135		

Сравнение интенсивностей рефлексов полиморфов $aTiO_2$ и $rTiO_2$ на XRD-картинах и данных РФА в таблице 4.5 показывают ожидаемый результат. При

повышенной температуре $T_{OK} \approx +60$ °С порошки из БК и ОК отличаются минимальным $\omega(aTiO_2) \sim 50$ %, ОКР анатаза примерно одинаков ~ 80 нм. Средние размеры ОКР рутила несколько меньше – $60 \div 70$ нм.

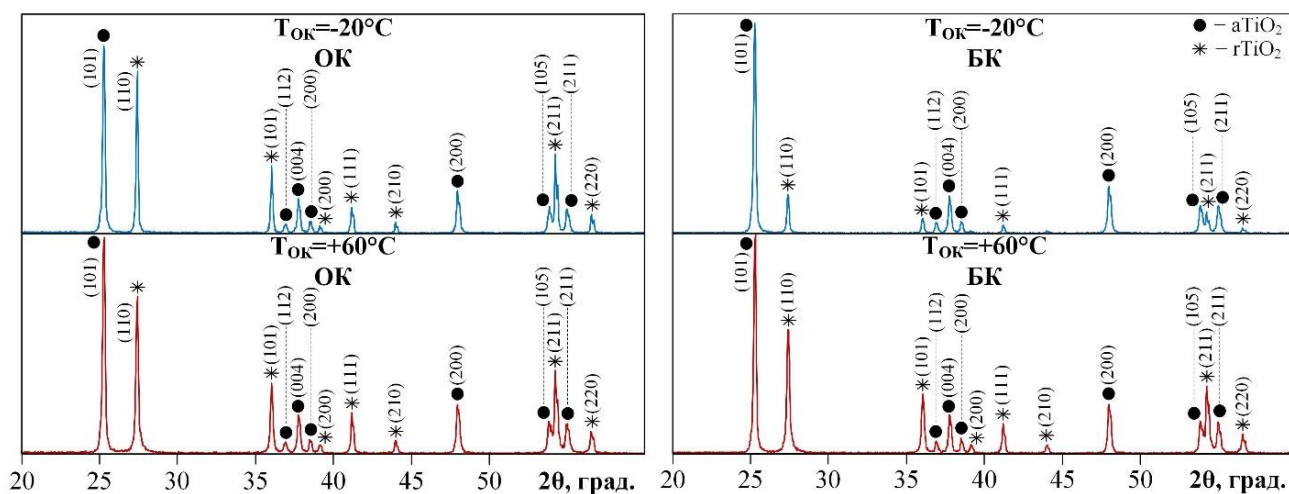


Рисунок 4.28 – Типичные XRD-картины продуктов ПДС из ОК и БК при разных T_{OK} (-20 °С и $+60$ °С)

Снижение T_{OK} до $+20$ °С сопровождается значительным повышением $\omega(aTiO_2)$ до ~ 75 %, которое еще более возрастает до ~ 80 % при $T_{OK} = -20$ °С. При этом ОКР $aTiO_2$ остается практически неизменным ~ 80 нм. Однако ОКР $rTiO_2$ порошка из БК заметно увеличивается с ~ 60 нм до ~ 100 нм. В порошке ОК со значительным содержанием Φ_K во всем диапазоне T_{OK} , имеет место практически равное содержание фаз и сохраняется тенденция увеличения, более заметная, чем для БК, размеров ОКР, для $aTiO_2$ от 85 до 100 нм, для $rTiO_2$ от 75 до 135 нм. Таким образом, уменьшение T_{OK} до -20 °С не привело к ожидаемому снижению средних размеров кристаллитов TiO_2 . Уменьшение $\omega(aTiO_2)$ при $T_{OK} \approx +60$ °С в принципе согласуется с известными представлениями, повышением вероятности соединения жидкофазных нанок капель и замедлением кристаллизации с формированием структуры $rTiO_2$.

Несмотря на близость расчетных величин ОКР анатаза Φ_M порошков из БК, полученных при разных T_{OK} , SEM-снимки на рисунке 4.29 показывают их значительные отличия. Так, в порошке Φ_M при $T_{OK} \approx +60$ °С (рисунок 4.29,а) доминируют сфероподобные частицы микронных и субмикронных размеров (0,2-1,0 мкм). Условно они выделены в подфракцию Φ_{MM} , а оставшиеся наноразмерные

– в подфракцию $\Phi_{ми}$. Из показанной гистограммы (рисунок 4.29,а) видно, что их средний размер составляет $\sim 0,3$ мкм, а преобладают частицы диаметром $< 1,0$ мкм (~ 95 %). Из рисунка 4.29,б следует, что в подфракции $\Phi_{ми}$ средний размер составляет 100 нм, преобладают частицы > 100 нм, т.е. размеры выше, чем при комнатной температуре (раздел 3.1, рисунок 3.9).

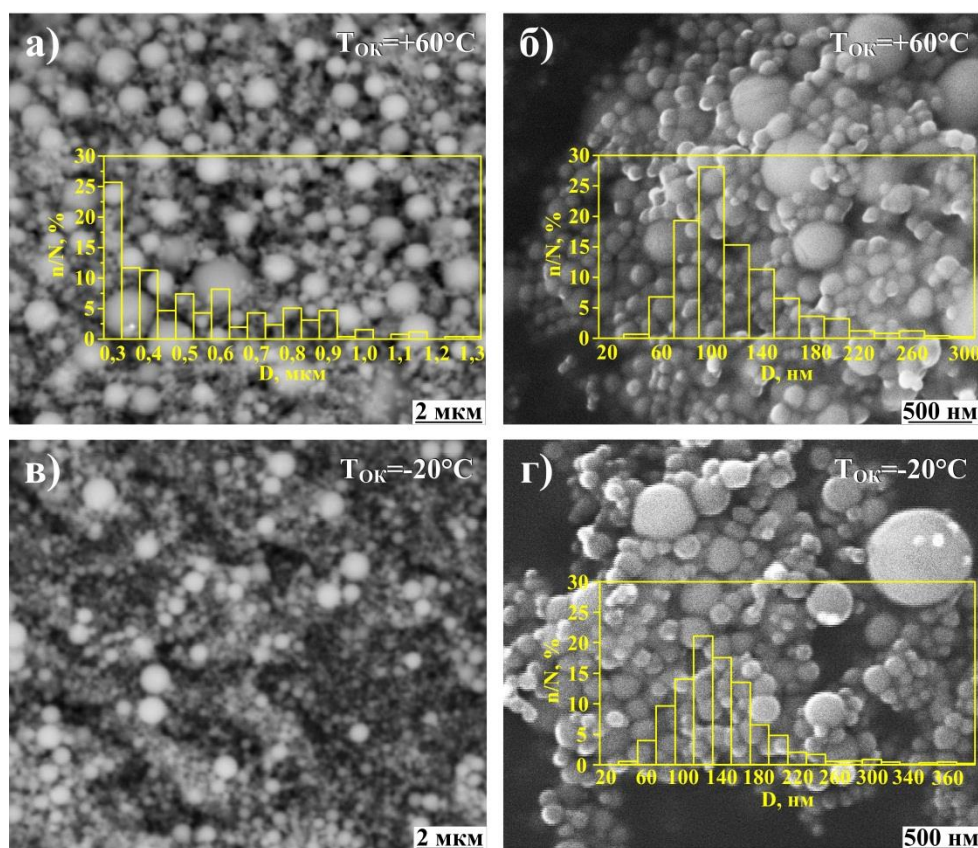


Рисунок 4.29 – SEM-снимки Φ_m порошков ПДС при разных $T_{ок}$ и гистограммы распределения частиц по размерам: а) в) сфероподобные частицы подфракции $\Phi_{мм}$; б) г) наноразмерные частицы подфракции $\Phi_{ми}$

Дополнительный анализ особенностей гранулометрического состава производился следующим образом. Порошок БК взвешивался в изопропиловом спирте и осаждался в чашке Петри. После полного испарения спирта на SEM изучались верхняя поверхность осажденного слоя (рисунок 4.30,б), нижняя поверхность (рисунок 4.30,а) и скол этого слоя (рисунок 4.30,в). Порошок нижней поверхности (рисунок 4.30,а), где осаждаются наиболее крупные частицы $\Phi_{мм}$, практически аналогичен исходному порошку из БК (рисунок 4.29,а). На верхней поверхности частицы $\Phi_{ми}$ практически отсутствуют, а основную массу составляет

$\Phi_{ми}$. Однако SEM-анализ скола осажденного слоя (рисунок 4.30,в) показывает его практическую однородность по гранулометрическому составу. Важно отметить, что толщина осадка верхней поверхности, состоящая из $\Phi_{ми}$, составляет $\sim 3 \div 5$ мкм. Т.е. оценочно можно сказать, что объем этой подфракции не превышает ~ 5 % от общего объема порошка из БК (Φ_m), а основную его часть ~ 95 % составляет $\Phi_{мм}$ – микронно-субмикронных размеров. Таким образом, проведение ПДС при повышенной $T_{ок} \geq +60$ °С обеспечивает получение порошков TiO_2 Φ_m с микронно-субмикронными размерами с практически одинаковым содержанием $aTiO_2$ и $rTiO_2$.

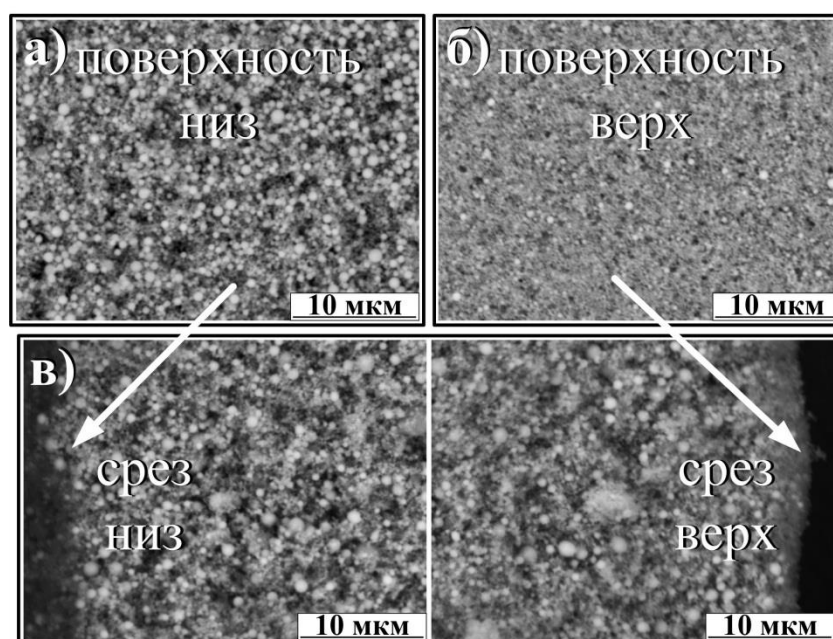


Рисунок 4.30 – SEM-снимки поверхности осажденной пленки из порошка Φ_m ($T_{ок} \approx +60$ °С) и ее поперечного скола

На рисунке 4.29,в показан SEM-снимок порошка из БК, полученного при пониженной температуре $T_{ок} \approx -20$ °С. Его очевидным отличием является минимальное количество частиц подфракции $\Phi_{мм}$ микронного диапазона размеров. Возможно, это является одной из причин наибольшего содержания $\omega(aTiO_2) > 80$ % (таблица 4.5, п. 3). Статистический анализ доминирующей подфракции $\Phi_{ми}$, проведенной по SEM-снимкам, приведенных на рисунке 4.29,г, показал **неожиданный результат** – средний размер частиц повысился до ~ 120 нм, а процентное содержание наночастиц (≤ 100 нм) уменьшилось до ~ 30 %,

в сравнении с характеристика Φ_m порошка при $T_{OK} \approx +20$ °С (рисунок 3.9, $D_{ср.а.} \approx 80$ нм, содержание наноразмерных частиц ~ 58 %).

Эти результаты косвенно подтверждаются светлопольными ТЕМ-снимками Φ_m порошков ПДС, полученных при разных T_{OK} (рисунок 4.31). Из сравнения видно, что в порошке, полученного при $T_{OK} \approx -20$ °С, практически отсутствуют частицы с размерами менее 100 нм. Разница гранулометрического состава порошков, синтезированных при разных T_{OK} (-20 °С и +20 °С), подтверждена результатами БЭТ, согласно которым величины $S_{уд}$ равны $\sim 7,8$ м²/г и $\sim 8,4$ м²/г соответственно.

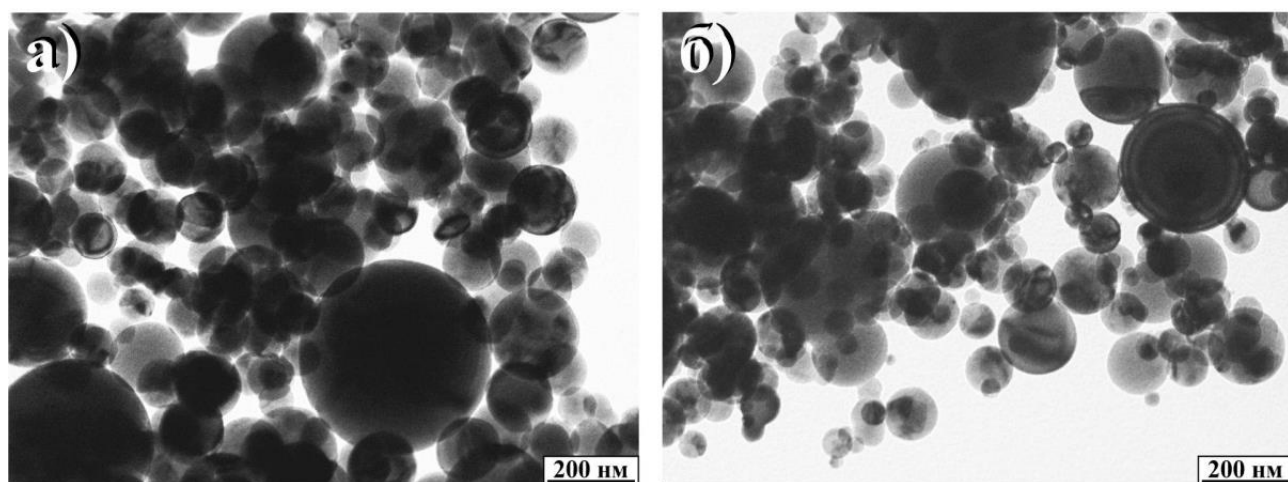


Рисунок 4.31 – Светлопольные ТЕМ-снимки продуктов ПДС из БК при разных T_{OK} : а) -20 °С; б) +20 °С

Значительное снижение содержания микронных частиц вполне логично объясняется ускорением кристаллизации в условиях пониженной T_{OK} . При этом, естественно, увеличивается количество частиц, рост которых был ограничен пониженной T_{OK} , и они составили основную массу частиц, размер которых близок к нанодиапазону. Это изменило статистический результат, повысив величину $D_{ср.а.}$. Кроме того, вполне вероятно негативное влияние такого фактора, как повышение вязкости материала на свободной границе ударной волны в пространстве ОК и, возможно, вызванное этим увеличение размеров наночастиц, смываемых с ее поверхности.

4.4 Влияние состава газовой смеси на характеристики ПДС и его продуктов

В предыдущих разделах приведены и проанализированы результаты экспериментальных исследований плазмодинамического синтеза TiO_2 в газовой смеси O_2+Ar . Использование смесевой атмосферы с $\omega(O_2) \leq 80\%$ исключает возгорание металлического Ti , а тип инертного газа аргона Ar обусловлен его широким применением в электроразрядных технологиях [144], доступностью, безопасностью и невысокой стоимостью.

Большое внимание уделено определению факторов и поиску решений, позволяющих регулировать фазовый и гранулометрический состав порошков TiO_2 . В принятых нами изначально «нормальных» условиях (раздел 4.1) при использовании буферной сепарации получены порошки с преобладанием полиморфа $aTiO_2$ средним размером 80 нм и подавляющим преобладанием частиц наноразмерного диапазона (раздел 3.1). Более того, показаны возможности уменьшения среднего размера частиц Φ_m до ~ 60 нм за счет уменьшения парциального давления $p(O_2)$, увеличения $V_{ок}$, повышения давления $p_{ок}$.

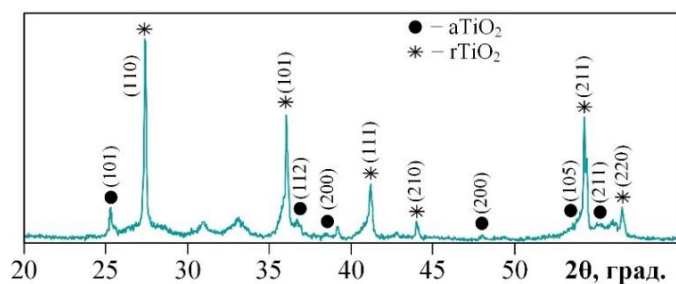


Рисунок 4.32 – XRD-картина продукта ПДС, полученного в воздушной атмосфере при нормальных условиях

Ранее приведенные исследования [157] в том числе в данной работе показали возможность ПДС в воздушной атмосфере при нормальных условиях. Анализ XRD-картины полученного высокодисперсного продукта, приведенной на рисунке 4.32, показывает, что кроме доминирующей фазы $rTiO_2$ и явно присутствующего $aTiO_2$ в порошке заметно присутствие нитрида титана TiN и еще каких-то неопознанных кристаллических наноструктур на основе оксидов

титана. Их наличие в продукте привело к снижению кристалличности до $\sim 80\%$, сильным искажениям рефлексов TiO_2 и появлению широких (диффузных) отражений на $2\theta=30\div 35$ град.

Однако наибольший интерес представляют результаты статистического анализа гранулометрического состава Φ_m , выполненного по SEM-снимкам, один из которых показан на рисунке 4.33, представленные гистограммой распределения по размерам. Видно, что средний размер частиц порошка, синтезированного в воздухе, уменьшился до ~ 40 нм, при практической ширине распределения не более 140 нм. Это, по-видимому, обеспечило достаточно высокие показатели каталитической активности порошка, наряду с возможным эффектом от допирования TiO_2 азотом [159-161].

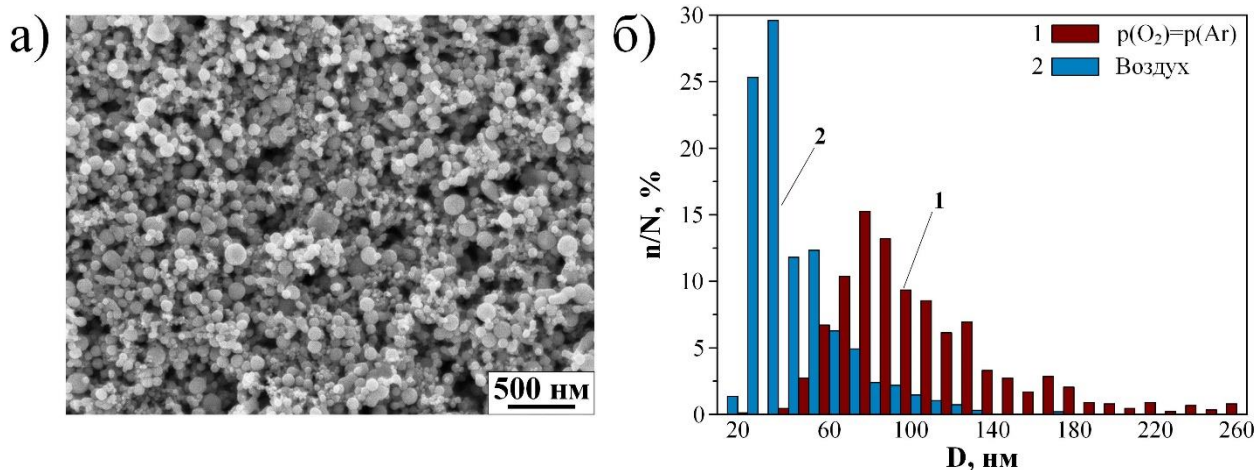


Рисунок 4.33 – Типичный SEM-снимок продукта ПДС, полученного в воздушной атмосфере при нормальных условиях, и соответствующая гистограмма распределения частиц по размерам

Очевидно, что первопричиной наблюдаемого эффекта, резкого повышения дисперсности продукта, является использование азота N_2 [161] вместо аргона Ar в газовой смеси с кислородом O_2 . Основной особенностью N_2 , способствующей повышению скорости охлаждения и кристаллизации разлетающихся наночастиц TiO_2 и уменьшению размеров частиц, является повышенная теплопроводность азота (коэффициент теплопроводности $\lambda(N_2)=25,7\cdot 10^{-3}$ Вт/м·К) по сравнению с аргоном ($\lambda(Ar)=17,7\cdot 10^{-3}$ Вт/м·К) и сопоставимая с O_2 ($\lambda(O_2)=26,7\cdot 10^{-3}$ Вт/м·К), как видно из таблицы 4.6. Содержание азота в воздухе составляет $\sim 78,1\%$, а

кислорода ~20,9% по объему. За счет содержания высокотеплопроводящих H_2 , He и повышенной влажности воздуха $\lambda_{возд.}$ может достигать значений $26,2 \cdot 10^{-3}$ Вт/м·К и выше.

Таблица 4.6 – Значения теплопроводности для разных газов [155]

Тип газа		Ar	O ₂	N ₂	He
λ	Вт/м ² ·К·10 ⁻³	17,7	26,7	25,7	152,0

Не следует исключать возможность параллельной работы еще одного механизма, двустадийного синтеза TiO_2 и его влияния на дисперсность и другие характеристики продукта ПДС. В условиях плазмодинамического процесса и присутствия газа N_2 [162] нельзя исключать возможность плазмохимического образования TiN и его опережающей кристаллизации при относительно высокой температуре с образованием нанокристаллов. Далее они могут окисляться даже в твердом состоянии с образованием нанокристаллических частиц системы $Ti-O$ или $Ti-N-O$.

Эти экспериментальные и теоретические предпосылки послужили основанием для проведения исследований плазмодинамического синтеза в системе $Ti-N-O$. Эксперименты проведены в прежних «нормальных» условиях (раздел 4.1) с использованием газовой смеси O_2+N_2 с изменением парциального давления азота $p(N_2)$ от 0,99 до 0,5 атм. В таблицах 4.7 и 4.8 приведены основные условия экспериментов, характеристики работы КМПУ, а также результаты анализов продуктов ПДС из БК. Изменение цвета порошков (рисунок 4.34) от сине-черного при $p(N_2)=0,99$ атм до практически белого при $p(N_2)=0,8$ атм косвенно говорит только о резком снижении содержания TiN .

Таблица 4.7 – Характеристики работы КМПУ при разных $p(N_2)$

№	$p(N_2)$	$p(O_2)$	U_m	I_m	P_m	W	m	m/W	m_n	m_n/W	K_{II}
	атм	атм	кВ	кА	МВт	кДж	г	г/кДж	г	г/кДж	
1	0,99	0,01	1,0	140,0	203,0	35,4	5,70	0,16	0,83	0,02	0,09
2	0,95	0,05	1,0	155,0	210,0	36,1	5,11	0,14	0,94	0,03	0,11
3	0,8	0,2	1,1	160,0	234,0	37,0	5,27	0,14	1,11	0,03	0,13
4	0,5	0,5	1,9	160,0	216,0	40,7	5,22	0,13	1,30	0,03	0,15
5	0	0,5*	0,9	136,0	110,0	27,5	3,95	0,14	2,21	0,08	0,33

* – эксперимент при $p(O_2)=p(Ar)=0,5$ атм .

Таблица 4.8 – Результаты РФА порошков БК при разных $p(N_2)$

№	$p(N_2)$	К%	aTiO ₂			rTiO ₂			TiN			D _{ср.а.} (по SEM)	S _{уд} (по БЭТ)
			ω	ОКР	$\Delta d/d$	ω	ОКР	$\Delta d/d$	ω	ОКР	$\Delta d/d$		
			атм	%	нм	$\cdot 10^{-3}$	%	нм	$\cdot 10^{-3}$	%	нм		
1	0,99	87,0	4	20	2,2	20	15	0,5	76	25	1,5	30	38,4
2	0,95	87,0	48	40	1,5	45	30	0,7	7	90	1,5	40	29,9
3	0,8	95,0	57	75	1,1	43	80	0,4	–	–	–	40	15,0
4	0,5	96,0	65	75	1,0	35	95	0,1	–	–	–	70	11,7
5	0	98,0	67	80	0,7	33	125	1,6	–	–	–	80	8,8

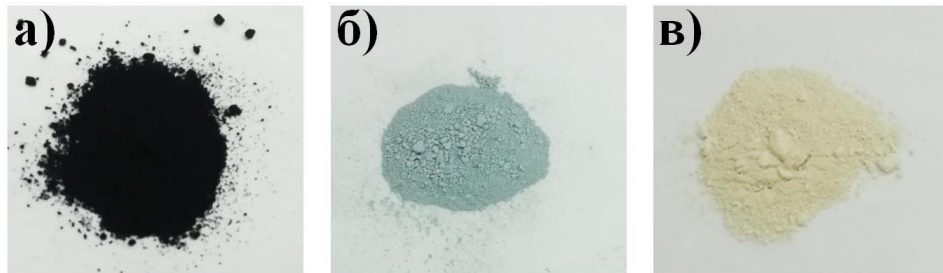


Рисунок 4.34 – Фотографии порошков TiO_2 , синтезированных при разных $p(N_2)$: а) 0,99 атм; б) 0,95 атм; в) 0,8 атм

В соответствии с общими для ПДС закономерностями, в присутствии N_2 , так же, как и при использовании Ar , формируются частицы Φ_k , остающиеся в ОК. Сравнение SEM-изображений на рисунке 4.35 показывает сильное различие морфологии внешних поверхностей, отсутствие на них отверстий, а также явно выраженных внутренних полостей, по крайней мере, при $p(N_2) \leq 0,95$ атм. При максимальном $p(N_2) = 0,99$ атм поверхности частиц состоят из четких зерен с плоскими поверхностями, по-видимому, из TiN . С уменьшением до 0,95 атм они становятся неровными из-за образования тонких до $\sim 1-2$ мкм поверхностных слоев и вышедших их межзеренных границ затвердевшего материала, по-видимому, оксида титана. Эти нюансы, а также небольшие полости с выросшими кристаллитами становятся заметны на сколах частиц (рисунок 4.35, в₂). При $p(N_2) \leq 0,8$ атм формируется зеренная структура поверхности и объемного материала частиц, и образуются крупные и мелкие внутренние полости. Частицы приобретают практически такое же строение, как и в случае их формирования в газовой смеси $O_2 + Ar$ (раздел 3.1, рисунок 3.4).

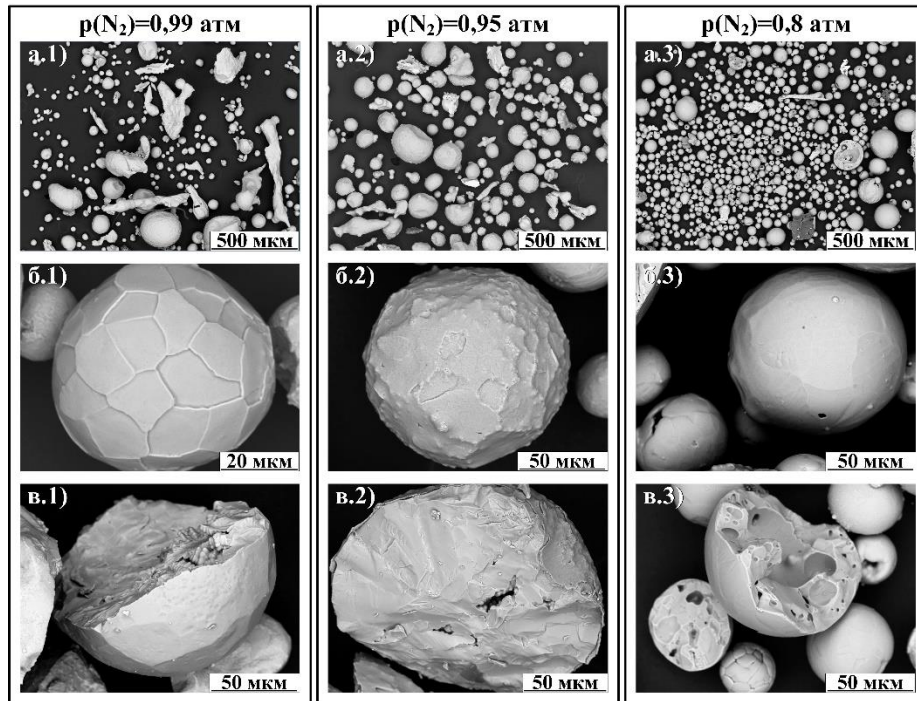


Рисунок 4.35 – SEM-снимки выделенной фракции Φ_k для разных $p(N_2)$: а₁-а₃) обзорные SEM-снимки; б₁-б₃) типичная структура поверхности частиц Φ_k ; в₁-в₃) сколы частиц Φ_k

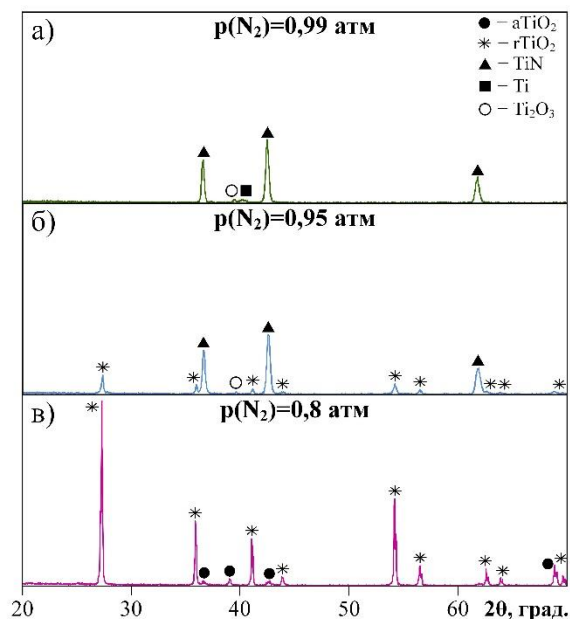


Рисунок 4.36 – XRD-картины выделенной фракции Φ_k для разных $p(N_2)$

Представление о частицах Φ_k дополняют данные XRD (рисунок 4.36). В случае $p(N_2) \approx 0,99$ атм в их материале на фоне доминирующего кубического TiN обнаруживаются следы фаз металлического и недоокисленного титана (рисунок 4.36,а). При $p(N_2) \approx 0,95$ атм фиксируется образование $rTiO_2$ на уровне ~ 19 % массы, по-видимому, в материале тонкого поверхностного слоя и межзеренных

границ. Однако уже при $p(N_2)=0,8$ атм (близком к воздуху) материал Φ_k практически полностью состоит из $rTiO_2$.

Картина эволюции материала мелкой фракции Φ_m порошка из БК в зависимости от $p(N_2)$ иллюстрируется подборкой XRD-картин на рисунке 4.37 и данными РФА (таблица 4.8). При максимальном $p(N_2)\approx 0,99$ атм на фоне доминирующего $cTiN$ на XRD-картине обнаруживаются слабые отражения кристаллических фаз $aTiO_2$ и $rTiO_2$. При этом расчеты показали средние размеры ОКР для всех основных структур ($aTiO_2$, $rTiO_2$, TiN) $\sim 20\pm 5$ нм. Радикальное изменение соотношения фаз наблюдается уже при небольшом снижении парциального давления N_2 до $p(N_2)=0,95$ атм. Повышение интенсивностей когерентных отражений $aTiO_2$ и $rTiO_2$ соответствует увеличению их массового содержания до 48 % и 45 % соответственно и практическому удвоению ОКР до $40\div 30$ нм.

