

На правах рукописи

Сазонов Роман Владимирович

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ**

Специальность: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск - 2010

Работа выполнена в НИИ высоких напряжений ГОУ ВПО НИ Томский политехнический университет Министерства образования и науки РФ

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
Пушкарев Александр Иванович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Соковнин Сергей Юрьевич

доктор физико-математических наук,
Бутов Владимир Григорьевич

Ведущая организация: Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

Защита состоится 20 октября 2010 г. в 15.00 на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций при Национальном исследовательском Томском политехническом университете Д 212.269.02 по адресу: 634050, Томск, пр. Усова 7, корпус 8 ТПУ, к. 217.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: г. Томск, ул. Белинского 55.

Автореферат разослан «16» сентября 2010 г.

Ученый секретарь совета,
доктор физико-математических наук.,
профессор

Коровкин М. В.

Актуальность темы. Научная область, к которой относятся материалы, изложенные в диссертации – газофазные процессы в неравновесных условиях. Объект исследований – процесс и продукты импульсного плазмохимического синтеза наноразмерных композиционных оксидов.

Основную часть наноматериалов в настоящее время составляют оксиды (61.3 % в 1996 году, 73.4 % в 2000 году). При этом наиболее широко используются оксиды SiO_2 (28.5 %), Al_2O_3 (22.1 %) и TiO_2 (8.8 %). Наноразмерный порошок диоксида титана используется как пигмент, фотокатализатор, газовый датчик, биодатчик и др. Только кристаллический диоксид титана находит практическое применение. Диоксид титана - это материал с несколькими основными кристаллическими формами: рутил, анатаз, брукит. Наряду с нанодисперсным диоксидом титана большой интерес представляет композиционный материал, содержащий диоксид титана и диоксид кремния. Многие полезные качества TiO_2 - каталитическая активность, высокая отражательная способность и др. могут значительно усиливаться при изменении структуры диоксида титана в присутствии аморфного диоксида кремния. Кроме того, использование дешевого носителя для диоксида титана позволяет значительно снизить стоимость синтезируемого материала при сохранении его полезных качеств. Композиционный материал $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ представляет интерес и с точки зрения металлографических исследований изменения структуры кристаллического диоксида титана при встраивании в матрицу аморфного диоксида кремния.

Широкое применение нанодисперсных порошков и компактированных наноматериалов с уникальными свойствами сдерживается высокой стоимостью их получения. Поэтому в настоящее время ведется разработка новых энерго-сберегающих технологий синтеза.

Совмещение реакционной зоны с газоразрядной позволяет локально нагревать реагенты до высоких температур без нагрева стенок реактора, что значительно сокращает непроизводительные потери энергии. Следующий шаг по снижению энергозатрат на проведение химического процесса – использование неравновесных плазмохимических процессов, характеризующихся значительным превышением запаса энергии на внутренних степенях свободы молекул по сравнению с равновесным состоянием. В этом случае температура газа не превышает 300-400К, что значительно снижает потери энергии на его нагрев, а также облегчает закалку (стабилизацию) продуктов химического процесса.

Импульсный плазмохимический синтез нанодисперсных порошков имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными промышленными методами. Прежде всего, это низкие энергозатраты за счет реализации цепного механизма синтеза, возможность регулирования размера частиц получаемого продукта, снижение количества примесей благодаря низкой температуре процесса. Все это позволяет говорить о конкурентоспособности предлагаемой технологии.

Цель выполненной работы: разработка научных основ неравновесного плазмохимического синтеза композиционных нанодисперсных оксидов для фотокатализа.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследование процесса поглощения импульсного электронного пучка гигаватной мощности в газах повышенного давления.
2. Исследование закономерностей процесса плазмохимического синтеза нанодисперсных композиционных оксидов $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$.
3. Исследование свойств нанодисперсных оксидов $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$.

Научная новизна работы заключается в том, что:

1. Впервые реализован импульсный плазмохимический синтез композиционных оксидов $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ сложной морфологии с варьируемым среднечисловым размером, зависящим от исходной концентрации реагентов.
2. Впервые установлено, что фотокаталитическая активность композиционных нанодисперсных порошков, полученных импульсным плазмохимическим методом не ниже активности промышленного диоксида титана.
3. Комплексные исследования процесса поглощения энергии импульсного электронного пучка наносекундной длительности в газах повышенного давления, используемых в импульсном плазмохимическом синтезе композитов, позволили определить значение удельной поглощенной энергии в зоне распространения пучка.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. При воздействии импульсного электронного пучка на газофазную смесь кислорода, водорода, тетрахлорида кремния и тетрахлорида титана образуется композиционный нанодисперсный порошок $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ с характерной для твердого раствора связью Si–O–Ti.
2. Нанодисперсные композиционные оксиды $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$, синтезированные при воздействии импульсного электронного пучка на газофазную смесь кислорода, водорода, тетрахлорида кремния и тетрахлорида титана, обладают как рутильной, так и анатазной кристаллическими решетками диоксида титана.
3. Основным механизмом поглощения импульсного электронного пучка с энергией 350-450 кэВ и плотностью тока 0.2-0.4 кА/см² в смеси газов, используемых в импульсном плазмохимическом синтезе нанодисперсных оксидов (O_2 , H_2 , SiCl_4 , TiCl_4) является ионизация и возбуждение молекул галогенидов металлов. Усредненное значение удельной поглощенной энергии в зоне распространения пучка в газах при давлении 20-100 кПа постоянно и составляет: Ar - 3 ± 0.5 мэВ/молек.; O_2 – 2.8 ± 0.5 мэВ/молек.; SiCl_4 – 15 ± 2 мэВ/молек. (10-20 кПа); H_2 – 0.45 ± 0.1 мкэВ/мол.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием независимых дублирующих методик измерения характеристик нанодисперсных оксидов и параметров процесса синтеза, сопоставлением и приемлемым совпадением результатов экспериментов с результатами расчетов и численного моделирования, а также сопоставлением полученных результатов с данными других исследователей, реализацией научных положений при практи-

ческом создании радиационных технологий. Полученные результаты не противоречат существующим представлениям о механизмах плазмохимических процессов и цепных реакций в газофазных соединениях.

Научно-практическая значимость работы заключается в том, что:

В результате комплексного исследования процесса диссипации энергии импульсного электронного пучка наносекундной длительности в газах, используемых в импульсном плазмохимическом синтезе композиционных нанодисперсных оксидов, разработан и оптимизирован лабораторный стенд на базе импульсного сильноточного ускорителя ТЭУ-500. Обеспечено формирование электронного пучка с параметрами, необходимыми для инициации цепного плазмохимического синтеза композиционных нанодисперсных оксидов - плотность тока 0.2-0.4 кА/см², импульсная мощность 2-3 ГВт, площадь сечения пучка более 15 см². Определен оптимальный геометрический размер плазмохимического реактора.

Оптимизирован акустический метод контроля фазового перехода при конверсии газофазных соединений. В реакции пиролиза метана (модельное вещество) метод позволяет с точностью до 0.1 % определять степень разложения метана на водород и углерод. Метод позволяет оперативно и без отбора пробы контролировать процесс синтеза нанодисперсных материалов.

Личный вклад автора. Диссертация является итогом исследований, проведенных в НИИ Высоких напряжений ТПУ при непосредственном участии и руководстве автора. Автор внес определяющий вклад в постановку задач, выбор направлений и методов исследований. Часть результатов получена совместно с соавторами, указанными в списке публикаций по теме диссертации. Комплексные исследования процесса диссипации энергии импульсного электронного пучка наносекундной длительности в газах повышенного давления выполнены лично автором. Автором выполнен поиск оптимальных исходных концентраций реагентов для импульсного плазмохимического синтеза композиционных нанооксидов и проведена наработка опытных партий образцов.

Автором самостоятельно выдвинуты защищаемые научные положения, сделаны выводы и даны рекомендации по результатам исследований. Обсуждение задач исследований, методов их решения и результатов проводилось совместно с соавторами.

Апробация работы.

