

УДК 546.824:664.162.036

## ФОРМИРОВАНИЕ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА ПРИ ГИДРОЛИЗЕ И ТЕРМОГИДРОЛИЗЕ ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

Пойлов Владимир Зотович<sup>1</sup>,  
vladimirpoilov@mail.ru

Казанцев Александр Леонидович<sup>1</sup>,  
itilamid@rambler.ru

<sup>1</sup> Пермский национальный исследовательский политехнический университет,  
Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29.

**Актуальность.** В технологии получения диоксида титана путем пламенного синтеза из горючих органико-минеральных сред на начальном этапе приготовления и распыления водно-спиртового раствора тетрахлорида титана при температурах до 100 °С протекает гидролиз тетрахлорида титана с образованием полупродуктов различного состава  $Ti(OH)_xCl_{4-x}$ . В дальнейшем при повышенных температурах в условиях малого времени пребывания в реакторе синтеза полупродукты гидролиза превращаются в диоксид титана. Характеристики получаемого диоксида титана зависят от условий протекания процессов гидролиза и термогидролиза тетрахлорида титана в растворе и в пламени. В связи с этим выявление возможности управления размерами частиц диоксида титана на стадиях гидролиза и высокотемпературного синтеза за счет регулирования состава растворов тетрахлорида титана в водно-спиртовых средах представляет научный и практический интерес.

**Цель:** изучение формирования частиц продуктов гидролиза тетрахлорида титана в водно-спиртовых растворах этанола, бутанола, изопропанола до стадии распыления при температурах до 100 °С и образования частиц диоксида титана в процессе термогидролиза при сгорании водно-спиртовых растворов в пламени при повышенных температурах более 780 °С.

**Объекты:** органико-минеральные растворы тетрахлорида титана и продукты их гидролиза, образующиеся при температурах до 100 °С и при сгорании водно-спиртовых растворов в пламени при температурах более 780 °С.

**Методы:** динамическое светорассеяние для анализа размеров продуктов гидролиза тетрахлорида титана в водно-спиртовых растворах этанола, бутанола, изопропанола; вибрационная вискозиметрия и метод Дю-Нуи для оценки динамической вязкости и поверхностного натяжения изучаемых растворов; оптическая микроскопия для определения размеров капель растворов; электронная микроскопия продуктов пламенного синтеза диоксида титана.

**Результаты.** Выявлено, что размер частиц продуктов гидролиза тетрахлорида титана в водно-спиртовых растворах зависит от природы спирта, а рост частиц происходит в три этапа: формирование первичных частиц → мицелл → агломератов. Экспериментально показано, что на стадии термогидролиза можно регулировать остаточное содержание хлора, форму и размер образующихся частиц диоксида титана посредством изменения состава исходного раствора и температуры. Применение бутилового и изопропилового спиртов способствует повышению температуры термогидролиза и образованию ультрадисперсных частиц.

### Ключевые слова:

Гидролиз, термогидролиз, водно-спиртовые растворы, тетрахлорид титана, диоксид титана, ультра- и наночастицы, форма, размер, механизм формирования.

### Введение

Важной задачей технологии диоксида титана является получение продуктов с заданными характеристиками (остаточное содержание хлора, размер и форма частиц и др.), которые в значительной степени зависят от условий формирования частиц. При получении диоксида титана ( $TiO_2$ ) путем пламенного синтеза из горючих органико-минеральных сред на начальном этапе приготовления и распыления прекурсора (водно-спиртового раствора тетрахлорида титана) при температурах до 100 °С протекает гидролиз тетрахлорида титана ( $TiCl_4$ ) с образованием полупродуктов различного состава  $Ti(OH)_xCl_{4-x}$ . На стадии термогидролиза при сгорании прекурсора в пламени при повышенных температурах 780–940 °С в условиях малого времени пребывания полупродукты гидролиза превращаются в диоксид титана. Таким образом, остаточное содержание хлора, форма и размеры частиц получаемого  $TiO_2$  зависят от условий протекания процессов гидролиза и термогидролиза тетрахлорида титана в растворе и в пламени.

Закономерности гидролиза тетрахлорида титана в водной среде изучены в работах [1–6], в которых показано, что повышение температуры и pH ускоряет гидролиз, приводит к получению более крупных частиц диоксида титана. Введение в раствор тетрахлорида титана н-пропанола способствует увеличению размера получаемых частиц  $TiO_2$  [2]. Причиной этого является снижение диэлектрической проницаемости и как следствие – уменьшение модуля дзета-потенциала первичных частиц продуктов гидролиза, что способствует агломерации частиц  $TiO_2$ .

Сравнительно хорошо установлены закономерности получения диоксида титана путем термогидролиза паровой фазы, в котором  $TiCl_4$  сначала испаряют, а затем подвергают гидролизу при повышенных температурах, создаваемых горением различных топлив (метан, водород, монооксид углерода, сжиженный нефтяной газ) [7–15].

Большое количество исследований посвящено изучению получения диоксида титана из алкоксидов титана методом пламенного распыления. В ра-

ботах [16–25] в качестве прекурсоров применяют буюксиды и пропоксиды титана, получаемые из  $TiCl_4$ , что заметно усложняет технологию, добавляя дополнительную стадию производства прекурсора.

