



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Вымпина Юлия Николаевна

**ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ДИСПЕРСНОГО
ДИОКСИДА ТИТАНА**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

05.14.12 – Техника высоких напряжений

Томск – 2022

Работа выполнена в Инженерной школе энергетики федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ)

Научный руководитель:

Сивков Александр Анатольевич

доктор технических наук, старший научный сотрудник, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», профессор ОЭЭ ИШЭ

Официальные оппоненты:

Дудина Дина Владимировна

доктор технических наук, Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза композиционных материалов (г. Новосибирск)

Михайлов Михаил Михайлович

доктор физико-математических наук, ФГБОУ ВО «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники», профессор, заведующий лабораторией радиационного и космического материаловедения (г. Томск)

Защита состоится «23» сентября 2022 года в 9:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.19 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634034, г. Томск, ул. Усова, 7, ауд. 323.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2022 года

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.19
кандидат технических наук



Ивашутенко А.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 накопителях 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, желательного 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 диоксида титана 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.
2. Разработка высоковольтной системы на основе коаксиального магнитоплазменного ускорителя с титановыми электродами, обеспечивающей генерацию импульсных сверхзвуковых струй электроразрядной титаносодержащей плазмы.
3. Исследование влияния газообразной среды, энергетических, конструкционных и режимных параметров системы на характеристики синтезированных продуктов.
4. Исследование возможности применения синтезированных продуктов в различных областях науки и техники.

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 $r\text{TiO}_2$ и доминирующий анатаз $a\text{TiO}_2$ – и разделяется на две фракции:

- крупная Φ_k , размерами $1 \div 100$ мкм, массой 12-22 %, состоит в основном из полых сфероподобных частиц с зернистой структурой материала только $r\text{TiO}_2$;
- мелкая Φ_m , размерами $10 \div 1000$ нм, доминирующая по массе, состоит из граненых и сферических монокристаллов $a\text{TiO}_2$, сфероподобных поликристаллов $a\text{TiO}_2$, бесформенных монокристаллов $r\text{TiO}_2$.

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 $V_{BK} \gg V_{OK}$ и открытии перепускного клапана через $5 \div 10$ с после плазменного выстрела. При этом повышение дисперсности Φ_m продукта, производительности с содержанием $a\text{TiO}_2$ не менее 70÷80 % достигается увеличением: объема V_{OK} ; давления газовой смеси p_{OK} 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 $a\text{TiO}_2$ 70÷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 состава 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 поглощения 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 $\epsilon\approx 145$, 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 применении коаксиального магнитоплазменного ускорителя. Анализ порошкообразного продукта проводился следующими методами и оборудованием: рентгеновская дифрактометрия (дифрактометр Shimadzu XRD 7000, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda=1,5406\text{ \AA}$); сканирующая электронная микроскопия (микроскопы Hitachi TM 3000, Quanta 200 3D, JEOL JSM 6700F, Mira 3LMU Tescan); просвечивающая электронная микроскопия (микроскоп Philips CM 12), в том числе высокого разрешения (микроскоп JEOL JEM 2100F); энергодисперсионная и рентгенофлуоресцентная спектроскопия (микроскоп Quanta 200 3D и спектрометр XRF-1800 соответственно); динамическое рассеяние света (анализатор Mastersizer 2000); метод Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ, анализатор TriStar II 320); рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (спектрометр Thermo ESCALAB 250); спектроскопия диффузного отражения (спектрофотометра Cary 5000 UV-Vis-NIR). Фазовый состав продуктов исследовался методами XRD с использованием программы полнопрофильного рентгенофазового анализа (РФА) Powder Cell 2.4 и базы структурных данных PDF 4+. Исследование фотокаталитической активности материала осуществлялось методом трехэлектродной фотоэлектрохимической ячейки, основанной на работе электрохимической станции CHI 604E. Получение объемных керамических образцов на основе дисперсных продуктов осуществлялось методом традиционного спекания с использованием гидравлического пресса T61210B AE&T и высокотемпературной печи Nabertherm LHT 02/18. Измерение емкости объемных керамических образцов осуществлялось с помощью прецизионного измерителя LCR Keysight E4980A, а диэлектрическая проницаемость рассчитывалась как $\epsilon=C_0 \cdot d_0 / S \cdot \epsilon_0$.

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» (Томск, 2019, 2020 гг.) и т.д.

Достоверность результатов диссертационного исследования подтверждается результатами современных методов 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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационных исследований, сформулированы цель и задачи работы, ее научная новизна, практическая значимость.

В первой главе приведены результаты литературного обзора по проблеме синтеза дисперсного диоксида титана. Интерес к этому материалу вызван совокупностью физических свойств, позволяющих применять в самых разных областях науки и техники. Описаны достоинства и недостатки каждого из методов синтеза диоксида титана.

Во второй главе рассмотрены методы проведения экспериментальных и аналитических исследований. Представлена лабораторная система плазмодинамического синтеза (ПДС) дисперсного диоксида титана и ее упрощенная принципиальная схема (**рис.1**).

Основой системы ПДС является коаксиальный магнитоплазменный ускоритель (КМПУ) эрозионного типа с титановыми электродами. КМПУ состоит из двух узлов: сильноточного высоковольтного Z-пинч ускорителя и мощного четырехвиткового индуктора. Z-пинч ускоритель состоит из двух элементов: электрода-ствола **1** и центрального электрода. Электрод-ствол – труба из титана марки ВТ-1-0 с цилиндрическим ускорительным каналом (УК) диаметром $d_{ук}=12$ мм, длиной $l_{ук}=180\div 230$ мм, толщиной стенки 2 мм. Центральный электрод (ЦЭ) со стеклопластиковым изолятором состоит из латунного хвостовика **3** и титанового наконечника **5** в стеклопластиковом изоляторе с каналом формирования плазменной структуры (КФПС) **7** диаметром 7 мм и глубиной 9 мм. На цилиндрическую поверхность КФПС и торец изолятора нанесен тонкий углеродный слой –разрушаемая перемычка – сопротивлением ~ 100 Ом, обеспечивающий инициирование сильноточного дугового разряда между электродами. Мощный дюралюминиевый индуктор (**8'**, **8''**, **8'''**) состоит из контактного цилиндра **8'**, четырехвиткового 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 между стеклопластиковыми фланцами **10**, **11**. Z-пинч ускоритель устанавливается в осевое отверстие индуктора и фиксируется заглушкой **9**, обеспечивающей сильноточное соединение с контактным цилиндром **8'**. КМПУ монтируется на крышке основной камеры-реактора (ОК). Его ствол через осевое отверстие входит в объем ОК, фиксируется и герметизируется посредством фторопластового изолятора.

В экспериментах использовалась как одиночная ОК, так и система из двух камер: ОК и буферной камеры (БК), соединенных патрубком с управляемым перепускным клапаном, для обеспечения предварительной «буферной» сепарации (БС) дисперсного продукта ПДС. ОК заполнялась газовой смесью кислорода с объемной долей O_2 не менее 99,7 % и инертного газа – аргона Ar (99,98 %), азота N_2 (99,5 %) или гелия He (99,995 %) с различным соотношением парциальных давлений, при общем давлении в ОК $p_{ок}=1\div 4$ атм. Давление в БК всегда составляло $p_{БК}\approx 0,1$ атм при том же составе газовой смеси.