1. Материалы диссертации докладывались на научных семинарах в НИИ Высоких напряжений, г. Томск, Института физики прочности и материаловедения СО РАН, а также на международных и национальных конференциях и симпозиумах: VIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2007 г.); IV международной научно-практической конференции «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности» (Томск, 2007 г.); Всероссийской конференции «Физика низкотемпературной плазмы-2007» (Петрозаводск); Third International Symposium on Non-equilibrium Processes, Plasma, Combustion,

and Atmospheric Phenomena (Сочи, 2007 г.); 28th International Conference on Phenomena in Ionized Gases (Прага, 2007 г.); IV Международном симпозиуме «Горение и плазмохимия» (Алматы, 2007 г.); X международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (Кемерово, 2007 г.); XXXV Международной конференции по физике плазмы и УТС (Звенигород, 2008 г.); V Международном симпозиуме по теоретической и прикладной плазмохимии (Иваново, 2008 г.); 15th International Symposium on High-Current Electronics: (Томск, 2008 г.); 17th International Conference on High-Power Particle Beams (Hian, China, 2008 г.); III Российско-Германском семинаре «КарлсТом: «Высокоразбавленные системы: массоперенос, реакции и процессы» (Томск, 2008 г.); International Conference on Phenomena in Ionized Gases. (Мехико, 2009 г.); XV и XVI Международных научно-практических конференциях студентов и молодых учёных «Современные техника и технологии» (Томск, 2009 г., 2010 г.); VI и VII Международных конференциях «Перспективы развития фундаментальных наук». (Томск, 2009 г., 2010 г.); IV Russian-German workshop KARLSTOM (Карлсруэ, 2009 г.); 7th International Forum on Advanced Material Science and Technology IFAMST-2010 (Dalian, China, 2010 г.).

Материалы диссертации вошли в отчеты по проектам:

1. «Цепной плазмохимический синтез кристаллических нанодисперсных фотокатализаторов», Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., мероприятие 1.3.2 «Проведение научных исследований целевыми аспирантами».
2. «Импульсная плазмохимическая переработка тетраоксида кремния», Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., мероприятие 1.2.2 «Проведение научных исследований научными группами под руководством кандидатов наук».
3. «Цепная плазмохимическая конверсия тетраоксида кремния», Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., мероприятие 1.2.1 «Проведение научных исследований научными группами под руководством докторов наук».
4. «Исследование взаимодействия импульсных электронных пучков наносекундной длительности со смесями электроотрицательных газов высокого давления», Госконтракт с ФИАН № 1/1-09 от 16.03.2009 г.
5. «Исследование процесса генерации сверхкороткого электронного пучка наносекундной длительности и поглощения его в жидкостях и газах»; Грант 06-08-00147 Российского фонда фундаментальных исследований.
6. «Цепной плазмохимический синтез нанодисперсных оксидов с кристаллической структурой», Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно – технологического комплекса России на 2007-2012 годы». Грант 2007–3–1.3–25–01–066.
7. «Исследование фотокаталитических свойств наноразмерных композиционных порошков диоксида титана, полученных импульсным плазмохимиче-

ским методом», Аналитическая ведомственная целевая программа «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)». Проект № 2.2.2.3/8122.

8. «Исследование процесса конверсии тетраоксида кремния в трихлорсилан при воздействии импульсного электронного пучка», Индивидуальный грант аспиранта НИИ ВН 2008 года.

9. «Исследование процессов генерации и взаимодействия импульсных электронных пучков наносекундной длительности со смесями газов высокого давления», Индивидуальный грант аспиранта НИИ ВН 2009 года.

10. «Генерация и транспортировка импульсных электронных и ионных пучков гигаватной мощности», Индивидуальный грант молодого ученого Томского политехнического университета 2010 года.

Публикации. Число основных публикаций по теме диссертации - 15, в том числе 7 статей в реферируемых журналах, 1 патент РФ; 7 докладов в материалах международных и всероссийских конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация включает введение, четыре главы, заключение, список используемой литературы из 89 наименований. Работа изложена на 115 страницах, содержит 85 рисунков и 18 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследований по теме диссертационной работы и изложено краткое содержание глав диссертации. Во введении сформулированы научная новизна выполненной работы, ее научно-практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации выполнен обзор работ, посвященных методам и устройствам синтеза нанодисперсных фотокатализаторов на основе диоксида титана.

Большинство используемых гетерогенных фотокатализаторов – это полупроводники с различной шириной запрещенной зоны. Среди таких полупроводников наиболее часто используют диоксид титана, что связано с его высокой фотокаталитической активностью, высокой химической стабильностью, низкой стоимостью и низкой токсичностью. Для многих процессов фотокаталитического разложения органических соединений смесь фаз TiO_2 анатаз (до 75 %) и рутил в составе фотокатализатора предпочтительнее.

Однако фотокатализ с использованием диоксида титана имеет ряд значительных недостатков. Ширина запрещенной зоны TiO_2 составляет 3.2 эВ, поэтому область поглощения находится в УФ - области спектра и эффективность работы фотокатализаторов под действием солнечного излучения менее 10 %. Также наблюдается недостаточно высокий квантовый выход реакции, что связано с высокой степенью рекомбинации носителей заряда вследствие большого размера частиц. Перспективным направлением повышения активности фотокатализаторов является использование диоксида титана, модифицированного различными добавками. Известно, что нанесение TiO_2 на инертный носитель позволяет увеличить удельную поверхность катализаторов, при этом средний размер частиц уменьшается, доступность реагентов к активным центрам TiO_2 возрастает.

Синтез нанодисперсных композиционных оксидов

Практически во всех работах, посвященных получению и исследованию свойств композиционного материала $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$, использовался золь-гель метод синтеза. Образующийся аморфный материал в дальнейшем подвергался термической обработке при температуре выше 800К для удаления гидроксильных групп и остатков материала прекурсора. Композиционный нанодисперсный порошок $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ был исследован с помощью рентгенофазового анализа, дифракции нейтронов, инфракрасной спектроскопии, термогравиметрии и других методов анализа. В качестве исходных прекурсоров использовался тетраэтилортосиликат $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ и тетрабутоксититан $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$. Получено, что при малой концентрации ($x < 0.08$) титан встраивается в решетку диоксида кремния с образованием связи Ti-O-Si. Такая концентрация титана не превышает предел его растворимости в диоксиде кремния. При большой концентрации ($x > 0.4$) фазы диоксида титана и диоксида кремния разделяются уже в исходном геле, общая структура материала формируется аморфной. При прогреве композиционного материала $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ ($x=0.41$) до температуры выше 800К диоксид титана образует кристаллическую решетку со структурой

анатаз. Авторы отмечают, что присутствие аморфного диоксида кремния затрудняет перестройку кристаллической решетки диоксида титана типа анатаз в решетку типа рутил. При нагревании материала ($x=0.41$) до 1100К не обнаружено формирования решетки типа рутил.

Поглощение сильноточных электронных пучков в газах повышенного давления

С целью оптимизации процесса импульсного плазмохимического синтеза нанодисперсных композитов был выполнен литературный обзор работ по транспортировке и поглощению сильноточных электронных пучков (СЭП) в газах повышенного давления. Основные физические процессы, влияющие на диссипацию энергии импульсного электронного пучка, представлены в таблице 1.

Таблица 1 Основные физические процессы при транспортировке СЭП

Процессы токовой (магнитной) компенсации	Процессы нейтрализации объемного заряда пучка	Процессы, изменяющие условия распространения СЭП
Условие Лоусона	Условие Беннета	
$I_{л} = \frac{IAe\beta^2}{[\beta^2(1 - f_m) - (1 - f_e)]}$ <p>IA – ток Альфвена $IA = 17000\beta\gamma$ f_m - степень магнитной компенсации $f_m = \frac{I_p}{I_b}$ I_p – обратный ток I_b – ток пучка</p>	$Fr = \frac{4\pi e^2}{r \int (1 - f_e - \beta) n_e r dr}$ <p>f_e - степень зарядовой нейтрализации $f_e = \frac{n_i}{n_e}$ n_i – ионная плотность n_e – электронная плотность</p>	<p>неустойчивости различного вида (резистивная шланговая неустойчивость, поперечная неустойчивость и т. д.)</p>

Обобщение данных по этой теме позволило выбрать оптимальные геометрические размеры плазмохимического реактора.

Выводы по 1 главе.