Мало изученным остается процесс термогидролиза  $TiCl_4$  в водно-спиртовых средах, протекающий при распылении и сгорании таких сред в пламени, что послужило причиной проведения настоящих исследований.

### Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись водно-спиртовые растворы  $TiCl_4$ , содержащие этанол, изопропанол и бутанол. Для их приготовления были использованы: раствор  $TiCl_4$  с концентрацией основного вещества 2,2 моль/л, подкисленный соляной кислотой, раствор этилового спирта 95 %, изопропанол химической чистоты и бутанол химической чистоты. Составы растворов приведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Составы изучаемых водно-спиртовых растворов  $TiCl_4$

**Table 1.** Composition of  $TiCl_4$  aqueous-alcoholic solutions

| № раствора<br>Solution no. | $TiCl_4$     | $H_2O$ | $C_2H_5OH$ | $C_3H_7OH$ | $C_4H_9OH$ |
|----------------------------|--------------|--------|------------|------------|------------|
|                            | мас. %/wt. % |        |            |            |            |
| 1                          | 11,84        | 23,53  | 64,63      | 0          | 0          |
| 2                          | 11,94        | 19,44  | 0          | 68,62      | 0          |
| 3                          | 8,09         | 13,17  | 0          | 0          | 78,74      |

Составы подобраны таким образом, чтобы процесс термогидролиза при распылении и сжигании шел автотермично. При этом концентрация  $TiCl_4$  в растворе № 3 меньше, т. к. ее повышение приводит к образованию эмульсии, что делает невозможным определение размеров частиц методом динамического светорассеяния.

Гидролиз тетрахлорида титана в водно-спиртовых растворах этанола, изопропанола, бутанола изучали при температуре 70 °С в течение 50 минут в термостатируемой ячейке прибора «Zetasizer Nano ZS» фирмы «Malvern» с одновременным анализом размеров и динамики роста частиц продуктов гидролиза (через каждые 2 минуты) методом фотонной корреляционной спектроскопии.

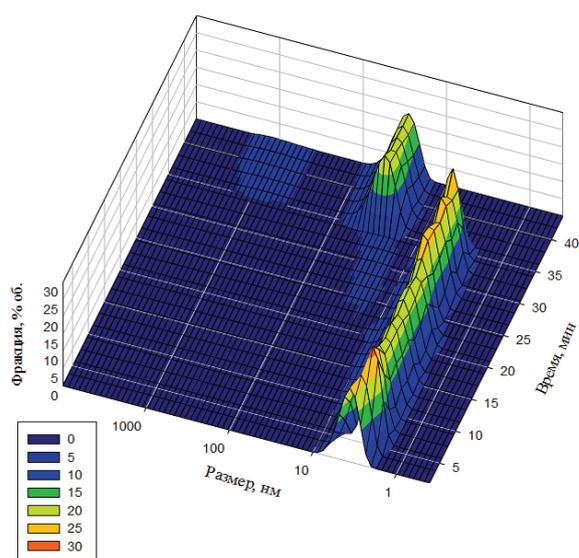
Термогидролиз тетрахлорида титана при температурах выше 750 °С исследовали на установке, включающей систему регулируемой подачи газа и раствора, тонкого распыления раствора через форсунку с помощью компрессора в факел сгораемого прекурсора, реактор, в котором производится горение реакционной смеси, систему улавливания продуктов термогидролиза, приборы контроля и регулирования температуры, расхода сжатого воздуха и раствора, систему абсорбции кислых газов – побочных продуктов процесса. Органо-минеральные растворы с расходом 20 мл/мин подавали в форсунку, где происходило их распыление сжатым воздухом (0,2 МПа, 100 л/мин). Распыление раствора производили в объем цилиндрического

реактора, изготовленного из кварца. Длительность пребывания микрокапель в реакторе составляла 0,7–0,8 с. Воспламенение распыляемого раствора осуществляли за счет пламени водородной горелки, работающей в непрерывном режиме. Дисперсную фазу отделяли от газового потока на фильтре из термостойкой ткани.

Размер и форму полученных частиц диоксида титана определяли на сканирующем электронном микроскопе «S-3400N» фирмы «НИТАСНИ» с приставкой для рентгеноспектрального анализа фирмы «Брукер». Также проводили количественный рентгеноспектральный анализ образцов для определения их химического состава. Измерение динамической вязкости прекурсора тетрахлорида титана было проведено на синусоидальном вибровискозиметре «SV-10» фирмы «A&D». Для определения величины поверхностного натяжения растворов был использован тензиометр «K100С-МК2» фирмы «Kruss». Размеры капель были определены с помощью прибора «Lasentec V819» фирмы «Mettler Toledo».

### Обсуждение результатов

На рис. 1–3 показаны трехмерные диаграммы изменения гранулометрического состава гидролизующихся частиц от времени в различных органо-минеральных средах.