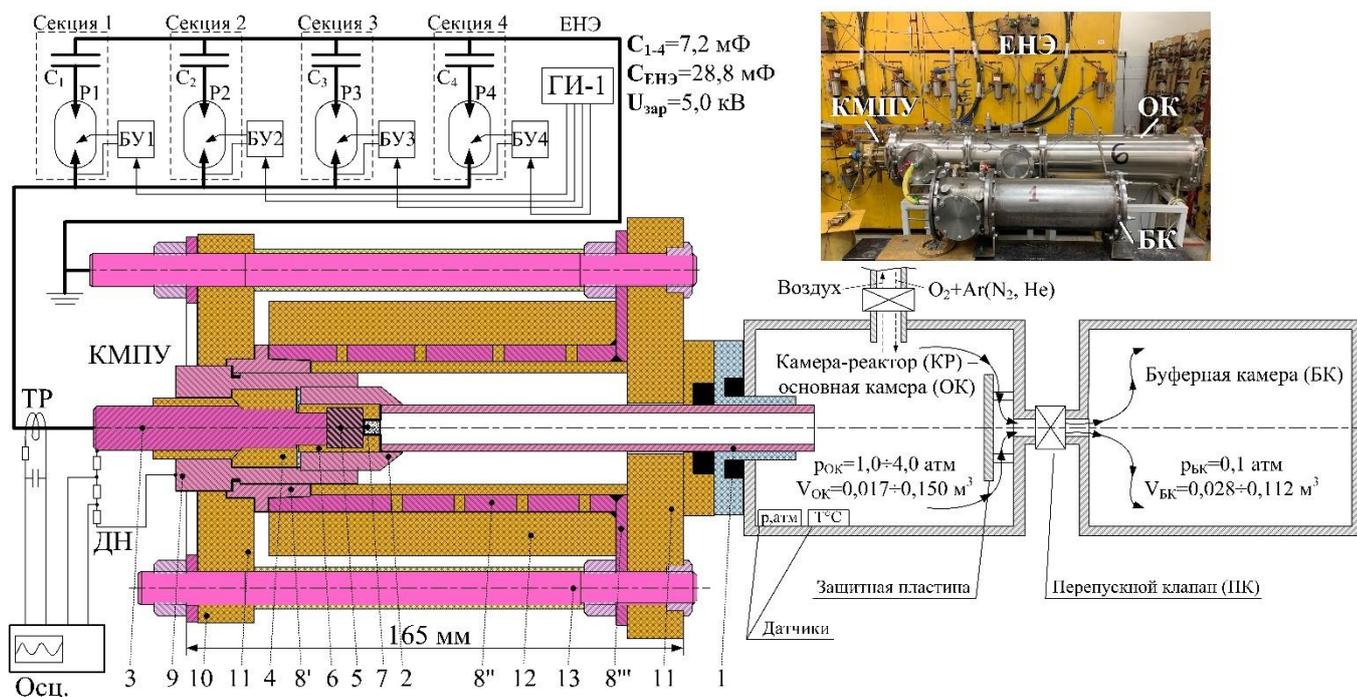


Рис. 1. Устройство коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) и принципиальная схема экспериментальной системы плазмодинамического синтеза (ПДС): 1 – электрод-ствол; 2 – насадка ствола; 3 – хвостовик центрального электрода (ЦЭ); 4 – изолятор ЦЭ; 5 – наконечник ЦЭ; 6 – изолятор наконечника ЦЭ; 7 – канал формирования плазменной структуры (КФПС); 8' – контактный цилиндр индуктора; 8'' – соленоид индуктора; 8''' – контактный фланец индуктора; 9 – корпус Z-пинч ускорителя; 10, 11 – стяжные фланцы; 12 – корпус индуктора; 13 – токоведущие шпильки; ЕНЭ – емкостной накопитель энергии; КМПУ – коаксиальный магнитоплазменный ускоритель; Р1-Р4 – управляемые разрядники; БУ1-БУ4 – блоки управления разрядниками; ГИ-1 – генератор задержанных импульсов; ДН – делитель напряжения; ТР – трансформатор Роговского; Осц. – осциллограф

Импульсное электропитание КМПУ осуществлялось от емкостного накопителя энергии (ЕНЭ) $C=28,8$ мФ с максимальным зарядным напряжением $U_{зар}=5$ кВ. Накопитель разделен на 4 одинаковые секции с $C_1=C_2=C_3=C_4=7,2$ мФ, состоящие из 6 параллельно соединенных конденсаторных блоков 1,2 мФ (по 6 параллельных конденсаторов ИС-5-200). Каждая секция коммутируется 6-ю управляемыми разрядниками ИРТ-6, запускаемыми одновременно одним автономным блоком управления БУ. Все 4 секции ЕНЭ могут запускаться либо одновременно, либо с определенной задержкой от 6-ти канального генератора задержанных импульсов ГИ-1.

КМПУ подключается к ЕНЭ, как показано на схеме (рис.1). Индуктивность разрядного контура с присоединенным КМПУ составляет $L \approx (1 \div 2) \cdot 10^{-6}$ Гн, а активное сопротивление (без учета сопротивления КМПУ) – $R \leq 10^{-3}$ Ом. Регистрация разрядного тока $i(t)$ и напряжения на разряде $u(t)$ осуществлялась с помощью трансформатора Роговского (ТР) и омического делителя напряжения (ДН), сигналы которых подавались на цифровой двухканальный осциллограф Tektronix TDS2012. Подведенная к КМПУ энергия определялась интегрированием кривой мощности разряда $w = \int p(t) dt = \int u(t) \cdot i(t) dt$. Динамические характеристики сверхзвуковых плазменных струй в пространстве ОК регистрировались с помощью высокоскоростной камеры Photron FastCAM SA.1.1.

В исходном состоянии емкость ЕНЭ заряжается до $U_{зар}$. Запуск осуществляется от ГИ-1, который подает сигналы на БУ1-4. Они генерируют высоковольтные импульсы управления разрядниками. При срабатывании разрядников начинается разряд конденсаторов секций ЕНЭ через углеродную перемычку в КМПУ. При достижении током некоторого

уровня (до 10 кА) переключатель разрушается, и в КФПС формируется сильноточный дуговой разряд типа Z-пинч с круговой плазменной переключкой. Происходит разгон плазменной структуры разряда в коаксиальной системе за счет электродинамических и газодинамических сил. При прохождении разряда по УК происходит электроэрозионная наработка титана с поверхности УК титанового ствола. Титановая плазма захватывается плазменной структурой и выносится из УК сверхзвуковой плазменной струей в объем ОК, заполненный газовой кислородсодержащей смесью. Материал струи – ионизированный титан, основной прекурсор ПДС, проходит через скачок уплотнения головной ударной волны, смывается с ее поверхности и распыляется в покоящейся кислородной атмосфере. При этом происходит его окисление с образованием диоксида титана в виде капель. Область разлета синтезированного материала нагревается за счет энергии плазменной струи и теплового эффекта реакции окисления титана. При разлете капли охлаждаются за счет контакта с газовой средой, и материал переходит в твердое кристаллическое состояние. В таких условиях кристаллическая структура и размер образующихся частиц в основном определяются химической стехиометрией синтезированного материала, начальной температурой и скоростью охлаждения, которая возрастает с ростом плотности среды, ее теплопроводности и скорости разлета капель.

В третьей главе экспериментально доказана возможность прямого плазмодинамического синтеза и получения дисперсного диоксида титана, состоящего из двух полиморфов, рутила $rTiO_2$ и анатаза $aTiO_2$. При использовании модернизированного КМПУ с

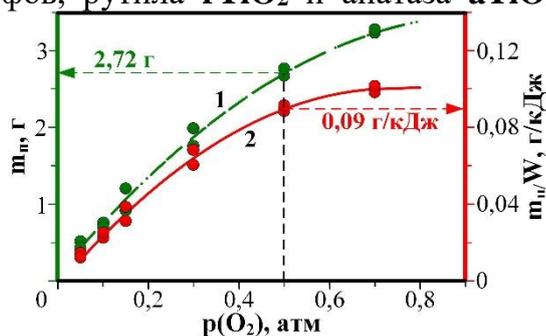


Рис. 2. Зависимость абсолютной m_n (1) и удельной m_n/W (2) производительности от $p(O_2)$

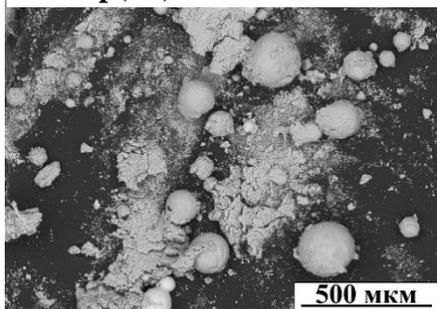


Рис. 3. SEM-снимок продукта ПДС при $W \approx 30,0$ кДж и $p(O_2) = 0,5$ атм

При общем давлении $p_{OK} = 1,0$ атм, $\omega(O_2)$ регулировалось изменением парциального давления кислорода $p(O_2) = 0,01 \div 1,0$ атм, а величина W – изменением $U_{зар} = 2,0 \div 3,0$ кВ при емкости накопителя $C = 14,4$ мФ.

Установлено отсутствие влияния $p(O_2)$ на энергетические характеристики КМПУ: $u(t)$, $i(t)$, $p(t)$, $w(t)$ и динамику сверхзвуковой плазменной струи. Спустя $1 \div 1,5$ с, пропорционально $p(O_2)$, наблюдается повышение температуры T_{OK} и давления p_{OK} газовой смеси в КР с последующим снижением через $10 \div 20$ с до близких к нормальным величинам. Независимо от роста $p(O_2)$ до 0,8 атм, эродированная и вынесенная из УК масса Ti составляет $m \approx 8,5$ г, но увеличивается масса порошкообразного продукта синтеза или производительность m_n (рис.2). Неокислившийся Ti налипает на стенки ОК, медленно окисляется до $rTiO_2$ и не учитывается в m_n .

Продукт ПДС (рис.3), синтезированный при $p(O_2) = 0,5$ атм, характеризуется очень широким распределением по размерам и условно разделяется на две фракции: крупная Φ_k размерами $1 \div 100$ мкм с содержанием ~ 12 % от m_n ; мелкая Φ_m размерами $10 \div 1000$ нм.