1. На настоящее время не существует плазмохимических газофазных методов получения композиционных нанопорошков $(TiO_2)_x(SiO_2)_{1-x}$.

2. Существенным недостатком золь-гель метода является большое время получения геля, которое составляет от нескольких часов до нескольких суток, и необходимость последующего длительного прокаливания геля. Этот метод не является экологически безопасным из-за использования органических растворителей.

3. Литературный анализ показал, что процесс диссипации энергии импульсного электронного пучка в газах повышенного давления малоизучен.

Во второй главе диссертации описан экспериментальный стенд, представлены используемые методики исследования процесса и продуктов конверсии газофазных соединений.

Для исследования газофазных плазмохимических процессов был оптимизирован сильноточный импульсный ускоритель электронов ТЭУ-500, использующий диод с взрывоэмиссионным катодом. Параметры ускорителя: кинети-

ческая энергия электронов 450-500 кэВ; выведенный ток до 10 кА; длительность импульса 60 нс; частота следования 1-5 имп./с; энергия в импульсе до 200 Дж. Схема лабораторного стенда представлена на рис. 1.

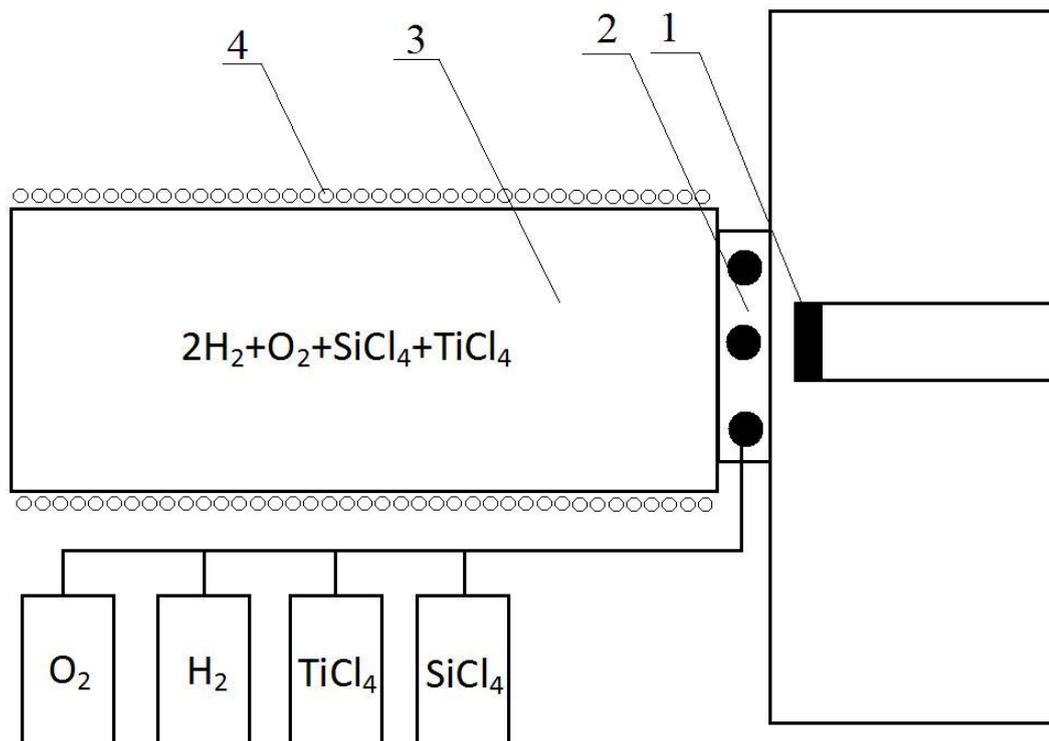


Рис. 1. Схема стенда: 1 – катод, 2 – переходная камера, 3 – плазмохимический реактор (ПХР), 4 – узел нагрева ПХР

Для оперативного контроля хода процесса плазмохимического синтеза использовали оригинальную методику, основанную на изменении частоты звуковых волн в замкнутом реакторе при фазовом переходе исходного газофазного соединения. Измерение частоты акустических волн проводили с помощью пьезодатчика, оно не требует сложного оборудования. Время измерения и обработки сигнала не превышает 0.2 с.

Размер нанодисперсных оксидов определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL-II-100 с ускоряющим напряжением 100 кВ.

Исследования элементного состава оксидов были выполнены на энергодисперсионных рентгено-флуоресцентных спектрометрах «Oxford ED2000» и «Quant`X».

Для анализа химических связей композиционных нанодисперсных оксидов измеряли спектр поглощения в инфракрасной области ($400-4000\text{ см}^{-1}$). Использование этого метода для исследования нанодисперсных частиц позволяет выполнить объемный анализ вещества, так как глубина проникновения ИК-излучения превышает размер частиц. Для проведения этого анализа использовали ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700.

Для определения кристаллической структуры наноразмерного порошка использовали стандартную методику рентгенофазового анализа. Анализ синтезированного наноразмерного порошка проводили на установке Shumadsu с выводом дифракционного спектра на компьютер.

Выводы по 2 главе.

1. Оптимизированный импульсный электронный ускоритель ТЭУ-500 и лабораторный стенд на его основе обеспечивают проведение экспериментальных исследований неравновесных плазмохимических процессов с хорошей воспроизводимостью и достаточной диагностикой режимов работы.

2. Для проведения работ использовали современное диагностическое оборудование, позволяющее выполнить исследования с высокой точностью и достоверностью.

3. Оптимизирован акустический метод контроля конверсии газофазных соединений в твердофазные по изменению частоты стоячих звуковых волн.

В третьей главе диссертации приведены результаты исследования процесса поглощения энергии импульсного электронного пучка гигаватной мощности в газах повышенного давления.

Исследование взаимодействия СЭП с газами высокого давления.

Поглощение заряда и энергии импульсного электронного пучка исследовали с помощью цилиндра Фарадея с вакуумной отсечкой. Он устанавливался на разном расстоянии от выводного окна импульсного электронного ускорителя. Плазмохимический реактор представлял собой кварцевую трубу диаметром 14 см, см. рис. 2.

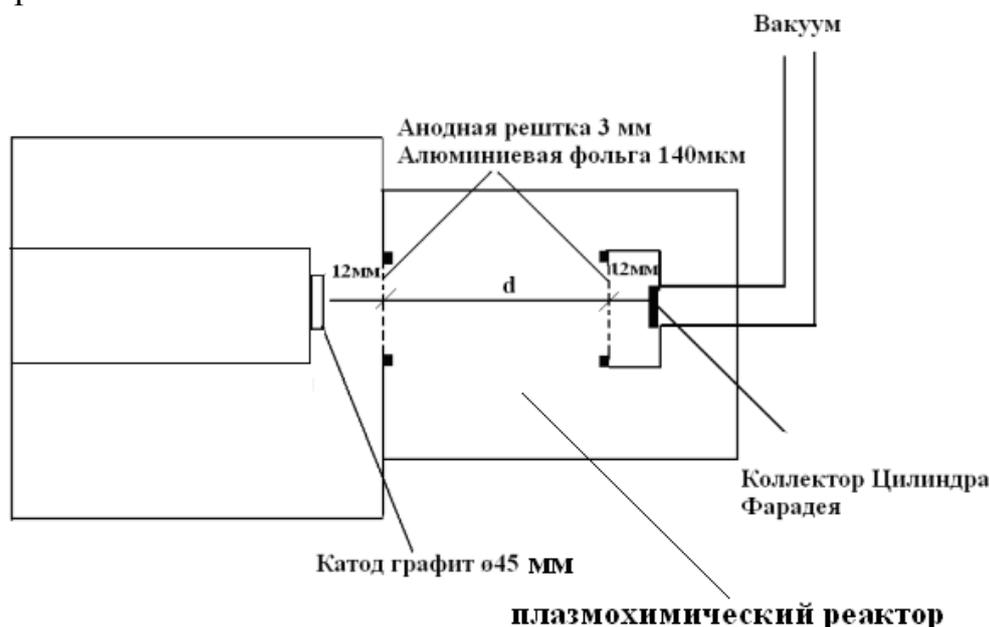


Рис. 2. Схема эксперимента $d = 5.2; 9.9; 15; 19.5; 27$ см

Количественным параметром исследования был выбран полный заряд электронного пучка, регистрируемый цилиндром Фарадея на исследуемом расстоянии. Полный заряд СЭП рассчитывали интегрированием величины электронного тока, это позволило значительно снизить погрешность измерения. Осциллограммы напряжения и тока пучка представлены на рис. 3.