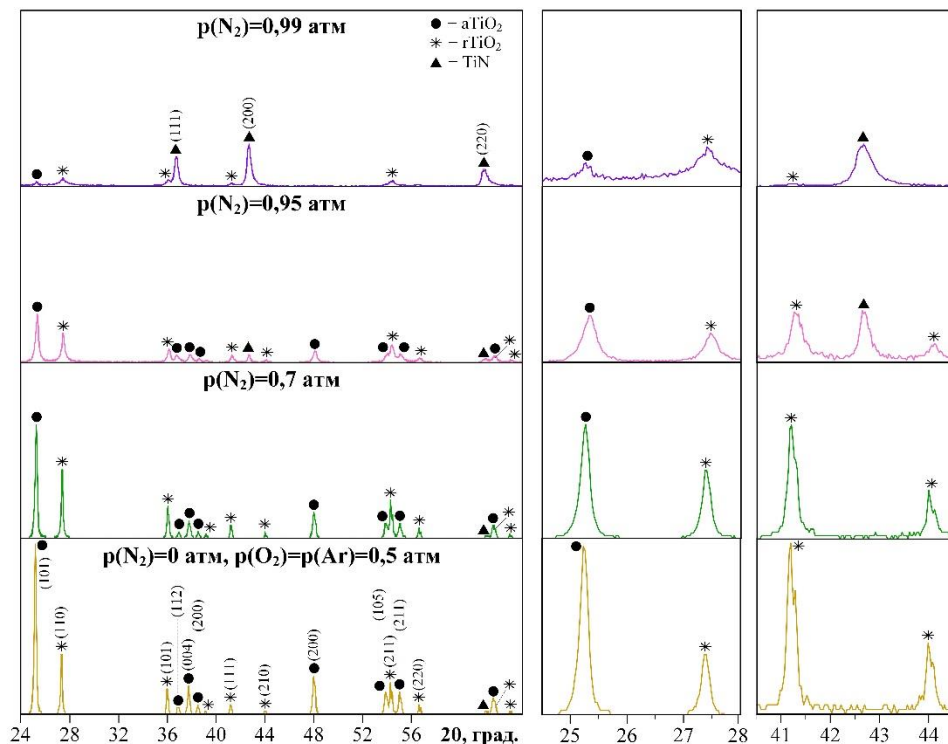


Рисунок 4.37 – XRD-картины выделенной фракции Φ_m при разных $p(N_2)$

Уменьшение парциального давления N_2 до $p(N_2)=0,8$ атм обеспечивает повышение массовых процентов полиморфов TiO_2 до соответственно 57 % и 43 %, рост их ОКР до $\sim 75\div 80$ нм и практически полное исчезновение кристаллического TiN . Дальнейшее насыщение атмосферы кислородом при

$p(N_2)=p(O_2)=0,5$ атм, судя по РФА (таблица 4.8, п. 4), дает некоторое повышение $\omega(aTiO_2)$ до 65 % и закономерный рост ОКР обоих полиформов до 75 нм и 95 нм за счет повышения интенсивности теплового эффекта окисления титана. Однако размеры ОКР остаются несколько меньше, чем в случае использования газовой смеси O_2+Ar с таким же соотношением парциальных давлений $p(O_2)=p(Ar)=0,5$ атм. Это можно отнести к влиянию фактора повышенной теплопроводности N_2 ($\lambda=25,7 \cdot 10^{-3}$ Вт/м·К) по сравнению с Ar ($\lambda=17,7 \cdot 10^{-3}$ Вт/м·К). Тенденция снижения дисперсности порошков $\Phi_m TiO_2$ с уменьшением $p(N_2)<0,95$ атм видна из соотношения других (интегральных для полиморфов) характеристик в таблице 4.8. Уменьшается удельная поверхность $S_{уд}$ [m^2/g], определенная методом БЭТ, что соответствует росту среднего размера частиц $D_{ср.а.}$, определенному по SEM-снямкам и гистограммам, приведенным на рисунке 4.38. При этом можно отметить возрастание числа частиц более 100 нм.

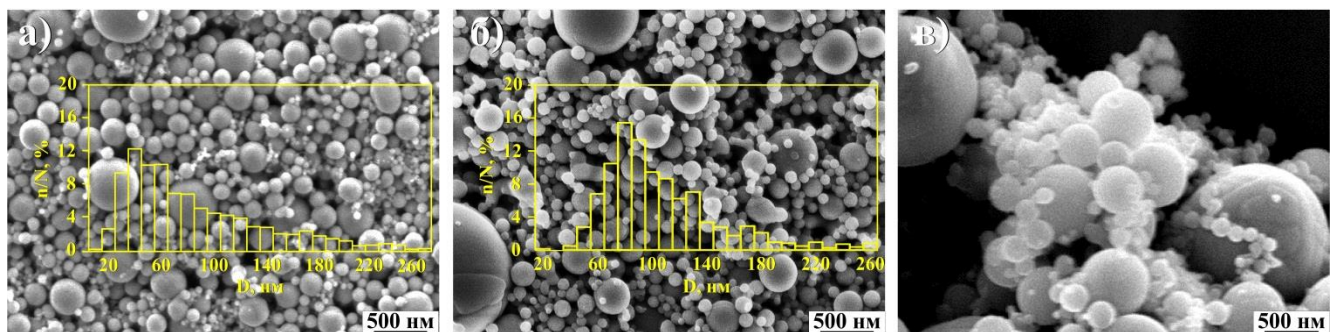


Рисунок 4.38 – Типичные SEM-снямки и гистограммы распределения частиц по размерам порошков Φ_m , полученных при: а) $p(N_2)=0,8$ атм; б) $p(N_2)=0$ атм, $p(O_2)=p(Ar)=0,5$ атм; в) $p(O_2)=1,0$ атм

Естественно, что эта тенденция-закономерность аналогична установленной при использовании смеси $Ar+O_2$ (рисунок 4.38,б). Разница в пользу смеси O_2+N_2 еще заметна при равных парциальных давлениях $p(Ar)=p(N_2)=0,5$ атм, как это видно из таблицы 4.8. При $p(O_2)>0,5$ атм она уменьшается и становится практически неизменной. В отсутствии инертной компоненты (Ar, N_2) в газовой смеси тепловой эффект окисления максимален и в условиях ПДС образуются порошки Φ_m с наибольшими средними размерами сферических частиц около 1000 нм (рисунок 4.38,в). Однако, как отмечалось выше, режим с большим

содержанием O_2 неприемлем ввиду повышения опасности возгорания ствола. Таким образом, использование N_2 в газовой смеси с O_2 в абсолютно безопасных условиях $p(O_2)=p(N_2)=0,5$ атм при $p_{OK}=1$ атм обеспечивает снижение среднего размера порошков Φ_m за счет повышения интенсивности охлаждения разлетающихся наночастиц жидкофазного материала.

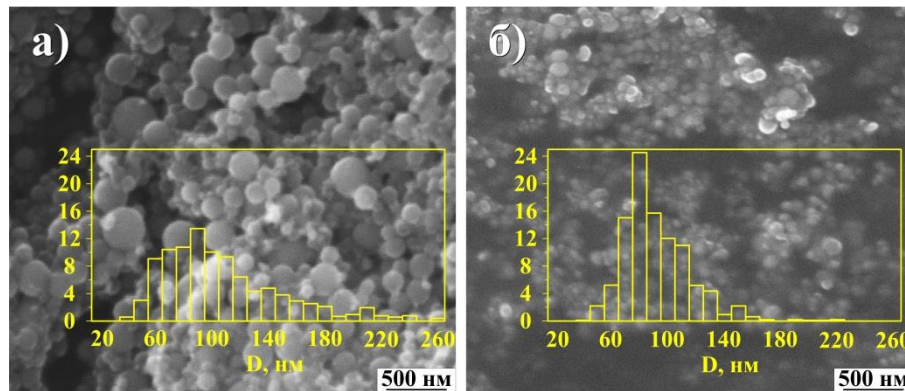


Рисунок 4.39 – SEM-снимки порошков Φ_m , синтезированных при разных T_{OK} : а) -16 °C; б) -21 °C

Ранее было показано (глава 4, раздел 4.3), что понижение температуры T_{OK} приводит к некоторому снижению дисперсности частиц Φ_m продукта. Однако использование газовой смеси O_2+N_2 способствует увеличению числа наноразмерных частиц и уменьшению $D_{ср.а.}$. Это подтвердили результаты экспериментов при $p(O_2)=p(N_2)=0,5$ атм, $T_{OK}=-16$ °C. $D_{ср.а.}$ уменьшился до 90 нм, а определенная по БЭТ удельная поверхность Φ_m составила $S_{уд}=15,2$ м²/г, что значительно выше в сравнении со случаем пониженной T_{OK} и использования газовой смеси O_2+Ar ($S_{уд}\approx 7,8$ м²/г) и сравнимо результатами эксперимента при $p(N_2)=0,8$ атм и $T_{OK}=+20$ °C (таблица 4.8). SEM-снимок этого порошка и гистограмма распределения приведена на рисунке 4.39,а. Еще более значимое повышение дисперсности при наименьшем $V_{OK}=0,017$ м³ получено за счет усиления факторов, способствующих этому эффекту: небольшому увеличению $p_{OK}=1,2$ атм и повышению $p(N_2)=1,02$ атм. Со всей очевидностью это демонстрирует типичный SEM-снимок на рисунке 4.39,б и соответствующая гистограмма распределения по размерам с $D_{ср.а.}=80$ нм. Этому соответствует значение $S_{уд}=20,0$ м²/г. Однако в таких условиях малого содержания кислорода

O_2 , как и показано выше, ПДС характеризуется очень малой производительностью $m_n=0,65+0,29=0,84$ г.

С целью демонстрации возможности повышения дисперсности Φ_m в рамках имеющихся лабораторных возможностей проведена серия экспериментов при: максимальном объеме $V_{OK}=0,154$ м³; повышенном давлении $p_{OK}=4,0$ атм; парциальном давлении $p(O_2)=0,8$ атм и комнатной температуре. Для сравнения и подтверждения влияния теплопроводности использованы газовые смеси O_2 с Ar , N_2 и He [163], имеющим на порядок более высокий коэффициент теплопроводности $\lambda(He)=152,0 \cdot 10^{-3}$ Вт/м·К (таблица 4.6). Из-за ограниченных возможностей использовалась небольшая по объему БК с $V_{BK}=0,054$ м³, исключительно для прямого отбора порошка Φ_m с целью проведения анализов. Характеристики работы КМПУ и результаты РФА продукта приведены в таблицах 4.9 и 4.10.

Таблица 4.9 – Характеристики работы КМПУ при разных составах газовой смеси

№	Газ	U_m	I_m	P_m	W	η	m	m/W	m_n	m_n/W	K_{II}
		кВ	кА	МВт	кДж	%	г	г/кДж	г	г/кДж	–
1	Ar	1,1	147,0	153,0	33,0	73	6,93	0,21	5,41	0,16	0,47
2	N ₂	1,1	147,0	163,0	35,1	78	8,75	0,25	5,68	0,16	0,39
3	He	1,1	135,0	145,0	32,1	71	7,31	0,23	5,27	0,16	0,43

Таблица 4.10 – Данные РФА продуктов ПДС при разных составах газовой смеси

№	Газ	БК							ОК						
		К%	aTiO ₂			rTiO ₂			К%	aTiO ₂			rTiO ₂		
			ω	ОКР	$\Delta d/d$	ω	ОКР	$\Delta d/d$		ω	ОКР	$\Delta d/d$	ω	ОКР	$\Delta d/d$
			%	%	нм	$\cdot 10^{-3}$	%	нм		$\cdot 10^{-3}$	%	%	нм	$\cdot 10^{-3}$	%
1	Ar	84,4	85	55	1,7	15	35	0,4	90,3	85	55	1,6	15	50	1,0
2	N ₂	83,1	81	40	2,2	19	24	0,5	85,8	78	40	2,0	22	35	1,1
3	He	78,5	76	34	2,4	24	27	0,3	82,0	80	33	2,8	20	49	2,5

Приведенные на рисунке 4.40 фрагменты XRD-картин с сильнейшими рефлексами $aTiO_2$ и $rTiO_2$ показывают последовательное снижение интенсивностей анатаза и повышение рутила при использовании Ar , N_2 и He , то есть в последовательности увеличения теплопроводности смесевой газовой среды. Согласно РФА, это соответствует некоторому снижению процентного содержания $aTiO_2$ и повышению $rTiO_2$ в материале Φ_m , а также уменьшению

средних размеров ОКР обоих полиморфов. Аналогичная тенденция, но менее заметная для фазового состава просматривается и для основной массы продукта ОК, почти на порядок превышающей массу Φ_m из БК (таблицы 4.9, 4.10).

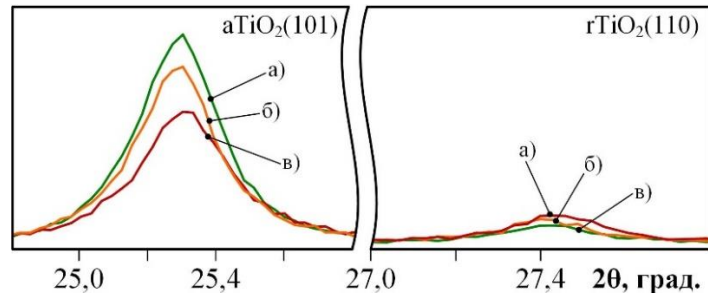


Рисунок 4.40 – Фрагменты XRD-картин с совмещенными сильнейшими рефлексами (101) $aTiO_2$ и (110) $rTiO_2$: а) O_2+Ar ; б) O_2+N_2 ; в) O_2+He

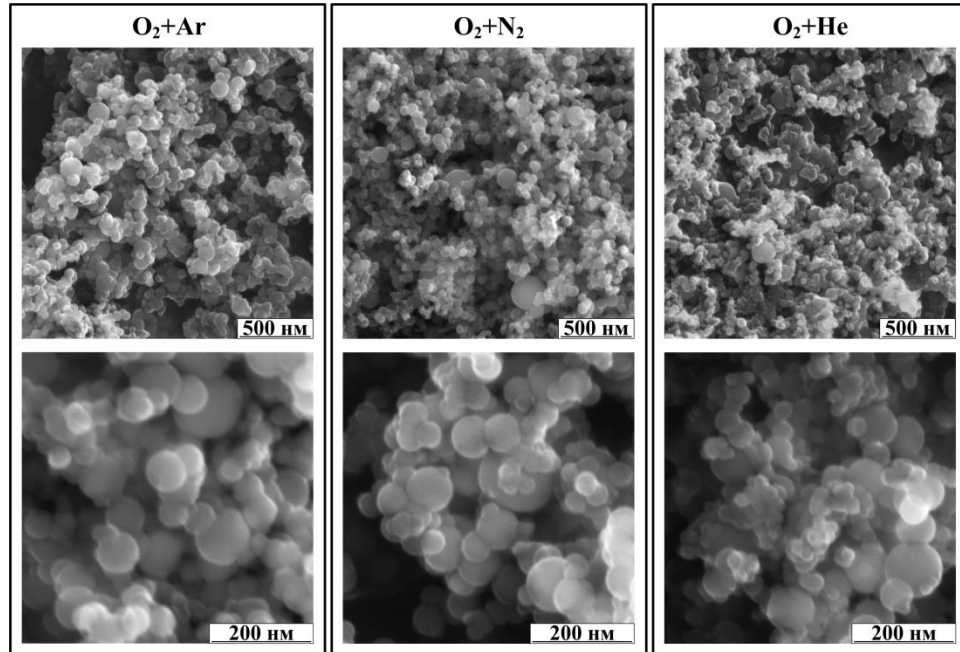


Рисунок 4.41 – SEM-снимки порошков Φ_m , полученных при разном составе газовой смеси

Близость расчетных величин ОКР и ω для порошков из ОК и БК свидетельствует о малом содержании Φ_k в ОК в условиях использования максимальных V_{OK} и P_{OK} , обеспечивающих наибольшую наработку продукта и его дисперсность при примерном равенстве фазового состава порошков из ОК и БК. Повышение дисперсности Φ_m с увеличением λ инертной составляющей в газовой смеси демонстрируют типичные SEM-снимки порошков на рисунке 4.41 и гистограммы дифференциальных и интегральных законов арифметического и

объемного распределения по размерам частиц на рисунке 4.42. Основные числовые характеристики распределений приведены в таблице 4.11.

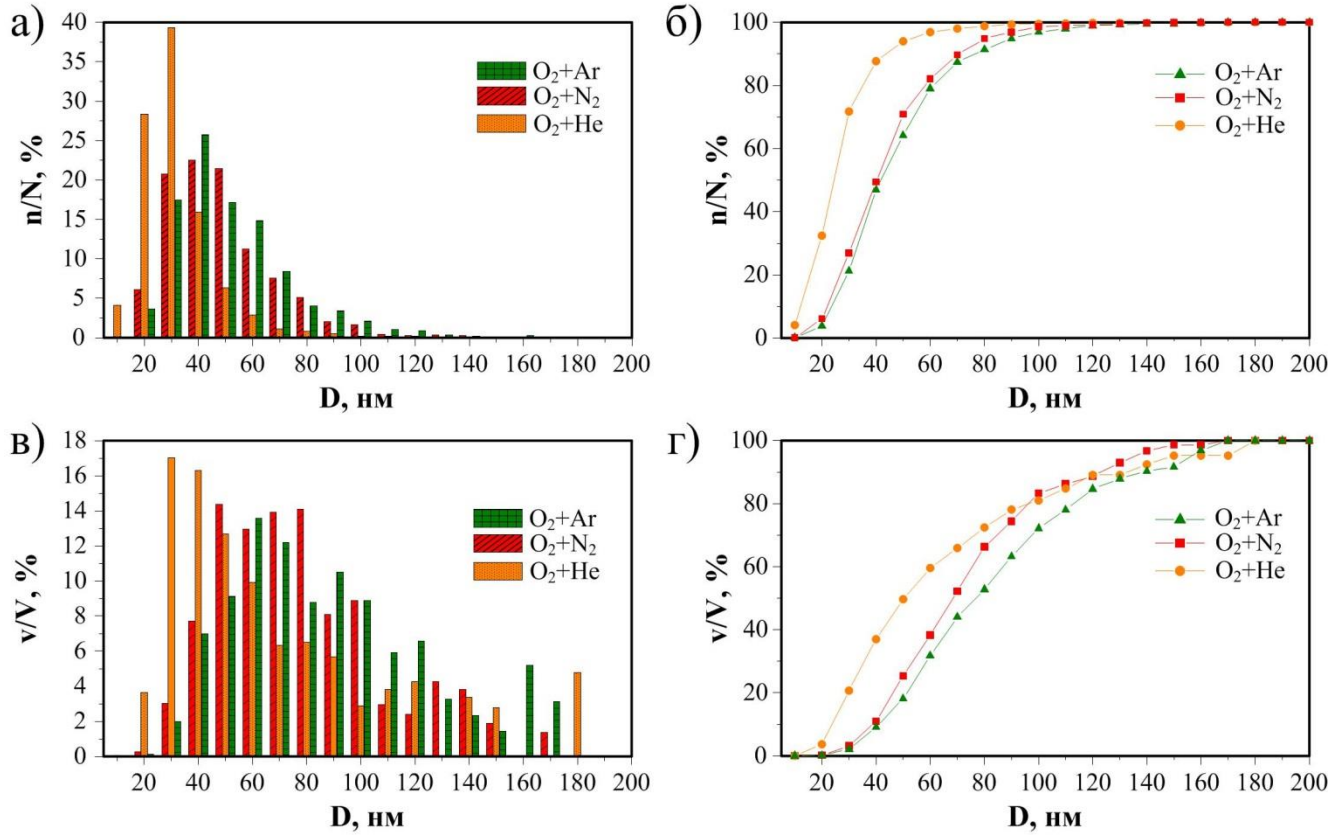


Рисунок 4.42 – Гистограммы дифференциальных (а, в) и интегральных (б, г) законов распределения по размерам числа частиц и объемов для порошков Φ_m при разных составах газовой смеси

Таблица 4.11 – Основные числовые характеристики распределений по размерам порошков из БК, полученных при разном составе газовой смеси

Смесь газов		O ₂ +Ar	O ₂ +N ₂	O ₂ +He
D_{ср.а.} (средний арифметический)	<i>нм</i>	40	40	30
Содержание частиц с D ≤ D_{ср.а.}	%	47,0	49,4	71,8
Содержание частиц с D ≤ 100 нм	%	97,0	98,6	99,5
D_{ср.о.*} (средний объемный)	<i>нм</i>	60	50	30
Объем частиц с D ≤ D_{ср.о.}	%	9,1	11,0	20,7
Объем частиц с D ≤ 100 нм	%	72,2	83,3	81,0
S_{уд} (БЭТ)	<i>м²/г</i>	17,3	18,0	39,0

Сопоставление гистограмм распределения по размерам (рисунок 4.42) показывает равенство средних размеров частиц $D_{ср.а.}(Ar)=D_{ср.а.}(N_2)\approx 40,0$ нм в случаях использования *Ar* и *N₂*, и уменьшение до $D_{ср.а.}(He)\approx 30,0$ нм для *He* (таблица 4.11). Но при этом имеет место последовательное увеличение (в порядке

Ar, *N₂*, *He*) числа частиц, размер которых меньше $D_{ср.а.}$, не значительное для *Ar-N₂* (47,0-49,4 %) и существенное для *He* (71,8 %). Во всех случаях Φ_m состоит практически из частиц размерами ≤ 100 нм, что принято считать наноразмерным диапазоном, особенно при использовании *He*. Наиболее явное представление о повышении дисперсности нанофракции Φ_m дает сопоставление кривых интегрального закона распределения по размерам (рисунок 4.42,б) с ростом λ . Кривые для случаев с *Ar* и *N₂* достаточно близки при заметном смещении для *N₂* влево, в область меньших D вследствие небольшой разницы величин $\lambda(Ar)=17,7 \cdot 10^{-3}$ Вт/м·К и $\lambda(N_2)=25,7 \cdot 10^{-3}$ Вт/м·К. Сильное смещение кривой в область малых D обеспечилось за счет увеличения $\lambda(He)=152,0 \cdot 10^{-3}$ Вт/м·К.

Аналогичную тенденцию увеличения размера частиц D порошка, полученного при использовании разных газов *He*, *N₂*, *Ar*, дающих максимальную долю объема материала, соответственно 30 нм – *He*, 50 нм – *N₂*, 60 нм – *Ar*, показывают гистограммы дифференциального закона объемного распределения (рисунок 4.42,в, таблица 4.11). При этом объем материала, образованный частицами размером менее некоторого D (вплоть до ~ 100 нм), увеличивается с использованием газа с бóльшей λ и всегда максимален в случае с *He*, как это видно по кривым интегрального объемного распределения (рисунок 4.42,г). Кроме того, наблюдаемая тенденция однозначно подтверждается повышением $S_{уд}$: 17,3 м²/г – *Ar*, 18,0 м²/г – *N₂*, 39,0 м²/г – *He*, определенных методом БЭТ.

На рисунке 4.43 приведены данные ТЕМ для характерных скоплений частиц Φ_m порошков, полученных при использовании газовых смесей O_2+N_2 при разных $p(N_2)$ и $p_{ок}=1$ атм в соответствии с таблицами 4.7 и 4.8. На SAED-картине для случая $p(N_2)=0,99$ атм четко выделяются дебаевские кольца отражений на плоскостях (111), (200) кубической фазы нитрида титана *cTiN*, дающие сильнейшие рефлексы на XRD-картине (рисунок 4.37). Также заметны кольца из слабых отражений на плоскостях (101) *aTiO₂*, соответствующие сильнейшим рефлексам на XRD-картине (рисунок 4.37). На темнопольном снимке выделенной области с наиболее мелкими и многочисленными частицами, в свете дифрагированных пучков на этих плоскостях *TiO₂* светятся области когерентного

рассеяния в телах небольших наночастиц. Это в принципе соответствует оценочным расчетам ОКР (таблица 4.8). Светлопольный снимок фрагмента рассматриваемой области с бóльшим увеличением показывает, что основная масса наночастиц имеет классическую форму роста кристаллов $cTiN$, о чем свидетельствуют наложенные фрагменты темнопольных изображений в свете дифрагированных пучков на плоскостях $cTiN$.

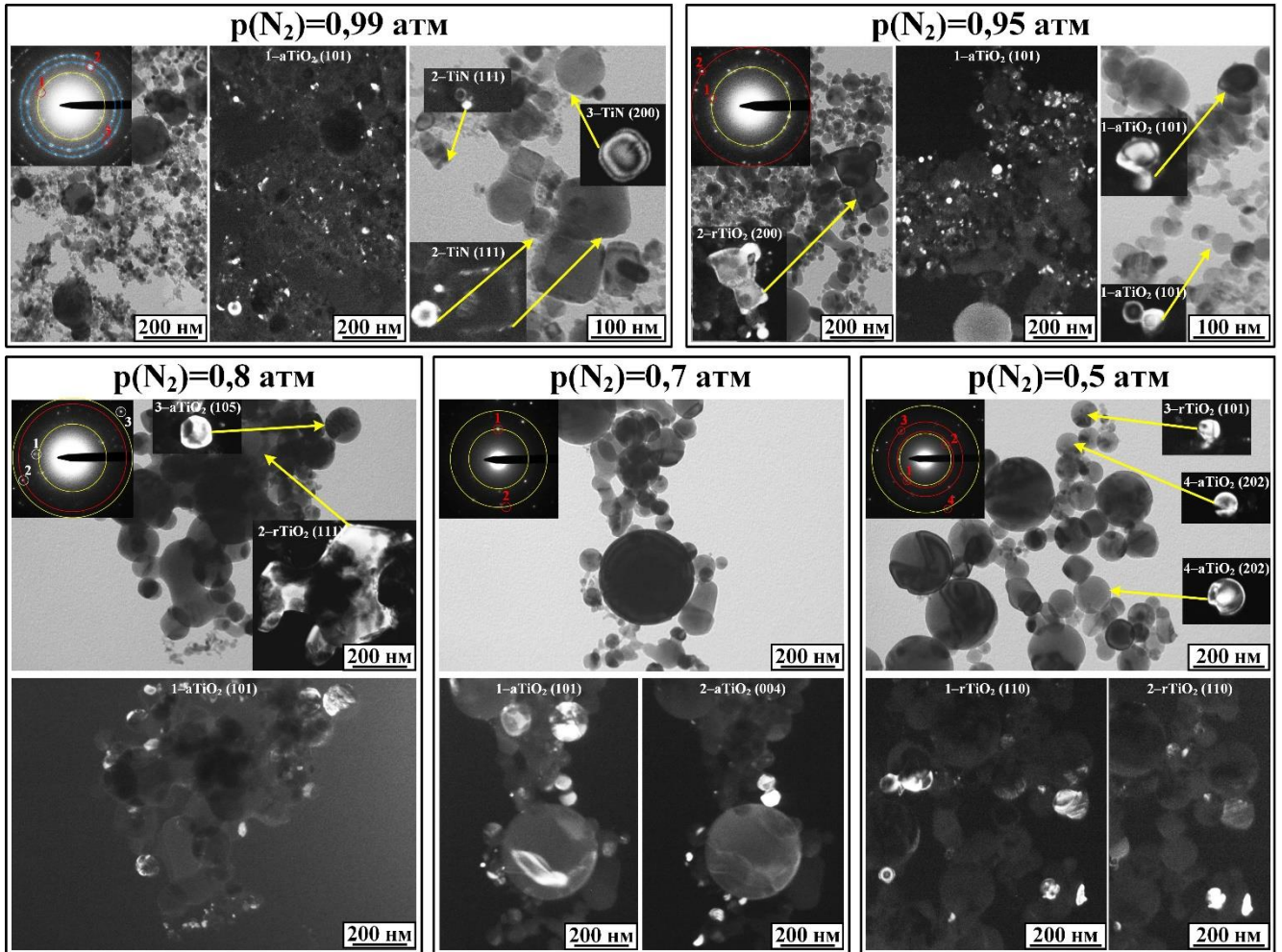


Рисунок 4.43 – Результаты ТЕМ-анализа порошков Φ_m , полученных при разных $p(N_2)$

По характерным светлопольным ТЕМ-снимкам выделенные области скоплений видно существенное снижение дисперсности порошков с уменьшением $p(N_2)$ от 0,99 атм до 0,5 атм или при соответственном росте $p(O_2)$. В полном соответствии с данными XRD, даже при незначительном снижении $p(N_2)$ до 0,95 атм, наблюдается заметное увеличение размеров наночастиц (рисунок 4.43, светлопольный снимок), имеющих уже сфероподобные или округлые формы

и отсутствие частиц кубической формы. На SAED четко выделяются кольца отражений (101) $aTiO_2$ и (110) $rTiO_2$. На темнопольном снимке выделенной области наблюдается свечение ОКР в телах множества округлых частиц в рефлексах $aTiO_2$, а также бесформенных частиц в рефлексах $rTiO_2$. При бóльшем увеличении обнаруживаются частицы, оболочки которых светятся в рефлексе (101) $aTiO_2$, а ядра имеют квадратную (кубическую) форму, типичную для нанокристаллического $cTiN$. Это говорит о возможности твердотельного окисления ранее сформировавшихся нанокристаллитов $cTiN$, что может способствовать повышению дисперсности.

Данные TEM на рисунке 4.43 для случаев с разными, последовательно снижающимися $p(N_2)$ (0,8 атм; 0,7 атм; 0,5 атм) показывают малозаметное повышение размеров частиц $aTiO_2$, появление частиц этого полиморфа размерами 100÷200 нм и более, сферической формы и блочного строения, а также бесформенных частиц со структурой $rTiO_2$. То есть практически также, как и в случаях повышения $p(O_2)$ свыше 0,2 атм, но при использовании Ar (разделы 3.1, 3.2).

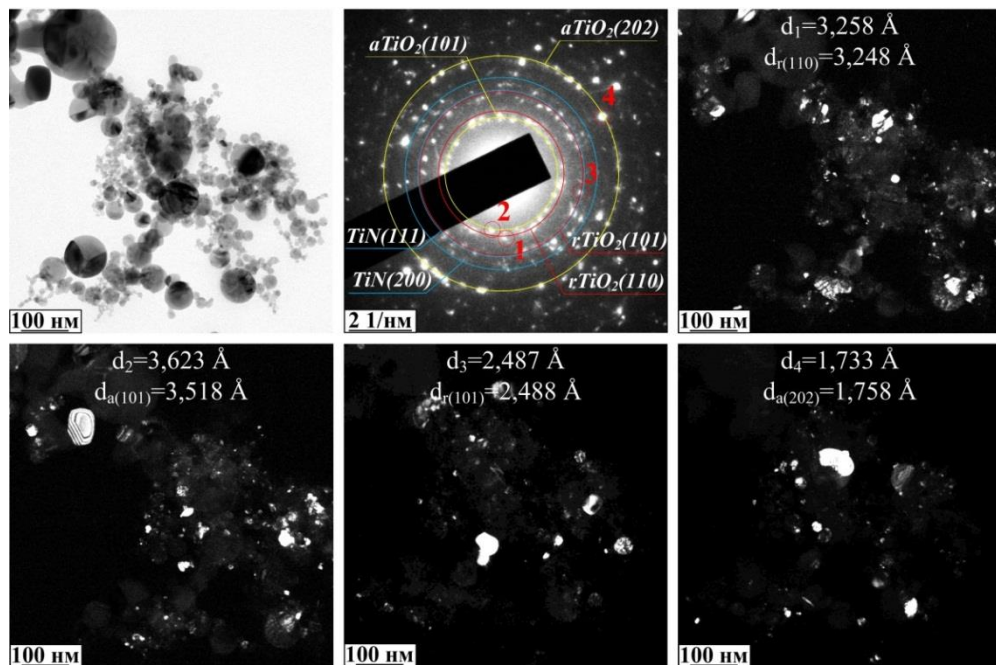


Рисунок 4.44 – TEM-снимки Φ_m порошка TiO_2 , синтезированного при $p(N_2)=0,8$ атм

Анализ Φ_m этого порошка показал преимущественную сфероподобность частиц, как это видно на светлопольном снимке на рисунке 4.44. SAED на этой области, в отличие от приведенных выше, содержит множество точечных отражений. Они укладываются в кольцевые зоны с заметными отклонениями от нанесенных колец, соответствующих «модельным» эквивалентным плоскостям (101), (202) $aTiO_2$; (110), (101) $rTiO_2$; (111), (200) $cTiN$. Кроме того, присутствуют рефлексы с очень большими отклонениями d от «модельных» ($d \geq 3,52 \text{ \AA}$). Это может быть обусловлено не только высокой дефектностью, но и образованием нестехиометрических оксидов – Магнели-фаз [164], например, Ti_6O_{11} с триклинной кристаллической структурой. Метод электронной микродифракции и темнопольных изображений не позволяет выделить конкретные структуры вследствие близости величин межплоскостных расстояний, а также из-за засветки центральной области SAED основным пучком.

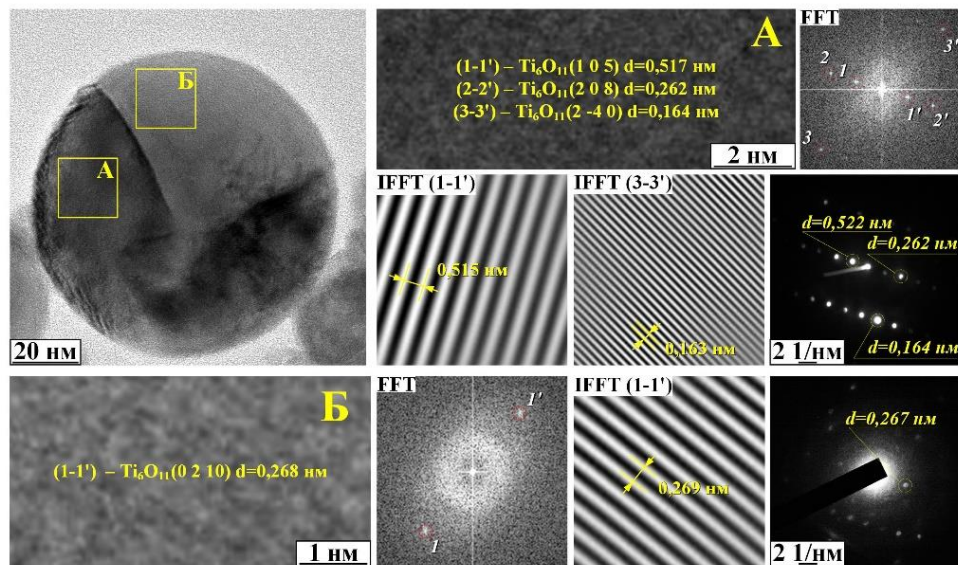


Рисунок 4.45 – Данные HRTEM-анализа блочной частицы нестехиометрического оксида титана

Большие возможности обеспечивает метод электронной нанодифракции при HRTEM-анализе отдельных наночастиц, в частности блочной частицы ($p(N_2)=0,95 \text{ атм}$), показанной на рисунке 4.45 размером $\sim 100 \text{ нм}$. Приведенные SAED с явно выделяющимися блоками А и Б показывают их монокристаллическое строение с близкой к триклинной структурой пространственной группы I-1 (no. 0,

номер карточки в PDF 50-788) с максимальным межплоскостным расстоянием $d=6,170 \text{ \AA}$ в направлении $[002]$, значительно бóльшим, чем у «модельных» структур $a\text{TiO}_2$, $r\text{TiO}_2$, $c\text{TiN}$.