**Рис. 1.** Динамика изменения гранулометрического состава гидролизующихся частиц  $TiCl_4$  в водном растворе этилового спирта

**Fig. 1.** Trends in granulometric composition of  $TiCl_4$  particles hydrolyzing in water-ethanol solution

Из рис. 1 видно, что в растворе, содержащем этанол, с 0 до 35 минуты эксперимента присутствуют частицы размерами менее 10 нм. С 25 минуты начинают регистрироваться частицы размерами от 10 до 100 нм, при этом их объемная концентрация составляет менее 5 %. На 35 минуте концентрация мицелл резко возрастает, одновременно с этим на-

чинают регистрироваться частицы размерами от 800 нм с концентрацией менее 5 % об.

Из рис. 2, 3 видно, что первичные частицы продуктов гидролиза малого размера присутствуют с начала проведения эксперимента (как и в растворе с этиловым спиртом, рис. 1). На 8-й минуте в обоих случаях происходит быстрая агломерация первичных частиц до размеров более 800 нм.

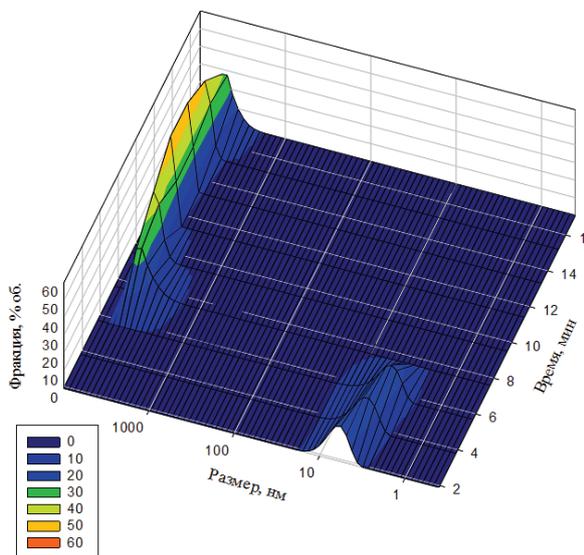


Рис. 2. Динамика изменения гранулометрического состава гидролизующихся частиц  $TiCl_4$  в водном растворе изопропилового спирта

Fig. 2. Trends in granulometric composition of  $TiCl_4$  particles hydrolyzing in water-isopropanol solution

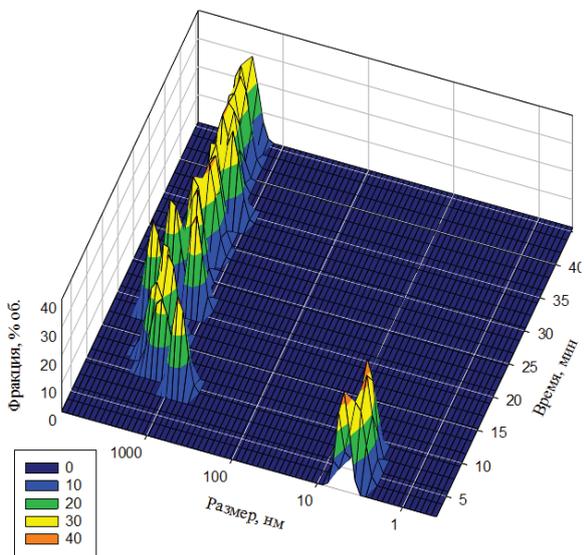


Рис. 3. Динамика изменения гранулометрического состава гидролизующихся частиц  $TiCl_4$  в водном растворе бутилового спирта

Fig. 3. Trends in granulometric composition of  $TiCl_4$  particles hydrolyzing in water-butanol solution

Исходя из координационной теории механизма протекания гидролиза тетрахлорида титана, сле-

дует, что наряду с процессом гидролиза протекает также процесс гидролитической полимеризации [26], который приводит к образованию полиядерных комплексов с большим количеством атомов титана, размеры таких полиядерных комплексов могут быть от 3 до 10 нм. В дальнейшем комплексы разрастаются, образуя положительно заряженные мицеллы с характеристическими размерами около  $90 \times 45 \times 25$  нм, в которых цепочки соединены между собой [27]. Далее мицеллы могут образовывать агрегаты размером от 200 до 2000 нм, а из агрегатов могут образовываться субагрегаты с размером более 5000 нм.

Таким образом, последовательность образования и роста частиц при гидролизе тетрахлорида титана можно разделить на три этапа, протекающих последовательно. *Первый этап* – образование первичных частиц с размерами 4–8 нм в течение 2-х минут с периодом стабилизации размеров, в течение которого наблюдается рост количества частиц без изменения размеров в течение 6-ти минут (в присутствии изопропилового спирта), 8-ми минут (в присутствии бутанола) и 34-х минут (в присутствии этанола). Большая длительность стабилизации размеров частиц для системы, содержащей этиловый спирт, связана с тем, что этиловый спирт с водой может образовывать гидраты, тем самым замедляя реакцию гидролиза тетрахлорида титана. Кроме того, этиловый спирт имеет более высокую диэлектрическую проницаемость (24,3) по сравнению с изопропиловым (18,3) и бутиловым спиртами (17,1), что повышает заряды частиц продуктов гидролиза тетрахлорида титана и препятствует их агрегации [28]. *Второй этап* – резкий рост размеров частиц (с 4–8 нм до 45 нм в среде этилового спирта) и до 3–8 тысяч нм в среде изопропанола и бутанола, соответственно. *Третий этап* – стабилизация размеров образовавшихся агрегатов.