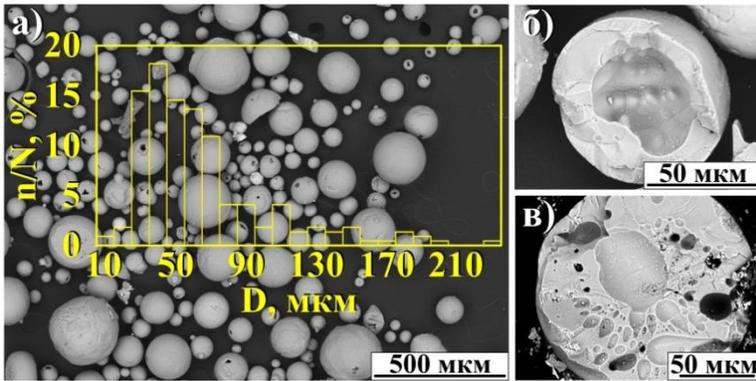


Рис.4.а) Порошок Φ_k и гистограмма распределения по размерам; б) в) фрагменты разломанных полых сфероподобных частиц

Φ_k (рис.4) состоит из сфероподобных полых частиц с зеренной микроструктурой и средним арифметическим размером $D_{cp.a.} \approx 40$ мкм. Предложен механизм образования частиц Φ_k (рис.5). Частицы с $D < 20 \div 40$ мкм могут не иметь внутренних полостей. При проведении

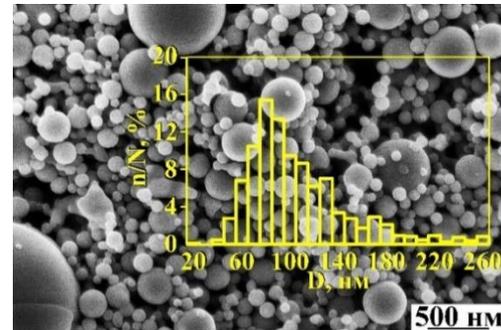


Рис. 6. Порошок Φ_m , синтезированный при $W \approx 28,0$ кДж, $p(O_2) = 0,5$ атм, ков Φ_m и гистограмма распределения частиц по размерам

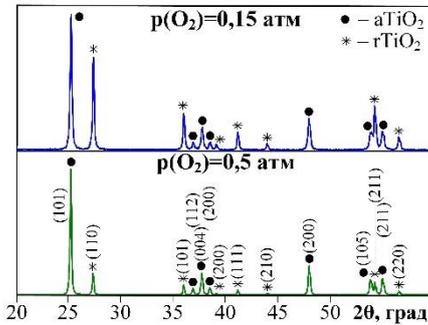


Рис. 7. XRD-картины порош-

ная сингония, пространственная группа SG: P42/mnm). Материал Φ_k на 99,0% (масс.) состоит из

стабильного полиморфа $rTiO_2$.

Φ_m (рис.6) составляет ~ 88 % массы m_n , состоит из сфероподобных частиц со средним размером $D_{cp.a.} \approx 80$ нм, а ~ 58 % частиц имеют размер < 100 нм. Удельная поверхность по БЭТ $S_{уд}$ уменьшается от 14,0 до 7,0 m^2/g с ростом

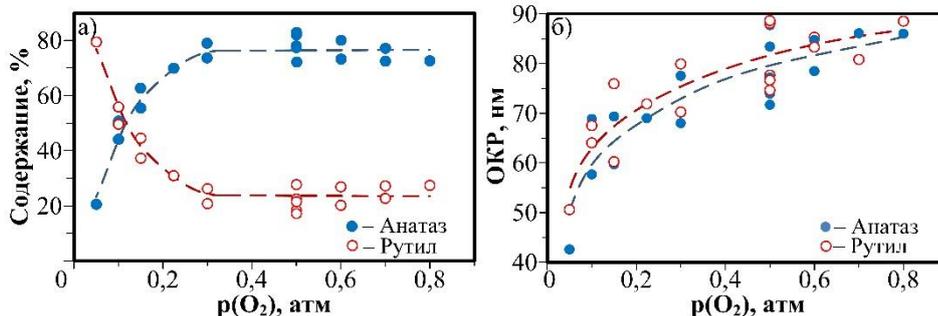


Рис. 8. Зависимости $\omega(aTiO_2)$ и $\omega(rTiO_2)$ (а) и размеров ОКР (б) от $p(O_2)$

Последовательное повышение интенсивности рефлексов анатаза на рентгеновских дифрактограммах порошков Φ_m (рис.7) свидетельствует о росте его массового процентного содержания $\omega(aTiO_2)$. Согласно РФА (рис.8), максимум $\omega(aTiO_2) = 75 \div 80$ % достигается при $p(O_2) \approx 0,3$ атм, а средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) составляет $\sim 70 \div 80$ нм при $m_n \approx 2,3$ г (рис.2). Поэтому за оптимальное давление принято $p(O_2) = 0,5$ атм, обеспечивающее приемлемую m_n и исключаящее возгорание ствола.

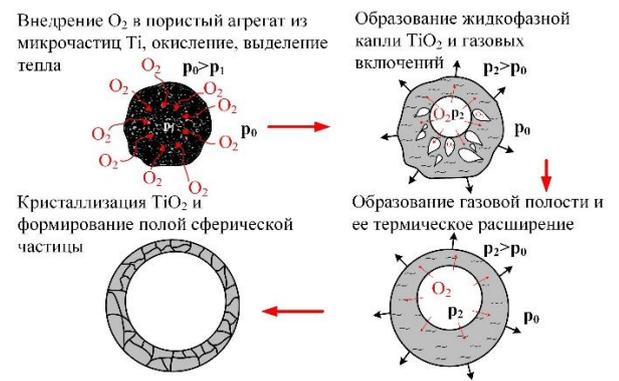


Рис. 5. Механизм формирования полых сферических частиц Φ_k порошка

проведении рентгенофазового анализа были выбраны следующие наиболее близкие структурные модели: анатаз $aTiO_2$ (JCPDS № 0-0021-1272, тетрагональная сингония, пространственная группа SG: I41/amd); рутил $rTiO_2$ (JCPDS № 0-0021-1276, тетрагональная сингония, пространственная группа SG: P42/mnm). Материал Φ_k на 99,0% (масс.) состоит из

Удельная поверхность по БЭТ $S_{уд}$ уменьшается от 14,0 до 7,0 m^2/g с ростом $p(O_2)$ от 0,2 до 0,5 атм вследствие увеличения размера частиц за счет повышения интенсивности окислительного процесса и температуры среды в области разлета наночапель материала.

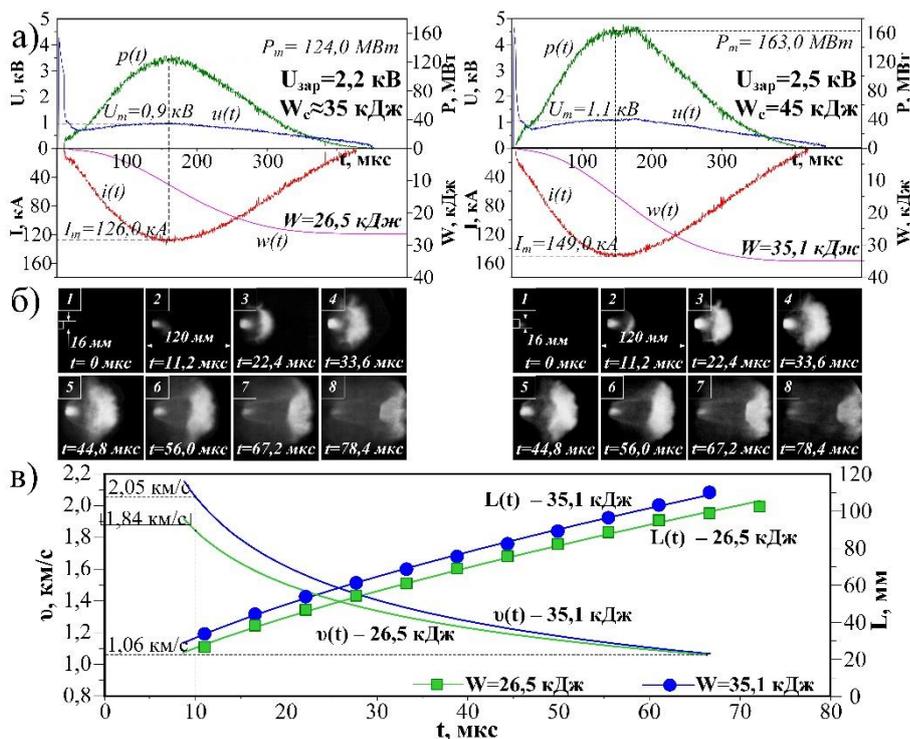


Рис. 9. а) Осциллограммы $i(t)$, $u(t)$, кривые $p(t)$, $w(t)$ б) фотограммы истечения сверхзвуковой плазменной струи из УК; в) кривые закона движения $L(t)$ и затухания скорости $v(t)$ ударного фронта сверхзвуковой плазменной струи после выхода из УК