Близкие результаты дали HRTEM-анализы изображений с прямым разрешением структуры с использованием быстрого прямого и обратного преобразования Фурье FTT и IFFT для визуализации дальнего порядка и прямого измерения межплоскостных расстояний, представленные на рисунке 4.45 для блочной наночастицы. Они доказывают образование в условиях дефицита кислорода кристаллических наноструктур системы Ti-O нестехиометического химического состава.

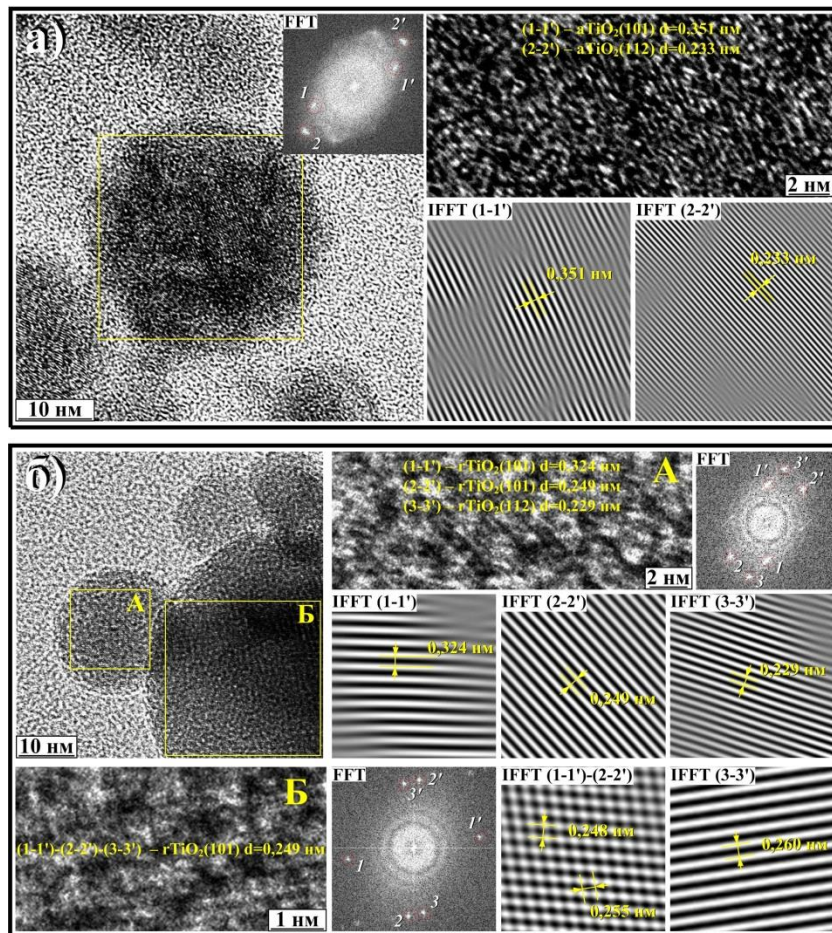


Рисунок 4.46 – Данные HRTEM-анализа частиц с кристаллической структурой анатаза (а) и рутила (б)

Результаты аналогичных HRTEM-анализов изображений наночастиц меньших размеров (рисунок 4.46) демонстрируют образование наночастиц со структурами, близкими к анатазу и рутилу. Некоторое увеличение

межплоскостных расстояний до $d_{a(101)}=3,522 \text{ \AA}$ и $d_{r(110)}=3,329 \text{ \AA}$ можно отнести к влиянию размерного эффекта, внедрению азота и других примесей, содержащихся в металле электродов КМПУ (раздел 3.1).

4.5 Выводы по главе 4

1. В лабораторных условиях реализован метод предварительной буферной сепарации порошков TiO_2 , обеспечивающий при оптимальном времени открытия перепускного клапана $\Delta t=5\div 10$ с выделение Φ_m в БК и Φ_k в ОК. Увеличение отношения $V_{БК}/V_{ОК}$ сопровождается увеличением $m_{БК}/m_{ОК}$ и позволяет увеличивать выделяемую массу Φ_m .
2. Изменение объема ОК не отражается на энергетических характеристиках работы КМПУ, не влияет на наработку материала и параметры сверхзвуковой струи.
3. Увеличение объема основной камеры $V_{ОК}$ является наиболее простым и высокоэффективным путем существенного повышения производительности m_n системы ПДС и дисперсности порошков Φ_m . В рассматриваемых одинаковых условиях при использовании ОК максимальным (доступным) $V_{ОК}=0,15 \text{ м}^3$ достигнуто снижение среднего размера частиц до 70 нм при минимальном числе частиц микронного диапазона размеров и повышение количества наночастиц до ~95,0 %.
4. Увеличение давления в основной камере в диапазоне $p_{ОК}=1\div 4$ атм при равных парциальных давлениях $p(O_2)=p(Ar)$ сопровождается увеличением времени разрушения углеродной перемычки между электродами КМПУ, т.е. времени задержки начала дуговой стадии разряда относительно момента подачи напряжения ЕНЭ на электроды. При этом основные характеристики работы КМПУ: ток разряда; напряжение; мощность; подведенная энергия, практически не зависят от $p_{ОК}$.
5. Такой состав газовой смеси $p(O_2)=p(Ar)$ при повышенном $p_{ОК}$, на фоне снижения выносимой из УК массы m и скорости плазменной струи в ОК

обеспечивает монотонное увеличение производительности m_n (и m_n/W), отношения $m_{БК}/m_{ОК}$. Кроме того, наблюдается некоторое снижение средних размеров частиц порошков Φ_k и Φ_m , повышение $\omega(aTiO_2)$, и существенное снижение увеличения общего коэффициента использования Ti до $K_{И} \approx 57\%$.

6. Еще большее повышение дисперсности и снижение $D_{ср.а.}$ до ~ 50 нм порошков Φ_m может быть достигнуто при повышенном $p_{ОК}=4$ атм, $p(O_2)=0,5$ атм, но при некотором снижении производительности m_n , $K_{И}$ и $\omega(aTiO_2) \approx 78\%$.

7. Изменение $T_{ОК}$ в диапазоне $21^\circ\text{C} \div +60^\circ\text{C}$ не оказывает заметного влияния на энергетические характеристики плазменного выстрела, динамические характеристики плазменной струи. Наблюдается небольшое снижение удельной производительности m_n/W и коэффициента использования $K_{И}$ при относительно высоких $T_{ОК}=+60^\circ\text{C}$.

8. Установлено, что повышение $T_{ОК}$ до $+60^\circ\text{C}$ привело к закономерному существенному снижению до $\sim 53\%$ содержания $\omega(aTiO_2)$ в порошках из ОК и БК, резкому доминированию субмикронной и микронной фракций в Φ_m при среднем ее размере около 300 нм, а также повышению размеров порошка Φ_k .

9. Понижение $T_{ОК}$ до -20°C не дало ожидаемого результата – повышения дисперсности порошков Φ_m .

10. Проведение процесса ПДС в атмосфере воздуха и газовой смеси с азотом O_2+N_2 при изменении $p(N_2)$ от 0,99 атм до 0,5 атм ($p_{ОК}=1$ атм) практически не отражается на характеристиках работы КМПУ и динамики сверхзвуковых струй электроэрозионной плазмы. Остается практически постоянной наработка материала m . Несущественно повышаются производительность m_n и коэффициент использования $K_{И}$.

11. При максимальном содержании N_2 в газовой смеси ($p(N_2) \approx 0,99$ атм) в материале дисперсного продукта (Φ_k и Φ_m) доминирует кубический $cTiN$, содержание которого в Φ_m резко убывает до нуля при $p(N_2)=0,8$ атм и $p(O_2)=0,2$ атм. Соответственно в Φ_k становится доминирующей фаза $rTiO_2$. В материале Φ_m происходит увеличение $\omega(aTiO_2)$, достигающее 65 % при $p(N_2)=0,5$ атм. Однако наименьший средний размер частиц ~ 40 нм и удельная

поверхность $S_{y\delta}$ (БЭТ) достигаются при $p(N_2)=0,8$ атм, в условиях, близких к воздушному.

12. Полученные данные дают основание предположить, что повышение дисперсности порошков Φ_m обусловлено повышенной теплопроводностью газовой смеси O_2+N_2 в условиях пониженного теплового эффекта при $p(O_2)\approx 0,2$ атм.

13. Это предположение подтверждено результатами серии сравнительных экспериментов с использованием газовой смеси O_2 с разными инертными компонентами Ar , N_2 и He при прочих равных условиях, обеспечивающих повышение дисперсности. Это не показало заметных изменений параметров плазменных выстрелов. Однако, на фоне некоторого снижения кристалличности $K\%$, $\omega(aTiO_2)$ и средних размеров ОКР, установлено существенное уменьшение $D_{cp.a.}$ и $D_{cp.o.}$ до ~ 30 нм и повышение $S_{y\delta}$ до $\sim 39,0$ м²/г (по БЭТ) в случае использования He , газа с наибольшей теплопроводностью.

ГЛАВА 5. ПДС И ПОЛУЧЕНИЕ СУБМИКРО-МИКРОННЫХ ПОРОШКОВ ДИОКСИДА ТИТАНА

Выше, в разделе 4.3 показаны возможности уменьшения дисперсности Φ_m порошков, увеличения средних диаметров, за счет повышения температуры газовой смеси O_2+Ar в ОК. Это достигается как путем использования возможностей собственно процесса ПДС (повышение энергетики плазменного выстрела и диссипации энергии плазменной струи с повышением температуры газовой смеси в области разлета капель материала; увеличение содержания O_2 в газовой смеси в ОК, повышения интенсивности тепловыделения экзотермического окисления Ti с повышением температуры в области разлета), так и предварительного нагрева газовой смеси во всем объеме ОК.

Однако в конкретных реальных условиях эти возможности ограничены допустимыми: энергетикой КМПУ (30÷40 кДж), концентрацией O_2 (<80%); температурой предварительного нагрева газовой смеси в ОК, термической и электродинамической устойчивостью элементов системы ПДС и усложнениями ее конструкции. Указанные меры позволяют лишь незначительно расширить распределение по размерам частиц в субмикро-микронном диапазоне и регулировать величину $D_{ср.а.}$ от ~30÷40 нм до ~100 нм при доминировании наноразмерных частиц.

С целью расширения возможностей метода и решения задачи получения субмикро-микронных порошков TiO_2 , нами предложены и рассмотрены альтернативные способы локального импульсного повышения температуры газовой смеси непосредственно в области развития ударно-волновой структуры плазменной струи и разлета жидкофазных капель материала, повышения вероятности их слияния с последующей кристаллизацией в виде сферических частиц TiO_2 . Предложено три принципиальных подхода.

Первый подход заключается в закладке в КФПС дисперсного углерода C (рисунок 5.1). При возникновении дугового разряда углерод переходит в плазменное состояние, повышая температуру электроэрозионной плазмы в УК и материала в объеме ударно-волновой структуры. Это обеспечивает дополнительный нагрев покоящейся газовой смеси O_2+Ar в контактирующей области разлета ионизированных Ti и C . Более того, в этой области происходит экзотермическое окисление не только титана, но и углерода. Тепловой эффект его окисления (-394 кДж/моль – CO_2 ; $-110,5$ кДж/моль – CO) обеспечивает еще бóльший, дополнительный нагрев газовой смеси. Длительность пребывания в жидкофазном состоянии увеличивается, что повышает вероятность слияния капель и роста диаметров образующихся частиц.

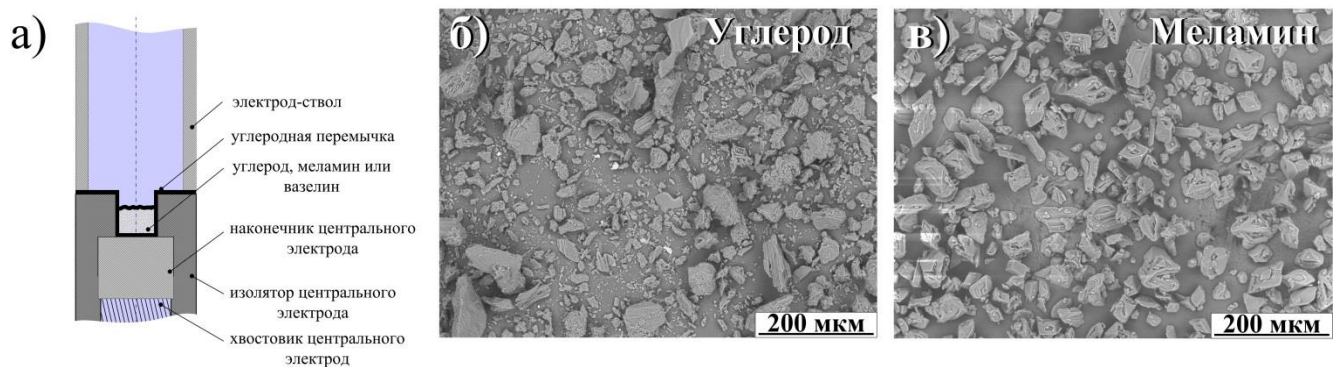


Рисунок 5.1 – Схема закладки материала в КФПС (а), SEM-снимки дисперсного углерода (б) и меламина (в)

Второй подход заключается в закладке в КФПС материала, содержащего углерод C , водород H и азот N , и не вносящего загрязнений в продукт ПДС. В настоящей работе рассмотрены и использованы наиболее удобные для снаряжения КФПС и доступные материалы: меламин и технический вазелин.

Меламин, $C_3H_6N_6$ или 1,3,5-триазин-2,4,6-триамин – коммерческий порошок, состоящий из бесцветных кристаллов размерами $5\div 85$ мкм, плотностью материала $1,574$ г/см³, нерастворимый в воде, с температурой плавления (разложения) 345 °С. Содержит по массе (молярной) $4,8$ % – водорода, $28,6$ % – углерода; $66,6$ % – азота, которые высвобождаются и переходят в плазменное состояние при термическом воздействии дугового разряда.

Высвободившийся углерод должен повысить температуру плазмы разряда и приграничной области разлета за счет теплового эффекта окисления и способствовать повышению размеров частиц TiO_2 . Азот должен оказывать противоположное действие как на этапе ускорения в УК, так и на этапе разлета материала за счет эндотермического окисления в приграничной области (N_2O – 82,01 кДж/моль; NO – 90,2 кДж/моль; N_2O_3 – 81,0 кДж/моль; NO_2 – 33,5 кДж/моль), частично компенсируя тепловой эффект окисления углерода.

Высвобождающийся водород, как высокотеплоемкий и легкий газ, должен обеспечивать отбор тепловой энергии от дугового разряда, рост сопротивления и напряжения на дуге и ограничение разрядного тока. При этом тепловая энергия водорода преобразуется в кинетическую энергию его расширения, увеличивая скорость плазмы на срезе УК. Это, как показано выше (раздел 4.2), приведет к расширению границ ударно-волновой структуры и площади поверхности головной ударной волны, обеспечивая распыление бóльшего количества материала струи. Это должно привести к повышению производительности по TiO_2 .

Более того, выход свободного водорода через скачок уплотнения в приграничную область приведет к его интенсивному экзотермическому окислению (-250 кДж/моль), дополнительному быстрому нагреву газа, повышению размеров капель и частиц TiO_2 .

Технический вазелин – мазеобразная вязкая жидкость, состоящая из смеси предельных углеводородов с химической формулой от $C_{18}H_{38}$ до $C_{35}H_{72}$, и минерального масла. Плотность $0,870 \div 0,885$ г/см³, температура плавления $27 \div 60$ °С и термического разложения от ~ 90 °С. В чистом виде содержит по массе до $\sim 15\%$ – водорода и $\sim 85\%$ – углерода, практически в ~ 3 раза больше, чем меламина.

В этом варианте высвобождающиеся C и H на всех этапах процесса ПДС, по аналогии с закладкой углерода или меламина, обеспечат повышение температуры плазмы и приграничной области, скорость течения и развития ударно-волновой структуры, и, как следствие, рост размеров сферических частиц TiO_2 . Причем,

значительное увеличение масс C , H и отсутствие N при одинаковых массах загрузки может привести и к увеличению производительности по TiO_2 .

Третий подход заключается в организации многоимпульсного режима работы КМПУ. Судя по результатам его применения для ПДС оксидов железа [138], многоимпульсный режим обеспечивает существенное повышение наработки материала с поверхности УК и, что наиболее важно, повышение производительности по продукту. Более того, в таком режиме каждый последующий плазменный выстрел происходит в газовую среду с повышенной температурой за счет диссипации энергии каждого предыдущего выстрела. Это, естественно, должно последовательно увеличивать время нахождения капель в жидкофазном состоянии, способствовать их слиянию и росту размеров частиц продукта.

5.1 Закладка в КФПС дисперсного углерода

Эксперименты по реализации **первого подхода** (рисунок 5.1) проведены с использованием прежней конструкции КМПУ (рисунок 2.1) и системы буферной сепарации (рисунок 4.1) в следующих условиях: $l_{УК}=225$ мм; $d_{УК}=12$ мм; $U_{зар}=2,6$ кВ; $C=14,4$ мФ; $W_c=48,67$ кДж; $V_{ок}=0,017$ м³; $V_{БК}=0,028$ м³; газовая смесь в ОК: $p(O_2)=0,5$ атм; $p(Ar)=0,5$ атм; $p_{ок}=1$ атм; $T_{ок,БК}=20$ °С (комнатная); время открытия перепускного клапана $\Delta t=8\div 9$ с.

Основные данные и усредненные результаты плазменных выстрелов при массе загрузки технического углерода $m_c=0,25$ г сведены в таблицы 5.1-5.3 (п.1). Типичные осциллограммы $u(t)$, $i(t)$ и расчетные кривые энергетических характеристик $p(t)$, $w(t)$ показаны на рисунке 5.2,а. Видно, что при закладке C практически отсутствует задержка начала сильноточного разряда ($t_I \approx 0$), так как проводящий углерод снижает сопротивление межэлектродного промежутка до ~ 10 Ом. Однако его присутствие вызывает нехарактерный быстрый рост напряжения дуги U_d . Это обусловлено возникновением дуговых микроарядов между крупными зернами углерода (рисунок 5.1,а) с относительно высоким

сопротивлением, которые приводят к термическому разрушению зерен, переходу в плазменное состояние, возникновению полноценного дугового разряда с резким снижением U_d через ~ 50 мкс. При этом заметно возрастает di/dt и ток электропитания КМПУ достигает максимального для данных условий уровня $I_m=167,0$ кА при $P_m \approx 142,0$ МВт. В дальнейшем ток плавно снижается до нуля, а подведенная энергия достигает величины $W=32,5$ кДж. Повышение I_m при прочих «нормальных» характеристиках работы КМПУ следует считать **негативным эффектом** от использования закладки углерода.

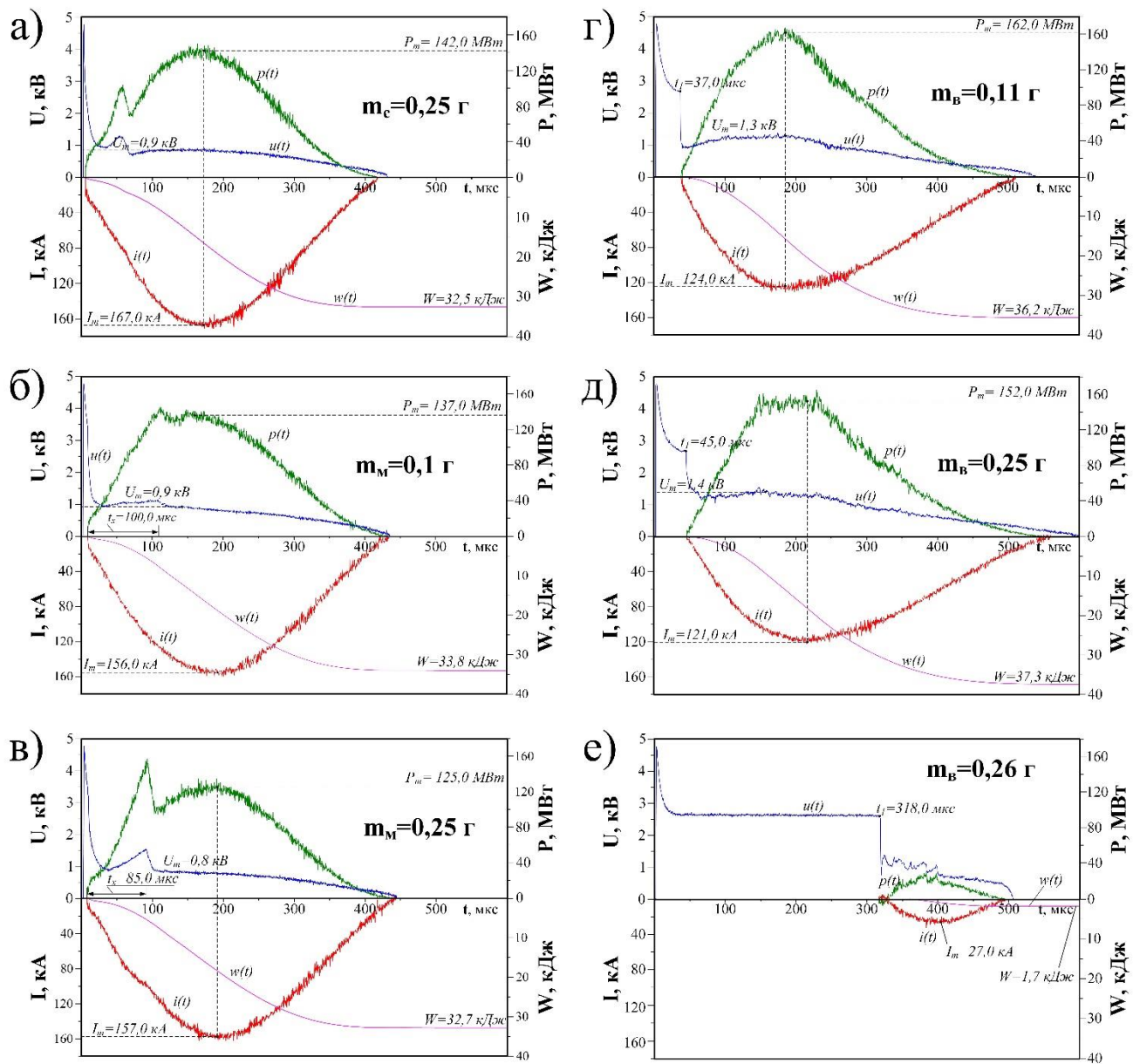


Рисунок 5.2 – Типичные осциллограммы $u(t)$, $i(t)$ и кривые $p(t)$, $w(t)$ при разных закладках вещества в КФПС (углерода m_c , меламин m_m , вазелина m_v)

Из таблицы 5.1, п.1. видно, что закладка *C*, повышающая температуру плазмы, дает существенное увеличение массы вынесенного из УК материала *m* до 9,4 г в сравнении с результатом без закладки *C* (таблица 4.2, п.1.). При этом заметное уменьшение суммарной массы продукта *m_n* и удельной производительности *m_n/W* закономерно обусловлено меньшими размерами ОК.

Таблица 5.1 – Характеристики работы КМПУ в зависимости от массы закладываемого вещества

№	<i>m_{c,м,в}</i>	<i>U_m</i>	<i>I_m</i>	<i>P_m</i>	<i>W</i>	<i>η</i>	<i>m</i>	<i>m/W</i>	<i>m_n</i>	<i>m_n/W</i>	<i>K_n</i>
	<i>г</i>	<i>кВ</i>	<i>кА</i>	<i>МВт</i>	<i>кДж</i>	<i>%</i>	<i>г</i>	<i>г/кДж</i>	<i>г</i>	<i>г/кДж</i>	–
1	<i>m_c</i> =0,25	0,9	167,0	142,0	32,5	67	9,4	0,29	1,87	0,06	0,12
2	<i>m_м</i> =0,10	0,9	156,0	137,0	33,8	74	9,3	0,27	1,71	0,05	0,11
3	<i>m_м</i> =0,25	0,8	157,0	125,0	32,7	67	8,9	0,27	1,87	0,06	0,13
4	<i>m_в</i> =0,07	0,8	160,0	163,0	36,0	65	9,9	0,28	2,3	0,06	0,14
5	<i>m_в</i> =0,11	1,3	124,0	162,0	36,2	74	10,3	0,28	4,32	0,12	0,25
6	<i>m_в</i> =0,25	1,4	121,0	152,0	37,3	78	10,0	0,27	4,19	0,11	0,25

Таблица 5.2 – Результаты РФА порошков в зависимости от массы закладываемого вещества

№	<i>m_{c,м,в}</i>	БК							ОК						
		<i>K%</i>	<i>aTiO₂</i>			<i>rTiO₂</i>			<i>K%</i>	<i>aTiO₂</i>			<i>rTiO₂</i>		
			<i>ω</i>	ОКР	<i>Δd/d</i>	<i>ω</i>	ОКР	<i>Δd/d</i>		<i>ω</i>	ОКР	<i>Δd/d</i>	<i>ω</i>	ОКР	<i>Δd/d</i>
			<i>г</i>	<i>%</i>	<i>нм</i>	<i>·10⁻³</i>	<i>%</i>	<i>нм</i>		<i>·10⁻³</i>	<i>%</i>	<i>%</i>	<i>нм</i>	<i>·10⁻³</i>	<i>%</i>
1	<i>m_c</i> =0,25	98,1	80	122	0,5	20	170	0,2	98,6	70	102	0,4	33	130	0,3
2	<i>m_м</i> =0,10	97,8	85	80	0,4	15	70	0,5	97,1	78	70	0,4	22	80	0,5
3	<i>m_м</i> =0,25	97,8	86	85	0,6	14	70	0,5	97,2	78	80	0,7	22	80	0,5
4	<i>m_в</i> =0,07	95,6	93	90	0,6	7	50	0,7	97,4	82	90	0,8	18	60	0,6
5	<i>m_в</i> =0,11	97,5	95	80	0,2	5	60	0,5	98,0	88	90	0,4	12	95	0,3
6	<i>m_в</i> =0,25	98,0	94	95	0,1	6	–	–	98,6	84	90	0,2	12	100	0,4

Таблица 5.3 – Результаты анализа гранулометрического состава порошков БК в зависимости от массы закладываемого вещества

№	<i>m_{c,м,в}</i>	<i>D_{ср.а.}</i>	<i>D_{ср.п.}</i>	<i>D_{ср.о.}</i>	<i>S_{уд}</i>	<i>D_{min}</i>	<i>D_{10%}</i>	<i>D_{50%}</i>	<i>D_{90%}</i>
	<i>г</i>	<i>мкм</i>	<i>мкм</i>	<i>мкм</i>	<i>м²/г</i>	<i>мкм</i>	<i>мкм</i>	<i>мкм</i>	<i>мкм</i>
1	<i>m_c</i> =0,25	0,36	0,56	0,71	2,63	0,15	0,33	0,63	1,21
2	<i>m_м</i> =0,10	0,35	0,69	1,44	2,14	0,15	0,35	0,82	2,27
3	<i>m_м</i> =0,25	0,56	0,96	1,51	1,54	0,27	0,52	1,42	2,49
4	<i>m_в</i> =0,07	0,36	0,68	1,53	2,17	0,15	0,35	0,81	2,40
5	<i>m_в</i> =0,11	0,44	0,79	1,17	1,87	0,20	0,42	0,95	2,23
6	<i>m_в</i> =0,25	0,39	0,83	2,10	1,78	0,17	0,40	0,99	2,30

На рисунке 5.3,а,б показаны типичные XRD-картины двухфазных продуктов из БК без закладки (а) и с закладкой *C* (б). Результаты РФА с их использованием (таблица 5.2, п.1) показали, что при достаточно высокой

кристалличности порошков $K\%=98,1\%$ и повышенном $\omega(aTiO_2)\approx 80\%$ (БК) и 70% (ОК), средние размеры ОКР обоих полиморфов повысились (при закладке углерода) до максимальных величин >100 нм при относительно низких микроискажениях решетки $\Delta d/d \leq 0,5 \cdot 10^{-3}$. Это может косвенно свидетельствовать о значительном увеличении средних размеров частиц.

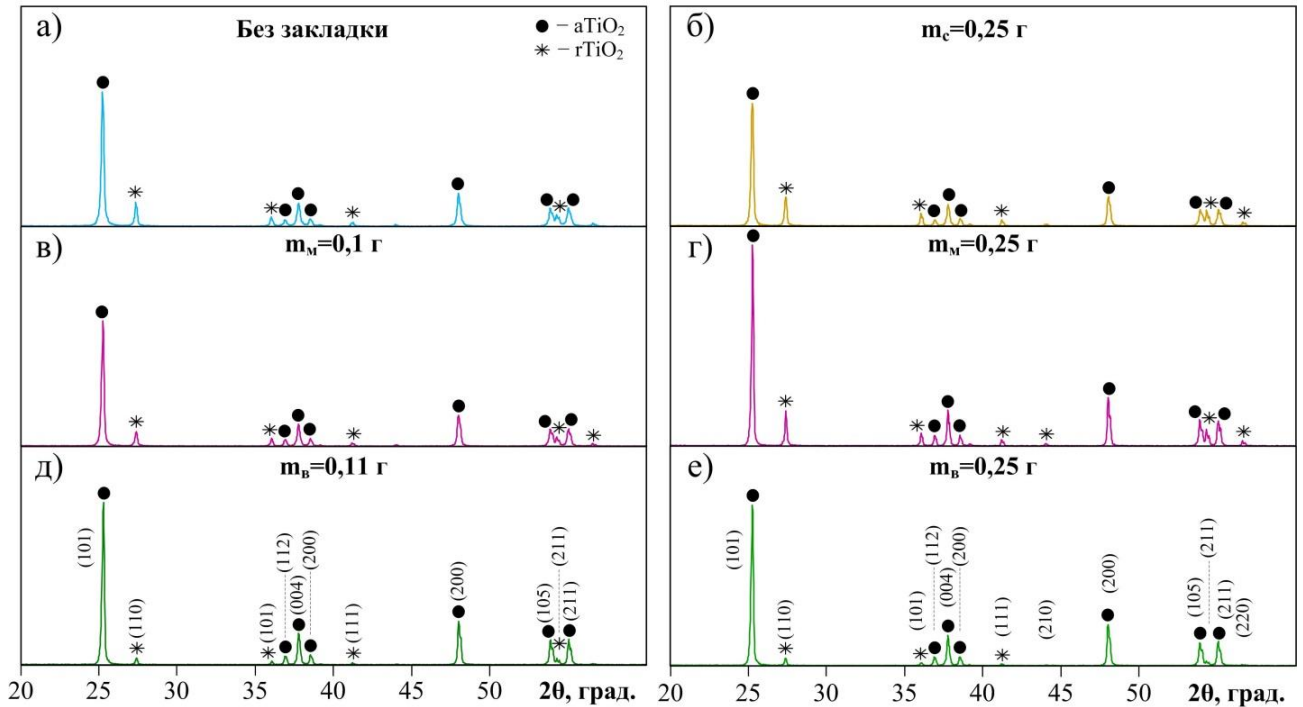


Рисунок 5.3 – XRD-картины порошков БК, полученных при разных закладках вещества в КФПС: а) без закладки; б) углерод; в) г) меламин; д) е) вазелин

Получение преимущественно субмикро-микронной фракции в условиях **первого подхода** качественно демонстрирует SEM-снимок на рисунке 5.4,б (в сравнении с SEM-снимком а), порошка из БК. В массе этого порошка присутствует Φ_m с минимальным размером частиц около 150 нм.