Из анализа полученных данных следует, что при использовании свежеприготовленных водно-спиртовых прекурсоров тетрахлорида титана при малом времени выдержки независимо от природы спирта гидролиз тетрахлорида титана сопровождается формированием частиц с размерами до 8 нм. При увеличении длительности выдержки водно-спиртовых прекурсоров до 8 минут размеры частиц продуктов гидролиза существенно возрастают в присутствии изопропанола и бутанола, в то время как этанол снижает скорость реакции гидролиза и, следовательно, образование мицелл.

Для изучения процесса термогидролиза при распылении и сжигании органо-минеральных сред (табл. 1) при температурах выше  $780^\circ C$  были определены размеры капель создаваемого аэрозоля, а также показатели динамической вязкости и поверхностного натяжения жидкой фазы (табл. 2).

Из данных табл. 2 видно, что размеры капель получаемых аэрозолей одинаковы для растворов № 2, 3, содержащих изопропанол и бутанол соответственно, и меньше для раствора № 1, содержащего этанол. Меньший размер капель для раствора, содержа-

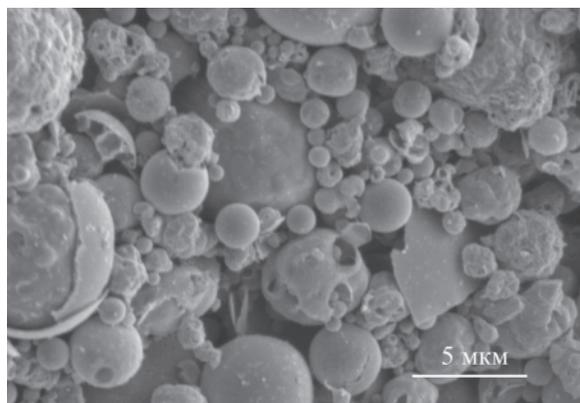
**Таблица 2.** Характеристики жидкой фазы аэрозоля, температура в реакторе и содержание хлора в порошках  $TiO_2$   
**Table 2.** Characteristics of aerosol liquid medium, temperature in the reactor and the percentage of chlorine in  $TiO_2$  powder

| №   | Средний размер капле<br>Average size of drops, мкм ( $\mu m$ ) | Динамическая вязкость, мПа*с<br>Dynamic viscosity, mPa*s | Поверхностное натяжение, мН/м<br>Surface tension, mN/m | Температура в реакторе<br>Temperature in the reactor, °C | Содержание иона хлора в порошках $TiO_2$ , мас. %<br>Chlorine ion content in $TiO_2$ powders, wt. % |
|---|--|--|--|--|---|
| 1 (раствор с этанолом<br>solution with ethanol)         | 36,76  | 0,92   | 26,94  | 780,00   | 0,17  |
| 2 (раствор с изопропаолом<br>solution with isopropanol) | 42,23  | 1,99   | 24,57  | 800,00   | 0,1   |
| 3 (раствор с бутанолом<br>solution with butanol)        | 42,61  | 2,59   | 25,16  | 940,00   | 0,1   |

щего этанол, объясняется значительно меньшей величиной вязкости (более чем в 2 раза) при близких значениях величин поверхностного натяжения.

При проведении процесса термогидролиза в автотермическом режиме без подвода тепла температура в реакторе обеспечивалась только за счет тепла, выделяющегося при сгорании спирта. Закономерно, что с ростом содержания спиртов, а также их теплотворной способности в ряду: этанол (29,77 кДж/г), изобутанол (33,13 кДж/г), пропанол (36,07 кДж/г) и уменьшением содержания воды (табл. 1) в прекурсор температура в реакторе возрастает от 780 до 940 °C (табл. 2). Повышение температуры в реакторе позволяет добиться большей полноты протекания процесса термогидролиза тетраоксида титана, снизить остаточное содержание хлора в диоксиде титана.

На рис. 4–6 показаны частицы порошков  $TiO_2$ , полученных при  $T=780-940$  °C из растворов № 1–3.