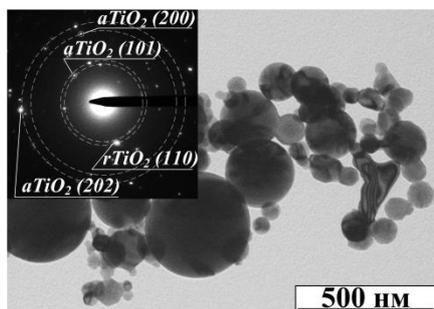


Рис. 10. Светлопольный TEM-снимок порошка Φ_m и картина SAED

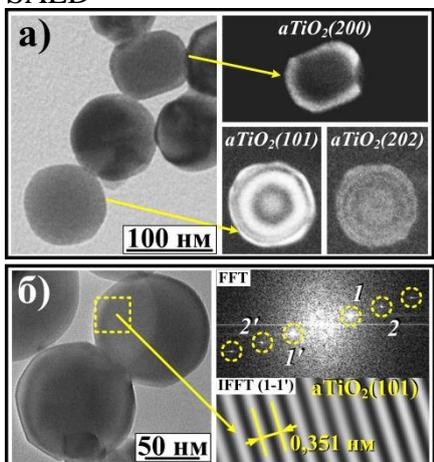


Рис. 11. (а) TEM- и (б) HRTEM-анализ частиц типа-1

выбранной структурной модели $aTiO_2$: $d_{a(101)}=0,3520$ нм; $d_{a(200)}=0,1892$ нм; $d_{a(202)}=0,1758$ нм

шление m_n можно реализовывать за счет увеличения габаритов и объема V_{OK} . Установлено существенное повышение $\omega(aTiO_2)$ с ростом W от 20,0 до $\sim 33,0$ кДж с последующей стабилизацией на уровне $\sim 80\%$, при слабовыраженной тенденции увеличения размеров ОКР анатаза в диапазоне $60 \div 80$ нм и рутила – $70 \div 100$ нм, что согласуется с данными статистического анализа (рис.6).

Анализ морфологии, строения и кристаллической структуры частиц порошков Φ_m проведен с использованием TEM и HRTEM, методами электронной дифракции на выделенной области (SAED), темнопольных изображений и быстрого прямого и обратного преобразования Фурье FFT и IFFT соответственно. На рис.10 представлен типичный светлопольный TEM-снимок скопления частиц Φ_m и SAED-картина, содержащая точечные рефлексы двух структур $aTiO_2$ и $rTiO_2$. Независимо от условий ПДС выделено 4 морфологических типа частиц.

Тип-1 (рис.11) – частицы размером < 200 нм, геометрически правильной огранки. Монокристаллическое строение со структурой $aTiO_2$ доказано анализом темнопольных TEM-изображений, полученных при смещении апертурной диафрагмы микроскопа в области сильных рефлексов на

На рис.9 видно увеличение всех энергетических характеристик $u(t)$, $i(t)$, $p(t)$, $w(t)$ с увеличением $U_{зар}$. Это сопровождается усилением динамики плазменного течения и скорости головной ударной волны v , быстро затухающей в пространстве (рис.9в). В соответствии с известными закономерностями повышение W вызывает усиление эрозии поверхности УК и m . Однако, масса m_n увеличивается лишь с ростом W до $\sim 27,0$ кДж, достигая $\sim 2,3$ г. Это обусловлено ограничением свободного разлета капель синтезированного материала стенками ОК. Поэтому повышение

(рис.11а). На них по всему телу частиц выделяются ярко светящиеся контуры. Более того, это доказывают HRTEM-изображения на рис.11б с равномерным по всему телу полосчатым контрастом, двумерная картина FFT (цифровой аналог электронной нанодифракции) и четкая визуализация дальнего порядка кристаллической структуры с помощью IFFT. Все это позволило определить межплоскостные расстояния d в двух направлениях 0,351 нм и 0,178 нм, близко соответствующие плоскостям (101) и (202) $aTiO_2$.

Тип-2 (рис.12) – монокристаллические сфероподобные частицы размерами >100 нм. На темнопольных TEM-снимках они выделяются концентрическими яркими контурами в

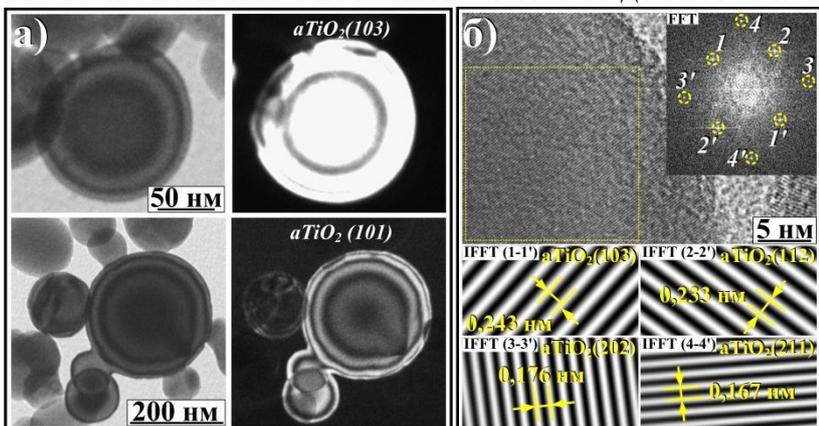


Рис. 12. (а) TEM- и (б) HRTEM-анализ частиц типа-2

свете дифрагированных пучков на плоскостях $aTiO_2$ (101) и (103) с $d_{a(101)}=0,3520$ нм и $d_{a(103)}=0,2431$ нм (рис.12а). Часто на их поверхности присутствуют сросшиеся сферические наночастицы $aTiO_2$ при такой же ориентации в пространстве кристаллографических плоскостей.

Обработка HRTEM-снимков (рис.12б) с помощью FFT и IFFT позволяет визуализировать дальний порядок структуры материала

всей частицы в 4-х направлениях, расчетные и измеренные d которых близко отвечают $aTiO_2$: $d_{a(103)}=0,243$ нм; $d_{a(112)}=0,233$ нм; $d_{a(202)}=0,176$ нм; $d_{a(211)}=0,167$ нм.

Тип-3 (рис.13) – преобладающие в Φ_M поликристаллические блочные сфероподобные и округлые частицы размерами >100 нм вплоть до микронных (рис.7). Бесформенные блоки хорошо выделяются как на

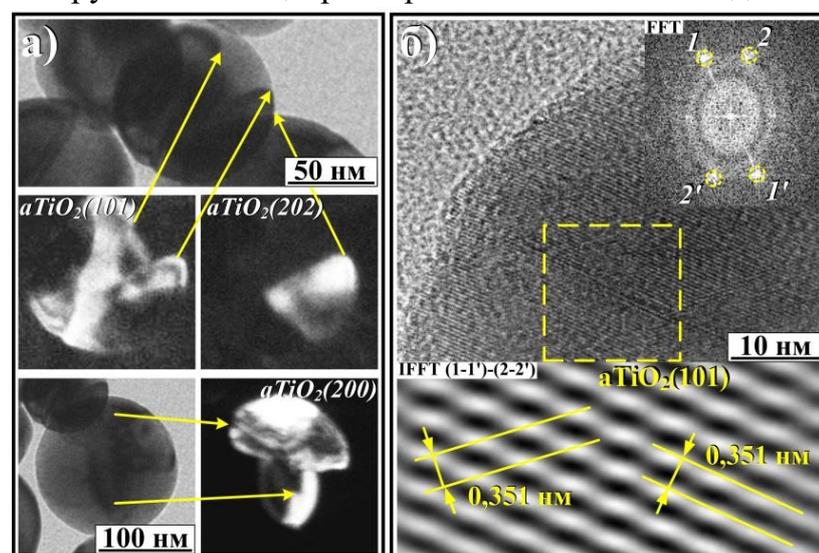


Рис. 13. (а) TEM- и (б) HRTEM-анализ частиц типа-3

светлопольных, так и на темнопольных TEM-снимках яркими бесформенными контурами отражающих плоскостей в границах монокристаллических блоков, в частности (101), (200), (202) структуры $aTiO_2$ (рис.13а). В телах некоторых частиц наблюдается одновременное свечение пакетов отражающих плоскостей в границах разных блоков одной частицы. При HRTEM-анализе (рис.13б) установлено наличие двух систем плоскостей (101) $aTiO_2$ с $d=0,351$ нм в теле одной

частицы, что также свидетельствует о ее блочном строении. Многочисленные TEM- и HRTEM-анализы не показали существования блоков из $rTiO_2$. Это дает основания утверждать, что все частицы типа-3 состоят из материала со структурой $aTiO_2$.