Количественные данные по гранулометрическому составу этого порошка, полученные с помощью анализатора Mastersizer 2000, представлены на рисунке 5.5,а в виде дифференциального и интегрального законов объемного распределения по размерам, а числовые характеристики приведены в таблице 5.3 (п.1.), где: $D_{ср.а.}$ – средний арифметический диаметр; $D_{ср.п.}$ – средний поверхностный диаметр; $D_{ср.о.}$ – средний объемный диаметр; D_{min} – минимальный диаметр; $D_{10\%}$ – эквивалентный диаметр сферы, описывающей частицу, меньше которого в образце находится 10% частиц по объему (10-й перцентиль); $D_{50\%}$ – 50-

й процентиль; $D_{90\%}$ – 90-й процентиль. Такой способ анализа предпочтителен при подборе порошков для формирования композитов и керамики с требуемой микроструктурой (пористостью, плотностью, размерами зерна и т.д.). В данном случае форма дифференциального закона близка к нормальному логарифмическому распределению с шириной $0,15 \div 2,19$ мкм. При среднем арифметическом диаметре $D_{ср.а.} = 0,36$ мкм удельная поверхность порошка составляет $S_{уд} = 2,63$ м²/г, (раздел 3.1) что примерно в 3 раза меньше, чем для Φ_m продукта, полученной без дополнительной загрузки углерода. В данных условиях около 80 % объема порошка составляют частицы с диаметром $0,33 \leq D \leq 1,21$ мкм, т.е. субмикро-микронной фракции.

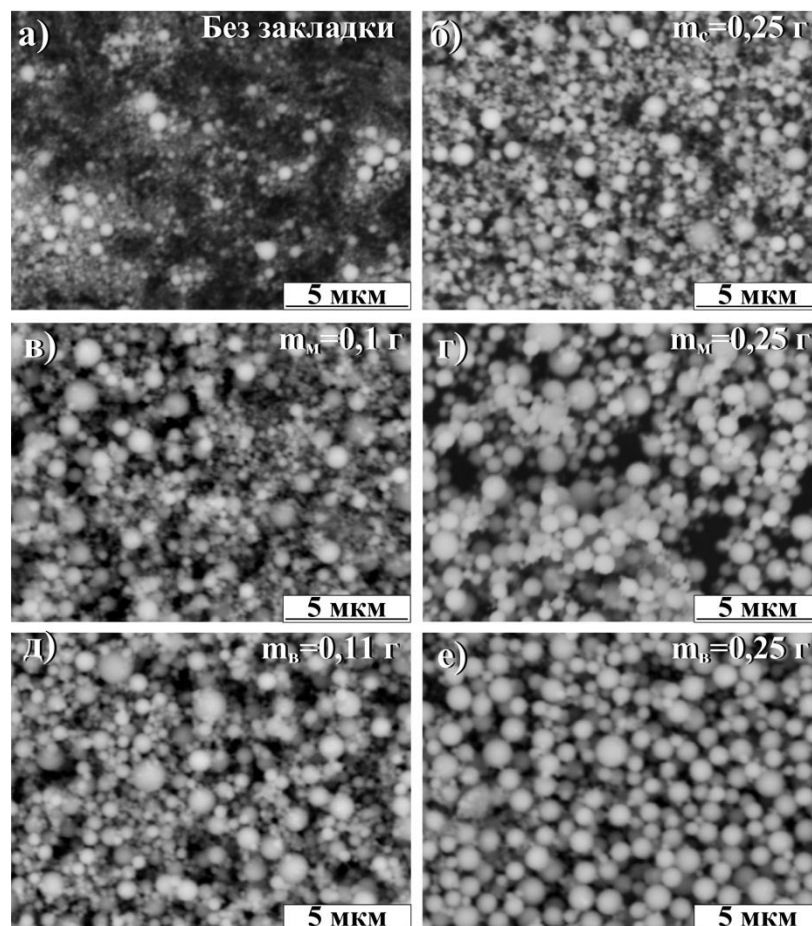


Рисунок 5.4 – Типичные SEM-снимки порошков БК, полученных при разных закладках вещества в КФПС: а) без закладки; б) углерод; в) г) меламина; д) е) вазелина

Очевидно, что варьирование m_c дает возможность изменения гранулометрического состава TiO_2 в этом диапазоне размеров. Однако

рассмотренный подход не дает существенного увеличения производительности по TiO_2 и характеризуется относительно низким $K_{И}$ в сравнении с результатами ПДС без закладки C (рисунок 4.7,б).

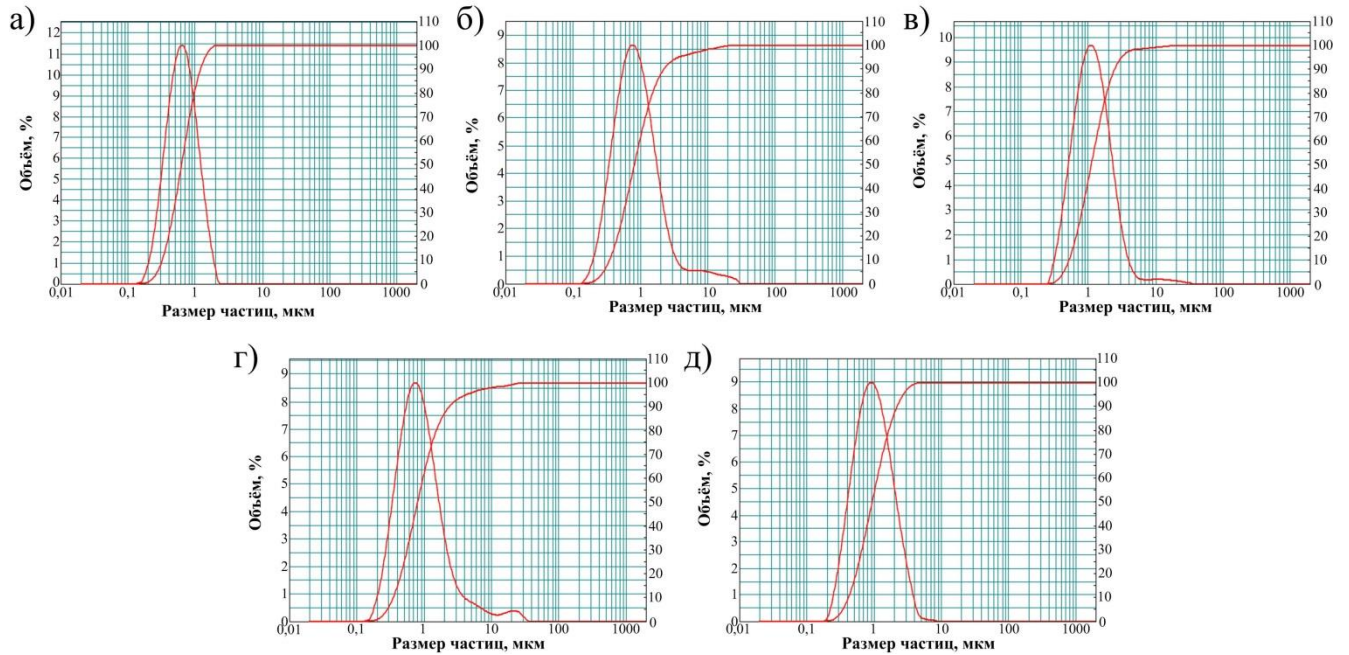


Рисунок 5.5 – Дифференциальные и интегральные законы объемного распределения частиц по размерам порошков БК, полученных при разных закладках вещества в КФПС: а) $m_c=0,25$ г; б) $m_m=0,1$ г; в) $m_m=0,25$ г; г) $m_e=0,11$ г; д) $m_e=0,25$ г

5.2 Загрузка в КФПС водородосодержащего материала

Эксперименты в рамках **второго подхода** с введением в КФПС водородосодержащего материала проведены в тех же условиях при минимальных V_{OK} и $V_{БК}$ (раздел 4.1). По **первому варианту** использовался меламина $C_3H_6N_6$, загрузка которого по массе m_m составляла 0,1 и 0,25 г. SEM-снимок меламина в исходном состоянии представлен на рисунке 5.1,в. Видно, что материал загрузки представляет собой крупнозернистый порошок из бесформенных частиц размерами порядка 10 мкм с чистотой 99,9 %. Типичные осциллограммы $u(t)$, $i(t)$ и кривые $p(t)$, $w(t)$ плазменных выстрелов с разными указанными m_m приведены на рисунке 5.2,б,в. Их характерной особенностью, аналогичной случаю с

загрузкой C , является быстрый рост напряжения du/dt на разрядном промежутке на начальном этапе работы КМПУ длительностью $t_x \approx 85 \div 100,0$ мкс. С увеличением m_m наблюдается рост du/dt и сокращение t_x . Это соответственно в равной степени отражается на мощности разряда $p(t)$ в виде всплесков, приводит к росту сопротивления разряда, ограничению di/dt и амплитуды разрядного тока I_m примерно на 10 кА в сравнении со случаем с закладкой C . Однако снижения мощности на последующем основном этапе работы ускорителя обеспечивает сохранение потребляемой энергии W примерно на прежнем уровне, сопоставимы с W без загрузки или с загрузкой C .

Причина этого аналогична описанному выше (загрузки C) и заключается в дроблении дуги на множество фрагментов между зёрнами меламина, затратах энергии на его плавление и термическое разложение с высвобождением C , H и N . Азот и, тем более, водород (в противовес атомарному или ионизированному углероду) способствуют отводу тепловой энергии от плазмы, охлаждению и росту сопротивления разряда. Эти эффекты усиливаются с увеличением m_m и количества высвобождающихся компонентов.

Однако, как видно из таблицы 5.1, п.2 и 3, ввиду сохранения w наработка титана с поверхности УК остается также на прежнем уровне $8,9 \div 9,3$ г. Относительно малое выделение водорода (4,8% масс.) не дает существенного прироста скорости плазмы, давления в объеме ударно-волновой структуры, площади поверхности головной ударной волны. Поэтому m_n и m_n/W остаются практически на том же уровне, как и при загрузке C (таблица 5.1, п. 1-3). Таким образом, использование меламина не дает преимуществ в показателях работы КМПУ (m , m_n , m_n/W), за исключением некоторого снижения I_m .

Однако результаты РФА (таблица 5.2, п. 2-3, рисунок 5.3) показали значительное повышение $\omega(aTiO_2)$ до $85 \div 86$ % (масс.) в порошках БК и резкое снижение размеров ОКР в сравнении со случаем использования C (таблица 5.2, п. 1). Уменьшение ОКР в данных условиях не говорит о повышении дисперсности порошков. На SEM-снимках рисунка 5.4, в, г видно увеличение количества и размеров сферических частиц TiO_2 даже при минимальной закладке меламина.

Увеличение $\omega(aTiO_2)$ и некоторое уменьшение размеров ОКР можно связать с образованием влаги H_2O при окислении H . Ее наноклапты окутывают жидкофазные микрокапли TiO_2 , способствуют ускорению охлаждения и кристаллизации синтезированного материала, преимущественно со структурой анатаза.

Ожидаемый эффект влияния высвобождающегося водорода демонстрируют кривые законов объемных распределений по размерам, показанные на рисунке 5.5,б,в. Использование меламина приводит к смещению максимумов дифференциальных объемных законов распределения в направлении роста диаметра частиц, даже при минимальной $m_m=0,1$ г в сравнении с $m_c=0,25$ г. Более того, как видно из таблицы 5.3, п. 2, 3, увеличение почти всех числовых характеристик и ширины распределения заметно прогрессирует с увеличением m_m . При этом уменьшается площадь удельной поверхности $S_{уд}$.

Приведенные на рисунке 5.6 ТЕМ-снимки еще раз показывают сфероподобность и блочное строение большинства частиц, а также рост их размеров в диапазоне $\sim 100 \div 500$ нм с увеличением m_m . Полиморф анатаза преобладает во всех порошках из БК, синтезированных с закладкой меламина, а рутильная модификация представлена исключительно бесформенными объектами типа-4, описанными выше (раздел 3.2).

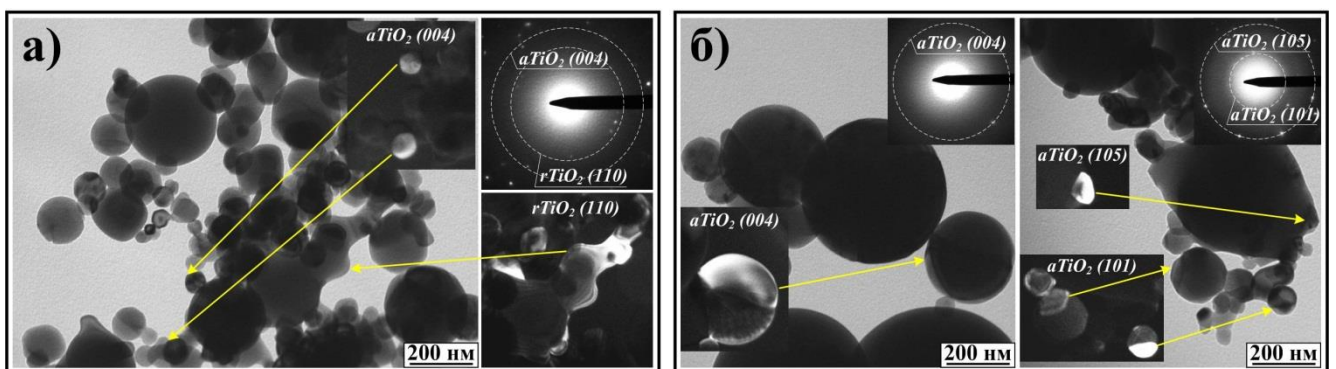


Рисунок 5.6 – Данные ТЕМ-анализа порошков Φ_m , полученных при разной закладке меламина: а) $m_m=0,1$ г; б) $m_m=0,25$ г

На основании приведенных данных можно заключить, что использование водородосодержащего вещества меламина $C_3H_6N_6$ в качестве закладки в КФПС позволяет синтезировать порошки диоксида титана с $\omega(aTiO_2) \approx 85$ % при

субмикро-микронном диапазоне размеров сферических частиц и возможностью регулирования гранулометрического состава за счет уменьшения m_m . Недостатком этого подхода является относительно низкие m_n , m_n/W и K_{II} .

Второй вариант реализован с использованием углеводородного вещества – технического вазелина в качестве закладки в КФПС. Типичные осциллограммы и кривые энергетических характеристик при разных m_6 приведены на рисунке 5.2, г, д, е. При нормальном протекании процесса в КМПУ, как видно из таблицы 5.1 (п. 4-6), использование закладки вазелина обеспечивает не только снижение I_m , рост W и к.п.д. передачи энергии в нагрузку $\eta = W/W_c$, но и заметное увеличение эродированной и вынесенной из УК массы до $m \approx 10,0$ г. Это следует считать первым важным достоинством использования закладки вазелина.

Вторым, более важным преимуществом является повышение производительности по TiO_2 , заметное при минимальной $m_6 = 0,07$ г, и ~2-кратное при $m_6 \geq 0,1$ г в сравнении с аналогичными условиями без загрузки (раздел 4.1) и с загрузкой углеродом и меламином. Абсолютная $m_n = 4,32$ г и удельная $m_n/W = 0,12$ г/кДж производительность, а также $K_{II} = 25$ % при $m_6 = 0,11$ г стали сопоставимыми с результатами в условиях повышенных $V_{ок} = 0,077$ м³ и $p_{ок} = 2$ атм (раздел 4.2).

Версия объяснения мощного эффекта повышения производительности при использовании вазелина основана на высвобождении большого количества водорода. Этот высокотеплоемкий легкий газ накапливает тепловую энергию при контакте с электрической дугой, которая преобразуется в кинетическую энергию его расширения в УК и обеспечивает значительное повышение скорости эрозионной плазмы на срезе ствола и давления в объеме развивающейся ударно-волновой структуры в ОК. В соответствии с гидрогазодинамическими закономерностями это приводит к усилению динамики расширения границ плазменной струи, скорости головной ударной волны и площади ее поверхности, с которой происходит смывание и распыление большого количества материала, прошедшего с большей скоростью через скачок уплотнения с повышенным

давлением. Последующее его окисление обеспечивает увеличение массы TiO_2 , т.е. производительности.

Третий, важнейший результат использования вазелина демонстрируют результаты РФА (рисунок 5.3,д,е, таблица 5.2, п. 4-6), показавшие **рекордно высокое $\omega(aTiO_2)$** до 94÷95 % в БК и 82÷88 % в ОК, особенно при $m_в \geq 0,1$ г. На данное техническое решение получен патент РФ [121].

Эффект резкого увеличения $\omega(aTiO_2)$, по-видимому, также обусловлен образованием воды, но в значительно бóльшем количестве, чем в случае использования меламина. Это и обеспечивает более интенсивное охлаждение бóльшего числа микрокапель TiO_2 и кристаллизацию материала со структурой $aTiO_2$.

Как видно на SEM-снимках рисунка 5.4,д,е, в этих порошках абсолютно доминируют субмикро-микронные частицы, а законы объемных распределений по размерам (рисунок 5.5,г,д) и числовые характеристики (таблица 5.3, п. 4-6) в общем сопоставимы с порошками, полученными в условиях закладки меламина. Разница от изменения $m_в$ наиболее заметна при случаях $m_в=0,07$ г и $m_в=0,11$ г. На фоне почти 2-кратного роста производительности наблюдается возрастание почти всех характерных диаметров (кроме $D_{ср.о.}$) и сокращение $S_{уд}$ за счет увеличения количества H и теплового эффекта его окисления. Дальнейшее увеличение $m_в$ до 0,25 г не показало ожидаемого повышения производительности и гранулометрических характеристик, что, по-видимому, связано с несовершенством способа возгонки закладываемого вазелина.

Типичные данные ТЕМ (рисунок 5.7) демонстрируют влияние $m_в$ на изменение гранулометрического состава, а также показывают морфологические особенности частиц Φ_m и их структурную принадлежность к $aTiO_2$ и $rTiO_2$.

Таким образом, исследования показали, что реализация **первого и второго подходов** с загрузкой в КФПС дисперсного углерода или водородосодержащих материалов – меламина и вазелина, обеспечивают получение порошков TiO_2 субмикро-микронных размеров и возможность регулирования гранулометрического состава. Наиболее предпочтительным является вариант

использования вазелина, обеспечивающий значительное повышение производительности при доминировании $aTiO_2$ на уровне $\sim 95\%$.

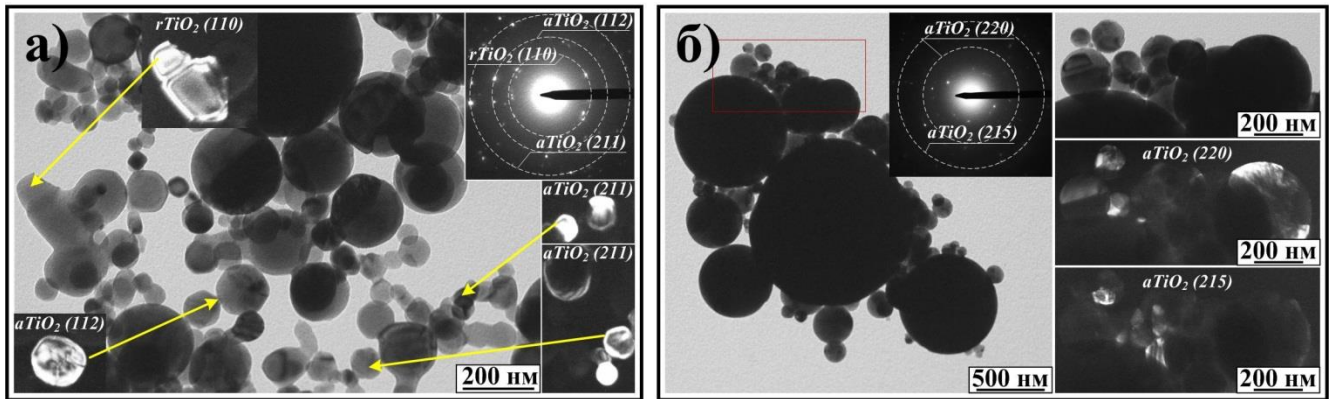


Рисунок 5.7 – Данные ТЕМ-анализа порошков Φ_m , полученных при: а) $m_e=0,11$ г; б) $m_e=0,25$ г

5.3 Многоимпульсный режим работы

Третий подход к решению задачи получения методом ПДС субмикронных порошков TiO_2 со сферической формой частиц заключается в организации многоимпульсного режима работы КМПУ. Аналогичные исследования проведены с целью ПДС оксидов железа и показали ожидаемый результат [139]. Предполагается, что каждый последующий плазменный выстрел будет происходить в объем ОК с газовой смесью, разогретый до некоторой, повышенной, температуры за счет диссипированной энергии предыдущего выстрела и теплового эффекта окисления вынесенного из УК титана.

Очевидно, что в таком режиме эффект укрупнения частиц TiO_2 будет определяться повышающейся температурой газовой смеси в области разлета. Эта температура, в свою очередь, будет зависеть от длительности паузы между плазменными выстрелами или бестоковой паузой Δt_n между последовательными импульсами тока электропитания.

В рамках имеющихся лабораторных возможностей, ЕНЭ разделялся на 4 одинаковые секции с $C_1=C_2=C_3=C_4=7,2$ мФ. Секции заряжались до одинакового $U_{зар.1-4}=2,5$ кВ и накапливали энергию $W_{c1-4}=22,5$ кДж. В соответствии с

упрощенной принципиальной схеме 4-х импульсной системы электропитания (рисунок 5.8), каждая секция коммутировалась управляемыми разрядниками (игнитронами) $K_1 \dots K_4$ на одну общую нагрузку КМПУ с заданной задержкой t_z . Задержка между началами импульсов задавалась с помощью генератора задержанных импульсов ГИ-1, и в экспериментах составляла 450, 550, 700, 1000 и 2000 мкс. В связи с некоторым разбросом длительности последовательных импульсов тока, бестоковые паузы Δt_n определялись по осциллограммам.

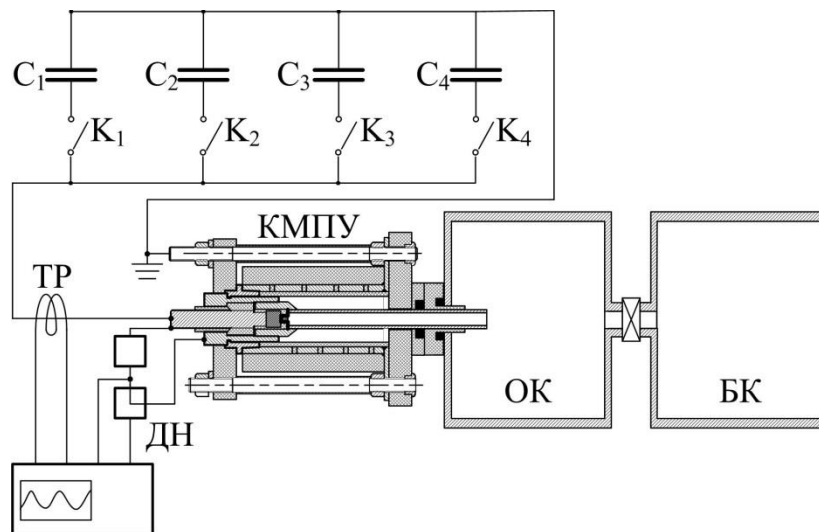


Рисунок 5.8 – Упрощенная принципиальная схема 4-х импульсной системы электропитания КМПУ

Эксперименты по влиянию Δt_n проведены на прежней конструкции КМПУ с системой буферной сепарации (раздел 4.1) при: $l_{ук}=230$ мм, $V_{ок}=0,017$ м³, $p_{ок}=1$ атм, $p(O_2)=0,5$ атм, $p(Ar)=0,5$ атм и комнатной температуре.

На рисунке 5.9 приведены типичные осциллограммы $u(t)$, $i(t)$ и расчетные кривые $p(t)$ и $w(t)$ работы КМПУ в 4-х импульсном режиме при разных длительностях Δt_n между последовательными импульсами. Основные характеристики работы КМПУ и результаты плазменных выстрелов сведены в таблицы 5.4-5.6.

Первый плазменный выстрел инициируется обычным способом с помощью углеродной разрушаемой перемычки, нанесенной на стеклопластиковую поверхность КФС в изоляторе центрального электрода. После плазменного

выстрела на этой поверхности сохраняется электропроводящий слой, по которому происходит электрический пробой при включении следующей секции ЕНЭ.

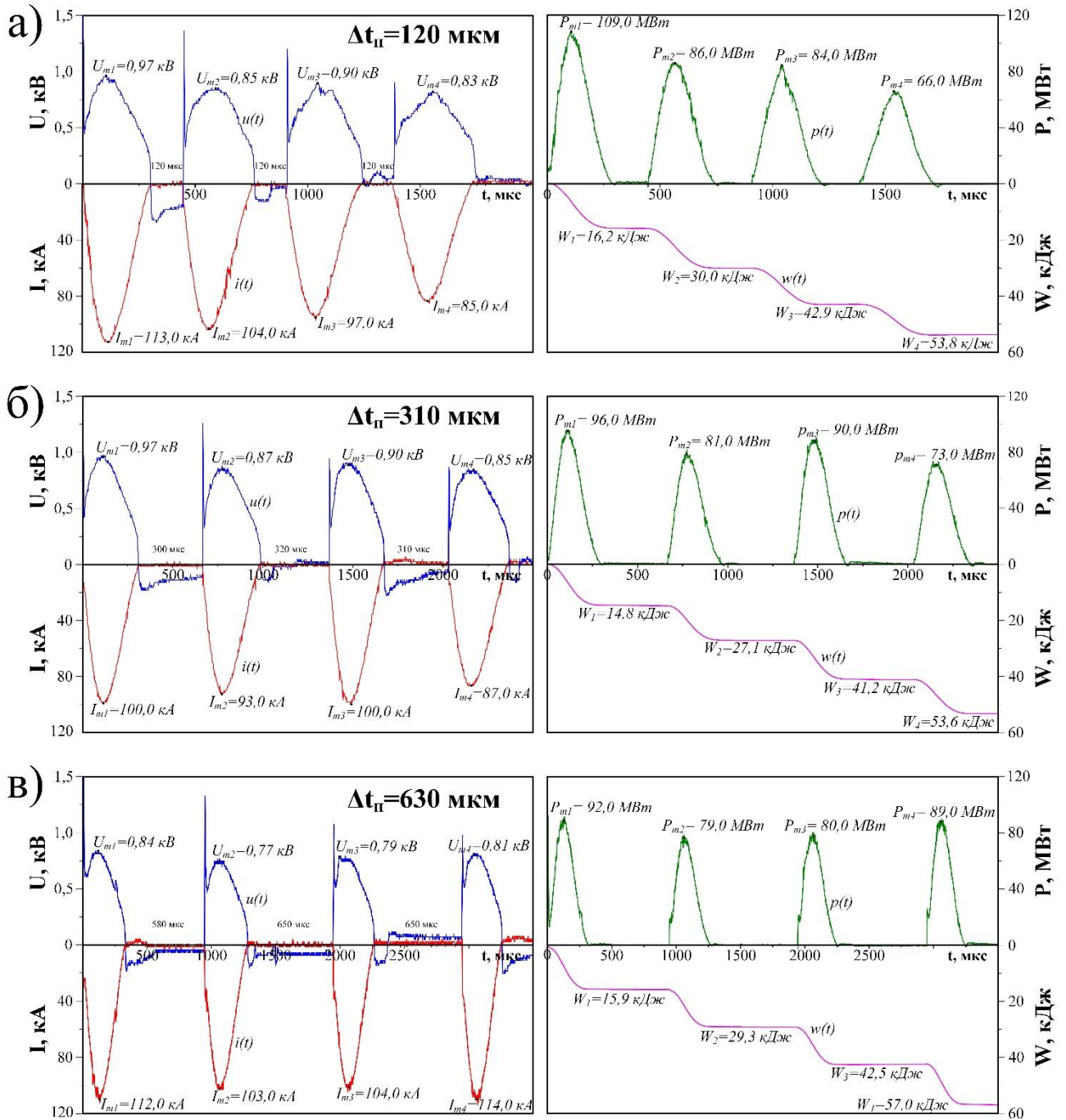


Рисунок 5.9 – Типичные осциллограммы $u(t)$, $i(t)$ и кривые $p(t)$, $w(t)$ в 4-х импульсном режиме при разных Δt_n

Характерной особенностью 4-х импульсного режима в системе с управляемыми трехэлектродными игнитронными разрядниками ИРТ-6 при относительно малых $\Delta t_n = 120 \text{ мкс}$, является последовательное снижение I_{mi} , в среднем на $\sim 10 \text{ кА}$, и некоторое увеличение длительности последующих

импульсов тока на ~ 15 мкс. В совокупности со снижением напряжения дуговой стадии U_d это приводит к последовательному снижению мощности разряда P_{mi} и величины подведенной энергии в каждом последующем импульсе (рисунок 5.9,а). Эти эффекты усиливаются при уменьшении Δt_n , но ослабевают с увеличением, в частности при $\Delta t_n=310$ мкс. В разрядниках первой секции ЕНЭ за относительно малое время Δt_n не успевает восстановиться электрическая прочность промежутка. При включении последующей секции, происходит электрический пробой в обратном направлении промежутков в разрядниках первой (предыдущей) секции, емкость которой разряжена. Поэтому цепь разряда второй (последующей) секции через нагрузку (КМПУ) шунтируется цепью через первую (предыдущую) секцию, конденсаторы которой импульсно заряжаются. Токи этих параллельных контуров обратно пропорциональны сопротивлениям нагрузки (КМПУ) и разрядников первой секции, то есть ток нагрузки уменьшается. Так происходит при подключении каждой последующей секции ЕНЭ. С каждым подключением возрастает емкость разрядившихся предыдущих секций, а ток нагрузки последовательно убывает. Однако, в некоторый момент времени, в зависимости от параметров «паразитных» контуров, их конденсаторы начинают разряжаться на нагрузку, увеличивая длительность импульсов тока.

Таблица 5.4 – Характеристики работы КМПУ в 4-х импульсном режиме с разными Δt_n

№	Δt_n	U_m	I_m	P_m	W	η	m	m/W	m_n	m_n/W	K_n
	мкс	кВ	кА	МВт	кДж	%	г	г/кДж	г	г/кДж	–
1	120	0,9	99,8	86,3	53,8	60	16,5	0,31	4,46	0,08	0,16
2	310	0,8	95,0	85,0	53,6	59	17,3	0,33	4,23	0,08	0,15
3	630	0,9	108,0	85,0	57,0	63	19,6	0,34	8,35	0,15	0,26
4	1257	0,8	108,0	97,0	62,8	70	16,2	0,26	3,78	0,06	0,14
Повышенное давление, $p_{ок}=3,0$ атм											
5	630		108,0	85,0	57,0	63	14,4	0,26	11,6	0,2	0,48
Однократные выстрелы ($\Delta t_n=\infty$)											
6	имп.-1	0,9	100,0	91,0	15,0	67	1,22	0,08	0,61	0,04	0,30
7	имп.-2	0,9	104,0	94,0	15,8	70	1,51	0,09	0,68	0,04	0,27
8	имп.-3	0,9	99,0	85,0	14,8	66	1,11	0,08	0,69	0,05	0,37
9	имп.-4	0,9	105,0	89,0	16,0	71	1,42	0,09	0,78	0,05	0,33
10	Σ имп.1-4	0,9*	102,0*	89,8*	Σ 61,6	69*	Σ 5,26	0,09*	Σ 2,76	0,05*	0,32*

* – средние значения.

Таблица 5.5 – Результаты РФА порошков БК и ОК в 4-х импульсном режиме с разными Δt_n

№	Δt_n	БК							ОК						
		К%	aTiO ₂			rTiO ₂			К%	aTiO ₂			rTiO ₂		
			ω	ОКР	$\Delta d/d$	ω	ОКР	$\Delta d/d$		ω	ОКР	$\Delta d/d$	ω	ОКР	$\Delta d/d$
			МКС	%	нм	$\cdot 10^{-3}$	%	нм		$\cdot 10^{-3}$	%	%	нм	$\cdot 10^{-3}$	%
1	120	96,8	74	94	1,04	26	66	0,9	97,4	69	115	1,3	31	100	0,3
2	310	96,6	73	87	0,8	27	83	0,4	96,9	67	95	1,0	33	76	0,6
3	630	97,9	74	95	0,4	26	120	0,2	98,4	63	90	0,7	37	66	0,5
4	1257	97,2	74	98	0,7	26	130	0,1	97,8	66	98	0,7	34	140	0,1
Повышенное давление, $p_{OK}=3,0$ атм															
5	630	96,2	75	80	0,8	25	75	0,4	96,7	75	85	1,3	25	75	0,4
Однократные выстрелы ($\Delta t_n=\infty$)															
6	имп.-1	86,4	85	60	1,6	15	50	0,6	90,4	80	40	0,2	20	65	0,6
7	имп.-2	89,4	85	50	1,3	15	60	0,4	89,4	80	50	1,2	20	70	0,5
8	имп.-3	87,0	84	40	1,6	16	30	0,9	91,5	80	50	1,3	20	80	0,3
9	имп.-4	88,7	84	45	1,4	16	45	0,7	89,5	85	55	1,8	15	65	0,5

Таблица 5.6 – Результаты анализа гранулометрического состава порошков БК в 4-х импульсном режиме с разными Δt_n

№	Δt_n	$D_{ср.а.}$	$D_{ср.п.}$	$D_{ср.о.}$	$S_{уд}$	D_{min}	$D_{10\%}$	$D_{50\%}$	$D_{90\%}$
	МКС	МКМ	МКМ	МКМ	$м^2/г$	МКМ	МКМ	МКМ	МКМ
1	120	0,28	0,69	1,76	2,13	0,09	0,35	0,87	2,63
2	310	0,27	0,65	1,5	2,20	0,09	0,33	0,81	2,20
3	630	0,27	0,62	1,2	2,38	0,09	0,32	0,78	1,93
4	1257	0,27	0,66	5,66	2,23	0,09	0,32	0,79	16,20

В рассматриваемых условиях при $\Delta t_n=630$ мкс разрядники первой секции восстанавливаются, возникновение «паразитных» контуров прекращается, и обеспечивается практическая автономность работы всех секций ЕНЭ на нагрузку – КМПУ. При этом, как видно из приведенных данных (рисунок 5.9, таблица 5.4), практически стабилизируются параметры импульсов электропитания, исчезают потери энергии, вызванные ее перетоками по «паразитным» контурам при меньших Δt_n . Поэтому с увеличением Δt_n наблюдается увеличение суммарной подведенной энергии W_{Σ} и обусловленный ей рост суммарной эродированной и вынесенной из УК массы материала m , и ее удельной величины m/W_{Σ} . Более того, при $\Delta t_n=630$ мкс в экспериментах получена максимальная абсолютная производительность по TiO_2 $m_n=8,33$ г, в 2 раза превосходящая этот важнейший показатель при меньших Δt_n . Дальнейшее увеличение Δt_n не показало заметного и однозначного повышения ни m , ни m_n синтезированного продукта. Однако при Δt_n

более ~ 1000 мкс обозначилась тенденция снижения этих показателей, а при $\Delta t_n \approx 1250$ мкс они существенно снизились до $m = 16,2$ г, а $m_n = 3,8$ г, несмотря на повышенную $W_\Sigma = 62,7$ кДж. Таким образом, с точки зрения стабильности параметров последовательных импульсов, минимизации потерь, максимума наработки материала и производительности по TiO_2 в рассматриваемых условиях следует принять за оптимальную величину $\Delta t_n = 630$ мкс.