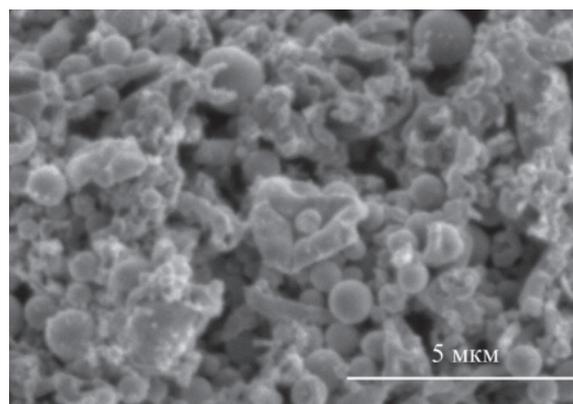


**Рис. 4.** Микрофотография частиц  $TiO_2$ , полученных при  $T=780$  °C из раствора № 1 (увеличение 5000 $\times$ )

**Fig. 4.** Micrograph of  $TiO_2$  particles obtained with  $T=780$  °C from solution no. 1 (magnification 5000 $\times$ )

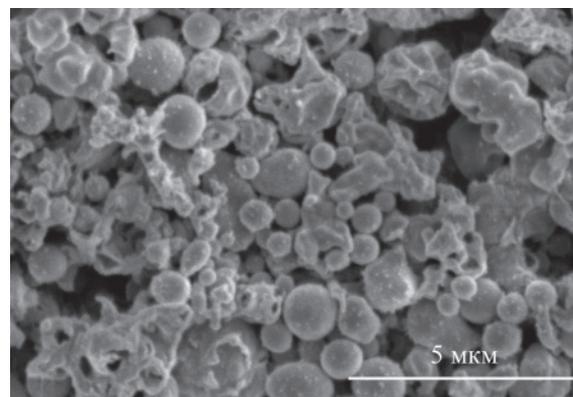
Как видно из рис. 4, частицы  $TiO_2$ , полученные из раствора № 1, имеют полидисперсный состав, являются самыми крупными (0,5–5,0 мкм), несмотря на то, что размеры капель аэрозоля этого раствора были минимальными (36,76 мкм). За счет испарения жидкой фазы (воды и спирта) и термогидролиза размеры капель уменьшаются до размеров шаровидных частиц в 7,3–184 раза. Крупные частицы имеют отверстия, что говорит о выделе-

нии из них, при синтезе, паров воды и хлористого водорода. Мелкие частицы  $TiO_2$  имеют шаровидную форму. Частицы  $TiO_2$ , полученные из растворов № 2, 3 (рис. 4, 5), имеют более однородный дисперсный состав с размерами 0,25–1,30 и 0,20–1,40 мкм, соответственно. С увеличением температуры процесса размер частиц снижается, в продукте возрастает число частиц осколочной формы, что указывает на более полное термическое разрушение продуктов термогидролиза.



**Рис. 5.** Микрофотография частиц  $TiO_2$ , полученных при  $T=800$  °C из раствора № 2 (увеличение 10000 $\times$ )

**Fig. 5.** Micrograph of  $TiO_2$  particles obtained with  $T=800$  °C from solution no. 2 (magnification 10000 $\times$ )



**Рис. 6.** Микрофотография частиц  $TiO_2$ , полученных при  $T=940$  °C из раствора № 3 (увеличение 10000 $\times$ )

**Fig. 6.** Micrograph of  $TiO_2$  particles obtained with  $T=940$  °C from solution no. 3 (magnification 10000 $\times$ )

Таким образом, при термогидролизе спиртовых растворов  $TiCl_4$  в пламени в области температур 780–940 °С формируются преимущественно шаровидные частицы с размерами, меньше размера распыляемых капель прекурсора в 30–211 раз. При этом на размер частиц продукта термогидролиза доминирующее влияние оказывает температура процесса, и в меньшей степени – размер распыляемых капель прекурсора.