Тип-4 (рис.14) – малочисленные бесформенные монокристаллические частицы размерами >100 нм, состоящие из кристаллического материала со структурой $rTiO_2$. На темнопольных TEM-снимках наблюдаются замкнутые светящиеся контуры отражающих плоскостей, повторяющие очертания частиц, в свете дифрагированных пучков на плоскостях структуры $rTiO_2$ (рис.14а). HRTEM-снимки, FFT и IFFT, свидетельствуют о наличии

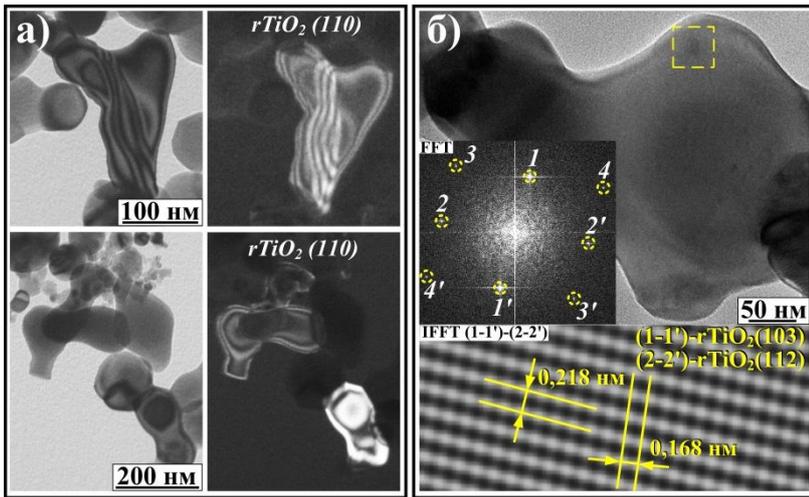


Рис. 14. (а) TEM- и (б) HRTEM-анализ частиц типа-4

дальнего порядка по всему телу частиц, в частности, в направлениях (103), (112), (221), (320) с d , равными 0,218 нм; 0,168 нм; 0,142 нм; 0,127 нм соответственно (рис.14б), близкими к величинам $rTiO_2$.
В четвертой главе приведены результаты исследований по оптимизации системы ПДС. На основе разработанных способа и устройства создана экспериментальная установка с системой буферной сепарации для предварительного разделения Φ_M и Φ_K как заключительного этапа единого процесса ПДС. Определено оптимальное время $\Delta t=5\div 10$ с открытия ПК между ОК с $p_{OK}\geq 1,0$ атм и БК с $p_{BK}\leq 0,1$ атм (рис.1). При соотношении объемов $V_{BK}>V_{OK}$ это обеспечивает: осаждение Φ_K в ОК, перенос в БК максимально возможной массы Φ_M (m_{BK}); снижение размеров ОКР $aTiO_2$ до $70\div 75$ нм в порошках БК и ОК в сравнении с однокамерным режимом. Увеличение $\Delta t>5\div 10$ с снижает количество частиц с $D>1,0$ мкм в БК, приводит к значительному уменьшению m_{BK} при сохранении $\omega(aTiO_2)\approx 78\div 80\%$, снижению до ~ 60 нм в БК и повышению до ~ 100 нм в ОК размеров ОКР при $\Delta t=30$ с. Статистический анализ по SEM-снимкам (рис.6) порошков из БК при $\Delta t=10$ с показал: практическое отсутствие частиц с $D>1,5\div 2,0$ мкм; $D_{ср.а.}\approx 80$ нм; 60 % частиц имеют $D\leq 100$ нм.

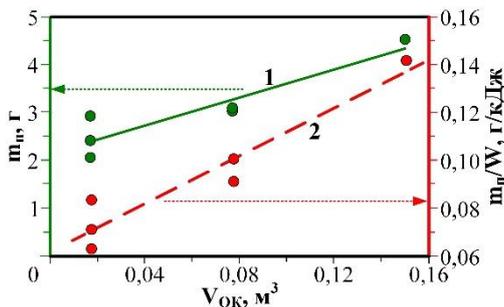


Рис. 15. Зависимости m_n (1) и m_n/W (2) от V_{OK}

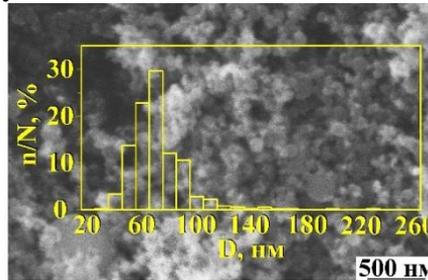


Рис.16. SEM-снимок и гистограмма распределения по размерам Φ_M при $V_{OK}=0,15$ м³

Удельная поверхность по БЭТ $S_{уд}=10,0\div 15,0$ м²/г.

Установлено отсутствие влияния V_{OK} на энергетические характеристики, m и динамику плазменной струи. Показано линейное увеличение m_n (рис.15) и коэффициента использования наработанного Ti, $K_{II}=(M(Ti)/M(TiO_2))\cdot m_n/m$ от 0,15 до 0,36. Т.е. с ростом V_{OK} от 0,017 до 0,150 м³ уменьшается количество жидкофазного материала, достигающего стенок ОК, и вероятность слияния разлетающихся капель. Это можно считать причиной уменьшения: размеров ОКР с ~ 75 до $40\div 50$ нм при сохранении $\omega(aTiO_2)\approx 78\div 79\%$; $D_{ср.а.}$ до ~ 70 нм при $\sim 95\%$ частиц с $D\leq 100$ нм (рис.16); числа микронных частиц.

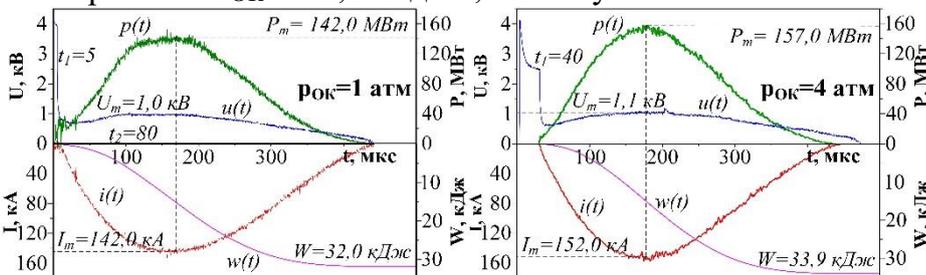


Рис. 17. Типичные осциллограммы $i(t)$, $u(t)$ и расчетные кривые $p(t)$ и $w(t)$ работы КМПУ при разных p_{OK}

Повышение p_{OK} от 1,0 до 4,0 атм при $p(O_2)=p(Ar)$ отразилось на работе КМПУ увеличением задержки начала дуговой стадии разряда до $t_1=40$ мкс (рис.17) из-за повышения теплоотвода от углеродной перемычки и замедления ее электротермического разрушения.

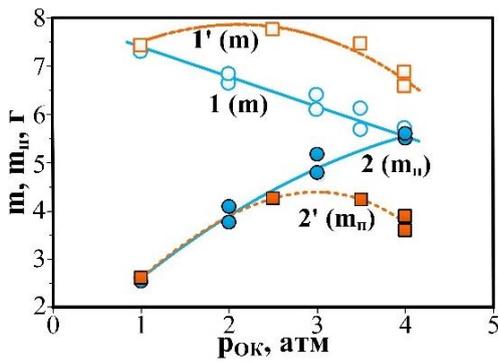


Рис. 18. Зависимости m и m_n от $p_{ок}$. Кривые 1 и 2 для $p(O_2)=p(Ar)$. Кривые 1' и 2' для $p(O_2)=0,5$ атм

Табл. 1. Характеристики работы КМПУ при разных $p_{ок}$

№	$p_{ок}$ атм	U_m кВ	I_m кА	P_m МВт	W кДж	m г	m/W г/кДж	m_n г	m_n/W г/кДж	K_{II} –
2	2	1,0	148,0	156,0	31,0	6,7	0,22	3,77	0,12	0,33
3	3	1,0	151,0	155,0	31,0	6,1	0,20	4,80	0,15	0,46
4	4	1,1	152,0	149,0	33,9	5,7	0,17	5,51	0,16	0,57

Повышение $p_{ок}$ при неизменном $p(O_2)=0,5$ атм не оказывает влияния на инициирование дугового разряда ($t_1 < 10$ мкс всегда) и энергетические характеристики работы ускорителя. Однако, постоянно возрастающее $\omega(Ar)$ и рост температуры плазмы обеспечивает практическое постоянство m , по крайней мере до $p_{ок}=2,5 \div 3,0$ атм (кривая 1' рис.18). В

Табл. 2. Данные РФА порошков БК при разных $p_{ок}$

№	$p_{ок}$ атм	aTiO ₂		rTiO ₂	
		ω	ОКР	ω	ОКР
		%	нм	%	нм
1	1	77	80	23	85
2	2	83	74	17	67
3	3	83	70	17	63
4	4	86	57	14	69

Заметно сократилась масса m (кривая 1 рис.18) и m/W (табл.1). Причины – замедление плазменного течения в УК (рис.19) и его «запирание» повышенным $p_{ок}$. Однако это привело к позитивному эффекту – более чем 2-х кратному повышению производительности m_n (кривая 2 рис.18), m_n/W и K_{II} до рекордных 0,57. Более того, РФА показал заметное повышение $\omega(aTiO_2)$ и снижение размеров ОКР обеих модификаций (табл.2), что подтверждено уменьшением $D_{ср.а}$ порошка из БК до ~ 70 нм. Это обусловлено одновременным повышением интенсивности окисления с ростом $p(O_2)$, теплоотвода от разлетающихся капель материала и ускорением их кристаллизации и сокращением осаждения материала на стенки ОК из-за сжатия границ ударно-волновой структуры плазменной струи в ОК (рис.19).