С целью демонстрации преимуществ многоимпульсного режима работы КМПУ, проведена серия экспериментов из 4-х однократных плазменных выстрелов ($\Delta t_n = \infty$) с параметрами одного плазменного выстрела в 4-х импульсном режиме без замены основных элементов – наконечника центрального электрода и ствола (таблицы 5.4 и 5.5, п.6-9).

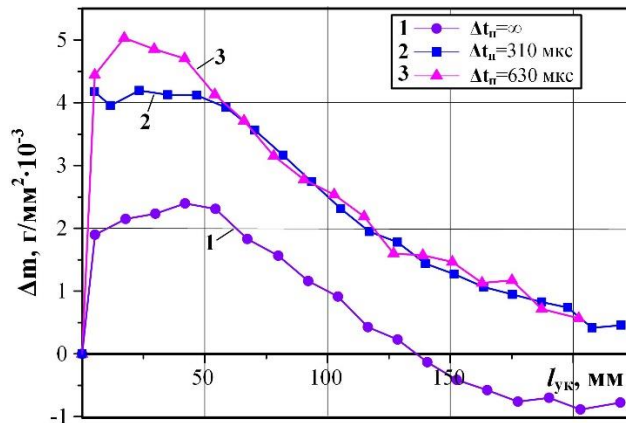


Рисунок 5.10 – Эпюры удельного дифференциального электроэрозионного износа поверхности УК в 4-х импульсном режиме при разных Δt_n

Видно, что параметры однократных импульсов, из-за отсутствия «паразитных» контуров, сопоставимы с параметрами выстрелов при $\Delta t_n \geq 630$ мкс. Однако при этом суммарная масса вынесенного из УК материала, абсолютная Σm и удельная $\Sigma m/W_\Sigma$, снизились более чем в 3 раза. Это наглядно показывает сравнение эпюр удельного дифференциального износа стенки ствола по его длине $\Delta m(l_{УК})$, приведенных на рисунке 5.10.

При 4-х однократных выстрелах Δm (1) на длине $l_{УК} \approx 140$ мм переходит в область отрицательных значений, что соответствует наслоению ранее эродированного материала на поверхность конечного участка УК. Выносимая из УК масса заметно снижается. В 4-х импульсном режиме эпюры суммарного

износа проходят значительно выше и не переходят в область отрицательных значений. Повышение Δt_n сопровождается некоторым повышением износа на начальном участке УК длиной ~ 50 мм, что соответствует увеличению интегрального износа и выносимой массы m (таблица 5.4).

Причиной многократного увеличения m в 4-х импульсном режиме является сохранение после первого выстрела на поверхности УК перегретого расплава титана, что обеспечивает дополнительное плавление стенки ствола. Плазменный поток в УК последующего выстрела легко захватывает «готовый» расплав и материал, эродированный током второго импульса. Следующий (третий) импульс электропитания производит такой же эффект. Таким образом, все последующие выстрелы последовательно наращивают эрозию поверхности УК и массу выносимого металла. Нарастание m с ростом Δt_n вплоть до некоторого оптимального обеспечивается облегчением эрозии с ростом температуры металла ствола, дополнительным его плавлением в течение бестоковой паузы и выносом расплава от предыдущего выстрела.

Чрезмерное увеличение Δt_n приводит к развитию обратного эффекта. Снижается температура остающегося расплава и стенки ствола. Снижается текущая эрозия. Происходит послойное затвердевание расплава, его наслоение на теплопроводящую стенку ствола и уменьшение m . Это, в частности, становится хорошо заметно по сокращению m при $\Delta t_n = 1257$ мкс (таблица 5.4).

Из приведенных данных видно, что одним из наиболее значимых результатов реализации многоимпульсного режима является $2\div 3$ кратное увеличение m_n до 8,35 г при $\Delta t_n = 630$ мкс, по сравнению с суммарной массой продукта, полученной в 4 однократных выстрелах (таблица 5.4, п. 10). Очевидно, что это обеспечивается не только увеличением m . Пожалуй, единственной понятной причиной является повышение давления в области распространения ударно-волновых структур последующих плазменных выстрелов как за счет ступенчатого нагрева среды предыдущими выстрелами, так и волнового повышения давления при схлапывании структуры струи предыдущего выстрела.

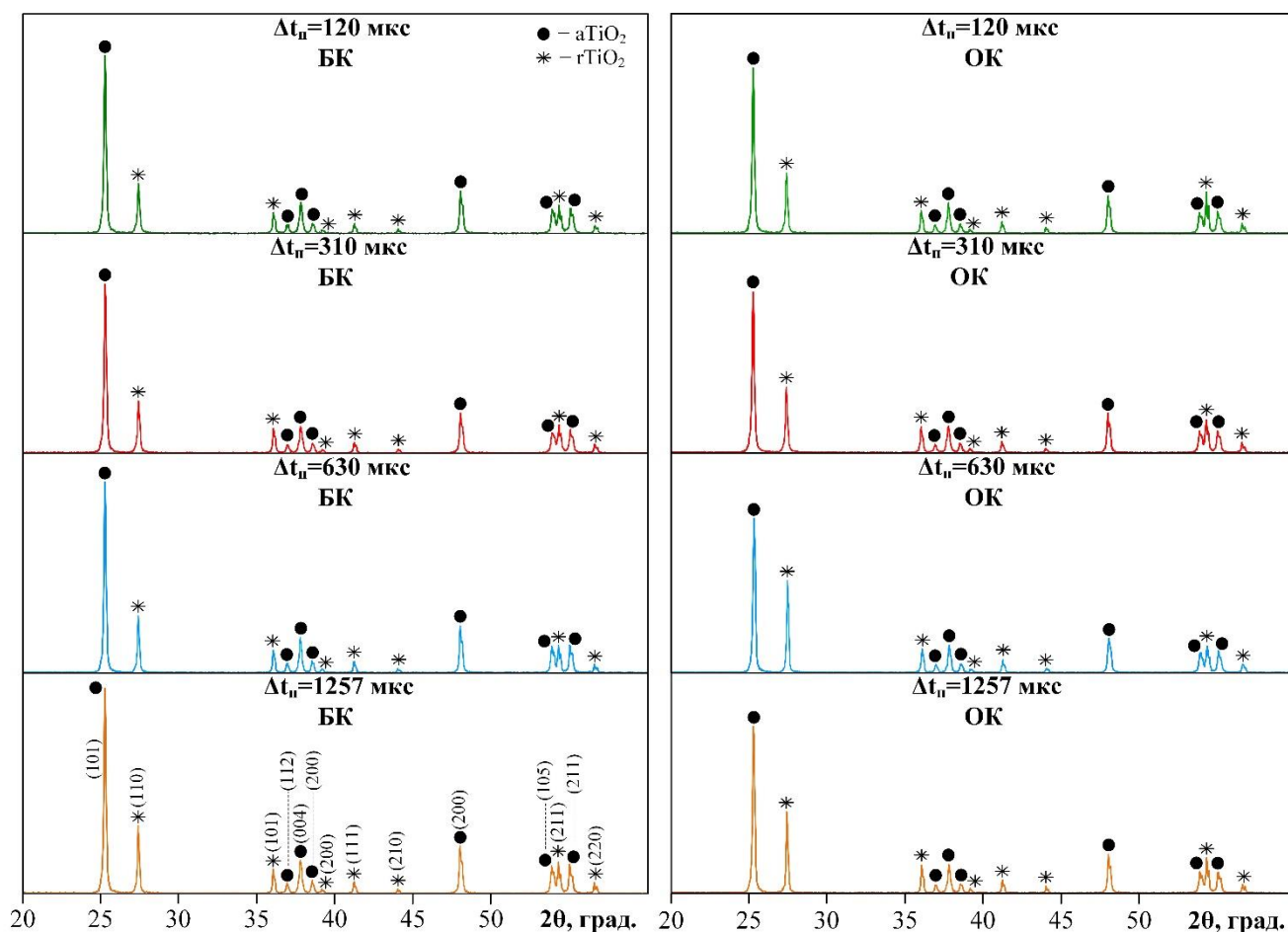


Рисунок 5.11 – XRD-картины порошков БК и ОК в 4-х импульсном режиме при разных Δt_n

Нельзя исключать влияние и каких-то других факторов, связанных с тем, что последующие плазменные выстрелы происходят в газообразную среду со взвешенными частицами продукта предыдущего выстрела. Косвенным подтверждением этой основной версии можно считать еще большее увеличение массы продукта до $m_n=11,6$ г ($m_n/W=0,2$) в 4-х импульсном эксперименте при повышенном начальном давлении газовой смеси до $p_{ок}=3,0$ атм (таблица 5.4, приводит к повышению дисперсности. На это указывает как уменьшение ОКР порошков (таблица 5.5, п. 5), так и повышение $S_{уд}$ до $9,8$ м²/г, установленное методом БЭТ. Т.е. 4-х импульсный режим в условиях повышенного $p_{ок}$ можно рассматривать как еще один вариант регулирования дисперсности при максимальной производительности по TiO_2 .

Исследование продуктов ПДС из БК и ОК методами XRD (рисунок 5.11, таблица 5.5) показали высокий уровень кристалличности, несколько

повышающийся с увеличением Δt_n от $\sim 97\%$ до $\sim 98\%$. Уже это свидетельствует об ожидаемом снижении дисперсности, по сравнению с продуктами однократных выстрелов, когда $K\%$ не превышает 90% (таблица 5.5, п. 6-9). На это же указывает и заметное увеличение средних размеров ОКР доминирующей фазы $aTiO_2$ до $\sim 90\div 98$ нм (БК) по сравнению с $\sim 40\div 60$ нм при однократных выстрелах с энергией $\sim 15\div 16$ кДж, и ~ 80 нм при энергии около $30\div 35$ кДж (таблица 5.5), а также в 4-х импульсном режиме при $p_{ок}=3,0$ атм (таблица 5.5, п. 5). Однако, как видно по соотношению сильнейших рефлексов $aTiO_2$ и $rTiO_2$ (рисунок 5.11), в условиях 4-х импульсного режима, практически независимо от Δt_n , доминирование $aTiO_2$ не столь велико, не выше $\sim 74\%$, то есть ниже, чем в «обычных» ранее рассмотренных условиях, и, тем более, в условиях применения углерода и углеводородных добавок (меламин, вазелин) в однократных выстрелах (таблица 5.5). Это еще раз подтверждает как действие повышенной температуры, так и влияние водорода на заключительном этапе процесса (образование водяного пара).

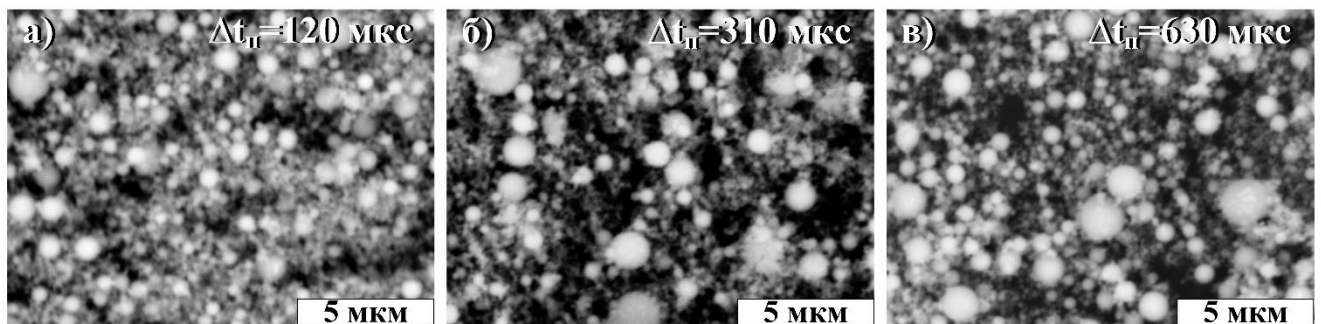


Рисунок 5.12 – Типичные SEM-снимки порошков БК в 4-х импульсном режиме при разных Δt_n : а) 120 мкс; б) 310; в) 630 мкс

Фактическое повышение количества частиц субмикро-микронного диапазона размеров в 4-х импульсном режиме качественно показывает сравнение SEM-снимков на рисунке 5.12. Причем, очевидным их отличием от порошков, полученных с использованием добавок меламин и вазелина, является заметное присутствие нанодисперсии Φ_m .

Количественно это доказывают результаты анализа гранулометрического состава, приведенные на рисунке 5.13 и в таблице 5.6. Как и в других случаях

получения субмикро-микронных порошков TiO_2 , дифференциальные законы распределения близки к нормально-логарифмическим со слабо выраженной бимодальностью в диапазоне >4 мкм, практически независимо от Δt_n в рассматриваемом диапазоне. Порошки содержат наноразмерную фракцию с минимальным размером частиц около ~ 90 нм, а до 10 % объема составляют частицы размерами $<320 \div 350$ нм. Поэтому значительно, до ~ 270 нм, снизился $D_{ср.а.}$, а $D_{ср.п.}$ и $D_{ср.о.}$ примерно равны величинам, имеющим место при загрузке минимальных масс меламина и вазелина. Этим условиям соответствуют и величины удельных поверхностей порошков $S_{уд} \approx 2,13 \div 2,38$ м²/г (таблица 5.6).

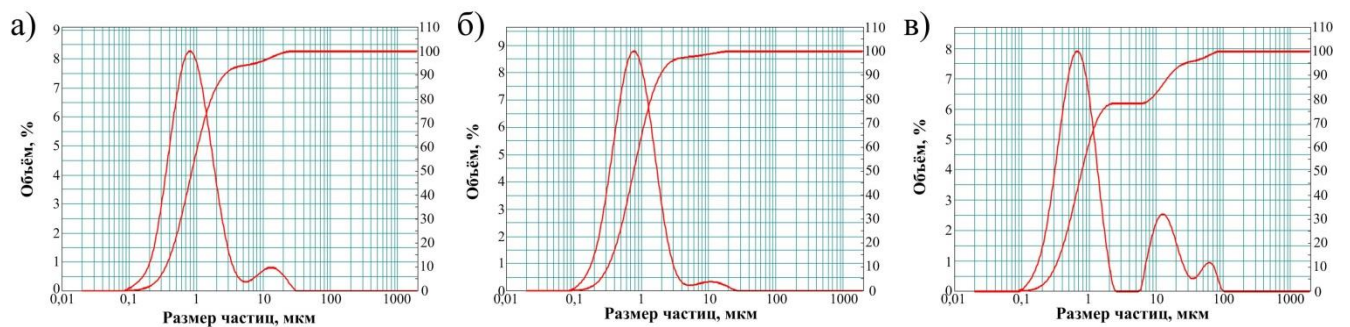


Рисунок 5.13 – Дифференциальные и интегральные объемные законы распределения частиц по размерам порошков БК при разных Δt_n : а) 120 мкс; б) 630 мкс; в) 1257 мкс

Наличие в порошках Φ_m в виде уже известных морфологических типов (раздел 3.2) демонстрируют результаты ТЕМ-анализов на рисунке 5.14. Их сравнение подтверждает некоторое увеличение размеров с ростом Δt_n , особенно при $\Delta t_n \approx 1257$ мкс, согласующееся с ОКР. Кроме того, наблюдается наличие бесформенных частиц **типа-4**, повышенное количество которых соответствует увеличению $\omega(rTiO_2)$.

Основной причиной присутствия Φ_m является ее образование в первом импульсе. Поэтому регулирование ее содержания в обе стороны – уменьшения или увеличения – можно реализовывать путем соответственного изменения энергетики первого импульса. Причем, очевидно, что с увеличением W_I повысятся m , m_n и содержание (масс. %) мелкой фракции $\omega(\Phi_m)$. А вот

уменьшение W_I , конечно, снизит $\omega(\Phi_m)$, но при этом должны уменьшиться m и m_n . Однако процентные соотношения масс этих фракций может не измениться.

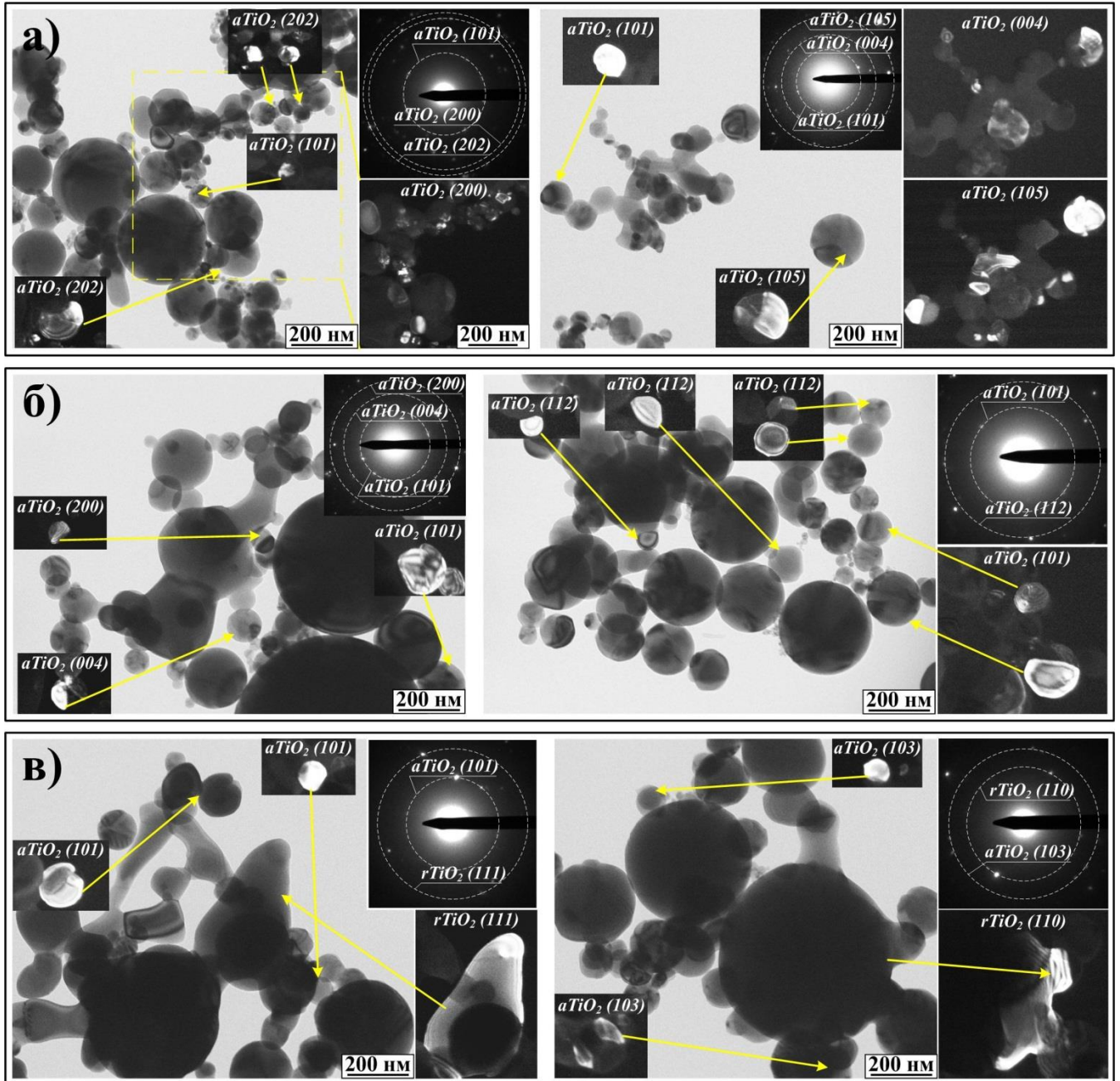


Рисунок 5.14 – Данные ТЕМ-анализа порошков БК в 4-х импульсном режиме при разных Δt_n : а) 120 мкс; б) 630 мкс; в) 1257 мкс

Абсолютного уменьшения $\omega(\Phi_m)$ при многоимпульсном режиме можно достичь за счет закладки в КФПС водородосодержащего материала (меламин или вазелина), который выполнит свою функцию в первом импульсе. Это обоснованное предположение проверено экспериментально, путем реализации 4-х

импульсного режима в тех же условиях, что и ранее, но с закладкой в КФПС меламина или вазелина.

Эффективность такого **совместного режима** ПДС показывает сравнение данных таблиц 5.4 и 5.7, 5.5 и 5.8, 5.6 и 5.9. Такой же эффект наблюдался в одноимпульсном режиме (с загрузкой меламина или вазелина), но с удвоенной энергетикой импульса. Поэтому при ~ 2 -х кратном уменьшении масс до $m_m=0,1$ г и $m_b=0,05$ г, обеспечивается сопоставимый уровень W_Σ с многоимпульсным режимом без загрузки, и даже несколько превышающий в случае с вазелином. Поэтому достигаются столь же высокие показатели наработки материала m , m/W_Σ и производительности m_n и m_n/W_Σ . Как и в одноимпульсном режиме (таблица 5.1, п. 5) эти показатели максимальны в случае использования вазелина и существенно выше, чем в 4-х импульсном режиме без загрузки (таблица 5.4) и в одноимпульсном с вазелином (таблица 5.1).

Таблица 5.7 – Характеристики работы КМПУ в **совместном режиме** ($\Delta t_n=630$ мкс)

№	$m_{м,в}$	U_m	I_m	P_m	W	η	m	m/W	m_n	m_n/W	K_n
	$г$	$кВ$	$кА$	$МВт$	$кДж$	$\%$	$г$	$г/кДж$	$г$	$г/кДж$	–
1	$m_m=0,10$	0,8	97,2	76,3	55,8	62	18,7	0,33	9,01	0,16	0,29
2	$m_m=0,20$	0,8	89,0	69,0	48,5	54	16,6	0,34	8,50	0,17	0,31
3	$m_b=0,05$	0,9	90,5	79,0	60,3	67	19,8	0,33	10,87	0,18	0,33
4	$m_b=0,10$	0,8	77,8	64,0	44,2	49	13,4	0,31	6,22	0,14	0,28

Таблица 5.8 – Результаты РФА порошков, полученных в **совместном режиме** ($\Delta t_n=630$ мкс)

№	$m_{м,в}$	БК							ОК						
		К%	aTiO ₂			rTiO ₂			К%	aTiO ₂			rTiO ₂		
			ω	ОКР	$\Delta d/d$	ω	ОКР	$\Delta d/d$		ω	ОКР	$\Delta d/d$	ω	ОКР	$\Delta d/d$
$г$	$\%$	$\%$	нм	$\cdot 10^{-3}$	$\%$	нм	$\cdot 10^{-3}$	$\%$	$\%$	нм	$\cdot 10^{-3}$	$\%$	нм	$\cdot 10^{-3}$	
1	$m_m=0,10$	97,7	77	86	0,5	23	106	0,3	98,3	72	97	0,7	28	118	0,3
2	$m_m=0,20$	98,1	76	81	0,5	24	91	0,4	98,0	70	104	1,1	30	106	0,3
3	$m_b=0,05$	98,0	82	90	0,2	18	95	0,3	97,0	71	82	0,5	29	85	0,3
4	$m_b=0,10$	98,0	72	96	0,6	28	113	0,3	97,0	60	76	0,9	40	132	0,3

Можно отметить, что в условиях **совместного режима**, согласно XRD и РФА (таблица 5.15), обеспечивается повышение $\omega(aTiO_2)$ до ~ 82 %, но не более, так как загрузка вазелина выполняет свою функцию в основном в первом импульсе.

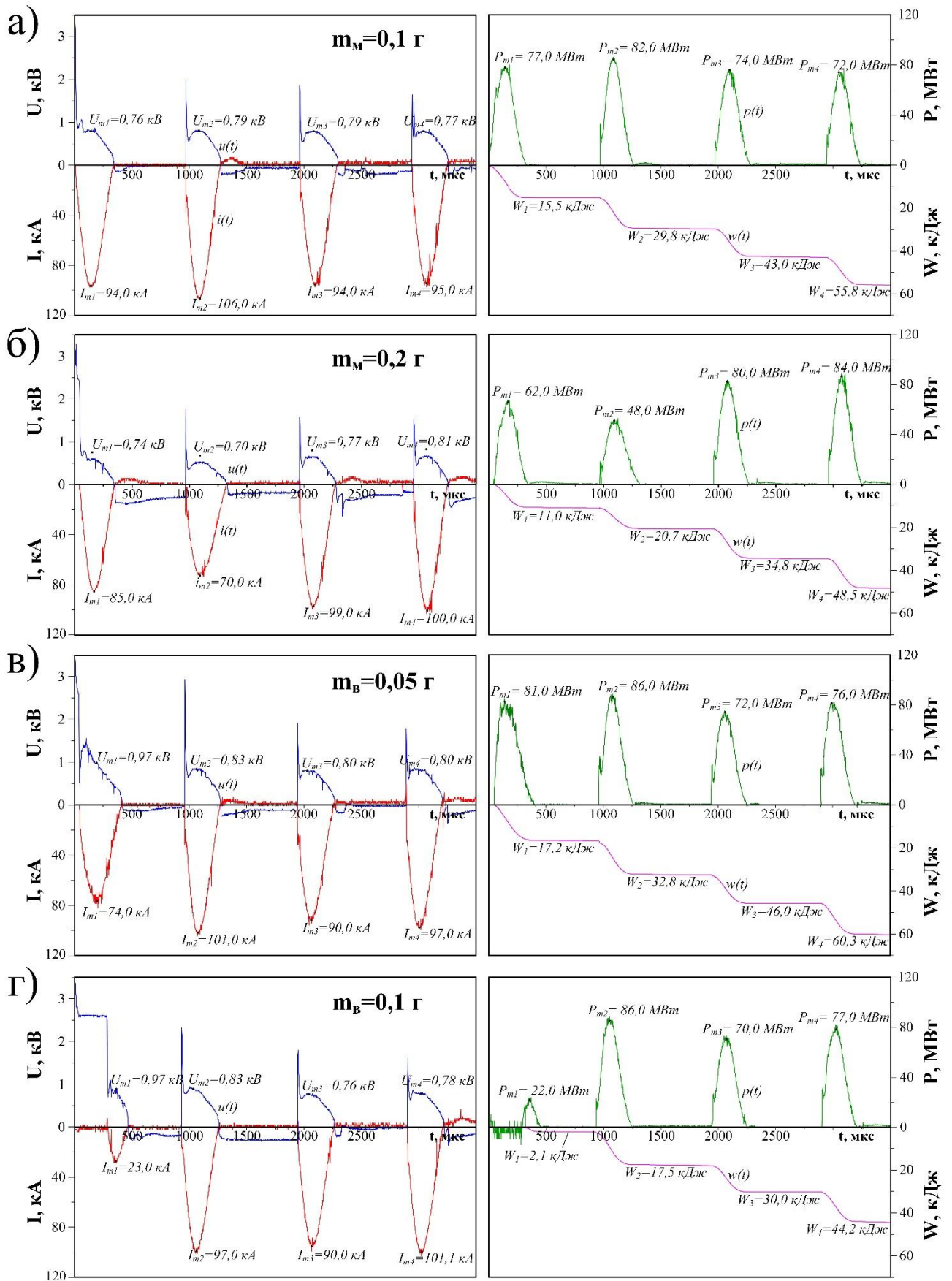


Рисунок 5.15 – Типичные осциллограммы $u(t)$, $i(t)$ и кривые $p(t)$, $w(t)$ при разных закладках вещества в КФПС и $\Delta t_n=630 \text{ мкс}$

Таблица 5.9 – Результаты анализа гранулометрического состава порошков БК, полученных в **совместном режиме** ($\Delta t_n=630$ мкс)

№	$m_{м,в}$	$D_{ср.а.}$	$D_{ср.п.}$	$D_{ср.о.}$	$S_{уд}$	D_{min}	$D_{10\%}$	$D_{50\%}$	$D_{90\%}$
	$г$	МКМ	МКМ	МКМ	$M^2/г$	МКМ	МКМ	МКМ	МКМ
1	$m_m=0,10$	0,42	1,5	3,82	0,98	0,2	0,63	2,5	7,1
2	$m_v=0,05$	0,39	1,15	2,95	1,28	0,17	0,49	1,79	5,89

SEM-снимки на рисунке 5.16 показывают уменьшение $\omega(\Phi_m)$ в порошках **совместного режима**. Количественная оценка полученного эффекта следует из анализа гранулометрического состава по кривым законов объемного распределения по размерам на рисунке 5.17, формы которых существенно отличаются от полученных выше (рисунки 5.5 и 5.13).

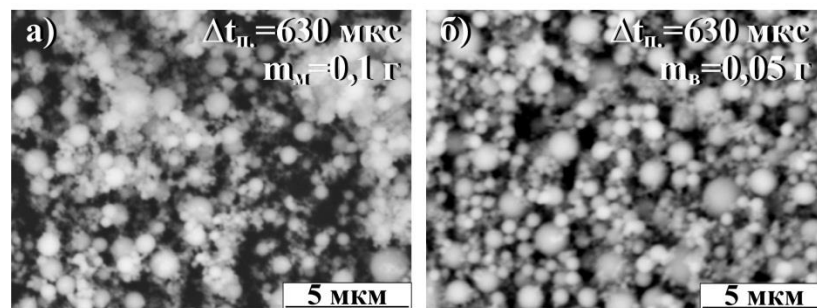


Рисунок 5.16 – Типичные SEM-снимки порошков БК, полученных в 4-х импульсном режиме при разных закладках: а) меламина; б) вазелина

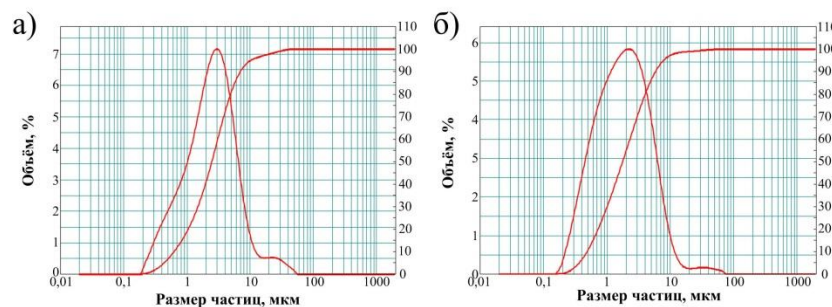


Рисунок 5.17 – Дифференциальные и интегральные объемные законы распределения частиц по размерам порошков БК в 4-х импульсном режиме при $\Delta t_n=630$ мкс и разных закладках вещества в КФПС: а) $m_m=0,1$ г; б) $m_v=0,05$ г

Из таблицы 5.9 с числовыми характеристиками распределений по размерам порошков **совместного режима** видно ожидаемое увеличение D_{min} до $0,17 \div 0,20$ мкм и $D_{ср.а.}$ до $\sim 0,4$ мкм относительно 4-х импульсного режима (таблица 5.6). Более того, эти величины приблизились к показателям одноимпульсного режима с закладками m_m и m_v (таблица 5.3). Остальные характеристики

гранулометрического состава за счет дополнительного теплового эффекта окисления водорода в первом импульсе притерпели абсолютное увеличение, а S_{y0} беспрецедентно снизилась до $0,98 \div 1,28 \text{ м}^2/\text{г}$.

Таким образом, закладка водород-генерирующего вещества не только снизила $\omega(\Phi_m)$ в порошке первого плазменного выстрела, но и дополнительно повысила температуру среды в ОК перед серией последующих выстрелов, обеспечив еще бóльший рост температуры и размеров частиц основной массы порошкообразного продукта.