#### Выводы

1. В процессе синтеза ультра- и нанодисперсных частиц диоксида титана из водно-спиртовых растворов тетрахлорида титана путем распыления при температурах до 100 °С и сжигания растворов при температурах выше 780 °С происходит сначала гидролиз  $TiCl_4$  с образованием промежуточных продуктов  $Ti(OH)_xCl_y$ , а затем термогидролиз с формированием частиц диоксида титана. Выявлено, что гидролиз в растворе тетрахлорида титана в значительной степени зависит от природы спирта, а рост частиц продуктов гидролиза происходит поэтапно: образование первичных частиц → образование микелл → образование агломератов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синтез и стабилизация наноразмерного диоксида титана / З.Р. Исмагилов, Л.Т. Цицова, Н.В. Шикина, В.Ф. Зарытова, В.В. Зиновьев, С.Н. Загребельный // Успехи химии. – 2009. – Т. 78. – № 9. – С. 942–955.
2. Chia-Szu Fang, Yu-Wen Chen. Preparation of titania particles by thermal hydrolysis of  $TiCl_4$  in n-propanol solution // Materials Chemistry and Physics. – 2003. – V. 78. – P. 739–745.
3. Titanium Oxide Nanoparticles Precipitated from Low-Temperature Aqueous Solutions: I. Nucleation, Growth, and Aggregation / Guangneng Zhang, K.R. Biplab, F.A. Lawrence, Junghyun Cho // Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – V. 91. – P. 3875–3882.
4. Xu J.H. et al. Novel core-shell structured mesoporous titania microspheres: preparation, characterization and excellent photocatalytic activity in phenol abatement // Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry. – 2008. – № 195. – P. 284–294.
5. Xie H. et al. Thermal analysis on nanosized  $TiO_2$  prepared by hydrolysis // Thermochimica acta. – 2002. – № 381. – P. 45–48.
6. Мазанов С.В., Амирханов Р.Д. Влияние воды на рост частиц диоксида титана, получаемых золь-гель методом // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 10. – С. 76–78.
7. Effect of reaction temperature on CVD-made  $TiO_2$  primary particle diameter / K. Nakaso, K. Okuyama, M. Shimada, E.S. Pratsinis // Chemical Engineering Science. – 2003. – № 58. – P. 3327–3335.
8. Windeler R.S., Friedlander S.K., Lehtinen K.E. Production of Nanometer-Sized Metal Oxide Particles by Gas Phase Reaction in a Free Jet. I: Experimental System and Results // Aerosol Science and Technology. – 1997. – № 17. – P. 174–190.
9. Low temperature vapor-phase preparation of  $TiO_2$  nanopowders / B. Xia, W. Li, B. Zhang, Y. Xie // Journal of Material Science. – 1999. – № 34. – P. 3505–3511.
10. Tsantilis S. et al. Population balance modeling of flame synthesis of titania nanoparticles // Chemical Engineering Science. – 2002. – № 57. – P. 2139–2156.
2. Экспериментально доказано, что на стадии термогидролиза спиртовых растворов тетрахлорида титана при температурах 780–940 °С в условиях малого времени пребывания капель прекурсоров в реакторе доминирующее влияние на размеры и форму частиц диоксида титана оказывает температура в реакторе, величина которой зависит от природы и содержания спирта в распыляемом прекурсоре.
3. Введение в раствор тетрахлорида титана этилового спирта, имеющего невысокую теплопроводную способность, способствует формированию крупных агрегированных частиц  $TiO_2$  с повышенным содержанием хлорид-иона. Повышение температуры термогидролиза за счет введения в прекурсор большего количества бутанола, имеющего более высокую теплопроводную способность, приводит к получению частиц  $TiO_2$  с низким содержанием остаточного хлора с минимальным размером частиц.
4. С увеличением температуры процесса термогидролиза спиртовых растворов тетрахлорида титана размер частиц  $TiO_2$  снижается, в продукте возрастает число частиц осколочной формы, что указывает на более полное термическое разрушение продуктов термогидролиза.
11. Pratsinis S.E., Zhu W., Vemury S. The role of gas mixing in flame synthesis of titania powders // Powder Technology. – 1996. – № 86. – P. 87–93.
12. Hung C.-H., Katz J. L. Formation of mixed oxide powders in flames: P. I // Journal of Materials Research and Technology. – 1992. – № 7. – P. 1861–1869.
13. George A.P., Murley R.D., Place E.R. Formation of  $TiO_2$  aerosol from the combustion supported reaction of  $TiCl_4$  and  $O_2$  // Faraday Symposia of the Chemical Society. – 1973. – № 7. – P. 63–71.
14. Bhanwala A.K. et al. Flame aerosol synthesis and characterization of pure and carbon coated titania nano powder // Journal of Aerosol Science. – 2009. – № 40. – P. 720–730.
15. Fotou G.P., Vemury S., Pratsinis S.E. Synthesis and evaluation of titania powders for photodestruction of phenol // Chemical Engineering Science. – 1994. – № 49. – P. 4939–4948.
16. Hu Y. Engineering the outermost layers of  $TiO_2$  nanoparticles using in situ Mg doping in a flame aerosol reactor // AIChE Journal. – 2017. – V. 63. – № 3. – P. 870–880.
17. Liu P. et al. Aerosol Science and Technology Synthesis of Titanium Dioxide Aerosol Gels in a Buoyancy-Opposed Flame Reactor // Aerosol Science and Technology. – 2015. – V. 49. – № 12. – P. 1232–1241.
18. Zhao H., Liu X., Stephen D.T. Effects of pressure and precursor loading in the flame synthesis of titania nanoparticles // Aerosol Science and Technology. – 2009. – № 40. – P. 919–937.
19. Wang J. et al. Synthesis of  $TiO_2$  nanoparticles by premixed stagnation swirl flames // Proceedings of the Combustion Institute. – 2011. – № 33. – P. 1925–1932.
20. Yeh C.L., Yeh S.H., Ma H.K. Flame synthesis of titania particles from titanium tetraisopropoxide in premixed flames // Powder Technology. – 2004. – № 145. – P. 1–9.
21. McCormick J.R. et al. Thermal stability of flame synthesized Anatase  $TiO_2$  nanoparticles // Journal of Physical Chemistry A. – 2004. – B. 108. – P. 17398–17402.
22. Akurati K.K. et al. Synthesis of non-aggregated titania nanoparticles in atmospheric pressure diffusion flames // Powder Technology. – 2006. – № 165. – P. 73–82.