При исследовании диссипации энергии импульсного электронного пучка в воздухе низкого давления, с целью изучения влияния геометрии трубы дрейфа на распространение СЭП, остаточное давление воздуха в

плазмохимическом реакторе не превышало 1.3 кПа. Результаты представлены рис. 4.

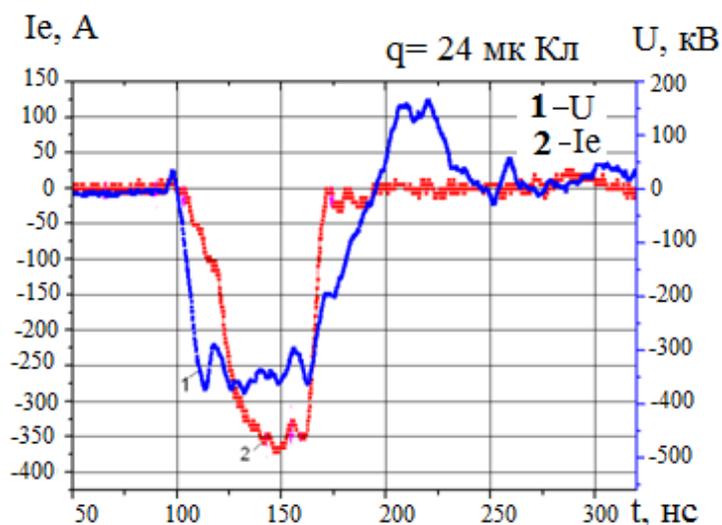


Рис. 3. Усредненные значения напряжения (1) и тока (2), q полный заряд пучка, регистрируемый цилиндром Фарадея. ($P_{\text{ост}}=1.3$ кПа, усреднение по 10 импульсам, $d=5.2$ см)

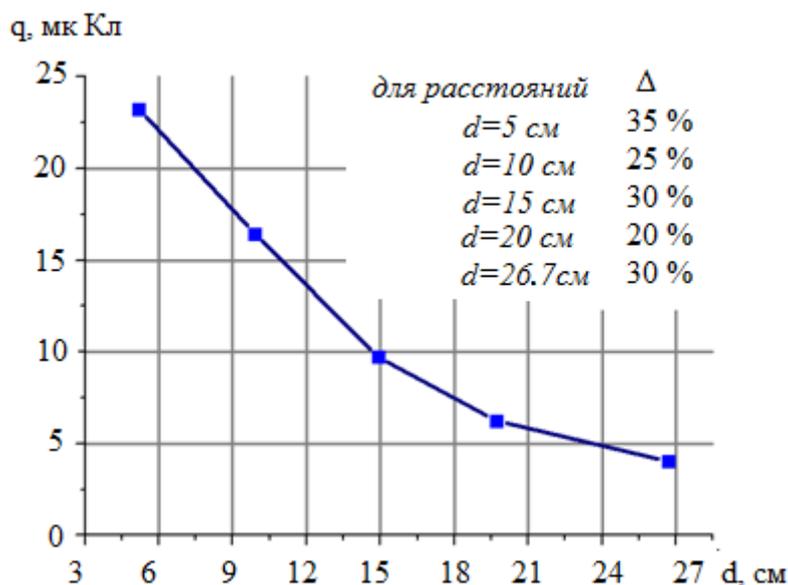


Рис. 4. Зависимость полного заряда пучка (регистрируемого цилиндром Фарадея) от дальности пробега в воздухе низкого давления ($P_{\text{ост}}=1.3$ кПа; усреднение по 10 точкам)

Эксперименты по исследованию поглощения полного заряда импульсного электронного пучка были проведены в различных газовых средах. Аргон был выбран как эталонный газ, для сравнения результатов экспериментов с результатами, полученными другими авторами. Выбор кислорода, водорода и тетрахлорида кремния обоснован их применением в импульсном плазмохимическом синтезе нанодисперсных композиционных порошков. На рис. 5 представлены экспериментальные зависимости для ряда газов.

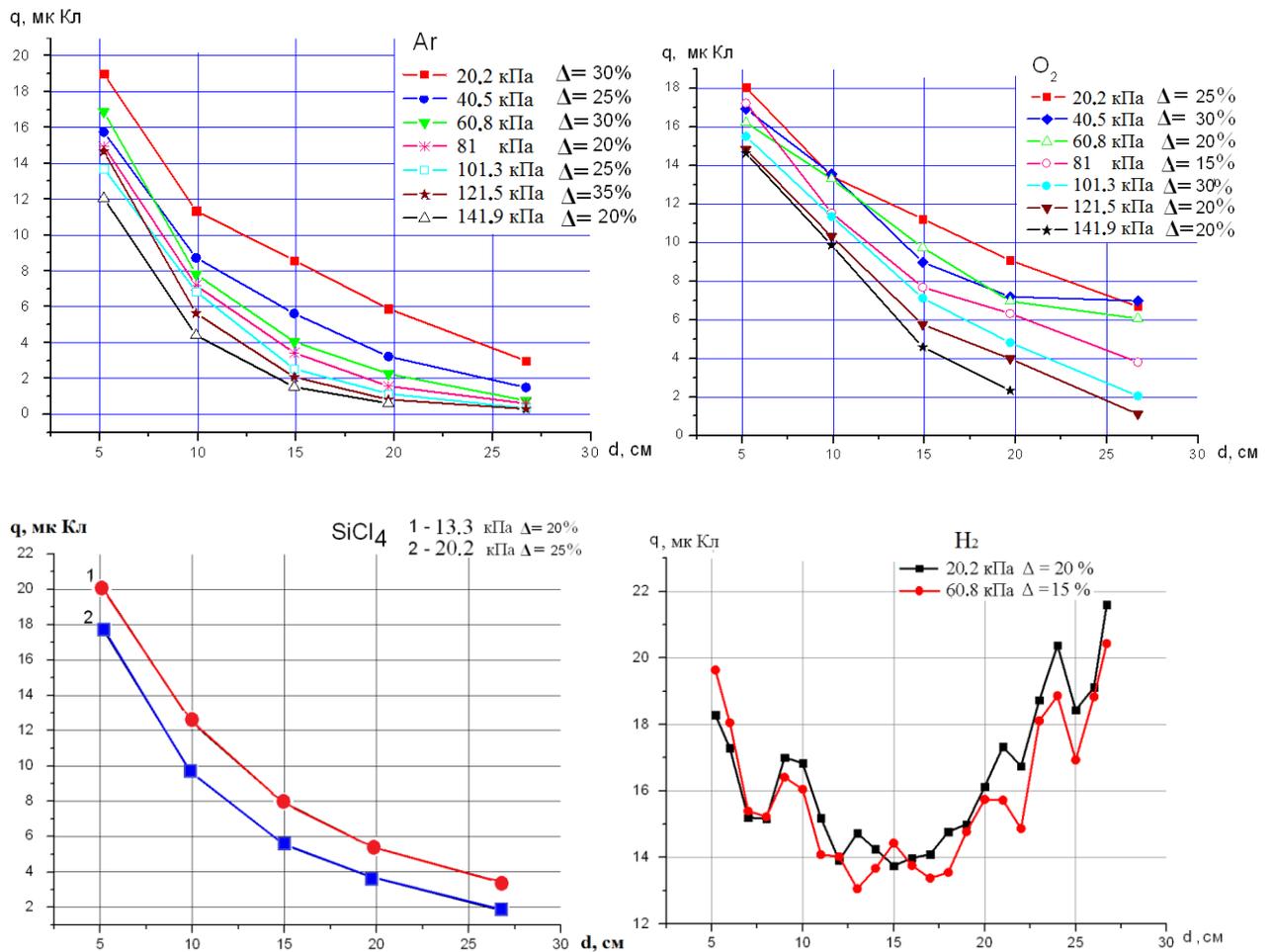


Рис. 5. Зависимость полного заряда СЭП от дальности пробег при различных давлениях аргона, кислорода, тетрахлорида кремния, водорода (усреднение по 5 точкам)

Зависимость полного заряда пучка от дальности пробег в водороде носит сложный характер. С увеличением расстояния, которое пучок проходит до цилиндра Фарадея, до 15 см полный заряд пучка уменьшается, а на расстоянии больше 15 см (до 27 см) полный заряд пучка увеличивается. Результаты исследования распределения поглощённой энергии СЭП вдоль направления распространения пучка при разных давлениях водорода показаны на рис. 6.