5.4 Выводы по главе 5

1. На основе полученных экспериментальных данных определены принципиальные подходы получения субмикро-микронных порошков диоксида титана со сферической формой частиц и высоким содержанием $aTiO_2$:

- **первый подход** – закладка в КФПС дисперсного углерода – повышение температуры плазмы разряда в УК и в приграничной области разлета капель материала струи в ОК;
- **второй подход** – закладка в КФПС материалов, содержащих углерод и водород, дисперсного меламина и технического вазелина – повышение температуры плазмы разряда в УК и приграничной области разлета, в том числе за счет экзотермического окисления водорода;
- **третий подход** – использование многоимпульсного режима работы КМПУ – предварительный нагрев металла ствола и области разлета за счет диссипации энергии предыдущих плазменных выстрелов.

2. Закладка в КФПС дисперсных углерода и меламина отражаются на формировании кривых энергетических характеристик $u(t)$, $i(t)$, $p(t)$, приводят к некоторому нежелательному росту I_m , практически не влияют на $w(t)$, но несколько повышают наработку металла m и производительность в сравнении с характеристиками процесса без закладки. Реализовано получение субмикро-микронных порошков со сферическими частицами с $D_{ср.а.}=0,36 \text{ мкм}$ и $S_{y0}=2,63 \text{ м}^2/\text{г}$

при закладке углерода, и с $D_{cp.a.}=0,56$ мкм и $S_{уд}=1,54$ м²/г при закладке меламина, отличающихся повышенными $\omega(aTiO_2)$ соответственно 80 % и 86 %.

3. Наибольший эффект обеспечивается закладкой в КФПС технического вазелина. Несмотря на возникновение задержки начала дуговой стадии разряда (~40 мкс), реализуется существенное снижение I_m , повышение P_m , W и η . Важнейшим результатом является более чем 2-х кратное повышение производительности m_n , и максимально высокое содержание $\omega(aTiO_2)\approx 95$ % в порошках с доминирующей субмикро-микронной фракции при $D_{cp.a.}=0,44$ мкм и $S_{уд}=1,8$ м²/г со сферической формой частиц.

4. Наиболее высокие результаты по получению субмикро-микронных порошков с преимущественным содержанием $aTiO_2$ в материале сферических частиц, получены с использованием многоимпульсного режима работы КМПУ, обеспечивающего:

- значительное снижение энергетика, электродинамических и тепловых нагрузок на КМПУ;
- при оптимальной длительности бестоковой паузы высокую удельную наработку материала m/W и производительность m_n/W ;
- при реализации совместного режима с закладкой в КФПС вазелина получение порошков с минимальной удельной поверхностью ~1 м²/г и сферической формой частиц.

5. Показана принципиальная возможность регулирования в широких диапазонах гранулометрического состава, средних размеров частиц, удельной поверхности порошков, а также производительности системы ПДС за счет комбинированного применения описанных подходов и конкретных технических решений.

ГЛАВА 6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПДС

Как показано в первой главе, диоксид титана имеет широкое применение во многих областях промышленности. Наиболее привлекательным направлением использования дисперсных материалов по-прежнему остается фотокатализ ввиду перспективы возможного решения проблем, связанных с загрязнением окружающей среды и истощением твердых топливных ископаемых. Стоит отметить, что применение частиц диоксида титана для создания современных электронных устройств и накопителей энергии вызывает не меньший интерес со стороны современных ученых. В связи с этим, в настоящей главе показана потенциальная возможность применения порошков ПДС, частиц мелкой и крупной фракций соответственно в фотокаталитических приложениях и созданию конденсаторной керамики.

6.1 Исследование возможности применения продуктов ПДС в фотокаталитических приложениях

Ранее, в разделе 3.2 (глава 3) было показано, что частицы Φ_m имеют упорядоченную структуру. Так, на рисунке 3.19,б показана блочная частица типа-3 со структурой, характерной для тетрагональной системы с прямоугольником в основании со сторонами a и b , где $a=3,81 \text{ \AA}$ и $b=9,69 \text{ \AA}$, что близко к теоретическим значениям для элементарной решетки ($a=3,73 \text{ \AA}$, $b=9,37 \text{ \AA}$). Однако результаты рентгенофлуоресцентного анализа (раздел 3.1, таблица 3.1), а также характер процесса ПДС (глава 2, раздел 2.2) дают основание предполагать, что не все абсолютно частицы продукта имеют четко сформированную кристаллическую структуру ввиду возможности ее искажения и, как следствие, появлению дефектов. HRTEM-изображения, приведенные на рисунке 6.1, частиц с набором кристаллических плоскостей в направлениях (101) $aTiO_2$ (а), (210)

$rTiO_2$ (б) и (004) $aTiO_2$ (в) подтверждают выше сказанное предположение. В большинстве случаев наблюдается присутствие дефектных структур. Такие дефектные структуры идентифицируются в литературе как дислокации, сопровождающиеся дефектами упаковки [166]. Возникновение таких дислокаций обычно обусловлено механическими касательными напряжениями (деформациями сжатия и растяжения) [167], которые в данном случае являются результатом ударных волн, возникающих в процессе ПДС.

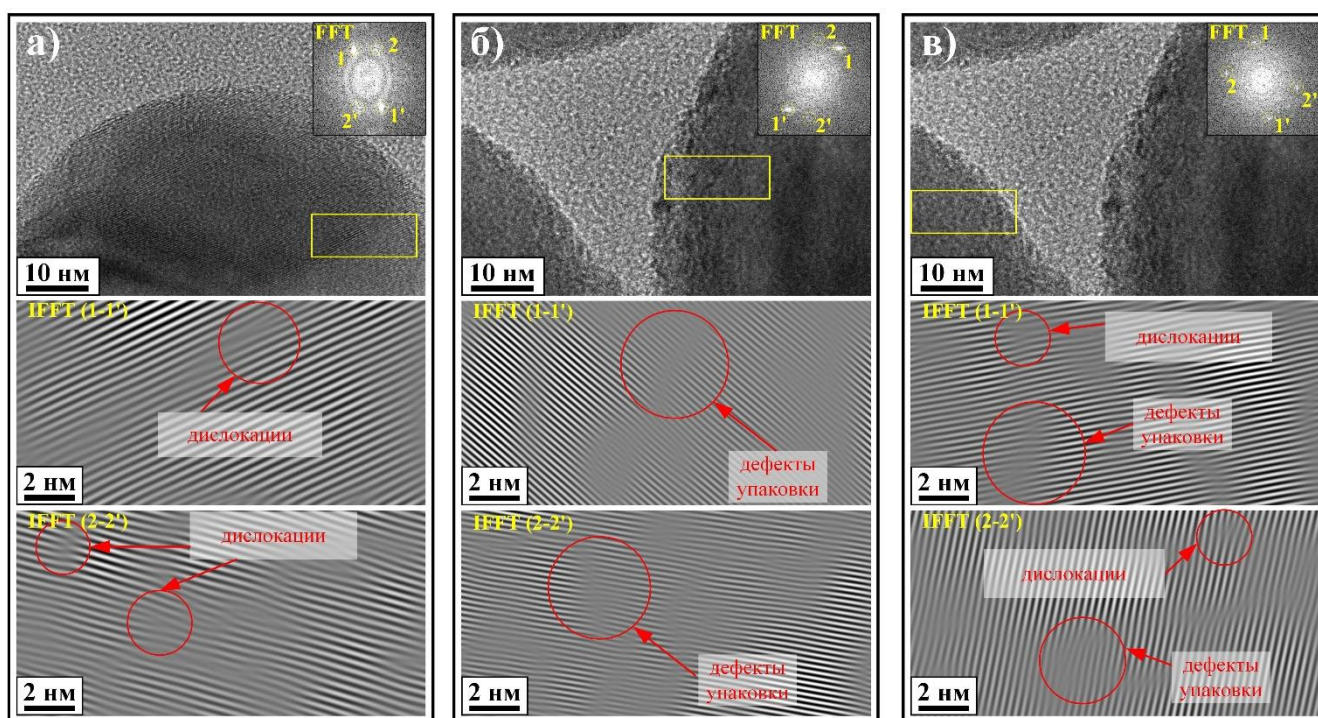


Рисунок 6.1 – Результаты HRTEM-анализа частиц Φ_m с дефектами в кристаллической структуре: а) (101) $aTiO_2$; б) (210) $rTiO_2$; в) (004) $aTiO_2$

Помимо возможностей непосредственного наблюдения за дефектами в кристаллической решетке, дефектность порошка Φ_m исследована методом (XPS), результаты которого представлены на рисунке 6.2. По полученному спектру видно, что основные максимумы в продукте $O1s$ и $Ti2p$. Максимальная деконволюция $Ti2p$ показывает два пика [168] с энергией связи 458,8 эВ, 464,7 эВ и ширину пика на полувысоте W_h (для $Ti2p^{3/2}$) 1,5 эВ, а разница между $Ti2p^{3/2}$ и $Ti2p^{1/2}$ составляет 5,9 эВ. Эти данные показывают, что в порошковом материале присутствует только титан с валентностью 4^+ , что характерно для стехиометрического TiO_2 [169]. После деконволюции максимума $O1s$ выявлено

наличие двух основных пиков с энергиями связи 530,1 эВ и 531,7 эВ. Основной пик при энергии связи 530,1 эВ соответствует объемному/решеточному кислороду в TiO_2 [170-172], а вторичный пик при 531,7 эВ может быть отнесен к дефектной кислородной вакансии, соответствующей атому кислорода, близкому к кислородной вакансии решетки, или атомам кислорода поверхностных гидроксильных групп [172-174]. Что касается вторичного пика, то оба объяснения могут быть возможными из-за наличия дефектов, показанных на рисунке 6.1, и развитой поверхностью частиц Φ_m , что может привести к абсорбции гидроксильных групп на поверхности частиц. Принимая во внимание факт наличия структурных дефектов, выявляемых методами HRTEM, а также результатами исследований оптических свойств (рисунок 6.3), наиболее вероятным представляется наличие этого пика, обусловленного дефектными кислородными вакансиями.

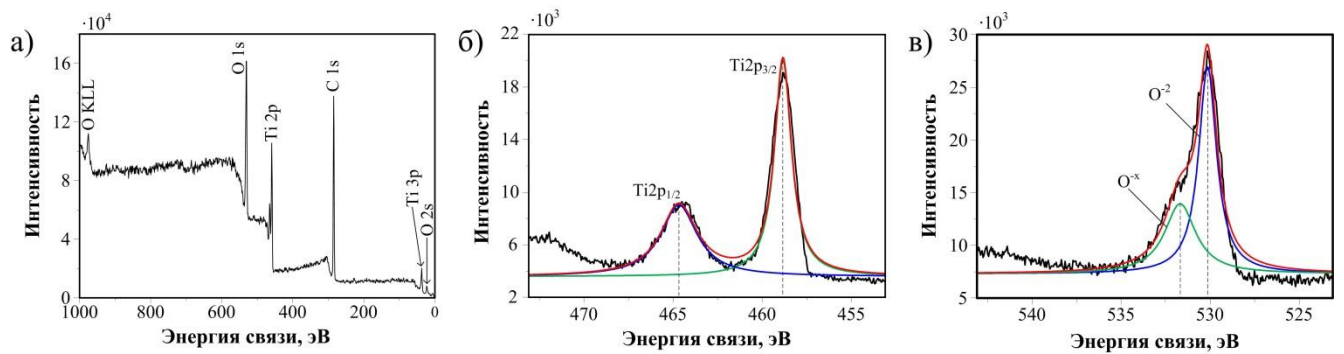


Рисунок 6.2 – Результаты ФРЭС: а) характеристика порошка Φ_m ; б) деконволюция пика $Ti2p$; в) деконволюция пика $O1s$

Наличие дефектов в кристаллической решетке может привести к изменению оптических характеристик материала [175, 176], что напрямую связано с его фотокаталитической активностью. Поэтому оптические характеристики порошка Φ_m изучали методом спектроскопии диффузного отражения. В результате получены зависимости диффузного коэффициента отражения $R(\%)$ при комнатной температуре на длине волны в диапазоне 200÷800 нм. Определение ширины запрещенной зоны проводили на краю основной полосы оптического поглощения. Для этого полученные спектры отражения преобразовывались с использованием классической функции Кубелки-Мунка $F(R)$. Расчет ширины

запрещенной зоны проводился с использованием графической кривой произведения функции Кубелки-Мунка и энергии потока $E=hv$, т.е. функции $[F(R) \cdot hv]^{1/2}=f(hv)$, в связи с тем, что диоксид титана является непрямозонным полупроводником. Поэтому в случае непрямых переходов коэффициент поглощения фотонов при поглощении фононов пропорционален $(hv-E_g+E_{ph})^2$, где E_{ph} – энергия фонона, а E_g – запрещенная зона [175, 177, 178].

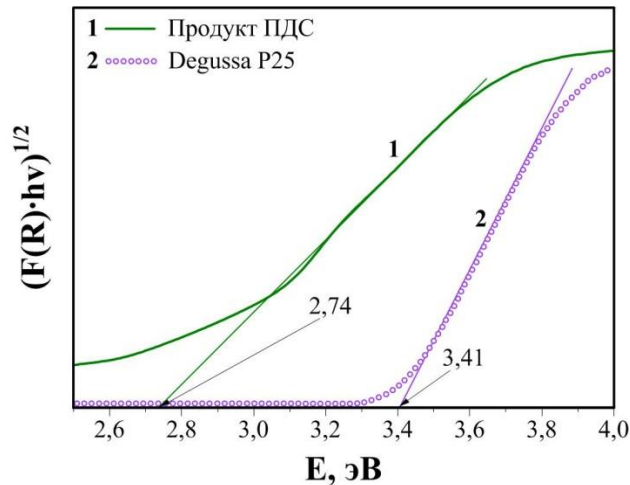


Рисунок 6.3 – Зависимости коэффициента поглощения энергии фотона продукта ПДС (1) и диоксида титана марки Degussa P-25 (2)

Кривые $[F(R) \cdot hv]^{1/2}$ для синтезированных порошков в сравнении со стандартным диоксидом титана Degussa P-25 [179] показаны на рисунке 6.3. Самый длинный линейный участок края полосы поглощения экстраполирован на ось абсцисс, а точка пересечения касательной к оси соответствовала запрещенной зоне. При энергии фотонов $hv > E_g$ наблюдается сильное поглощение за счет переходов электронов из валентной зоны в зону проводимости. Для фотонов при энергиях $hv < E_g$ такое поглощение отсутствует. Судя по полученным спектрам, наибольшее отражение в обоих случаях наблюдается в видимой области спектра. Кроме того, край оптического поглощения в случае продукта ПДС смещается из ультрафиолетовой в видимую область. Найденный значения ширины запрещенной зоны равны $E_{g1}=2,74$ эВ для продукта ПДС и $E_{g2}=3,41$ эВ для стандартного материала Degussa. Разница в значении E_g непосредственно связана с дефектностью кристаллической структуры продукта ПДС, возникающая из-за динамических условий в среде ударно-волновой структуры. Дефекты в

кристаллической решетке приводят к изменению энергетических спектров кристаллов, а именно способствуют появлению дополнительных энергетических уровней в запрещенной зоне, которая позволяет электронам совершать переходы с меньшей энергией, чем энергия ширины запрещенной зоны под действием электромагнитного излучения. Это вызывает изменение оптических характеристик кристаллов после деформации.

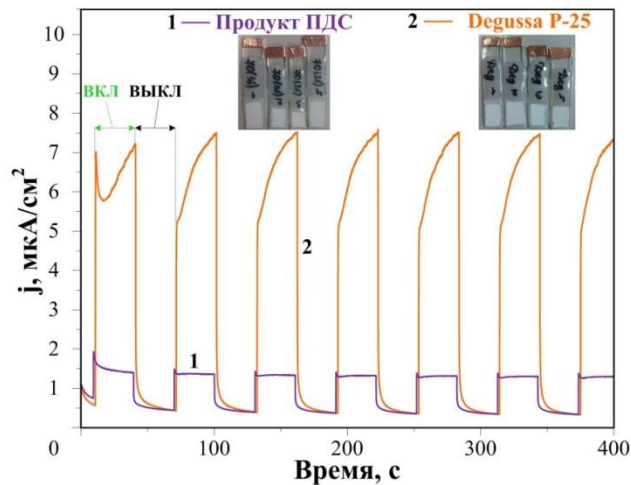


Рисунок 6.4 – Кривые плотности фототока для различных фотоанодов TiO_2 на основе порошка Φ_m и Degussa P-25

В заключении, фотокаталитическая активность порошка Φ_m продукта ПДС в сравнении с коммерческим диоксидом титана (Degussa P-25) оценивалась путем измерения плотности фототока в зависимости от времени при прерывистом облучении видимым светом. На рисунке 6.4 показаны переходные кривые плотности тока j для различных фотоанодов TiO_2 при одинаковых продолжительностях режимов ВКЛ/ВЫКЛ, а также внешний вид изготовленных фотоанодов. Полученные данные позволяют однозначно утверждать, что продукт ПДС обладает фотокаталитической активностью. При выключении света возникает темновой ток, наблюдаемый в системе трехэлектродной ячейки, и его уровень значительно ниже светового тока, как это видно на рисунке 6.4. Кроме того, измерения, проведенные в течение длительного интервала времени, позволяют убедиться в существенной стабильности синтезированного материала. Даже после 1 часа работы в таком режиме уровень фототока уменьшился менее чем на 5 % от начального. Фотоактивность синтезированного материала значительно меньше,

чем у коммерческого порошка, из-за существенной разницы в значениях $S_{уд}$ (15,0 м²/г и 64,0 м²/г [180] для продукта ПДС и порошка Degussa P-25 соответственно). Однако ранее (глава 4) показано, что плазмодинамический синтез является управляемым процессом, позволяющий регулировать как фазовый, так и гранулометрический состав продукта в широком диапазоне [181-183]. Эти факторы дают перспективы увеличения $S_{уд}$ и, как следствие, повышения фотокаталитической активности синтезированного порошка TiO_2 .

6.2 Получение объемных керамических образцов на основе диоксида титана и исследование диэлектрических характеристик

Разработка новых диэлектрических материалов с высокой диэлектрической проницаемостью ϵ для использования в электронных устройствах и накопителях электрической энергии является актуальной задачей в связи с огромным спросом на источники энергии и стремительным прогрессом в микроэлектронной промышленности [184,185]. В связи с этим в категории электротехнических материалов выделен отдельный класс так называемых материалов с колоссальной диэлектрической проницаемостью (colossal permittivity (CP) materials), ϵ которых превышает 1000, что на несколько порядков выше значений, характерных для обычных твердых диэлектриков. Такие материалы весьма перспективны для дальнейшего использования в современной электронике, датчиках, накопителях энергии, multifunctional устройствах и т.д., особенно с точки зрения удовлетворения постоянно растущих потребностей в миниатюризации микроэлектронных устройств и приложений для хранения высоких энергий.

В настоящее время существует несколько потенциально пригодных комплексных оксидов, таких как $CaCu_3Ti_4O_{12}$, $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ и т.д. Кроме комплексных оксидов в списках подобных материалов записывают и более простые (NiO , $SrTiO_3$, $BaTiO_3$), однако ни один из указанных материалов не отвечает требованиям практического применения. Так, титанат бария $BaTiO_3$ показывает очень высокую диэлектрическую проницаемость (~4400) только в

узком диапазоне температур [186]. Это связано с тем, что использование указанного материала при других температурах может спровоцировать сегнетоэлектрический (деформационный) фазовый переход, когда сегнетоэлектрик становится параэлектриком [187]. Высокой ϵ ($\sim 10^4$) удалось достичь в $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, но его диэлектрические потери $\text{tg}\delta$ обычно оставались на уровне $\text{tg}\delta > 0,1$ из-за релаксации Максвелла-Вагнера [141,187]. Таким образом, одновременное достижение колоссальной диэлектрической проницаемости, низких диэлектрических потерь, высокой температурной и частотной стабильности при работе диэлектрических материалов с колоссальной ϵ по-прежнему является сложной задачей. Это обуславливает продолжение поиска новых типов материалов с лучшими комплексными диэлектрическими характеристиками.

Рутил TiO_2 является материалом с самой высокой диэлектрической проницаемостью $\epsilon \approx 200$ среди простых оксидов металлов (для монокристаллов) [184], для промышленной конденсаторной керамики $\epsilon = 90 \div 170$ в зависимости от кристаллографической ориентации [140]. Наиболее серьезным недостатком, ограничивающим применение диоксида титана в качестве основного материала конденсаторной керамики, является температурная и частотная нестабильность [188]. Это обуславливает проведение научными группами по всему миру исследований, направленных на повышение эффективности работы TiO_2 материалов, в частности, предлагается легирование различными добавками [189-191].

Как показывают обширные исследования, важную роль в диэлектрических свойствах материалов с колоссальной диэлектрической проницаемостью играют дефекты [192]. На основе теоретических моделей и расчетов для объяснения этого феномена предложена теория дефектных диполей, удерживающих электроны (electron-pinned defect-dipoles, EPDD theory) [193]. Предложенный механизм также объясняет успешность введения допантов для повышения диэлектрической проницаемости: легирование приводит к образованию кислородных вакансий, которые создают среду для образования кластеров низкоэнергетических дефектов

[194,195]. Эти кластеры дефектов ведут себя как локальное дефектное состояние решетки, не могут перемещаться в кристаллической структуре материала и локализуют часть свободных электронов, что приводит к огромной диэлектрической проницаемости и крайне низким диэлектрическим потерям [196]. Образование сложных комплексов дефектов дополнительно способно улучшать температурную и частотную стабильность диэлектрических свойств керамики TiO_2 [197]. В качестве инструмента для создания дефектов могут использоваться не только атомы и ионы иных металлов и неметаллов, металлы, но и структуры на основе непосредственно титана (металлический порошок Ti, иные полиморфные модификации диоксида титана и иные оксиды, в том числе, Магнели-фазы Ti_2O_3 , Ti_3O_5 и Ti_4O_7) [192]. Иным механизмом, призванным объяснить причины происхождения колоссальной диэлектрической проницаемости материала, является теория емкости внутреннего барьерного слоя (internal barrier layer capacitance, IBLC theory), согласно которой в материале формируется барьерный слой для предотвращения дальнейшего движения той части электронов, которая оказалась делокализована и не подвержена воздействию предшествующего механизма EPDD [198]. Для формирования барьерного слоя в матрицу из TiO_2 могут добавляться соответствующие изолирующие материалы. Также в качестве барьеров могут выступать многочисленные границы зерен в составе объемного материала, что повышает ценность использования высокодисперсных и полимодальных порошков для производства керамических материалов с высокой ϵ [199]. Приведенные результаты показывают, что достижение высоких диэлектрических свойств рутила TiO_2 может осуществляться путем создания дефектов в кристаллической структуре материала и/или создания внутренних барьеров. Рассматриваемый в работе метод плазмодинамического синтеза, как неоднократно отмечалось выше, отличается возможностью получения материала в высоконапряженном и дефектном состоянии и, значит, обладает потенциалом для создания исходного сырья, на основе которого могут быть получены керамические диэлектрические материалы с высокой диэлектрической проницаемостью. Кроме того, продукт

является высокодисперсным и полимодальным, что является важным фактором для образования многочисленных барьерных слоев в виде границ зерен при консолидации исходного порошка.

Для демонстрации принципиальной возможности получения объемных керамических материалов на основе TiO_2 , обладающих высокой диэлектрической проницаемостью, проведена серия экспериментов по консолидации дисперсных материалов Φ_m , синтезированных плазмодинамическим методом, при разных температурах спекания ($T_{спек} = 800, 900, 1000, 1050, 1100, 1200$ °C) и следующих фиксированных параметрах процесса ($m_{нав} \approx 1,3$ г; $m_{ПВС(\%)} = 20$ %; $v_{нагр} = 5$ °C/мин; $v_{охл} = 5$ °C/мин). Для определения влияния фазового и гранулометрического состава исходного дисперсного материала на структуру и свойства объемных изделий использовались продукты плазмодинамического синтеза, полученные в условиях (раздел 4.1, раздел 5.3) и характеризующиеся $D_{ср.а.} = 80$ нм (рисунок 4.6) и $D_{ср.а.} = 390$ нм (рисунок 5.16,б) соответственно.

На рисунке 6.5 представлены XRD-картины исходного порошкообразного продукта (а₁), характеризующегося $D_{ср.а.} = 390$ нм (глава 4, раздел 4.2), и объемных керамических образцов, спеченных при $T_{спек} = 1000, 1100$ и 1200 °C (а₂-а₄). В дисперсном продукте зафиксировано высокое содержание анатазной модификации (раздел 5.3, таблица 5.8, п. 3), судя по соотношению главных рефлексов (101) $aTiO_2$ и (110) $rTiO_2$, однако в объемных образцах присутствует только рутильная модификация ввиду фазового перехода из-за высокой температуры воздействия [11,12]. XRD-картины порошкообразного продукта и объемных керамических образцов, полученных при $T_{спек} = 800, 1000$ и 1200 °C, показаны на рисунке 6.5,б₁₋₄). Как было установлено ранее, продукт ПДС с $D_{ср.а.} = 80$ нм состоит преимущественно из модификации анатаза (раздел 4.2., таблица 4.3, п. 1). При этом в образце, полученном при $T_{спек} = 800$ °C, также идентифицировано присутствие вышеупомянутой кристаллической фазы, хотя согласно известным общепринятым представлениям (раздел 1.1), фазовый переход из анатаза в рутил осуществляется при температуре $600 \div 700$ °C. Это может быть связано с тем, что температура фазового перехода может

варьироваться в зависимости от размера частиц, способа синтеза, а также наличия катионных и анионных микропримесей [200]. В консолидированном при $T_{\text{спек}}=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ образце зафиксировано присутствие только модификации рутила, что может свидетельствовать о полном переходе $a\text{TiO}_2$ в $r\text{TiO}_2$.

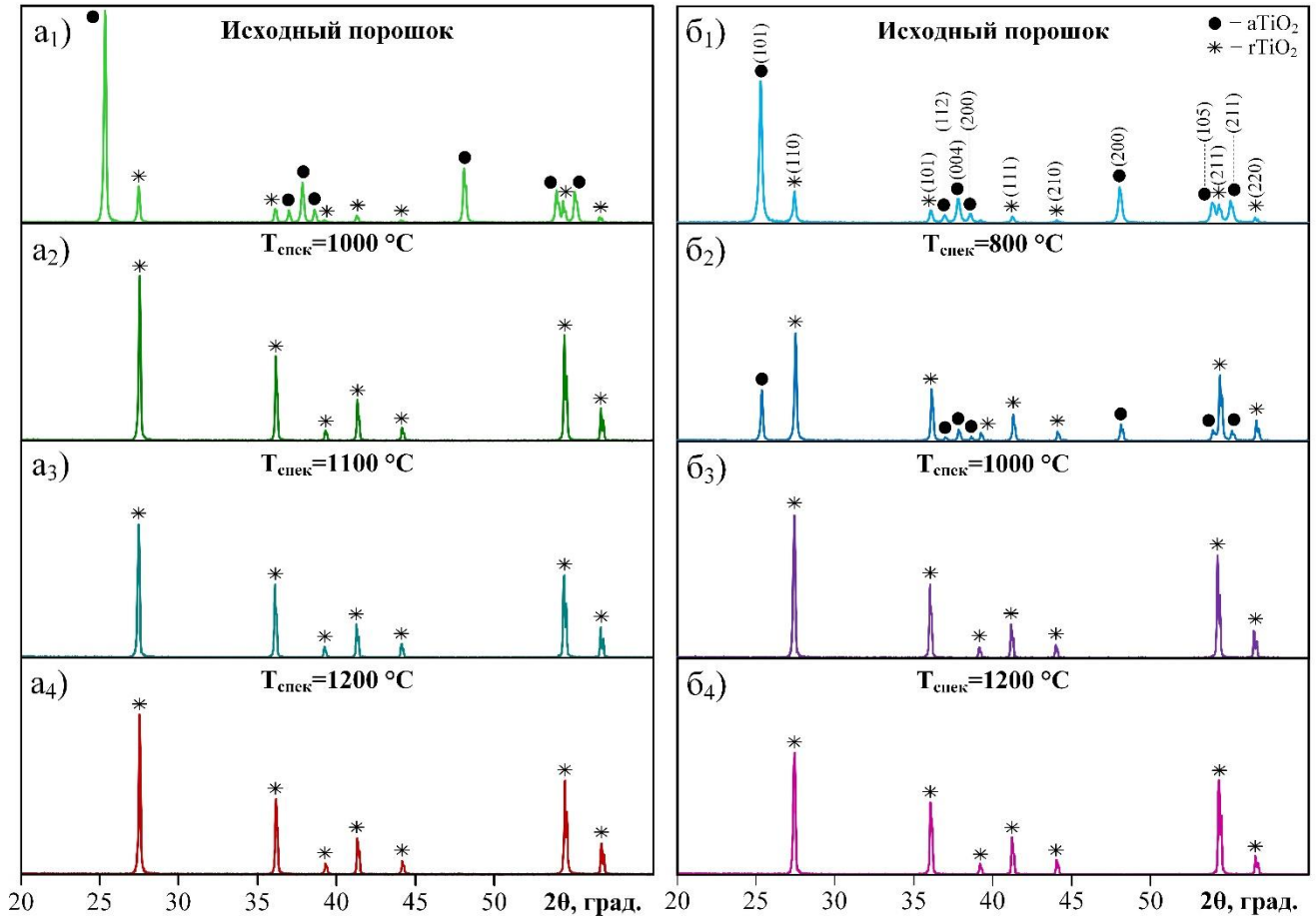


Рисунок 6.5 – XRD-картины исходного порошкообразного материала разной дисперсности и полученных керамических образцов при разных $T_{\text{спек}}$: а₁₋₄) $D_{\text{ср.а.}}=390\text{ нм}$; б₁₋₄) $D_{\text{ср.а.}}=80\text{ нм}$

Зависимость плотности объемных образцов от температуры спекания демонстрирует график, приведенный на рисунке 6.6. Повышение $T_{\text{спек}}$ приводит к ожидаемому увеличению плотности керамических образцов ввиду процесса рекристаллизации, увеличения площади межчастичных контактов и, как следствие, уменьшения плотности пор [201]. Для образцов на основе порошков Φ_m с $D_{\text{ср.а.}}=390\text{ нм}$ (рисунок 6.6, кривая 1) стоит отметить, что несмотря на достаточно высокую $T_{\text{спек}}=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, ρ не превышает $\sim 75\%$, а максимальная плотность для керамики из субмикро-микронного продукта достигает $\sim 96\%$, в то

время как для образцов на основе Φ_m с $D_{ср.а.}=80$ нм, полученных при 1000 °С и 1200 °С, эти величины составляют примерно 94 % и 99 % соответственно (кривая 2). Это объясняется разной площадью межчастичных контактов, напрямую зависящей от дисперсности исходного материала и его удельной площади поверхности. Высокая плотность образцов в диапазоне температур $T_{спек}=1100\div 1200$ °С может быть связана с тем, что исходный порошок не является однородным с точки зрения размеров частиц. Это является преимуществом применяемого материала, поскольку для получения высокоплотной керамики необходимо использование порошкообразного материала с широким распределением частиц по размерам, так как частицы мелкой фракции заполняют пространство между частицами крупной фракции, обеспечивая снижение давления прессования [202,203].

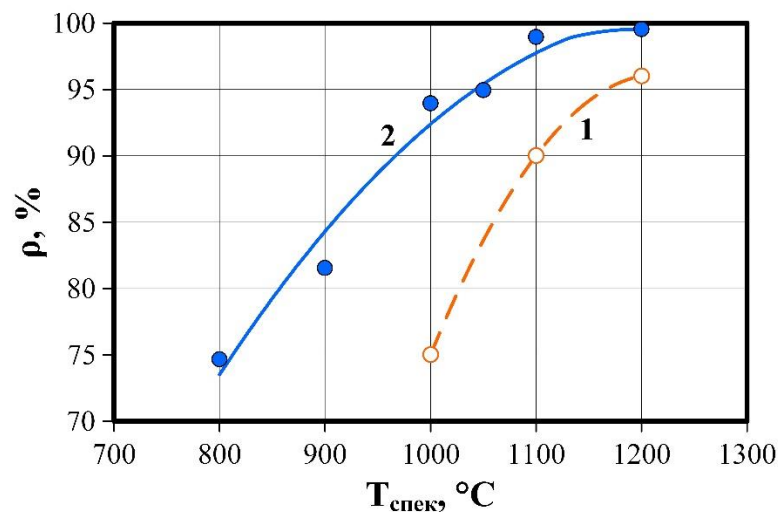


Рисунок 6.6 – Зависимость плотности керамических образцов, полученных при использовании порошков разной дисперсности, от $T_{спек}$: 1 – $D_{ср.а.}=390$ нм; 2 – $D_{ср.а.}=80$ нм

SEM-снимки, приведенные на рисунке 6.7, качественно демонстрируют повышение плотности образцов с ростом $T_{спек}$ ввиду интенсивности процесса рекристаллизации зерен. SEM-анализ показывает более низкую плотность объемных керамических образцов на основе порошков ПДС с $D_{ср.а.}=390$ нм (рисунок 6.7, а₁₋₃): присутствуют поры в значительном количестве, даже для образца, полученного при $T_{спек}=1200$ °С. В образце, спеченном при $T_{спек}=800$ °С

на основе порошка с $D_{ср.а.}=80$ нм, имеются поры до $\sim 10,0$ мкм, однако их размеры стремительно уменьшаются уже при $T_{спек}=1000$ °С. вследствие чего в объемном образце, полученном при $T_{спек}=1200$ °С (рисунок 6.7, б₃), практически отсутствуют поры, и наблюдается наиболее плотное прилегание частиц друг к другу, что полностью согласуется со значениями плотности, приведенными на рисунке 6.6.