23. Dozzi M.V. et al. Photocatalytic activity of one step flame-made fluorine doped TiO<sub>2</sub> // *Applied Catalysis A: General*. – 2016. – V. 521. – P. 220–226.
24. Swapna Challagulla, Sounak Roy. The role of fuel to oxidizer ratio in solution combustion synthesis of TiO<sub>2</sub> and its influence on photocatalysis // *Journal of Materials Research*. – 2017. – V. 32. – № 14. – P. 2764–2772.
25. Lavric V. et al. A new model for nano-TiO<sub>2</sub> crystals birth and growth in hydrothermal treatment using oriented attachment approach // *Crystal Growth & Design*. – 2017. – V. 17. – № 11. – P. 5640–5651.
26. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. 3-е изд. – Л.: Госхимиздат, 1960. – 757 с.
27. Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. 2-е изд. – М.: Высшая школа, 1976. – 360 с.
28. Hong Kyu Park, Do Kyung Kim, Chong Hee Kim. Effect of Solvent on Titania Particle Formation and Morphology in Thermal Hydrolysis of TiCl<sub>4</sub> // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1997. – V. 80. – P. 743–749.

*Поступила 19.01.2018 г.*

#### **Информация об авторах**

**Пойлов В.З.**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета.

**Казанцев А.Л.**, инженер-исследователь кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета.

UDC 546.824:664.162.036

## TiO<sub>2</sub> PARTICLES FORMATION DURING HYDROLYSIS AND THERMOHYDROLYSIS OF TiCl<sub>4</sub> AQUEOUS-ALCOHOLIC SOLUTIONS

Vladimir Z. Poylov<sup>1</sup>,  
vladimirpoylov@mail.ru

Aleksandr L. Kazantsev<sup>1</sup>,  
itilamid@rambler.ru

<sup>1</sup> Perm National Research Polytechnic University,  
29, Komsomolsky Avenue, Perm, 614990, Russia.

**The relevance.** Titanium dioxide is obtained by flaming synthesis from organo-oil mediums technology. At the initial stage of that technology during TiCl<sub>4</sub> aqueous-alcoholic solution preparing and dispersion at 100 °C or less TiCl<sub>4</sub> hydrolysis is occurred with intermediate products formation Ti(OH)<sub>x</sub>Cl<sub>3-x</sub>, having variable composition. Hereinafter at higher temperatures and smaller residence time in synthesis reactor the intermediate products of hydrolysis are transformed in titanium dioxide. TiO<sub>2</sub> characteristics depend on conditions of TiCl<sub>4</sub> hydrolysis and thermohydrolysis implementation in solution and flame. In this regard determination of possibility of controlling TiO<sub>2</sub> particle sizes at hydrolysis and high temperature synthesis owing to regulating TiCl<sub>4</sub> structure in aqueous-alcoholic mediums is of great scientific and practical interest.

**The main aim** is to study the formation of titanium tetrachloride hydrolysis product particles in aqueous-alcoholic solutions of ethanol, isopropanol and butanol to the sputtering stage at temperature up to 100 °C and titanium dioxide particles in thermohydrolysis at combustion of aqueous-alcoholic solutions at temperature higher than 780 °C.

**Objects:** organo-mineral solutions of titanium tetrachloride and products of their hydrolysis, formed at temperatures up to 100 °C and at combustion of water-alcohol solutions in a flame at temperatures above 780 °C.

**Methods:** dynamic light dispersion for analyzing the sizes of TiCl<sub>4</sub> hydrolysis products in aqueous-alcoholic solution of ethanol, butanol, isopropanol; oscillatory viscometry and the Du-Nuits method for estimating dynamic viscosity and surface tension of the studied solutions; optical microscopy for measuring solution drop sizes; electron microscopy of TiO<sub>2</sub> flaming synthesis products.

**Results.** The study identified that titanium tetrachloride hydrolysis products particles size depends on alcohol nature and particle grow in three stages: initial particle formation → micelles formation → agglomerates. It is experimentally possible to regulate residual chlorine, the shape and size of generated titanium dioxide particles through regulating the precursor composition and temperature at the thermohydrolysis stage. The usage of isopropanol and butanol contributes to thermohydrolysis temperature growth and to ultrafine particle formation.

### Key words:

Hydrolysis, thermohydrolysis, aqueous-alcoholic solutions, titanium tetrachloride, titanium dioxide, ultrafine particles and nanoparticles, shape, size, formation mechanism.