Из полученных графиков видно, что зависимость энергии и полного заряда пучка электронов (дошедшего до коллектора ЦФ) от пробег при различных давлениях водорода имеет не экспоненциальную форму. При рассмотрении процессов, оказывающих определяющее влияние на эффективность транспортировки СЭП, безусловного внимания заслуживают процессы, связанные с развитием неустойчивостей. Именно развивающиеся неустойчивости СЭП чаще всего являются основной причиной ухудшения транспортных характеристик электронного пучка, распространяющегося в газовой среде. В тоже время динамика процессов зарядовой нейтрализации и токовой компенсации так же оказывает влияние на скорость развития и пространственный инкремент неустойчивостей, предопределяя характер прохождения основной части пучка. Неустойчивости приводят к существенной деформации равновесной конфигурации пучка.

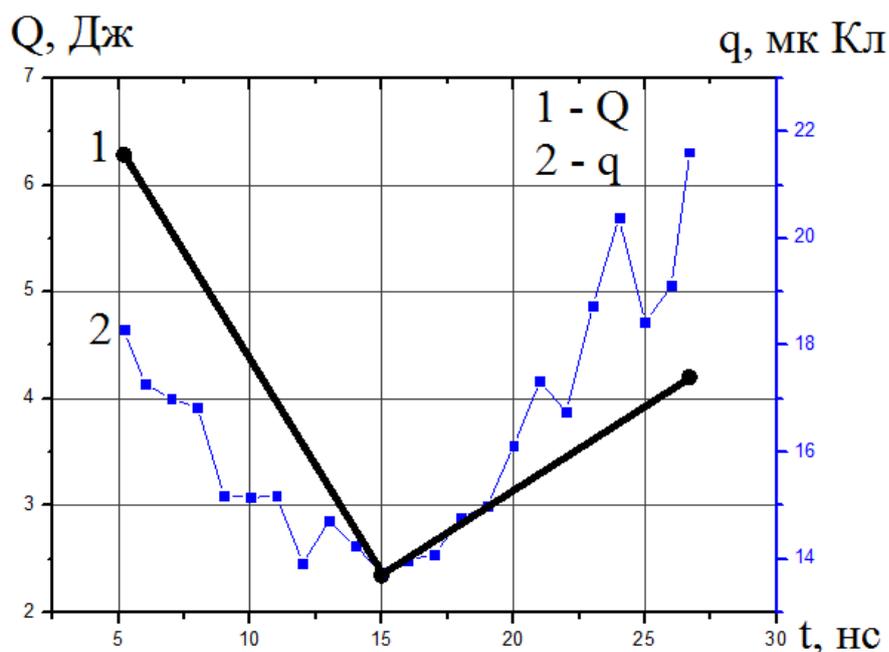


Рис. 6. Зависимость энергии (1) и полного заряда СЭП (2) от дальности пробега при давлении водорода в ПХР 20.2 кПа

Выводы по 3 главе.

1. Выполненные исследования поглощения импульсного электронного пучка гигаватной мощности в аргоне, кислороде и тетрахлориде кремния при повышенном давлении показали, что реализуется эффективная токовая и зарядовая компенсация СЭП без развития неустойчивостей.

2. Для сильноточного импульсного электронного пучка с кинетической энергией электронов 350-450 кэВ и плотностью тока 0.2-0.4 кА/см² оптимальный диапазон рабочих давлений смеси $TiCl_4+SiCl_4+H_2+O_2$ составляет 50 кПа-130 кПа, длина реактора 20-25 см.

3. Зависимость полного заряда и энергии пучка от дальности пробега при поглощении в водороде носит сложный характер. С увеличением расстояния, которое пучок проходит до цилиндра Фарадея, до 15 см полный заряд пучка уменьшается, а на расстоянии 15-27 см полный заряд пучка увеличивается.

В четвертой главе диссертации изложены основные химические реакции импульсного плазмохимического синтеза нанодисперсных оксидов. Приведен баланс энергии процесса синтеза. Определены основные свойства синтезированных оксидов.

Для изменения условий плазмохимического синтеза композиционных нанодисперсных частиц изменялись концентрации исходных реагентов. Характерные значения приведены в таблице 2. Значения исходных концентраций выбирались из следующих соображений:

а) оценка влияния отношения концентраций исходных галогенидов $SiCl_4/TiCl_4$ на размер, морфологию, фазовый и элементный состав композитов;

- б) исследование влияния суммарного давления в плазмохимическом реакторе на характеристики конечного продукта (образцы 8, 9, 10, 11, 12);
 в) исследование стабильности химического состава конечного продукта при повторении экспериментов с одинаковыми концентрациями исходных реагентов (образцы 1, 2, 3, 4, 5, 8, 11-1, 11-2).

Таблица 2 Концентрации исходных реагентов, ммоль.

	SiCl ₄	TiCl ₄	H ₂	O ₂
Образец 1, 2, 3, 4, 5	48	18	96	48
Образец 8, 11-1, 11-2	17.4	18.2	46	23
Образец 9	26.1	9.1	46	23
Образец 10	8.7	27.3	46	23

Химический состав синтезированного композиционного оксида.

Композиционный порошок (TiO₂)_x(SiO₂)_{1-x} нарабатывали с использованием двух различных (по примесному составу) галогенидов титана. Для определения химического состава порошков использовали рентгено-флуоресцентные спектрометры двух типов: «Oxford ED2000» и «Quant`X».

Химический состав синтезированного композиционного порошка (образец 2), был определен на рентгено-флуоресцентном спектрометре «Oxford ED2000» и приведен в таблице 3.

Таблица 3. Химический состав композиционного порошка (TiO₂)_x(SiO₂)_{1-x}

Элемент	Содержание, мас. %	Содержание в исх. галогенидах, мас. %	Элемент	Содержание, мас. %	Содержание в исх. галогенидах, мас. %
Si	55.90±0.08	55.90±0.08	Mn	0.049± 0.01	0.049± 0.01
Ti	43.58±0.01	43.58±0.01	Cu	0.030± 0.01	0.040± 0.01
Fe	0.225±0,01	0.224±0.01	Zn	0.040± 0.01	0.040± 0.01
Cr	0.100±0.01	0.100±0.01			

В синтезированном композиционном порошке суммарная концентрация примесей, определяемых с помощью рентгено-флуоресцентного спектрометра, не превышает суммарную концентрацию примесей в исходных галогенидах. Это свидетельствует об отсутствии загрязнения другими элементами (в пределах ошибки измерения прибора) при синтезе композиционных частиц.

Исследование влияния режима синтеза на геометрический размер и морфологию частиц нанодисперсного диоксида титана.

На рис. 7 представлена микрофотография синтезируемого порошка и гистограмма распределения частиц по размеру. Среднечисловой размер композиционного порошка 20 - 40 нм. Схожая картина распределения частиц по размеру наблюдалась для образцов 1, 3, 4, полученных из газовой смеси с высоким удельным содержанием тетрахлорида кремния в исходной газовой смеси и с высоким суммарным давлением исходных реагентов.