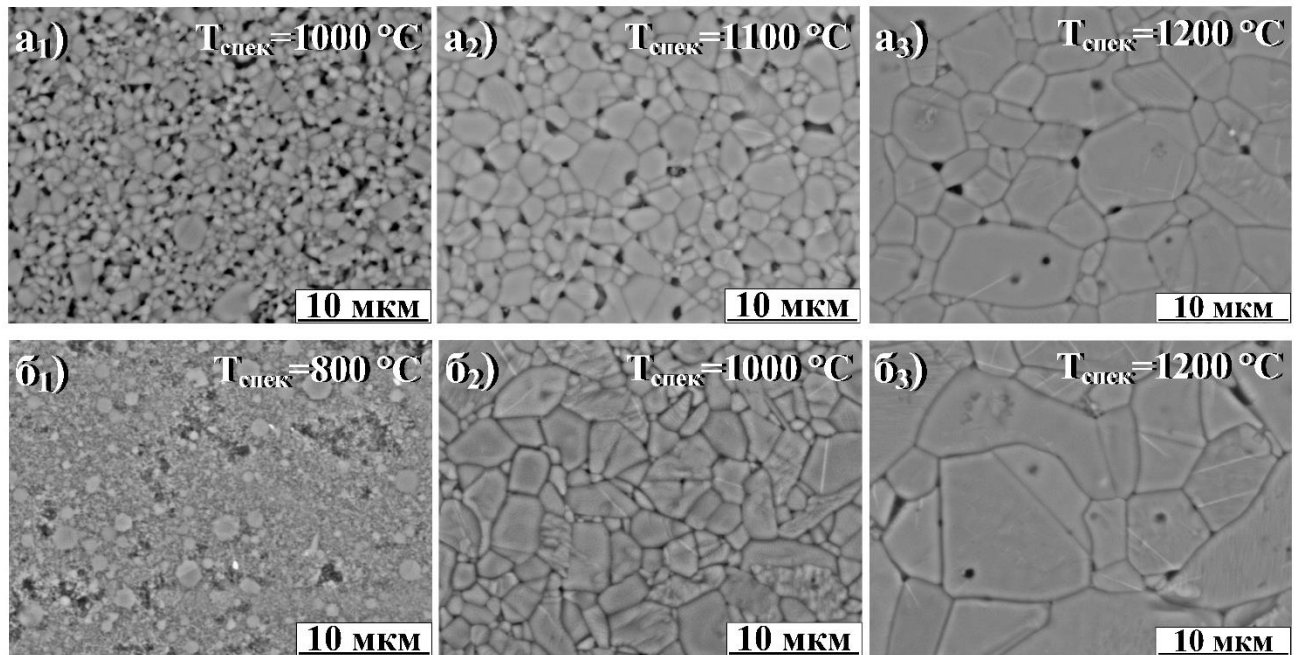


Рисунок 6.7 – SEM-снимки керамических образцов, полученных при использовании порошков разной дисперсности и разных $T_{спек}$: а₁₋₃) $D_{ср.а.}=390$ нм; б₁₋₃) $D_{ср.а.}=80$ нм

На рисунке 6.8 приведены зависимости диэлектрической проницаемости от частоты электрического поля f для всех керамических образцов. В целом, образцы демонстрируют высокую частотную стабильность диэлектрических свойств. Незначительно снижение ϵ с ростом частоты связано с явлением электронно-релаксационной поляризации, обусловленной ориентацией возбужденных тепловой энергией избыточных «дефектных» электронов или «дырок» [204]. Наиболее очевидной тенденцией в изменении ϵ для разных образцов является то, что с ростом плотности ϵ возрастает вне зависимости от дисперсности исходного продукта. Это, по-видимому, связано с тем, что с увеличением температуры спекания (рисунок 6.6) уменьшается количество пор, представляющих собой воздушные пространства, обладающие низкой диэлектрической проницаемостью

$\varepsilon \approx 1$, в структуре керамики [205]. Ввиду близкой ρ образцов, полученных при $T_{\text{спек}}=1200$ °С на основе Φ_m и $D_{\text{ср.а.}}=390$ и 80 нм соответственно, разница в величине ε не существенна для них.

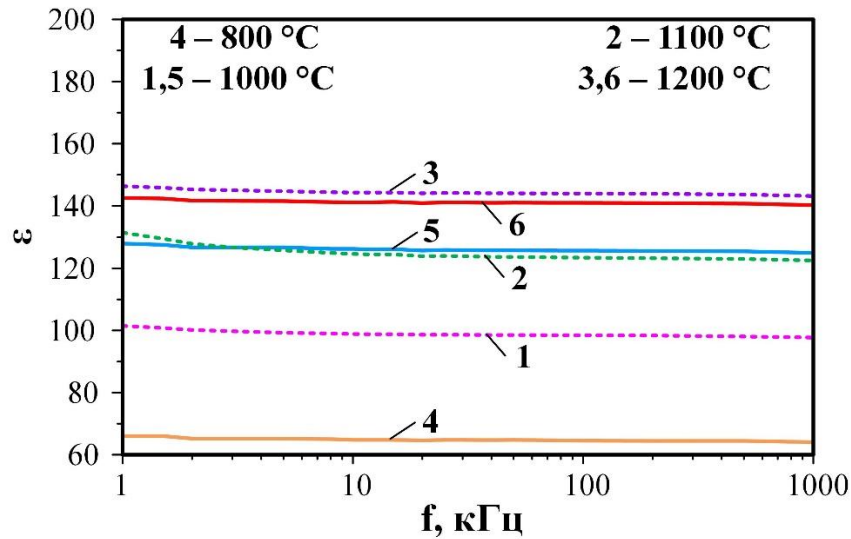


Рисунок 6.8 – Частотная зависимость диэлектрической проницаемости объемных образцов при разных $T_{\text{спек}}$ и дисперсности: 1-3) $D_{\text{ср.а.}}=390$ нм; 4-6) $D_{\text{ср.а.}}=80$ нм

Таблица 6.1 – Значения тангенса угла диэлектрических потерь при $f=1$ кГц

Характеристики		№ образца					
		1	2	3	4	5	6
$D_{\text{ср.а.}}$ порошка Φ_m	нм	390	390	390	80	80	80
$T_{\text{спек}}$	°С	1000	1100	1200	800	1000	1200
$\text{tg}\delta$	–	0,031	0,640	0,018	0,013	0,009	0,011

Дополнительно произведен расчет $\text{tg}\delta$ (таблица 6.1) при частоте электрического поля $f=1$ кГц в связи с тем, что диоксид титана используется для изготовления именно высокочастотной керамики [140]. Стоит отметить, что $\text{tg}\delta$ для образцов, полученных на основе Φ_m с $D_{\text{ср.а.}}=390$ нм, имеет сильный разброс. Единственной причиной высокого $\text{tg}\delta=0,64$ для образца, полученного при $T_{\text{спек}}=1100$ °С, вероятно, является наибольшая концентрация примесей, неконтролируемо попадающих в материал продукта с поверхности УК в процессе синтеза, и ухудшающих диэлектрические характеристики образца. Для образцов, полученных на основе Φ_m с $D_{\text{ср.а.}}=80$ нм, $\text{tg}\delta$ практически одинаков, и среднее значение составляет $\sim 0,011$, что достаточно близко к значениям $\text{tg}\delta$ промышленных керамических образцов. Т.е. вне зависимости от величины ε , в

образцах будут зафиксированы близкие величины активной составляющей тока в материале и низкой доли энергии, которая рассеивается в диэлектрике при воздействии на него электрического поля и вызывает нагрев проводника.

Наиболее полно изменение $\text{tg}\delta$ от частоты электрического поля показывают графики, приведенные на рисунке 6.9. Для всех образцов наблюдается снижение $\text{tg}\delta$, обусловленное уменьшением влияния сквозной электропроводности и электронно-релаксационной поляризации с ростом f [204], которые существенны лишь при низких частотах. Образец, полученный на основе Φ_m с $D_{\text{ср.а.}}=390$ нм и при $T_{\text{спек}}=1100$ °С, имеет высокие значения $\text{tg}\delta > 0,01$ даже при $f=1$ МГц, что, по-видимому, связано с высокой концентрацией примесей.

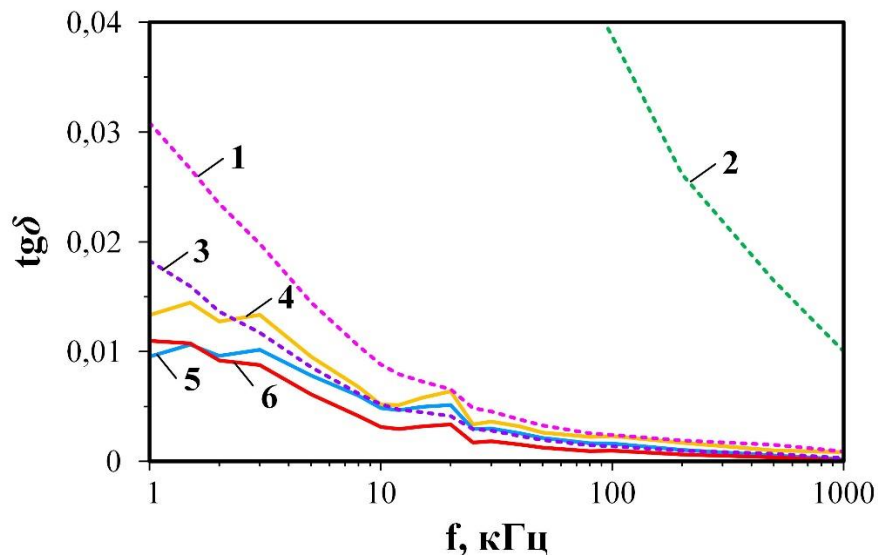


Рисунок 6.9 – Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь для образцов с разными $T_{\text{спек}}$ и дисперсностью. Номера образцов соответствуют экспериментам в таблице 6.1

6.3 Выводы по главе 6

1. Частицы порошка Φ_m имеют дефектную структуру, что подтверждено результатами HRTEM-анализа, показавшими наличие дислокаций и дефектов упаковки.
2. XPS-анализ показал наличие дефектных кислородных вакансий, что также подтверждает предположение о дефектной структуре частиц Φ_m .

3. Ширина запрещенной зоны порошка Φ_m равна 2,74 эВ, что однозначно показывает смещение полосы оптического поглощения из ультрафиолетовой в видимую область.
4. В ходе исследования методом трехэлектродной ячейки получена разница плотности светового и темнового тока $\sim 1,0$ мкА/см², что однозначно указывает на наличие фотокаталитической активности порошка Φ_m .
5. Показана принципиальная возможность получения высокоплотной керамики на основе Φ_m разной дисперсности: $D_{ср.а.}=390$ и 80 нм.
6. Выявлено, что повышение температуры спекания $T_{спек}$ приводит к ожидаемому увеличению плотности объемных керамических образцов. Максимальная плотность составляет ~ 99 % для образца, полученного при $T_{спек}=1200$ °С на основе Φ_m с $D_{ср.а.}=80$ нм.
7. Вне зависимости от дисперсности исходного продукта, диэлектрическая проницаемость ϵ образцов возрастает.
8. Расчеты показали, что наименьший $tg\delta$ получен для образцов с бóльшей дисперсностью исходного диоксида титана ($D_{ср.а.}=80$ нм).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии с целью и задачами диссертационной работы проведены экспериментальные исследования метода синтеза и получения дисперсного диоксида титана в сверхзвуковой струе титансодержащей электроразрядной плазмы, генерируемой высоковольтным сильноточным коаксиальным магнитоплазменным ускорителем. В ходе выполнения работы получены следующие результаты:

1. Разработаны способ и устройство системы прямого плазмодинамического синтеза дисперсного диоксида титана, основанной на работе модернизированного высоковольтного сильноточного импульсного коаксиального магнитоплазменного ускорителя эрозионного типа с титановыми электродами.
2. Показана возможность получения за короткий промежуток времени (10^{-3}) дисперсного продукта, состоящего исключительно из двух кристаллических модификаций TiO_2 , анатаза и рутила, преимущественно сфероподобной формы частиц, и имеющего очень широкое распределение по размерам от порядка 10 нм до порядка 100 мкм.
3. Установлено наличие полых сфероподобных частиц крупной фракции Φ_k , состоящих из $rTiO_2$ с зеренной микроструктурой, на уровне 12÷22 % (масс.) продукта ПДС. Мелкая фракция Φ_m состоит из субмикронных и наноразмерных частиц преимущественно из полиморфа анатаза. Выделено 4 морфологических типа частиц:
 - **тип-1** – частицы минимальных размеров, <100÷200 нм, естественной шестигранной симметричной формой роста монокристаллов со структурой $aTiO_2$;
 - **тип-2** – частицы сферической формы средних размеров >100 нм, монокристаллические со структурой $aTiO_2$;

- **тип-3** – частицы округлой или сфероподобной формы размерами >100 нм, состоящие из 2 и более монокристаллических блоков со структурой $aTiO_2$. Составляют подавляющую часть порошка Φ_m ;
 - **тип-4** – бесформенные частицы размерами более ~ 100 нм, монокристаллического строения со структурой $rTiO_2$.
4. Определены основные параметры системы ПДС (парциальное давление кислорода в газовой смеси с аргоном $p(O_2) \approx 0,3 \div 0,4$ атм, величина подведенной энергии $W \approx 33,0$ кДж), позволяющие получать продукт с высоким содержанием $aTiO_2$ не менее 75 % масс.
 5. Система предварительной буферной сепарации обеспечивает возможность разделения порошков Φ_k и максимальной массы Φ_m на заключительном этапе синтеза при оптимальном времени открытия перепускного клапана $5 \div 10$ с после плазменного выстрела.
 6. Определены факторы, влияющие на производительность и повышение дисперсности Φ_m : увеличение объема основной камеры $V_{ок}$; давления газовой смеси $p_{ок}$; теплопроводности газовой смеси в ОК.
 7. Снижение дисперсности Φ_m продукта и получение субмикро-микронных порошков со сферической формой частиц с высокой производительностью и содержанием анатаза достигается в одноимпульсном режиме работы КМПУ при закладке в канал формирования плазменной структуры: дисперсного углерода; дисперсного меламина; технического вазелина.
Закладка технического вазелина обеспечивает наибольшую производительность при существенном повышении напряжения дуговой стадии разряда, снижении амплитуда тока I_m и сохранении подведенной энергии W , получение порошков с максимальным содержанием $aTiO_2$ до ~ 95 % при среднем арифметическом диаметре частиц $D_{ср.а.} = 0,35 \div 0,44$ мкм и удельной поверхности $S_{уд} = 1,78 \div 2,17$ м²/г.
 8. Многоимпульсный режим работы системы ПДС позволяет при сохранении общей энергетике рабочего цикла: значительно снизить энергетiku, электродинамические и тепловые нагрузки на КМПУ; обеспечить при оптимальной длительности бестоковой паузы высокую удельную наработку

материала m/W и производительность m_n/W ; обеспечить при реализации совместного режима с закладкой в КФПС вазелина получение порошков с минимальной удельной поверхностью $\sim 1 \text{ м}^2/\text{г}$ и сферической формой частиц.

9. Порошки Φ_m характеризуются относительной малой шириной запрещенной зоны, равной 2,74 эВ, а также обладают фотокаталитической активностью, выраженной разницей между световым и темновым током при исследовании методом трехэлектродной ячейки.

10. Керамика на основе синтезированного диоксида титана обладает максимальной плотностью $\rho=99,0 \%$, диэлектрической проницаемостью $\epsilon \approx 145$ и $\text{tg}\delta \approx 0,011$, что свидетельствуют о принципиальной возможности применения синтезированного диоксида титана в качестве сырья для изготовления керамических конденсаторов.

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю, профессору ОЭЭ ИШЭ ТПУ, д.т.н. *Сивкову Александру Анатольевичу*, а также коллективу научной группы «Лаборатория магнитоплазменных технологий» и в особенности доцентам *Рахматуллину И.А.*, *Шаненкову И.И.*, *Никитину Д.С.*, инженеру *Насырбаеву А.* за оказанную помощь и рекомендации в выполнении работы.

СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

ПДС	–	плазмодинамический синтез;
КМПУ	–	коаксиальный магнитоплазменный ускоритель;
УК	–	ускорительный канал;
КФПС	–	канал формирования плазменной структуры;
ЕНЭ	–	емкостной накопитель энергии;
ЦЭ	–	центральный электрод;
КР	–	камера-реактор;
БС	–	буферная сепарация;
ОК	–	основная камера;
БК	–	буферная камера;
СПС	–	сверхзвуковая плазменная струя;
РФА	–	рентгенофазовый анализ;
ОКР	–	область когерентного рассеяния;
БЭТ	–	метод Брунауэра-Эммета-Теллера;
ПВС	–	поливиниловый спирт;
XPS	–	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;
SEM	–	сканирующая электронная микроскопия;
ТЕМ	–	просвечивающая электронная микроскопия;
HRTEM	–	просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения;
XRD	–	рентгеновская дифрактометрия;
XRF	–	рентгенофлуоресцентный анализ;
EDS	–	волнодисперсионный анализ;
SPS	–	искровое плазменное спекание;
SAED	–	электронная микродифракция выделенной области;
FFT	–	быстрое Фурье-преобразование;

- IFFT – обратное быстрое Фурье-преобразование;
- EPDD – дефектные диполи, удерживающие электроны.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reck, E. Titanium dioxide—Manufacture, environment and life cycle analysis: The titanium experience / E. Reck, M. Richards // *Surface coatings international*. – 1997. – Vol. 80, N 12. – P. 568-572.
2. Davis, K.A. Titanium dioxide / K.A. Davis // *Journal of Chemical Education*. – 1982. – Vol. 59, N 2. – P. 158.
3. Carp, O. Photoinduced reactivity of titanium dioxide / O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller // *Progress in solid state chemistry*. – 2004. – Vol. 32, N 1-2. – P. 33-177.
4. Беляев, А.П. Фазовые превращения в тонких пленках оксида титана в процессе химического синтеза при резко неравновесных условиях / А.П. Беляев и др. // *Физика твердого тела*. – 2009. – Т. 51, № 3. – С. 465-467.
5. Mohamad, M. A density functional study of structural, electronic and optical properties of titanium dioxide: characterization of rutile, anatase and brookite polymorphs / M. Mohamad et al. // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2015. – Vol. 31. – P. 405-414.
6. Li, J.G. Brookite→ rutile phase transformation of TiO₂ studied with monodispersed particles / J.G. Li, T. Ishigaki // *Acta materialia*. – 2004. – Vol. 52, N 17. – P. 5143-5150.
7. Белая, Е.А. Особенности образования твердых растворов в системе TiO₂-Cr₂O₃ / Е.А. Белая, В.В. Викторов // *Неорганические материалы*. – 2008. – Т. 44, № 1. – С. 68-72.
8. Nunes, D. *Metal Oxide Nanostructures: Synthesis, Properties and Applications* / D. Nunes et al. – Kidlington: Elsevier, 2019. – 303 p.
9. Zuo, F. Active facets on titanium (III) doped TiO₂: an effective strategy to improve the visible light photocatalytic activity / F. Zuo et al. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – Vol. 51, N 25. – P. 6223-6226.

10. Локшин, Э.П. Особенности перехода анатаза в рутил / Э.П. Локшин, Т.А. Седнева // Журнал общей химии. – 2011. – Т. 81, № 9. – С. 1409-1414.
11. Viktorov, V. Влияние NiO на фазовый переход анатаз-рутил в диоксиде титана (IV) / V. Viktorov, E. Belaya, A. Serikov // Chemical Bulletin of Kazakh National University. – 2012. – № 3. – С. 85-90.
12. Hu, Y. Phase transformation of precipitated TiO₂ nanoparticles / Y. Hu, H.L. Tsai, C.L. Huang // Materials Science and Engineering: A. – 2003. – Vol. 344, N 1-2. – P. 209-214.
13. Rao, C.N.R. Studies on the brookite-rutile transformation / C.N.R. Rao, S.R. YoganarasImhan, P.A. Faeth // Transactions of the Faraday Society. – 1961. – V. 57. – P. 504-510.
14. Хасанов О.Л. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий. Учебное пособие / Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Бикбаева З.Г. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 212 с.
15. Фахрутдинова, Е.Д. Получение и исследование физико-химических свойств допированных фотокаталитических материалов на основе диоксида титана: диссертация к.х.н.: 02.00.04 / Елена Данияровна Фахрутдинова. – Томск, 2014. – 106 с.
16. Пугачевский, М.А. Стабилизация наночастиц оксидов переходных металлов IV группы при лазерной абляции: диссертация д.ф.-м.н.: 01.04.07 / Максим Александрович Пугачевский. – Хабаровск, 2015. – 269 с.
17. Xiaobo, C. Titanium dioxide nanomaterials and their energy applications / C. Xiaobo // Chinese Journal of Catalysis. – 2009. – Vol. 30, N 8. – P. 839-851.
18. Миннеханов, А.А. Фотоэлектронные процессы в наноструктурированных материалах на основе диоксида титана с парамагнитными центрами: диссертация к.ф.-м.н.: 01.04.10 / Антон Анурович Миннеханов. – Москва, 2018. – 134 с.

19. Radecka, M. Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO₂ photoanodes in water photolysis / M. Radecka et. al. // Journal of power sources. – 2008. – Vol. 181, N 1. – P. 46-55.
20. Илькаева, М.В. Пероксидный метод получения фотокатализаторов на основе наночастиц SiO₂/TiO₂: диссертация к.х.н.: 02.00.04 / Марина Викторовна Илькаева. – Челябинск, 2015. – 144 с.
21. Воронова, Г.А. Перспективы применения электровзрывного нанопорошка диоксида титана в фотокатализе / Г.А. Воронова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2009. – Т. 314, № 3. – С. 41-45.
22. Лукутцова, Н.П. Эффективность применения нанодисперсного диоксида титана в фотокатализе / Н.П. Лукутцова и др. // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2015. – № 3. – С. 54-57.
23. Пячин, С.А. Оптические характеристики частиц, полученных электроэрозионным диспергированием титана в перекиси водорода / С.А. Пячин и др. // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86, № 7. – С. 87-93.
24. Горбунова, В.А. О фотокаталитической активности систем типа диоксид титана/Fe(II, III) в водных суспензиях / В.А. Горбунова, Л.М. Слепнева // Наука и техника. – 2018. – Т. 17, № 6. – С. 521-527.
25. Чернов, А.С. Термически стимулированные фазовые превращения дисперсного диоксида титана / А.С. Чернов и др. // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2012. – № 15. – С. 47-50.
26. Buraso, W. Synthesis of TiO₂ nanoparticles via a simple precipitation method and photocatalytic performance / W. Buraso et. al. // Materials Research Express. – 2018. – Vol. 5, N 11. – P. 115003.
27. Wang, X. Activated carbon-based magnetic TiO₂ photocatalyst codoped with iodine and nitrogen for organic pollution degradation / X. Wang et. al. // Applied Surface Science. – 2016. – Vol. 390. – P. 190-201.

28. RImoldi, L. Concurrent role of metal (Sn, Zn) and N species in enhancing the photocatalytic activity of TiO₂ under solar light / L. RImoldi et. al. // *Catalysis Today*. – 2018. – Vol. 313. – P. 40-46.
29. Du, B. Investigation on the coating modification effect of nano-SiO₂ particles on nano-TiO₂ particles / B. Du et. al. // *Materials Research Express*. – 2019. – Vol. 6, N 7. – P. 075070.
30. Tasbihi, M. Pt/TiO₂ photocatalysts deposited on commercial support for photocatalytic reduction of CO₂ / M. Tasbihi et. al. // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2018. – Vol. 366. – P. 72-80.
31. Бессуднова, Е.В. Синтез и исследование наноразмерных частиц диоксида титана для применения в катализе и нанобиотехнологиях: диссертация к.х.н: 02.00.04 / Елена Владимировна Бессуднова. – Новосибирск, 2014. – 145 с.
32. Аляхнович, Н.С. Распространенность, применение и патологические эффекты диоксида титана / Н.С. Аляхнович, Д.К. Новиков // *Вестник Витебского государственного медицинского университета*. – 2016. – Т. 15, № 2. – С. 7-16.
33. Баженов, В.К. Эффективность применения фотокаталитических бетонов в городском строительстве / В.К. Баженов, М.А. Червонцева // *Вестник Московского информационно-технологического университета–Московского архитектурно-строительного института*. – 2018. – № 3. – С. 27-31.
34. Шулятникова, О.А. Функциональные наноструктурированные материалы на основе диоксида титана для использования в ортопедической стоматологии / О.А. Шулятникова и др. // *Проблемы стоматологии*. – 2020. – Т. 16, № 1. – С. 171-177.
35. Красников, А.В. Экспериментальное применение биоинтеграционных имплантатов в ветеринарной хирургии / А.В. Красников // *Ветеринария, зоотехния и биотехнология*. – 2017. – № 6. – С. 7-12.
36. Антоненко, М.В. Фотокаталитически активные самоочищающиеся материалы на основе цемента. Составы, свойства, применение / М.В. Антоненко и др. // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. – 2020. – № 3. – С. 16-25.

37. Pan, L. Manipulating spin polarization of titanium dioxide for efficient photocatalysis / L. Pan et al. // *Nature communications*. – 2020. – Vol. 11, № 1. – P. 1-9.
38. de Oliveira Pereira, L. Preparation of magnetic photocatalysts from TiO₂, activated carbon and iron nitrate for environmental remediation / L. de Oliveira Pereira et al. // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2019. – Vol. 382. – P. 111907.
39. Sharotri, N. Experimental and theoretical investigations of Mn-N-co-doped TiO₂ photocatalyst for visible light induced degradation of organic pollutants / N. Sharotri, D. Sharma, D. Sud // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2019. – Vol. 8, N 5. – P. 3995-4009.
40. Meng, A. Dual cocatalysts in TiO₂ photocatalysis / A. Meng et al. // *Advanced Materials*. – 2019. – Vol. 31, N 30. – P. 1807660.
41. Liang, Q. Surfactant-assisted synthesis of photocatalysts: Mechanism, synthesis, recent advances and environmental application / Q. Liang et al. // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – Vol. 372. – P. 429-451.
42. Quesada, H.B. Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review / H.B. Quesada et al. // *Chemosphere*. – 2019. – Vol. 222. – P. 766-780.
43. Kang, X. Titanium dioxide: from engineering to applications / X. Kang et al. // *Catalysts*. – 2019. – Vol. 9, N 2. – P. 191.
44. Hu, X. Design, fabrication, and modification of nanostructured semiconductor materials for environmental and energy applications / X. Hu, G. Li, J.C. Yu // *The ACS Journal of Surfaces and Colloids*. – 2010. – Vol. 26, N 5. – P. 3031-3039.
45. Tran, M.H. Modification of titanium dioxide by solution plasma / M.H. Tran, H.K. Jeong // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2018. – Vol. 121. – P. 292-297.

46. Ge, M. A review of TiO₂ nanostructured catalysts for sustainable H₂ generation / M. Ge et al. // International journal of hydrogen energy. – 2017. – Vol. 42, N 12. – P. 8418-8449.
47. Карпович, Н.Ф. Синтез нанокристаллов TiO₂ (анатаз) гидротермальным методом / Н.Ф. Карпович и др. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2012. – Т. 9, № 1. – С. 34-38.
48. Chen, X. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications / X. Chen, S.S. Mao // Chemical reviews. – 2007. – Vol. 107, N 7. – P. 2891-2959.
49. Шилова, О.А. Золь-гель технология микро- и наночастиц и нанокompозитов. Учебное пособие / О.А. Шилова, И.Ю, Кручинина. – СПб: Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, 2014. – 43 с.
50. Мурашкевич, А.Н. Влияние условий получения наноразмерного диоксида титана, модифицированного алюминием, на эффективность его применения в электрореологических дисперсиях / А.Н. Мурашкевич и др. // Коллоидный журнал. – 2017. – Т. 79, № 1. – С. 65-72.
51. Шашкина, С.С. Золь-гель синтез как метод получения наноматериалов / С.С. Шашкина // Молодежный вестник ИРГТУ. – 2017. – № 1. – С. 1-4.
52. Jamkhande, P.G. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications / P.G. Jamkhande et al. // Journal of Drug Delivery Science and Technology. – 2019. – Vol. 53. – P. 101174.
53. Singh, M.K. Phase-dependent optical and photocatalytic performance of synthesized titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles / M.K. Singh, M.S. Mehata // Optik. – 2019. – Vol. 193. – P. 163011.
54. Bagheri, S. Synthesis and characterization of anatase titanium dioxide nanoparticles using egg white solution via Sol-Gel method / S. Bagheri, K. Shameli, S.B. Abd Hamid // Journal of Chemistry. – 2013. – Vol. 2013. – P. 5.
55. Lee, A.C. Preparations and characterization of novel photocatalysts with mesoporous titanium dioxide (TiO₂) via a sol-gel method / A.C. Lee et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2008. – Vol. 109, N 2-3. – P. 275-280.

56. Castrejón-Sánchez, V.H. Annealing Control on the Anatase/Rutile Ratio of Nanostructured Titanium Dioxide Obtained by Sol-Gel / V.H. Castrejón-Sánchez et al. // *Crystals*. – 2019. – Vol. 9, N 1. – P. 22.

57. Ivanova, T. Investigation of sol–gel derived thin films of titanium dioxide doped with vanadium oxide / T. Ivanova et al. // *Solar energy materials and solar cells*. – 2003. – Vol. 76, N 4. – P. 591-598.

58. Мазанов, С.В. Влияние воды на рост частиц диоксида титана, получаемых золь-гель методом / С.В. Мазанов, Р.Д. Амирханов // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2015. – Т. 18, № 10. – С. 76-78.

59. Коленько, Ю.В. Синтез нанокристаллических материалов на основе диоксида титана с использованием гидротермальных и сверхкритических растворов: диссертация к.х.н: 02.00.01 / Юрий Васильевич Коленько. – Москва, 2004. – 161 с.

60. Sharma, R. Sol-gel–mediated synthesis of TiO₂ nanocrystals: Structural, optical, and electrochemical properties / R. Sharma et al. // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2020. – Vol. 17, N 3. – P. 1400-1409.

61. Catauro, M. Influence of the heat treatment on the particles size and on the crystalline phase of TiO₂ synthesized by the sol-gel method / Catauro M. et al. // *Materials*. – 2018. – Vol. 11, N 12. – P. 2364.

62. Aboulouard, A. Dye sensitized solar cells based on titanium dioxide nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis and hydrothermal sol-gel methods: a comparative study on photovoltaic performances / A. Aboulouard et al. // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2020. – Vol. 9, N 2. – P. 1569-1577.

63. Yazid, S.A. Effect of titanium (IV) isopropoxide molarity on the crystallinity and photocatalytic activity of titanium dioxide thin film deposited via green sol–gel route / S.A. Yazid, Z.M. Rosli, J.M. Juoi // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2019. – Vol. 8, N 1. – P. 1434-1439.

64. Purcar, V. Antireflective coating based on TiO₂ nanoparticles modified with coupling agents via acid-catalyzed sol-gel method / V. Purcar et al. // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol. 487. – P. 819-824.

65. Răileanu, M. TiO₂-based nanomaterials with photocatalytic properties for the advanced degradation of xenobiotic compounds from water. A literature survey / M. Răileanu et al. // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 2013. – Vol. 224, N 6. – P. 1548.
66. Горбачев, С.А. Диоксид титана. Повышение его фотокаталитической активности. Учебное пособие / С.А. Горбачев, И.И. Осовская. – СПб: ВШТЭ СПбГУПТД. – 2019. – 24 с.
67. Николаев, В.А. Золь-гель синтез наноматериалов различного типа на основе диоксида и карбида титана: диссертация к.х.н.: 02.00.01 / Виталий Александрович. – Москва, 2018. – 163 с.
68. Иванов, В.К. Гидротермально-микроволновой синтез нанокристаллического диоксида церия / В.К. Иванов и др. // *Доклады академии наук*. – 2009. – Т. 426, № 5. – С. 632-634.
69. Печникова, Н.Л. Микроволновой синтез сополимеров на основе акриламида и аллиоксифенилзамещенных порфиринов различной функциональности / Н.Л. Печникова и др. // *Российский химический журнал*. – 2020. – Т. 64, № 1. – С. 32-39.
70. Kundu, S. Microwave assisted swift synthesis of ZnWO₄ nanomaterials: material for enhanced photo-catalytic activity / S. Kundu et al. // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2017. – Vol. 346. – P. 249-264.
71. Hebbar, D. ZnGa_{2-x}Eu_xO₄ nanoparticles: 10 minutes microwave synthesis, thermal tuning of Eu³⁺ site distribution and photophysical properties / D. Hebbar et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 768. – P. 676-685.
72. Мурашкевич, А.Н. Синтез, физико-химические и электрореологические свойства модифицированного нанодисперсного диоксида титана / А.Н. Мурашкевич и др. // *Неорганические материалы*. – 2018. – Т. 54, № 12. – С. 1292-1299.
73. Suwarnkar, M.B. Microwave synthesis of In-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic application / M.B. Suwarnkar et al. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2017. – Vol. 28, N 22. – P. 17140-17147.