### REFERENCES

- Ismagilov Z.R., Tsikoza L.T., Shikina N.V., Zarytova V.F., Zinov V.V., Zagrebnyi S.N. Synthesis and stabilization of nanosized titanium dioxide. *Russ. chem. rev.*, 2009, vol. 78, no. 9, pp. 873–885. In Rus.
- Chia-Szu Fang, Yu-Wen Chen. Preparation of titania particles by thermal hydrolysis of TiCl<sub>4</sub> in n-propanol solution. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, vol. 78, pp. 739–745.
- Guangneng Zhang, Biplab K.R., Lawrence F.A., Junghyun Cho. Titanium Oxide Nanoparticles Precipitated from Low-Temperature Aqueous Solutions: I. Nucleation, Growth, and Aggregation. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, vol. 91, pp. 3875–3882.
- Xu J.H. Novel core-shell structured mesoporous titania microspheres: Preparation, characterization and excellent photocatalytic activity in phenol abatement. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry*, 2008, no. 195, pp. 284–294.
- Xie H. Thermal analysis on nanosized TiO<sub>2</sub> prepared by hydrolysis. *Thermochimica acta*, 2002, no. 381, pp. 45–48.
- Mazanov S.V., Amirkhanov R.D. The water influence on the growth of titanium dioxide particles obtained with sol-gel method. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2015. vol. 18, no. 10, pp. 76–78. In Rus.
- Nakaso K., Okuyama K., Shimada M., Pratsinis E.S. Effect of reaction temperature on CVD-made TiO<sub>2</sub> primary particle diameter. *Chemical Engineering Science*, 2003, no. 58, pp. 3327–3335.
- Windeler R.S., Friedlander S.K., Lehtinen K.E. Production of Nanometer-Sized Metal Oxide Particles by Gas Phase Reaction in a Free Jet. I: Experimental System and Results. *Aerosol Science and Technology*, 1997, no. 17, pp. 174–190.
- Xia B., Li W., Zhang B., Xie Y. Low temperature vapor-phase preparation of TiO<sub>2</sub> nanopowders. *Journal of Material Science*, 1999, no. 34, pp. 3505–3511.
- Tsantilis S. Population balance modeling of flame synthesis of titania nanoparticles. *Chemical Engineering Science*, 2002, no. 57, pp. 2139–2156.
- Pratsinis S.E., Zhu W., Vemury S. The role of gas mixing in flame synthesis of titania powders. *Powder Technology*, 1996, no. 86, pp. 87–93.
- Hung C.-H., Katz J. L. Formation of mixed oxide powders in flames: P. I. *Journal of Materials Research and Technology*, 1992, no. 7, pp. 1861–1869.
- George A.P., Murley R.D., Place E.R. Formation of TiO<sub>2</sub> aerosol from the combustion supported reaction of TiCl<sub>4</sub> and O<sub>2</sub>. *Faraday Symposia of the Chemical Society*, 1973, no. 7, pp. 63–71.
- Bhanwala A.K. Flame aerosol synthesis and characterization of pure and carbon coated titania nano powder. *Journal of Aerosol Science*, 2009, no. 40, pp. 720–730.
- Fotou G.P., Vemury S., Pratsinis S. E. Synthesis and evaluation of titania powders for photodestruction of phenol. *Chemical Engineering Science*, 1994, no. 49, pp. 4939–4948.
- Hu Y. Engineering the outermost layers of TiO<sub>2</sub> nanoparticles using in situ Mg doping in a flame aerosol reactor. *AIChE Journal*, 2017, vol. 63, no. 3, pp. 870–880.

17. Liu P. Aerosol Science and Technology Synthesis of Titanium Dioxide Aerosol Gels in a Buoyancy-Opposed Flame Reactor. *Aerosol Science and Technology*, 2015, vol. 49, no. 12, pp. 1232–1241.
18. Zhao H., Liu X., Stephen D.T. Effects of pressure and precursor loading in the flame synthesis of titania nanoparticles. *Aerosol Science and Technology*, 2009, no. 40, pp. 919–937.
19. Wang J. Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by premixed stagnation swirl flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2011, no. 33, pp. 1925–1932.
20. Yeh C.L., Yeh S.H., Ma H.K. Flame synthesis of titania particles from titanium tetraisopropoxide in premixed flames. *Powder Technology*, 2004, no. 145, pp. 1–9.
21. McCormick J.R. Thermal stability of flamesynthesized anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry A.*, 2004, B. 108, pp. 17398–17402.
22. Akurati K.K. Synthesis of non-aggregated titania nanoparticles in atmospheric pressure diffusion flames. *Powder Technology*, 2006, no. 165, pp. 73–82.
23. Dozzi M.V. Photocatalytic activity of one step flame-made fluorine doped TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General*, 2016, vol. 521, pp. 220–226.
24. Swapna Challagulla, Sounak Roy. The role of fuel to oxidizer ratio in solution combustion synthesis of TiO<sub>2</sub> and its influence on photocatalysis. *Journal of Materials Research*, 2017, vol. 32, no. 14, pp. 2764–2772.
25. Lavric V. A new model for nano-TiO<sub>2</sub> crystals birth and growth in hydrothermal treatment using oriented attachment approach. *Crystal Growth & Design*, 2017, vol. 17, no. 11, pp. 5640–5651.
26. Belenkii E.F., Riskin I.V. *Khimiia i tekhnologiia pigmentov* [Chemistry and technology of pigments]. Leningrad, Goskhimizdat Publ., 1960. 757 p.
27. Bolshakov K.A. *Khimiia i tekhnologiia redkikh i rasseyannykh elementov* [Chemistry and technology of rare and trace elements]. Moscow, Vysshaya Shkola Publ., 1976. 360 p.
28. Hong Kyu Park, Do Kyung Kim, Chong Hee Kim. Effect of Solvent on Titania Particle Formation and Morphology in Thermal Hydrolysis of TiCl<sub>4</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, pp. 743–749.

Received: 19 January 2018.

#### Information about the authors

**Vladimir Z. Poylov**, Dr. Sc., associate professor, Perm National Research Polytechnic University.

**Aleksandr L. Kazantsev**, research-engineer, Perm National Research Polytechnic University.