В дальнейшем наблюдается снижение m из-за возрастающего влияния $p_{ок}$, «запирющего» УК и ограничивающего скорость плазмы. В этих условиях с ростом общего давления до $p_{ок}=2,5 \div 3,0$ атм рост производительности m_n сохраняется, как при $p(O_2)=p(Ar)$, но в дальнейшем уменьшается (кривая 2' рис.18) в связи со снижением концентрации кислорода и интенсивности окислительного процесса. На этом фоне наблюдается снижение $\omega(aTiO_2)$ до ~ 78 % при $p_{ок}=4,0$ атм,

уменьшение размеров ОКР этой фазы в порошке БК до ~ 45 нм, среднего размера частиц до ~ 50 нм и повышение до 97,2 % числа частиц размерами < 100 нм из-за снижения интенсивности теплового эффекта.

Исследование ПДС при повышенной до $+60$ °C и пониженной до -20 °C температурах газовой смеси показали постоянство энергетических характеристик работы КМПУ (табл.3). При $+60$ °C наблюдается естественное увеличение m и m/W в сравнении с нормальными условиями (п.1 табл.1), а m_n и m_n/W , и K_{II} несколько уменьшаются из-за возрастающего налипания жидкофазного продукта на стенки ОК. Фактор повышенной Ток сказался на существенном снижении $\omega(aTiO_2)$ до 53 %, а основную часть массы

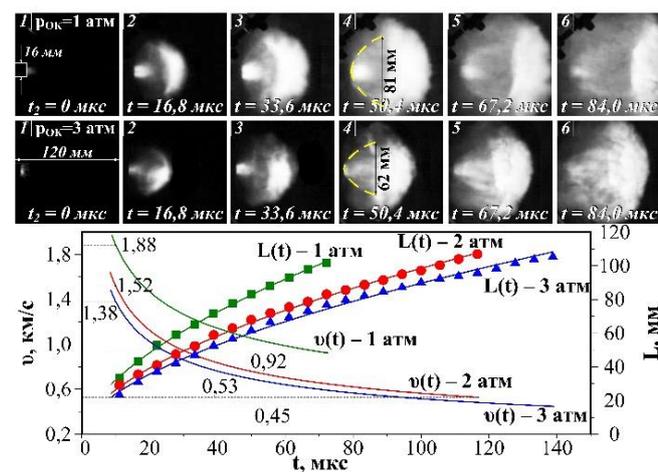


Рис. 19. Фотограммы развития ударно-волновой структуры сверхзвуковой плазменной струи, кривые закона перемещения фронта струи $L(t)$ и затухания его скорости $v(t)$

продукта БК составили частицы субмикронных размеров > 300 нм (рис.20а), $D_{ср.а}$

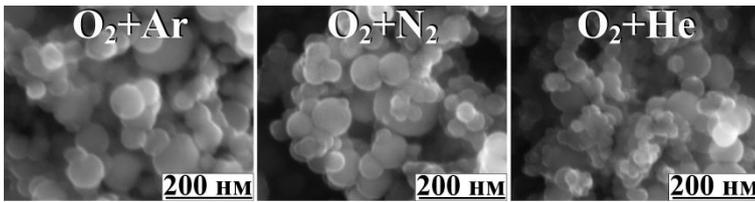


Рис. 22. SEM-снимки порошков Φ_M , полученных при разных составах газовой смеси

дисперсности Φ_M : максимальный доступный объем $V_{OK}=0,150 \text{ м}^3$; максимально допустимое давление $p_{OK}=4,0 \text{ атм}$; относительно низкое парциальное давление $p(O_2)=0,8 \text{ атм}$. Плазменные выстрелы показали достаточно высокие и близкие характеристики по удельной производительности $m_n/W=0,16 \text{ г/кДж}$ и коэффициенту использования $K_{II}\approx 0,4\div 0,47$. Но самое важное, получен ожидаемый результат – существенное снижение размеров ОКР обоих полиморфов TiO_2 с ростом λ , и особенно при использовании гелия, менее 40 нм.

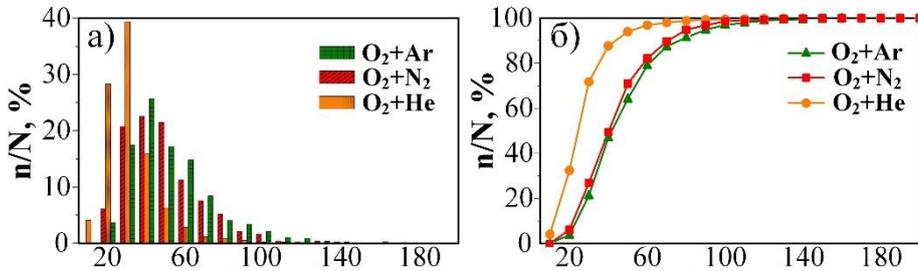


Рис. 23. Гистограммы дифференциального (а) и кривые интегрального (б) законов распределения при разных составах газовой смеси

распределения по размерам (рис.23, табл.5). При использовании смеси O_2+He размеры практически всех частиц (99,5 %) менее 100 нм при $D_{ср.а.}=D_{ср.о.}=30 \text{ нм}$, а $S_{уд}$ достигает максимальной величины $39,0 \text{ м}^2/\text{г}$. Косвенным подтверждением является и снижение кристалличности порошков до $K\% \approx 80 \%$.

Табл. 5. Данные РФА порошков БК при разных составах газовой смеси

№	Газ	K%	aTiO ₂			rTiO ₂		
			ω	ОКР	$\Delta d/d$	ω	ОКР	$\Delta d/d$
		%	%	нм	$\cdot 10^{-3}$	%	нм	$\cdot 10^{-3}$
1	Ar	84,4	85	55	1,7	15	35	0,4
2	N ₂	83,1	81	40	2,2	19	24	0,5
3	He	78,5	76	34	2,4	24	27	0,3

получению порошков субмикро-микронного диапазона при доминировании $aTiO_2$. Предложены и реализованы альтернативные подходы и способы локального повышения температуры непосредственно материала плазменной струи и области разлета жидкофазного синтезированного материала.

Первый подход заключается в закладке в КФПС технического углерода. Второй подход реализуется при закладке веществ, содержащих углерод и водород, в частности порошок меламин $C_3H_6N_6$ (28,6 % – С; 4,8 % – Н; 66,6 % – N) и технический вазелин – смесь предельных углеводородов $C_{18}H_{38}\div C_{35}H_{72}$ (~85 % – С; ~15 % – Н). Третий подход – использование многоимпульсного (4-х импульсного) режима работы КМПУ.

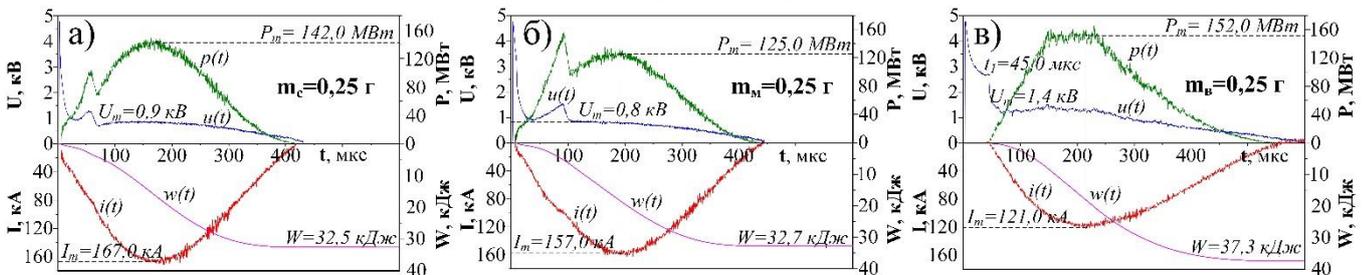


Рис. 24. Типичные осциллограммы $u(t)$, $i(t)$ и кривые $p(t)$, $w(t)$ при закладке разных вещества в КФПС (углерода m_c , меламина m_m , вазелина m_v)

В случаях введения дисперсных углерода и меламина, после разрушения углеродной переемычки (рис.24а,б) происходит быстрый рост **U** и **P** из-за дробления разряда и затрат энергии на перевод дисперсных материалов в плазменное состояние с последующим спадом до уровня дуговой стадии. При этом скорость роста тока **di/dt** резко возрастает, обеспечивая нежелательный рост разрядного тока до максимального уровня, особенно при закладке углерода. Рост температуры плазмы сильнооточной углеродной дуги в

Табл. 6. Характеристики работы КМПУ с закладкой разных веществ

№	$m_{с,м,в}$	U_m	I_m	P_m	W	m	m/W	m_n	m_n/W	K_{II}
	г	кВ	кА	МВт	кДж	г	г/кДж	г	г/кДж	–
1	$m_c=0,25$	0,9	167,0	142,0	32,5	9,4	0,29	1,87	0,06	0,12
2	$m_m=0,25$	0,8	157,0	125,0	32,7	8,9	0,27	1,87	0,06	0,13
3	$m_b=0,25$	1,4	121,0	152,0	37,3	10,0	0,27	4,19	0,11	0,25

Табл. 7. Результаты РФА порошков БК с закладкой разных веществ

№	$m_{с,м,в}$	K%	aTiO ₂		rTiO ₂	
			ω	ОКР	ω	ОКР
			г	%	нм	%
1	$m_c=0,25$	98,1	80	122	20	170
2	$m_m=0,25$	97,8	86	85	14	70
3	$m_b=0,25$	98,0	94	95	6	–

$\omega(aTiO_2)=80\%$ и кристалличности $K\% \approx 98\%$ (табл.7).