74. Maragatha, J. Microwave synthesis of metal doped TiO₂ for photocatalytic applications / J. Maragatha et al. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2017. – Vol. 28, N 7. – P. 5281-5287.

75. Шаповрев, А.С. Гидротермально-микроволновой синтез и фотокаталитическая активность ZnO / А.С. Шаповрев и др. // *Неорганические материалы*. – 2007. – Т. 43, № 1. – С. 38-43.

76. Ванецев, А.С. Микроволновой синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов / А.С. Ванецев, Ю.Д. Третьяков // *Успехи химии*. – 2007. – Т. 76, № 5. – С. 435-453.

77. Ребров, Е.В. Микроволновой органический синтез в микроструктурированных реакторах / Е.В. Ребров // *Российский химический журнал*. – 2011. – Т. 55, № 2. – С. 34-42.

78. Alosfur, F.K.M. Modified microwave method for the synthesis of visible light-responsive TiO₂/MWCNTs nanocatalysts / Alosfur F.K.M. et al. // *Nanoscale Research Letters*. – 2013. – Vol. 8, N 1. – P. 6.

79. Ванецев, А.С. Микроволновой синтез простых и сложных металлооксидов из солевых прекурсоров: диссертация к.х.н.: 02.00.01 / Александр Сергеевич Ванецев. – Москва, 2004. – 142 с.

80. Альмяшева, О.В. Размер, морфология и структура частиц нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях / О.В. Альмяшева и др. // *Наносистемы: физика, химия, математика*. – 2010. – Т. 1, № 1. – С. 26-36.

81. Свиридова, Т.В. Сольвотермический синтез метастабильных оксидов молибдена, вольфрама и ванадия / Т.В. Свиридова // *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. – 2020. – Т. 1. – С. 32-39.

82. Santhi, K. Synthesis and characterization of TiO₂ nanorods by hydrothermal method with different pH conditions and their photocatalytic activity / K. Santhi et al. // *Applied Surface Science*. – 2020. – Vol. 500. – P. 144058.

83. Здравков, А.В. Сольвотермальный синтез фотокатализаторов на основе диоксида титана, допированного лантаноидами / А.В. Здравков, Ю.С.

Кудряшова, Л.А. Коптелова // Физика и химия стекла. – 2018. – Т. 44, № 6S. – С. 44-48.

84. Qian, Y. Enhanced electrochemical performance of porous Co-doped TiO₂ nanomaterials prepared by a solvothermal method / Y. Qian, J. Du, D.J. Kang // Microporous and Mesoporous Materials. – 2019. – Vol. 273. – P. 148-155.

85. Таран, Г.С. Гидротермальный синтез водных зольей нанокристаллического HfO₂ / Г.С. Таран и др. // Журнал неорганической химии. – 2020. – Т. 65, № 6. – С. 725-730.

86. Иванов, В.К. Гидротермальный синтез эффективных фотокатализаторов на основе TiO₂ / В.К. Иванов и др. // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55, № 2. – С. 184-189.

87. Lin, Y. Microstructure and photocatalytic performance of BiVO₄ prepared by hydrothermal method / Y. Lin, C. Lu, C. Wei // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 781. – P. 56-63.

88. Масленникова, Т.П. Гидротермальный синтез Ti-допированных гидросиликатов никеля различной морфологии / Т.П. Масленникова., Э.Н. Гатина // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91, № 2. – С. 238-243.

89. Зима, Т.М. Гидротермальный синтез и исследование наноструктурированного диоксида олова, легированного кобальтом / Т.М. Зима, И.В. Малыгин // Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55, № 3. – С. 290-297.

90. Опимах, О.В. Механизм структурообразования ортованадата висмута при сольвотермическом синтезе / О.В. Опимах, И.И. Курило, И.М. Жарский // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50, № 4. – С. 448-452.

91. Vaquero, F. Influence of the solvent on the structure, morphology and performance for H₂ evolution of CdS photocatalysts prepared by solvothermal method / F. Vaquero, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro // Applied Catalysis B: Environmental. – 2017. – Vol. 203. – P. 753-767.

92. Garzon-Roman, A. Immobilization of doped TiO₂ nanostructures with Cu or In inside of macroporous silicon using the solvothermal method: Morphological,

structural, optical and functional properties / A. Garzon-Roman, C. Zuñiga-Islas, E. Quiroga-González // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46, N 1. – P. 1137-1147.

93. KIm, K. Solid-Phase Photocatalysts: Physical Vapor Deposition of Au Nanoislands on Porous TiO₂ Films for Millimolar H₂O₂ Production within a Few Minutes / K. KIm et al. *Solid // ACS Catalysis*. – 2019. – Vol. 9, N 10. – P. 9206-9211.

94. Hammadi, O.A. Effects of extraction parameters on particle size of titanium dioxide nanopowders prepared by physical vapor deposition technique / O.A. Hammadi // *Plasmonics*. – 2020. – Vol. 15, N 11. – P.1747-1754.

95. Barrientos, L. Controlled Ag-TiO₂ heterojunction obtained by combining physical vapor deposition and bifunctional surface modifiers / L. Barrientos et al. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2018. – Vol. 119. – P. 147-156.

96. Kulczyk-Malecka, J. Nb-doped TiO₂ coatings developed by high power Impulse magnetron sputtering-chemical vapor deposition hybrid deposition process / J. Kulczyk-Malecka et al. // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 2020. – Vol. 38, N 3. – P. 033410.

97. Heale, F.L. Slippery Liquid Infused Porous TiO₂/SnO₂ Nanocomposite Thin Films via Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition with Anti-Icing and Fog Retardant Properties / F.L. Heale, I.P. Parkin, C.J. Carmalt // *ACS applied materials & interfaces*. – 2019. – Vol. 11, N 44. – P. 41804-41812.

98. Byun, D. Photocatalytic TiO₂ deposition by chemical vapor deposition / Byun D. et al. // *Journal of hazardous materials*. – 2000. – Vol. 73, N 2. – P. 199-206.

99. Chiarello, G.L. Photocatalytic hydrogen production over flame spray pyrolysis-synthesised TiO₂ and Au/TiO₂ / G.L. Chiarello, E. Selli, L. Forni // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2008. – Vol. 84, N 1-2. – P. 332-339.

100. Abou-Helal, M.O. Preparation of TiO₂ thin films by spray pyrolysis to be used as a photocatalyst / M.O. Abou-Helal, W.T. Seeber // *Applied surface science*. – 2002. – Vol. 195, N 1-4. – P. 53-62.

101. Meng, L. Low-temperature complete removal of toluene over highly active nanoparticles CuO-TiO₂ synthesized via flame spray pyrolysis / L. Meng, H. Zhao // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2020. – Vol. 264. – P. 118427.

102. Паньков, В.В. Применение метода распылительного пиролиза для получения функциональных материалов / В.В. Паньков // Вестник Белорусского государственного университета. – 2007. – Т. 2. – С. 3-13.
103. Padmanabhan, P.V.A. Nano-crystalline titanium dioxide formed by reactive plasma synthesis / P.V.A. Padmanabhan et al. // Vacuum. – 2006. – Vol. 80, N 11-12. – P. 1252-1255.
104. Oh, S.M. Effect of additives on photocatalytic activity of titanium dioxide powders synthesized by thermal plasma / S.M. Oh et al. // Thin Solid Films. – 2003. – Vol. 435, N 1-2. – P. 252-258.
105. Jung, S.C. Rapid decomposition of chloroform by a liquid phase plasma reaction with titanium dioxide and hydrogen peroxide / S.C. Jung et al. // Catalysis Today. – 2020. – Vol. 352. – P. 54-59.
106. Пушкарев, А.И. Использование импульсных электронных пучков в плазмохимии / А.И. Пушкарев и др. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2006. – Т. 309, № 2. – С. 103-108.
107. Гусев, А.И. Нанокристаллические материалы / Гусев А.И., Ремпель А.А. – М.: Физматлит, 2000. – 224 с.
108. Михайлов, Б.И. Электродуговые плазмохимические реакторы отдельного, совмещенного и отдельно-совмещенного типов / Б.И. Михайлов // Теплофизика и аэромеханика. – 2010. – Т. 17, № 3. – С. 425-440.
109. Хубатхузин, А.А. Использование плазменных методов для модификации поверхности металлов / А.А. Хубатхузин и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 22. – С. 48-52.
110. Балагуров, Л.А. Магнетронное осаждение слоев диоксида титана с диагностикой плазмы высокочастотного разряда методом оптической эмиссионной спектроскопии / Л.А. Балагуров и др. // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2011. – № 1. – С. 4-7.
111. Цветков, Ю.В. Получение порошков в плазменных реакторах на базе электродугового плазмотрона / Ю.В. Цветков и др. – М.: Интерконтакт Наука, 2018. – С. 437-450.

112. Картаев, Е.В. Плазмохимический синтез тонкодисперсного порошка диоксида титана хлоридным методом / Е.В. Картаев и др. // Физика и химия обработки материалов. – 2015. – № 1. – С. 62-72.

113. Ушаков, А.В. Плазмохимический синтез нанодисперсных и нанокomпозиционных материалов в плазме дугового разряда низкого давления: диссертация д.т.н.: 05.16.06 / Анатолий Васильевич Ушаков. – Красноярск, 2016. – 288 с.

114. Ремпель, А.А. Материалы и методы нанотехнологий. Учебное пособие / А.А. Ремпель, А.А. Валеева. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ин-та, 2015. – 136 с.

115. Schneider, J. Understanding TiO_2 photocatalysis: mechanisms and materials / J. Schneider et al. // Chemical reviews. – 2014. – Vol. 114, N 19. – P. 9919-9986.

116. Djellabi, R. Cr(VI) photocatalytic reduction under sunlight followed by Cr (III) extraction from TiO_2 surface / R. Djellabi et al. // Materials Letters. – 2016. – Vol. 176. – P. 106-109.

117. Rossi, G. Charge carrier dynamics and visible light photocatalysis in vanadium-doped TiO_2 nanoparticles / G. Rossi et al. // Applied Catalysis B: Environmental. – 2018. – Vol. 237. – P. 603-612.

118. Bharati, B. Unusual structural transformation and photocatalytic activity of Mn doped TiO_2 nanoparticles under sunlight / B. Bharati et al. // Materials Research Bulletin. – 2020. – Vol. 123. – P. 110710.

119. Shaban, M. Ni-doped and Ni/Cr co-doped TiO_2 nanotubes for enhancement of photocatalytic degradation of methylene blue / M. Shaban et al. // Journal of colloid and interface science. – 2019. – Vol. 555. – P. 31-41.

120. Moradi, V. Significant Improvement in visible light photocatalytic activity of Fe doped TiO_2 using an acid treatment process / V. Moradi et al. // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 427. – P. 791-799.

121. Сивков, А.А. Патент № 2749736 от 16.06.2021. Способ получения нанокристаллического диоксида титана со структурой анатаз / А.А. Сивков, Ю.Н.

Вымпина, Д.С. Никитин, И.И. Шаненков, И.А. Рахматуллин, А.Р. Насырбаев, Ю.Л. Шаненкова – 2021.

122. Сивков, А.А. Патент № 2759314 от 11.11.2021. Устройство для получения нанокристаллического диоксида титана со структурой анатаза / А.А. Сивков, Ю.Н. Вымпина, Д.С. Никитин, И.И. Шаненков, И.А. Рахматуллин, А.Р. Насырбаев, Ю.Л. Шаненкова – 2021.

123. Пак, А.Я. Получение ультрадисперсных кристаллических материалов в сверхзвуковой струе углеродной электроразрядной плазмы: диссертация к.т.н.: 05.14.12 / Александр Яковлевич Пак. – Томск, 2014. – 141 с.

124. Рахматуллин, И.А. Получение ультрадисперсного карбида бора в сверхзвуковой струе электроразрядной плазмы: диссертация к.т.н.: 05.14.12 / Ильяс Аминович Рахматуллин. – Томск, 2015. – 156 с.

125. Шаненкова, Ю.Л. Нанесение медного покрытия на алюминиевые контактные поверхности плазмодинамическим методом: диссертация к.т.н.: 05.14.12 / Юлия Леонидовна Шаненкова. Томск, 2019. – 157 с.

126. Sivkov A. Plasma dynamic synthesis of highly defective fine titanium dioxide with tunable phase composition / A. Sivkov, Y. Vympina, A. Ivashutenko et al. // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48, N 8. – P. 10862-10873.

127. Сивков, А.А. Прямой динамический синтез нанодисперсных фаз оксидов титана при распылении электроразрядной плазмы титана в воздушную атмосферу / А.А. Сивков, Д.Ю. Герасимов, Д.С. Никитин // *Письма в ЖТФ*. – 2016. – Т. 42, № 23. – С. 21.

128. Сивков, А.А. О возможности получения порошка диоксида титана, синтезированного плазмодинамическим методом / А.А. Сивков, Ю.Н. Вымпина, А.С. Ивашутенко и др. // *Материаловедение*. – 2020. – № 11. – С. 21-26.

129. Sivkov, A.A. On the Possibility of Obtaining Powder of Titanium Dioxide Synthesized by Plasma Dynamic Method / A.A. Sivkov, Y.N. Vympina, A.S. Ivashutenko et al. // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2021. – Vol. 12, N 4. – P. 964-969.

130. Никитин, Д.С. Плазмодинамический синтез ультрадисперсного карбида кремния: диссертация к.т.н.: 05.09.02 / Дмитрий Сергеевич Никитин. – Томск, 2019. – 154 с.
131. ГОСТ 10157-79. Аргон газообразный и жидкий. – Москва: Стандартинформ, 2005. – 26 с.
132. ГОСТ 5583-78. Кислород газообразный технический и медицинский. – Москва: Стандартинформ, 2005. – 14 с.
133. Бугаенко, Л.Т. Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и ее использование для определения потенциалов ионизации / Л.Т. Бугаенко, С.М. Рябых, А.Л. Бугаенко // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. – 2008. – Т. 49, № 6. – С. 363-384.
134. Мурашкина, А.А. Фотоэлектрохимическая активность электродов на основе диоксида титана / А.А. Мурашкина и др. // Фундаментальные исследования. – 2014. – Т. 1, № 11. – С. 68-72.
135. Bsiri, N. Effect of Cr and Zr doping of TiO₂ on the opto-electrical properties of dye sensitized solar cells / N. Bsiri, M.A. Zrir, M. Bouaicha // Optik. – 2020. – Vol. 207. – P. 163888.
136. Lee, H. Cu-doped TiO₂ hollow nanostructures for the enhanced photocatalysis under visible light conditions / H. Lee et al. // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2021. – Vol. 99. – P. 352-363.
137. Сайгаш, А.С. Динамический синтез нанокристаллических высокотвердых материалов на основе титана в гиперскоростной струе электроразрядной плазмы: диссертация к.т.н.: 05.14.12 / Анастасия Сергеевна Сайгаш. – Томск, 2010. – 208 с.
138. Шаненков, И.И. Плазмодинамический синтез дисперсных оксидов железа с высоким содержанием эpsilon фазы в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы: диссертация к.т.н.: 05.14.12: 05.09.02 / Иван Игоревич Шаненков. – Томск, 2018. – 156 с.
139. Shanenkov, I. Magnetite hollow microspheres with a broad absorption bandwidth of 11.9 GHz: toward promising lightweight electromagnetic microwave

absorption / I. Shanenkov et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – Vol. 19, N 30. – P. 19975-19983.

140. Толкачева, А.С. Технология керамики для материалов электронной промышленности. Учебное пособие. В 2 ч. Ч. 1 / А.С. Толкачева, И.А. Павлова. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. – 2019. – 124 с.

141. Fan, J. Colossal permittivity of Sb and Ga co-doped rutile TiO₂ ceramics / J. Fan et al. // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45, N 1. – P. 1001-1010.

142. Wang, W.Y. Nonlinear electrical behavior and dielectric properties of (Ca, Ta)-doped TiO₂ ceramics / W.Y. Wang et al. // *Journal of alloys and compounds*. – 2002. – Vol. 335, N 1-2. – P. 210-215.

143. Snellings, R. The existence of amorphous phase in Portland cements: Physical factors affecting Rietveld quantitative phase analysis / R. Snellings, A. Bazzoni, K. Scrivener // *Cement and concrete research*. – 2014. – Vol. 59. – P. 139-146.

144. Елисеев, А.А. Функциональные наноматериалы / А.А. Елисеев, А.В. Лукашин, Ю.Д. Третьяков. – М: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456 с.

145. Mo, S.D. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite / S.D. Mo, W.Y. Ching // *Physical review B*. – 1995. – Vol. 51, N 19. – P. 13023-13032.

146. Комаров, В.С. Определение удельной поверхности по адсорбции азота и сопоставление ее с геометрической поверхностью твердого тела / В.С. Комаров, С.В. Бесараб // *Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук*. – 2016. – № 1. – С. 23-26.

147. Герасимов, Д.Ю. Электроэрозионный износ канала коаксиального магнитоплазменного ускорителя: диссертация к.т.н.: 05.14.12 / Дмитрий Юрьевич Герасимов. – Томск, 2005. – 190 с.

148. Bekena, F.T. 10 nm sized visible light TiO₂ photocatalyst in the presence of MgO for degradation of methylene blue / F.T. Bekena, D.H. Kuo // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2020. – Vol. 116. – P. 105152.

149. Vijayarangamuthu, K. Facile synthesis of core–shell-structured rutile TiO₂ with enhanced photocatalytic properties / K. Vijayarangamuthu et al. // *Catalysis Today*. – 2020. – Vol. 347. – P. 18-22.

150. Сивков, А.А. Синтез диоксида титана плазмодинамическим методом с возможностью регулирования гранулометрического состава / А.А. Сивков, Ю.Н. Вымпина, И.А. Рахматуллин и др. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2022. – № 1. – С. 51-57.

151. Sivkov, A.A. Plasma dynamic synthesis of titanium dioxide with controlled particle size distribution / A.A. Sivkov, Yu.N. Vympina, I.A. Rahkmatullin et al. // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2022. – Vol. 16, N 1. – P. 42-47.

152. Калашников, С.В. Акустическая сепарация нанопорошков по размерам частиц: развитие метода и приложения: диссертация к.ф.-м.н.: 05.16.08 / Сергей Васильевич Калашников. – Улан-Удэ, 2019. – 160 с.

153. Трофимченко, В.Н. Совершенствование процесса дезагрегации частиц материала в динамическом сепараторе с устройством в виде многозаходных лент: диссертация к.т.н.: 05.02.13 / Владимир Николаевич Трофимченко. – Белгород, 2017. – 213 с.

154. Евдокимов, А.А. Плазмодинамический синтез ультрадисперсного нитрида титана и получение TiN-керамики методом искрового плазменного спекания: диссертация к.т.н.: 05.14.12 / Андрей Анатольевич Евдокимов. – Томск, 2013. – 218 с.

155. Бабичев, А.П. Физические величины. Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др. — М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.

156. Гречихин, Л.И. Влияние давления окружающего газа на физическое состояние плазмы дугового разряда / Л.И. Гречихин, Е.С. Тюнина // *Теплофизика высоких температур*. – 1964. – Т. 2, № 5. – С. 689-695.

157. Sivkov, A.A. Direct dynamic synthesis of nanodisperdes phases of titanium oxides upon sputtering of electrodischarge titanium plasma into an air atmosphere /

A.A. Sivkov, D.Yu. Gerasimov, D.S. Nikitin // *Technical Physics Letters*. – 2017. – Vol. 43, N 1. – P. 16-19.

158. Kovalevskiy, N. Synergistic effect of polychromatic radiation on visible light activity of N-doped TiO₂ photocatalyst / N. Kovalevskiy et al. // *Catalysis Communications*. – 2020. – Vol. 134. – P. 105841.

159. Gomes, J. N–TiO₂ photocatalysts: a review of their characteristics and capacity for emerging contaminants removal / J. Gomes et al. // *Water*. – 2019. – Vol. 11, N 2. – P. 373.

160. Yoshida, T. et al. The synthesis of ultrafine titanium nitride in an rf plasma / T. Yoshida et al. // *Journal of Materials Science*. – 1979. – Vol. 14, N 7. – P. 1624-1630.

161. ГОСТ 9293-74. Азот газообразный и жидкий. Технические условия. – Москва: Стандартинформ, 2007. – 18 с.

162. Kakati, M. Synthesis of titanium oxide and titanium nitride nano-particles with narrow size distribution by supersonic thermal plasma expansion / M. Kakati et al. // *Vacuum*. – 2008. – Vol. 82, N 8. – P. 833-841.

163. ГОСТ 20461-75. Гелий газообразный. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 1999. – 6 с.

164. Walsh, F.C. The continuing development of Magnéli phase titanium sub-oxides and Ebonex® electrodes / F.C. Walsh, R.G.A. Wills // *Electrochimica Acta*. – 2010. – Vol. 55, N 22. – P. 6342-6351.

165. Александров, Г.Н. Техника высоких напряжений. Учебное пособие / Г.Н. Александров, В.Л. Иванов, К.П. Камодская и др. – М.: Высшая школа, 1973. – 528 с.

166. Groiss, H. Dislocation analysis in sige heterostructures by large-angle convergent beam electron diffraction / H. Groiss // *Crystals*. – 2019. – Vol. 10, N 1. – P. 1-19.

167. Pachinger, D. Surfactant-mediated Si quantum dot formation on Ge (001) / D. Pachinger et al. // *Applied Physics Letters*. – 2011. – Vol. 98, N 22. – P. 223104.

168. Silversmit, G. A Mineral TiO₂ (001) Anatase Crystal Examined by XPS / G. Silversmit, G. De Doncker, R. De Gryse // *Surface Science Spectra*. – 2002. – Vol. 9, N 1. – P. 21-29.
169. Babelon, P. SEM and XPS studies of titanium dioxide thin films grown by MOCVD / P. Babelon et al. // *Thin solid films*. – 1998. – Vol. 322, N 1-2. – P. 63-67.
170. Mehta, M. Hydrogen treated anatase TiO₂: a new experimental approach and further insights from theory / M. Mehta et al. // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – Vol. 4, N 7. – P. 2670-2681.
171. Bessergenev, V.G. An Improvement of photocatalytic activity of TiO₂ Degussa P25 powder / V.G. Bessergenev et al. // *Applied Catalysis A: General*. – 2015. – Vol. 500. – P. 40-50.
172. Tran, V.A. Application of nitrogen-doped TiO₂ nano-tubes in dye-sensitized solar cells / V.A. Tran et al. // *Applied Surface Science*. – 2017. – Vol. 399. – P. 515-522.
173. Zhu, J. Nanocrystalline anatase TiO₂ photocatalysts prepared via a facile low temperature nonhydrolytic sol-gel reaction of TiCl₄ and benzyl alcohol / J. Zhu et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2007. – Vol. 76, N 1-2. – P. 82-91.
174. Erdem, B. XPS and FTIR surface characterization of TiO₂ particles used in polymer encapsulation / B. Erdem et al. // *Langmuir*. – 2001. – Vol. 17, N. 9. – P. 2664-2669.
175. Kumar, A. Effect of the band gap and the defect states present within band gap on the non-linear optical absorption behaviour of yttrium aluminium iron garnets / A. Kumar et al. // *Optical Materials*. – 2020. – Vol. 108. – P. 110163.
176. Akshay, V.R. Tailoring the NIR range optical absorption, band-gap narrowing and ferromagnetic response in defect modulated TiO₂ nanocrystals by varying the annealing conditions / V.R. Akshay et al. // *Vacuum*. – 2021. – Vol. 184. – P. 109955.
177. Gurevic M. Uber eine rationelle Klassifikation der Lichtstreuenden Medien / M. Gurevic // *Physikalische Zeitschrift*. – 1930. – Bd. 31. – P. 753-763.

178. Kubelka, P. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche / P. Kubelka, F. Munk // Zeitschrift Physik. – 1931. – Bd. 12, Nr 11a. – P. 593–601.

179. KIm, T.H. A novel synthetic method for N doped TiO₂ nanoparticles through plasma-assisted electrolysis and photocatalytic activity in the visible region / T.H. KIm et al. // Frontiers in Chemistry. – 2018. – P. 458.

180. Kralchevska, R. Influence of gamma-irradiation on the photocatalytic activity of Degussa P25 TiO₂ / R. Kralchevska et al. // Journal of Materials Science. – 2012. – Vol. 47, N 12. – P. 4936-4945.

181. Shanenkov, I. High-energy plasma dynamic synthesis of multiphase iron oxides containing Fe₃O₄ and ε-Fe₂O₃ with possibility of controlling their phase composition / I. Shanenkov et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 774. – P. 637-645.

182. Sivkov, A.A. Influence of plasmodynamic synthesis energy in Si-C system on the product phase composition and dispersion / A.A. Sivkov et al. // Nanotechnologies in Russia. – 2015. – Vol. 10, N 1. – P. 34-41.

183. Sivkov, A.A. Plasma Dynamic Synthesis of Nanocrystalline WC_{1-x} and the Dependence of the Product Structure on the Ratio of Precursors / A.A. Sivkov et al. // Technical Physics. – 2020. – Vol. 65, N 12. – P. 2007-2015.

184. Wang, Y. Colossal permittivity materials as superior dielectrics for diverse applications / Y. Wang // Advanced Functional Materials. – 2019. – Vol. 29, N 27. – P. 1-27. – Article number 1808118.

185. Матренин, С.В. Техническая керамика: Учебное пособие / С.В. Матренин, А.И. Слосман. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 75 с.

186. Сычев, М.М. Диэлектрические свойства композиционного материала на основе BaTiO₃ со структурой "ядро-оболочка" / М.М. Сычев и др. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57, № 7/2. – С. 179–185.

187. Wang, M. Tuning dielectric properties in a rutile TiO₂ system via synergistic design of surface structure and microstructure / M. Wang M. // Applied Surface Science. – 2022. – Vol. 585. – P. 1-9. – Article number 152685.

188. Wang, Z. Effect of electric field on the microstructure and electrical properties of (In+Ta) co-doped TiO₂ colossal dielectric ceramics / Z. Wang et al. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2022. – Vol. 33, N 9. – P. 6283-6293.
189. Zhu, X. The dielectric properties for (Nb, In, B) co-doped rutile TiO₂ ceramics // X. Zhu et al. / *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43, N 8. – P. 6403-6409.
190. Tuichai, W. Very low dielectric loss and giant dielectric response with excellent temperature stability of Ga³⁺ and Ta⁵⁺ co-doped rutile-TiO₂ ceramics // W. Tuichai et al. / *Materials & Design*. – 2017. – Vol. 123. – P. 15-23.
191. Nachaithong, T. Preparation, characterization, and giant dielectric permittivity of (Y³⁺ and Nb⁵⁺) co-doped TiO₂ ceramics // T. Nachaithong et al. / *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – Vol. 37, N 11. – P. 3521-3526.
192. Zhou, W. Defect structure design of TiO₂ ceramics with colossal permittivity by doping with Ti metal powder / W. Zhou et al. // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48, N 12. – P. 16723-16729.
193. Hu, W. Electron-pinned defect-dipoles for high-performance colossal permittivity materials / W. Hu et al. // *Nature materials*. – 2013. – Vol. 12, N 9. – P. 821-826.
194. Cheng, X. Colossal permittivity in ceramics of TiO₂ Co-doped with niobium and trivalent cation / X. Cheng, Z. Li, J. Wu // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – Vol. 3, N 11. – P. 5805-5810.
195. Li, Z. Colossal permittivity in titanium dioxide ceramics modified by tantalum and trivalent elements / Z. Li et al. // *Acta Materialia*. – 2016. – Vol. 103. – P. 243-251.
196. Balke, N. Enhanced electric conductivity at ferroelectric vortex cores in BiFeO₃ / N. Balke et al. // *Nature Physics*. – 2012. – Vol. 8, N 1. – P. 81-88.
197. Yu, Y. Large-size-mismatch co-dopants for colossal permittivity rutile TiO₂ ceramics with temperature stability / Y. Yu et al. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 38, N 4. – P. 1576-1582.

198. Wang, Z. Bismuth oxide modified europium and niobium co-doped titanium dioxide ceramics: colossal permittivity and low dielectric loss design / Z. Wang et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 777. – P. 317-324.
199. Zhao, J. Embedding nanostructure and colossal permittivity of TiO₂-covered CCTO perovskite materials by a hydrothermal route / Zhao J., Chen M., Tan Q. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 885. – P. 160948.
200. Шутилов, А.А. Влияние добавок оксида иттрия на формирование фазового состава и пористой структуры диоксида титана / А.А. Шутилов и др. // *Кинетика и катализ*. – 2011. – Т. 52, № 1. – С. 113-121.
201. Красуцкая Н.С., Клындюк А.И., Дятлова Е.М. Влияние температуры спекания на свойства керамики Na_xCoO₂ // *Труды БГТУ. № 3. Химия и технология неорганических веществ*. – 2010. – Т. 1, № 3. – С. 99-102.
202. Khasanov, O.L. Influence of ultradispersed fraction of boron carbide powder on strength properties of the ceramics manufactured by SPS method / O.L. Khasanov et al. // *Advanced Materials Research*. – 2014. – Vol. 872. – P. 45-51.
203. Sivkov, A. Boron carbide B₄C ceramics with enhanced physico-mechanical properties sintered from multimodal powder of plasma dynamic synthesis / A. Sivkov et al. // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2019. – Vol. 78. – P. 85-91.
204. Дудкин, А.Н. Электротехническое материаловедение. Учебное пособие / А.Н. Дудкин, В.С. Ким. – Томск: Издательство ТПУ. – 2004. – 200 с.
205. Wing, Z.N. Permittivity of porous titanate dielectrics / Z.N. Wing, B. Wang, J.W. Halloran // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2006. – Vol. 89, N 12. – P. 3696-3700.

ПРИЛОЖЕНИЯ



Общество с ограниченной ответственностью
Научно-производственное предприятие
«АЛАВЕСТА ИНЖИНИРИНГ»
(ООО НПП «АЛАВЕСТА ИНЖИНИРИНГ») ОГРН
1204200010211 ИНН 4205390750 КПП 420501001
Расчетный счет № 40702810323060004590 ФИЛИАЛ
"НОВОСИБИРСКИЙ" АО "АЛЬФА-БАНК"
Кор/сч 30101810600000000774 БИК 045004774
Местонахождение: 650070, Кемеровская обл.-Кузбасс,
г. Кемерово, пр-т Молодежный, д. 17, офис 309/1

УТВЕРЖДАЮ

Директор ООО НПП



«АЛАВЕСТА ИНЖИНИРИНГ»

Р.Б. Табакаев Р.Б.

СПРАВКА

о намерениях использования результатов диссертационной работы
Вымшиной Юлии Николаевны
«Плазмодинамический синтез дисперсного диоксида титана»

По итогам рассмотрения материалов диссертации **Вымшиной Ю.Н.** «Плазмодинамический синтез дисперсного диоксида титана», представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.14.12 – Техника высоких напряжений, комиссия в составе директора Табакаева Романа Борисовича, младшего научного сотрудника Астафьева Александра Владимировича, инженера-исследователя Пронина Александра Константиновича подтверждает свою заинтересованность в использовании результатов работы. В частности, диоксид титана, полученный по разработанной в диссертационной работе технологии, будет исследован ООО НПП «Алавеста Инжиниринг» в качестве перспективного катализатора, используемого для очистки полукоксогового газа в процессе получения углеродного гранулированного сорбента из неспекающихся видов угля и биомассы. Приведенные в диссертационной работе данные по значениям удельной поверхности и пористости диоксида титана указывают на эффективность его использования при улавливании смолопродуктов – побочного продукта технологии получения.

Ожидается, что включение данного катализатора в систему подготовки полукоксогового газа снизит затраты на его очистку и повысит качество получаемого продукта – углеродных брикетов.

Председатель комиссии:

Р.Б. Табакаев

Члены комиссии:

А.В. Астафьев

А.К. Пронин



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и трансферу
 технологий ТПУ

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'Су' (Sukhikh).

Сухих Л.Г.
 « » 2022 г.

Акт о внедрении

Настоящим актом подтверждается использование модернизированной установки плазмодинамического синтеза на основе импульсного высоковольтного сильноточного коаксиального магнитоплазменного ускорителя с системой предварительной буферной сепарации в научно-исследовательских работах по получению оксидных материалов (оксидов железа, цинка и т.д.) и в учебном процессе, в частности при подготовке магистерских диссертаций учащихся ИШЭ ТПУ.

Директор Инженерной школы
 энергетики ТПУ

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'AM' (Matveev).

А.С. Матвеев

И.о. заведующего кафедрой-
 руководителя отделения
 электроэнергетики и электротехники на
 правах кафедры
 Инженерной школы энергетики ТПУ

 A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'И' (Ivashutenko).

А.С. Ивашутенко