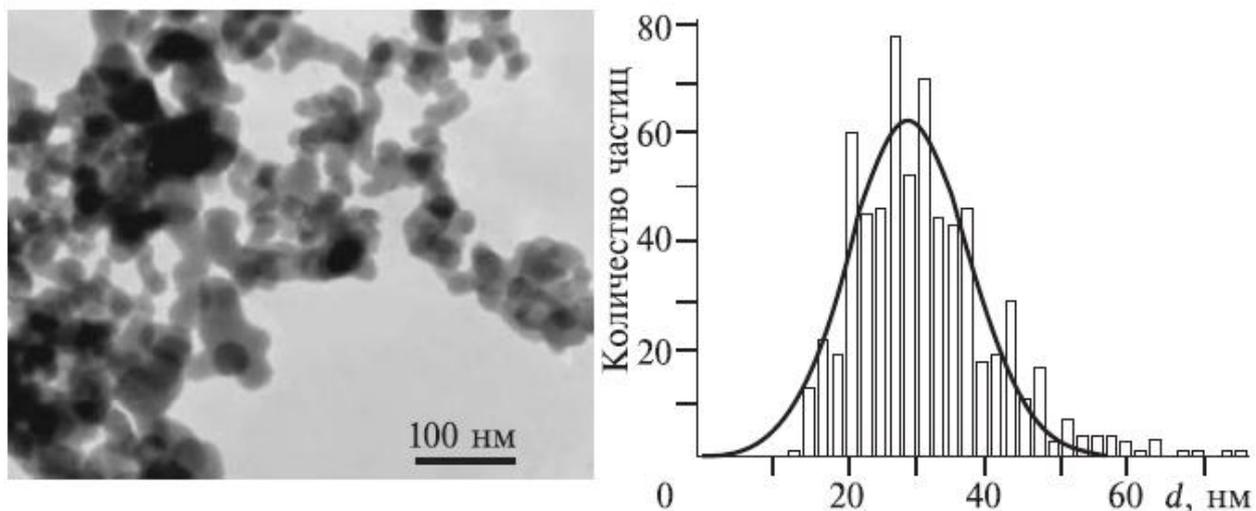
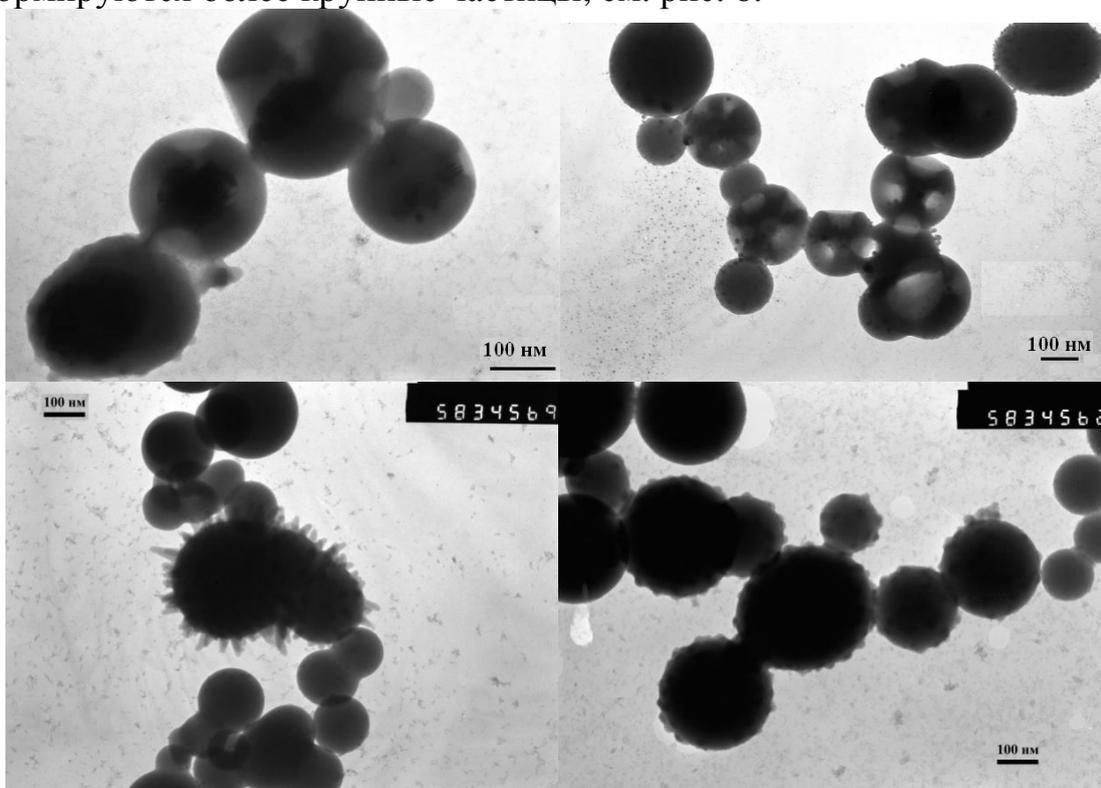


Рис. 7. Фотография и гистограмма распределения размеров порошка $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$.

При изменении исходных концентраций галогенидов и уменьшении суммарного давления газовой смеси приблизительно в 2 раза (образцы 8, 9, 10, 11, 12) формируются более крупные частицы, см. рис. 8.



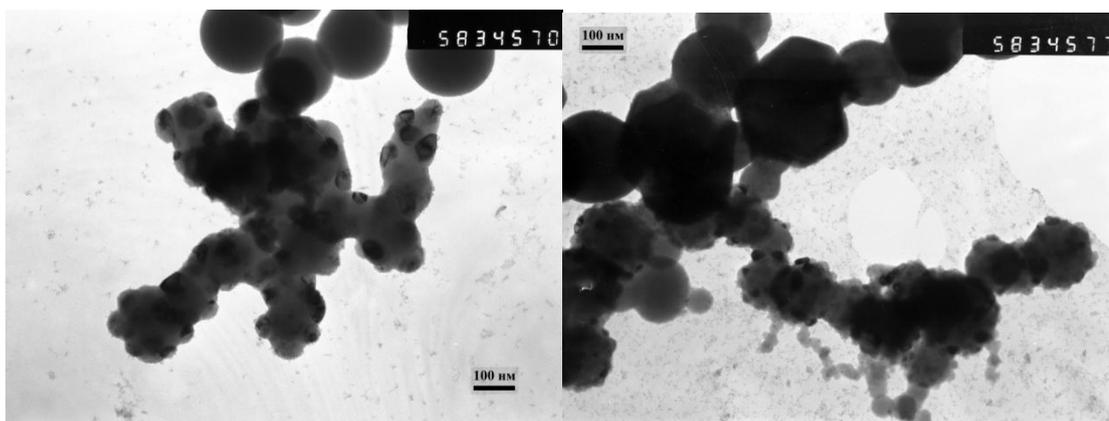


Рис. 8. ПЭМ – фотографии нанодисперсного $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$

Каждая частица образца состоит из двух компонент: диоксид титана (TiO_2) и диоксид кремния (SiO_2). Поэтому на снимках частиц мы видим две области, темные и светлые. Темная область соответствует более плотному TiO_2 (4.2 г/см^3), светлая – менее плотному SiO_2 (2.7 г/см^3). Часто встречаются большие, порядка 100 нм частицы, плотно покрытые более мелкими сферическими, а иногда игольчатыми частицами.

Рентгенофазовый анализ и ИК-спектметрия композиционного оксида $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$

Рентгенофазовый анализ синтезированного композиционного наноразмерного порошка показал, что, как и чистый диоксид титана, композиционный $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ имеет кристаллическую структуру. Она хорошо описывается композицией двух типов решеток, характерных для чистого диоксида титана (рутил и анатаз), см. рис. 9. Процентное содержание аморфного диоксида кремния в общей массе композиционного порошка для образцов 1, 2, 3, 4, 5 составляет приблизительно 55 мас. %, тогда как содержание тетрахлорида кремния в смеси галогенидов - 72 мас. %. Это может свидетельствовать о доминировании процесса получения кристаллического диоксида титана в импульсном плазмохимическом синтезе нанокomпозитов.