Более высокий результат в этом направлении обеспечивает закладка меламина (п.2 табл.6). Выделяющийся водород вначале способствует снижению **T** (уменьшение **m**) и повышению скорости течения в УК как высокотеплоемкий легкий газ. После выхода в свободное пространство

Табл. 8. Анализ гранулометрического состава порошков БК в зависимости от закладываемого вещества

№	$m_{с,м,в}$	$D_{ср.а.}$	$D_{ср.п.}$	$D_{ср.о.}$	$S_{уд}$	D_{min}	$D_{10\%}$	$D_{50\%}$	$D_{90\%}$
	г	МКМ	МКМ	МКМ	м ² /г	МКМ	МКМ	МКМ	МКМ
1	$m_c=0,25$	0,36	0,56	0,71	2,63	0,15	0,33	0,63	1,21
2	$m_m=0,25$	0,56	0,96	1,51	1,54	0,27	0,52	1,42	2,49
3	$m_b=0,25$	0,39	0,83	2,10	1,78	0,17	0,40	0,99	2,30

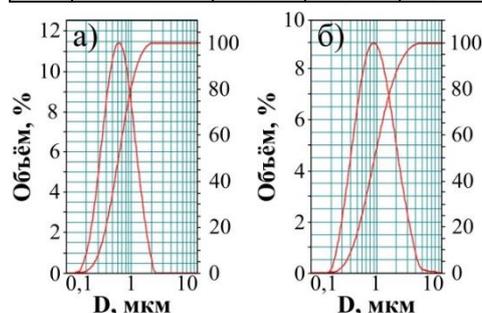


Рис. 25. Дифференциальные и интегральные законы объемного распределения частиц по размерам порошков БК, полученных при закладках в КФПС углерода (а) и вазелина (б)

среди в области разлета капель, рост их размеров с последующей кристаллизацией преимущественно со структурой анатаза, $\omega(aTiO_2)=85 \div 86\%$ (п.2 табл.7). При этом существенно повышаются все характерные диаметры и процентиля, а $S_{уд}$ снижается до 1,54 м²/г (п. 2 табл.8). Наибольший эффект достигается при закладке в КФПС вазелина. Помимо нежелательной задержки иницирования дугового разряда из-за повышенного теплоотвода от углеродной переемычки (рис.24в), повышенное выделение водорода приводит к росту **U**, росту сопротивления и позитивному эффекту сильного до 25 % ограничения тока. При этом повышается мощность разряда **P** и подведенная энергия **W**, что увеличивает наработку материала **m** в УК. Но важнейшим результатом следует считать более чем 2-х кратное повышение m_n (m_n/W) и K_{II} (п. 3 табл. 6). Это объясняется увеличением: скорости струи, давления в объеме ударно-волновой структуры, площади головной ударной волны, через которую проходит и смывается большее количество жидкофазного материала. Рекордное увеличение $\omega(aTiO_2)=95\%$ (п.3 табл.7) может быть следствием эффективного охлаждения и кристаллизации микрокапель синтезированного **TiO₂** за счет контакта с образовавшейся влагой.

Третий подход реализован при 4-х импульсном режиме электропитания КМПУ с емкостями секций ЕНЭ $C_{1-4}=7,2$ мФ, $U_{зар}=2,5$ кВ, $W_{с1-4}=22,5$ кДж. Это позволило снизить I_m на ~30 %, электродинамические и термические нагрузки на КМПУ (рис.26). Установлено существование оптимальной длительности бестоковой паузы между импульсами для данных

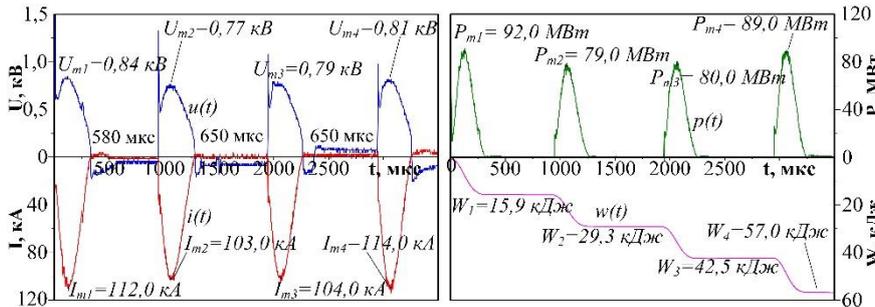


Рис. 26. Типичные осциллограммы $u(t)$, $i(t)$ и кривые $p(t)$, $w(t)$ в 4-х импульсном режиме при $\Delta t_n=630$ мкс

Это обусловлено восстановлением электрической прочности промежутков в разрядниках и исключением их пробоя в обратном направлении при срабатывании последующих секций. Такой режим дает более чем 3-х кратное увеличение наработки m и m/W по сравнению с 4 однократными плазменными выстрелами (табл.9). Почти в 3 раза возрастает и производительности m_n (m_n/W).

Табл. 9. Характеристики работы КМПУ в 4-х импульсном режиме с разными Δt_n

№	Δt_n	U_m	I_m	P_m	W	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	16,5	0,31	4,46	0,08	0,16
2	310	0,8	95,0	85,0	53,6	17,3	0,33	4,23	0,08	0,15
3	630	0,9	108,0	85,0	57,0	19,6	0,34	8,35	0,15	0,26
4	1257	0,8	108,0	97,0	62,8	16,2	0,26	3,78	0,06	0,14

Табл. 10. Данные РФА порошков БК в 4-х импульсном режиме с разными Δt_n

№	Δt_n	$K\%$	aTiO ₂		rTiO ₂	
			ω	ОКР	ω	ОКР
	мкс	%	%	нм	%	нм
1	120	96,8	74	94	26	66
2	310	96,6	73	87	27	83
3	630	97,9	74	95	26	120
4	1257	97,2	74	98	26	130

Табл. 11. Анализ 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

диапазона размеров и уменьшение $S_{уд} \leq 2,63$ м²/г. Однако числовые характеристики несколько меньше, чем в вышерассмотренных случаях (табл.8), а $D_{min}=0,09$ мкм. Причина этого заключается в образовании мелких частиц при первом плазменном выстреле в 4-х импульсном режиме. При закладке в КФПС углеводородных материалов (меламин, вазелин) достигается еще большее снижение дисперсности и $S_{уд} < 1,0$ м²/г.

В шестой главе продемонстрирована потенциальная возможность практического применения синтезированного диоксида титана. Рассмотрен потенциал использования порошков Φ_m в фотокаталитических приложениях.

Результаты HRTEM-анализа показали наличие дефектной структуры в частицах Φ_m , в частности, обнаружены так называемые дислокации и дефекты упаковки. Дефектная

Согласно РФА (табл.10), при высокой кристалличности $K\% \approx 98$ % и размерах ОКР aTiO₂ более 90 нм, заметным отличием является снижение $\omega(aTiO_2)$ до ~74 %. Это говорит об ожи-

даемом снижении дисперсности порошков, обусловленном тем, что каждый последующий выстрел происходит в предварительно нагретую предыдущим выстрелом область газовой смеси со взвешенными частицами. Эти частицы подвергаются повторному дополнительному нагреву с возможным частичным фазовым переходом в rTiO₂, а образование новых частиц происходит в условиях повышенной температуры, обеспечивающей рост размеров. Это подтверждено гранулометрическим анализом (табл.11), показавшим снижение дисперсности порошков субмикромикронного

повышенной температуры, обеспечивающей рост размеров. Это подтверждено гранулометрическим анализом (табл.11), показавшим снижение дисперсности порошков субмикромикронного

повышенной температуры, обеспечивающей рост размеров. Это подтверждено гранулометрическим анализом (табл.11), показавшим снижение дисперсности порошков субмикромикронного

структура частиц TiO_2 ПДС подтверждена результатами XPS-метода, показавшими наличие кислородных вакансий. Исследование продукта методом спектроскопии диффузного

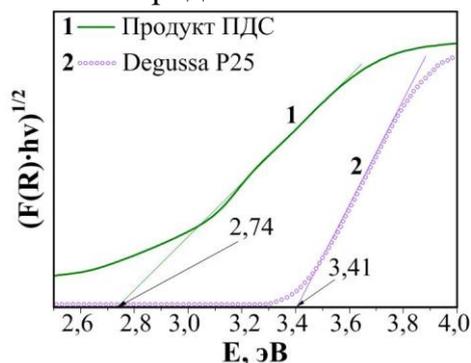


Рис. 27. Зависимости коэффициента поглощения энергии фотона продукта ПДС (1) и диоксида титана марки Degussa P-25 (2)

Показана принципиальная возможность изготовления на основе продуктов ПДС объемных керамических материалов и их использования в качестве электротехнических изделий. Использовались порошки Φ_m со средними размерами частиц 390 и 80 нм, которые спекались при различной температуре $T_{\text{спек}}$ от 800 до 1200 °C.