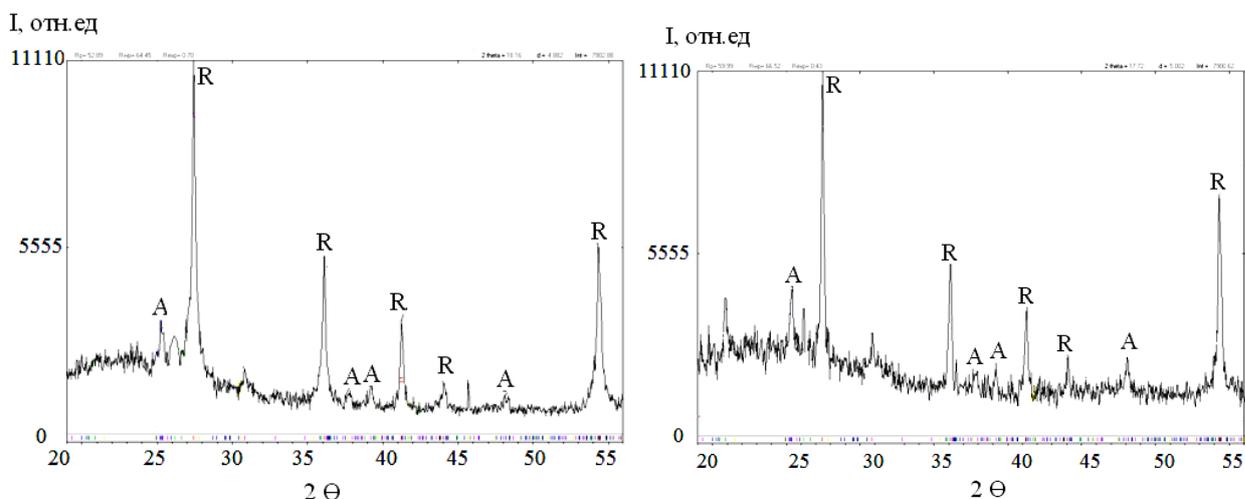


Рис. 9. Рентгенограммы нанодисперсного композиционного порошка $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$. Образцы 1, 2. А – TiO_2 - anatase; R - TiO_2 – rutile.

На рис.10 приведены характерные спектры отражения инфракрасного излучения исследуемого порошка. Образцы $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ получены в одинаковых условиях с одинаковыми концентрациями исходных реагентов. Для нанодисперсного диоксида титана наблюдается наложение пиков, соответствующих колебаниям связи $\text{Ti} - \text{O} - \text{Ti}$ в группе TiO_4 (650 см^{-1}) и TiO_6 (500 см^{-1}). Диоксид кремния характеризуется следующим набором полос поглощения: 470 ; 808 ; 1100 ; 1640 см^{-1} .

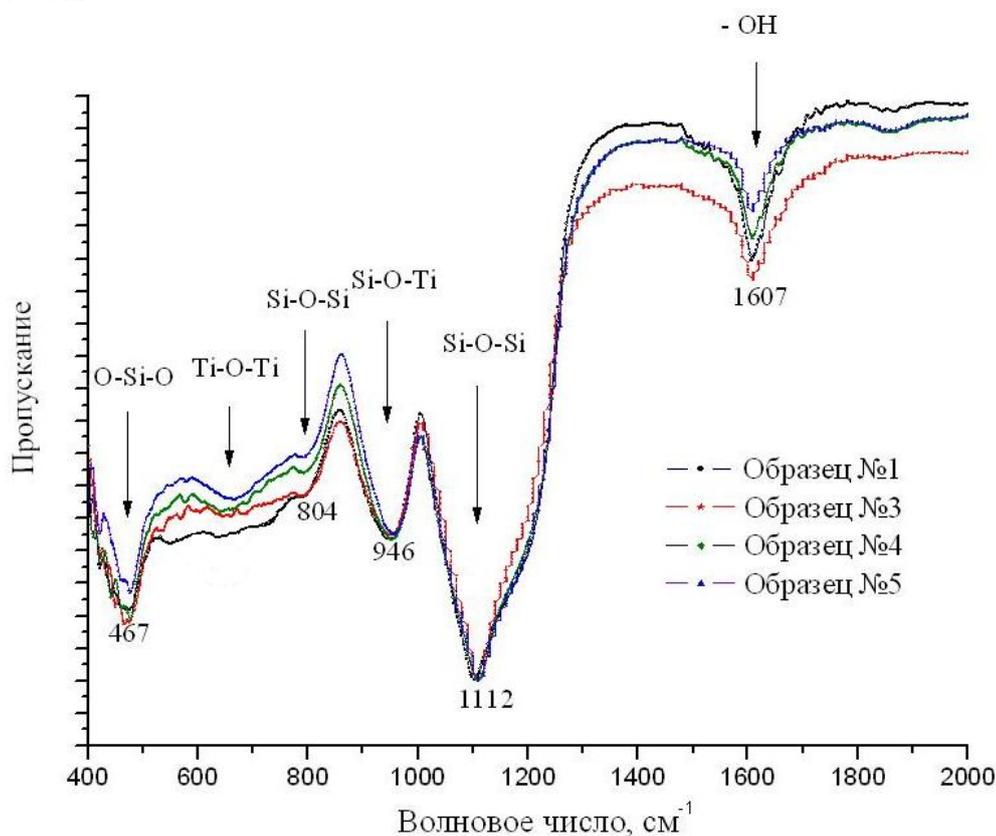


Рис. 10. ИК-спектры поглощения образцов из $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$

Концентрации исходных реагентов: SiCl_4 – 48 ммоль, TiCl_4 – 18 ммоль, O_2 – 48 ммоль, H_2 – 96 ммоль.

Все исследуемые образцы обладают характерным набором полос поглощения. Отсутствие различия в амплитудах полос поглощения для образцов, полученных из газовой смеси с одинаковыми концентрациями исходных реагентов, говорит о стабильности режима получения композиционных нанодисперсных частиц.

Исследование фотокаталитической активности композиционного нанодисперсного порошка $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$

Для определения фотокаталитической активности нанодисперсных композиционных порошков, полученных импульсным плазмохимическим методом, использовали методику оценки фотокаталитической активности в реакции окисления метиленового синего (МС). Исследования проводили в двух режимах. Окисление метиленового синего в водной суспензии, содержащей фотокатализатор, проходило под действием солнечного света, что позволило оценить возможность применения композитного фотокатализатора в естественных условиях, без использования дополнительного источника УФ-излучения. Кроме того, были проведены исследования скорости

фотокаталитической реакции окисления метиленового синего под действием УФ-излучения специального источника (УФ-лампа).

На рисунке 11 представлены результаты исследований фотокаталитической активности образца 1 в реакции окисления МС. Контроль за реакцией окисления МС осуществляли по изменению прозрачности маточного раствора. На рисунке D_0 – оптическая плотность маточного раствора исходного МС, D – оптическая плотность маточного раствора МС после облучения.

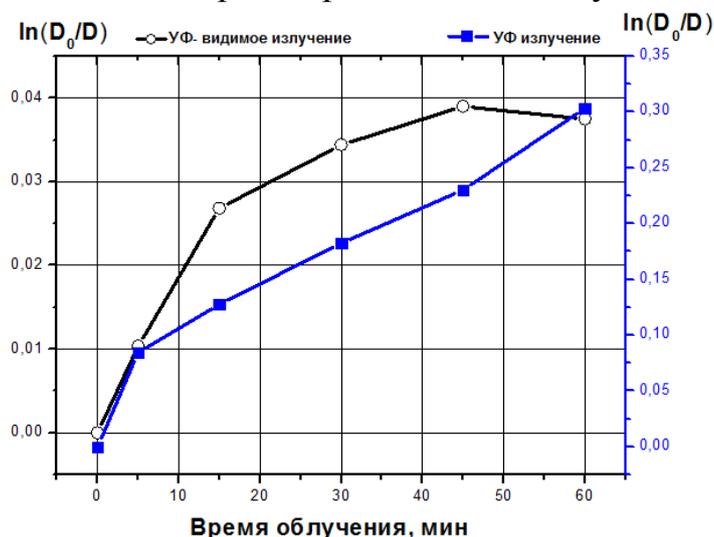


Рис. 11. Зависимость оптической плотности от времени облучения в реакции фото-разложения МС для образца № 1

В таблице 4 представлены результаты измерения фотокаталитических свойств нанодисперсного композиционного порошка полученного импульсным плазмохимическим методом в сравнении с промышленным диоксидом титана.

Таблица 4 Значение адсорбции и константа скорости фотокаталитического окисления ($k_{фк}$) метиленового синего при УФ облучении.

	Коммерческий TiO_2	№ 1
Адсорбция, $a \times 10^{-5}$ моль/г	9.7	2.9
$k_{фк} \times 10^{-4}, c^{-1}$	0.53	1.45

Все исследуемые образцы нанодисперсного композиционного порошка проявляли слабую активность под действием смешанного излучения (солнечного света). Как видно из рисунка 11, фотокаталитическая активность композиционных частиц в реакции окисления метиленового синего под действием УФ-излучения на порядок выше. Среди исследуемых образцов, полученных импульсным плазмохимическим методом наиболее активен наноразмерный композиционный порошок, содержащий 45 % диоксида титана, включая рутил и анатаз.

Выводы по 4 главе.

1. Получены композиционные порошки сложной морфологии с варьируемым размером частиц.
2. По результатам РФА содержание аморфной фазы в образцах 1, 2, 3, 4, 5 составило около 55 %.

3. Для всех композиционных порошков, полученных с помощью импульсного плазмохимического синтеза, характерно наличие связи Si – O – Ti, что говорит об образовании твердого раствора.

4. Образцы, содержащие 45 % диоксида титана, включая рутил и анатаз, обладают повышенной фотокаталитической активностью в сравнении с коммерческим диоксидом титана.

В заключении приведены основные результаты работы.

Основные результаты работы

1. Исследован процесс диссипации энергии импульсного электронного пучка в газах повышенного давления, используемых в качестве исходных реагентов в импульсном плазмохимическом синтезе композиционных нанодисперсных порошков. Определен диапазон давлений газа и конструктивные параметры плазмохимического реактора, при которых реализуется эффективная токовая и зарядовая компенсация СЭП без развития неустойчивостей.

2. Получены зависимости полного заряда импульсного электронного пучка от дальности пробега пучка электронов в аргоне, кислороде, водороде, тетрахлориде кремния в различных диапазонах давления. Для импульсного электронного пучка с энергией 350-450 кэВ и плотностью тока 0.2-0.4 кА/см² определена удельная поглощенная энергия в зоне распространения пучка в газах в диапазоне давления 20-100 кПа.

Проведенные исследования позволили оптимизировать конструкцию плазмохимического реактора импульсно-периодического действия для эффективного возбуждения молекул газовой среды импульсным электронным пучком и инициирования цепных плазмохимических процессов.

3. Исследован фазовый состав наработанных композиционных нанодисперсных порошков. Определено содержание кристаллической и аморфной фаз в образцах. Для всех композиционных порошков, полученных с помощью импульсного плазмохимического синтеза, характерно наличие связи Si – O – Ti, что говорит об образовании твердого раствора.

4. Впервые проведены исследования фотокаталитической активности нанодисперсных композиционных порошков, полученных импульсным плазмохимическим методом. Получено, что образцы с $(\text{SiCl}_4)/(\text{TiCl}_4) = 2.7 \pm 0.2$ обладают повышенной фотокаталитической активностью в сравнении с промышленным порошком диоксида титана. Проведенные исследования показали перспективность дальнейшего поиска оптимального состава, размера и морфологии фотокатализатора на базе $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$.

5. Показано, что цепной плазмохимический синтез кристаллических нанодисперсных композитов, иницируемый импульсным электронным пучком, является перспективным и экономически обоснованным благодаря низким энергозатратам, чистоте получаемых продуктов, возможности регулировки размеров получаемых нанодисперсных композиционных материалов изменени-

ем исходной концентрации реагентов и значения удельного энерговклада на молекулу в зоне реакции.

6. Выполненные исследования выявили универсальность разработанного метода синтеза нанодисперсных оксидов. На одном и том же оборудовании можно получать нанодисперсный диоксид кремния, нанодисперсный диоксид титана, нанодисперсные композиционные порошки $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$. Технология позволяет получать конечный продукт с заданными свойствами (размер частиц, морфология, химический состав) в зависимости от поставленных задач. Кроме того, побочным продуктом плазмохимического синтеза наноразмерных частиц является хлористый водород (один из основных продуктов химической промышленности).

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Власов В.А., Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е., Сосновский С.А., Сазонов Р.В., Неравновесные плазмохимические процессы – основа будущих плазменных технологий // Известия Томского политехнического университета. - 2007- Т. 311. - № 2. - С. 75-79.
2. Пушкарев А.И., Сазонов Р.В. Исследование распределения энергии сильноточного импульсного электронного пучка по глубине слоя воды // Известия Томского политехнического университета. - 2007- Т. 311. - № 2. - С. 51-54.
3. Пушкарев А.И., Новоселов Ю.Н., Ремнев Г.Е., Сазонов Р.В. Цепные процессы в низкотемпературной плазме // Изв. Вузов. Физика. - 2007. - № 9. - С. 306-310.
4. Ponomarev D.V., Remnev G.E., Pushkarev A.I., Sazonov R.V. Synthesis of nanosize titanium dioxide initiated by pulsed electron beam // Изв. Вузов. Физика. - 2007. - № 9. - С. 89-91.
5. Пушкарев А.И., Сазонов Р.В. Акустический метод контроля конверсии метана в углерод // Акустический журнал, 2008, т. 54, № 1, с. 156-158.
6. Сазонов Р.В., Ремнев Г.Е., Пономарев Д.В., Кочкоров Б.Ш., Холодная Г.Е. Особенности транспортировки импульсного электрического пучка в электроотрицательных газах повышенного давления // Известия вузов. Физика. – 2009. - № 8/2. - С. 549-552.
7. Пушкарев А.И., Сазонов Р.В., Ai-Min Zhu, Xiao-Song Li. Methane Конверсия метана в низкотемпературной плазме // Химия высоких энергий. - 2009. - т.43. - №.3. -С. 202–208.
8. Патент РФ на ПМ №86374. МПК8 H05H 9/00. Импульсный ионный ускоритель / А.И. Пушкарев, В.А. Тарбоков, Р.В. Сазонов. Заявлено 27.04.2009, Опубл. 27.08.2009, Бюл. № 24.
9. Пушкарев А.И., Сазонов Р.В. Сравнительный анализ методов инициирования цепных газофазных процессов // Материалы IV Международного симпозиума «Горение и плазмохимия». - Алматы: Казак университеті, 2007. - С. 41-43.
10. Пушкарев А.И., Сазонов Р.В. Исследование распределения энергии сильноточного импульсного электронного пучка по глубине слоя воды // Физико-химические процессы в неорганических материалах (ФХП-10): доклады Деся-

той международной конференции. - Кемерово: Кузбассвуиздат, 2007. – Т.1. – С. 142-145.

11. Pushkarev A.I., Sazonov R.V., Ai-Min Zhu, Xiao-Song Li Plasma chemical conversion of methane: achievements and future prospective // V Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. Сборник трудов. - Иваново, 2008.-Т.1. - С.23-29.

12. Ремнев Г.Е., Пушкарёв А.И., Пономарев Д.В., Сазонов Р.В. Синтез нанодисперсных оксидов в неравновесных плазмохимических процессах, инициируемых импульсным электронным пучком // Материалы III Российско-Германского семинара «Карлс Том 2008: Высокорастворимые системы: массоперенос, реакции и процессы». - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. - С. 132-137.

13. Сазонов Р.В., Холодная Г.Е. Исследование распределения плотности энергии импульсного электронного пучка с помощью дозиметрических плёнок //Современные техника и технологии: Сборник трудов XV Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных - Томск, 4-8 мая 2009. - Томск: ТПУ, 2009 - т. 3. - с. 124-126.

14. Сазонов Р.В., Холодная Г.Е. Исследование зависимости плотности энергии импульсного электронного пучка от глубины проникновения в дозиметрической пленке // Перспективы развития фундаментальных наук: труды VI Международной конференции студентов и молодых учёных. Россия, Томск, 26–29 мая 2009 г. Том 1. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – т.1. – С. 253-255.

15. Remnev G.E., Pushkarev A.I., Ponomarev D.V., Sazonov R.V., Martinez Yu. S. Morphology of particles of nanodispersed titanium dioxide and compositional powder $(\text{SiO}_2)_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$ //XXIX International Conference of Phenomena in Ionized Gases [Electronic Resources] - Cancun, Mexico, July 12-17, 2009. - Cancun, 2009. – 4 p. - Режим доступа: <http://www.icpig2009.unam.mx/>