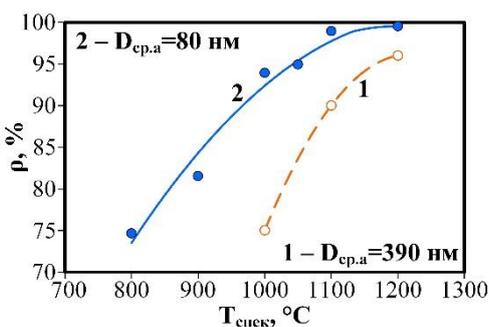


Рис. 28. Зависимость плотности керамических образцов, полученных при использовании порошков разной дисперсности, от $T_{\text{спек}}$

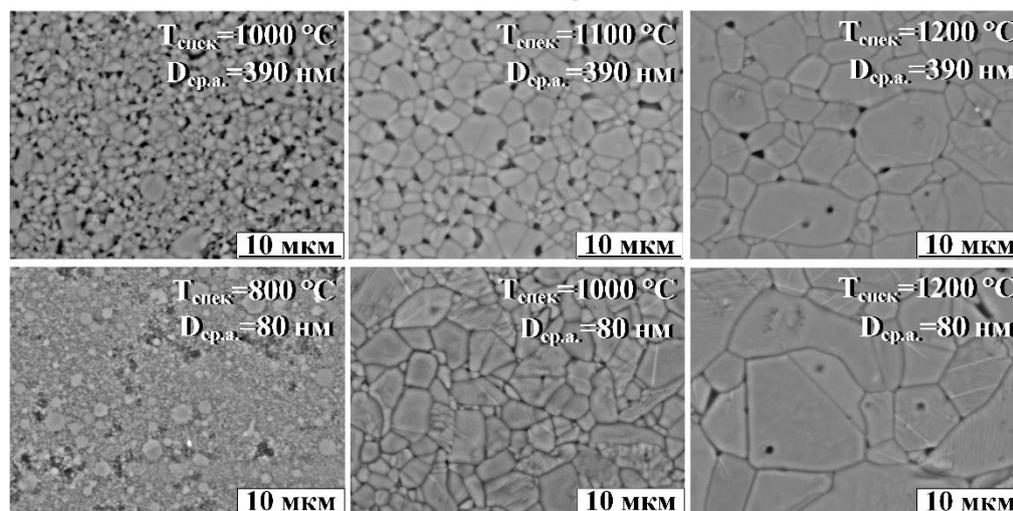


Рис. 29. SEM-снимки образцов, полученных при использовании порошков разной дисперсности и разных $T_{\text{спек}}$

отражения показало смещение полосы оптического поглощения из ультрафиолетовой в видимую область (рис.27). Величина запрещенной зоны порошка Φ_m составляет $E_g=2,74$ эВ, что существенно меньше значения 3,41 эВ для стандартного диоксида титана Degussa P-25. Это объясняется влиянием дефектов в кристаллической решетке частиц Φ_m на электронную структуру полупроводника и расположение энергетических уровней на зонной диаграмме.

Исследование методом трехэлектродной ячейки однозначно показали наличие фотокаталитической активности, что характеризуется существенной разницей между плотностью темнового и светового тока $\sim 1,0$ мкА/см².

РФА показал, что несмотря на доминирование анатазной модификации в исходных дисперсных продуктах, в материале керамики присутствует только рутил ввиду фазового перехода из метастабильного αTiO_2 в rTiO_2 .

Зависимости геометрической плотности объемных образцов от $T_{\text{спек}}$ показаны на рис.28. Повышение $T_{\text{спек}}$ приводит к ожидаемому увеличению плотности керамических образцов ввиду процесса рекристаллизации, увеличения площади межзеренных контактов и, как следствие, уменьшения количества и объема пор. Повышенная плотность образцов на основе Φ_m с $D_{\text{ср.а.}}=80$ нм в диапазоне температур $T_{\text{спек}}=1100\div 1200$

°C может объясняться широким распределением частиц по размерам.

Повышение плотности образцов при увеличении $T_{\text{спек}}$ подтверждается SEM-снимками, приведенными на рис.29. В образце, полученном при 800 °C, имеются глубокие поры до $\sim 10,0$ мкм, однако их размеры стремительно уменьшаются уже при достижении $T_{\text{спек}}=1000$ °C. С ро-

стом $T_{\text{спек}}$ повышается интенсивность процесса рекристаллизации зерен, а в объемных образцах, полученных при $T_{\text{спек}}=1200$ °С, размер и количество пор являются минимальными, и наблюдается наиболее плотное прилегание частиц друг к другу. SEM-снимки структуры объемных материалов на основе $\Phi_{\text{м}}$ с $D_{\text{ср.а.}}=390$ нм демонстрируют повышенная пористость, что также количественно показано на **рис.28**.

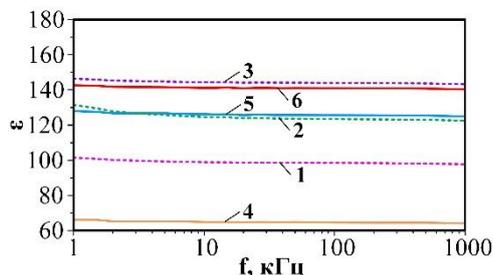


Рис. 30. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости образцов. Номера образцов соответствуют экспериментам в **табл.12**

Исследования диэлектрической проницаемости ϵ объемных керамических образцов в зависимости от частоты электрического поля показали, что с ростом плотности керамики вне зависимости от дисперсности исходного порошка эта величина пропорционально растет (**рис.30**) в связи с уменьшением пористости – воздушных пространств, обладающих очень низкой $\epsilon \approx 1$. 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».

Максимальная диэлектрическая проницаемость при частоте $f=1$ кГц

Табл. 12. Величины ϵ и $\text{tg}\delta$ при $f=1$ кГц

Характеристики		№ образца					
		1	2	3	4	5	6
$D_{\text{ср.а.}}$ порошка $\Phi_{\text{м}}$	нм	390	390	390	80	80	80
$T_{\text{спек}}$	°С	1000	1100	1200	800	1000	1200
ϵ	–	101	131	146	66	128	143
$\text{tg}\delta$	–	0,031	0,640	0,018	0,013	0,009	0,011

приблизительно равна 146 и 143 для керамических объемных образцов на основе $\Phi_{\text{м}}$ с $D_{\text{ср.а.}}=390$ и 80 нм соответственно. Помимо ϵ , в **табл.12** представлены величины тангенса угла диэлектрических потерь

$\text{tg}\delta$ для объемных образцов. Единственной причиной высокого $\text{tg}\delta=0,64$ для образца, полученного при $T_{\text{спек}}=1100$ °С на основе $\Phi_{\text{м}}$ с $D_{\text{ср.а.}}=390$ нм, 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 $\Phi_{\text{м}}$ 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 на основе диоксида титана. 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. Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности применения синтезированного диоксида титана в качестве сырья для изготовления керамических конденсаторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

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 $12 \div 22$ % (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, $< 100 \div 200$ 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 $rTiO_2$.

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.

8. 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.

9. Многоимпульсный режим работы системы ПДС позволяет при сохранении общей энергетики рабочего цикла: значительно снизить энергетику, 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 ~ 1 м²/г и сферической формой частиц.

10. 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.

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

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК

1. Сивков, А.А. О возможности получения порошка диоксида титана, синтезированного плазмодинамическим методом / А.А. Сивков, **Ю.Н. Вымпина**, А.С. Ивашутенко, И.А. Рахматуллин, Ю.Л. Шаненкова, И.И. Шаненков // *Материаловедение*. – 2020. – № 11. – С. 21-26.
2. Сивков, А.А. Синтез диоксида титана плазмодинамическим методом с возможностью регулирования гранулометрического состава / А.А. Сивков, **Ю.Н. Вымпина**, И.А. Рахматуллин, А.С. Ивашутенко, Ю.Л. Шаненкова, И.И. Шаненков, Д.С. Никитин // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2022. – № 1. – С. 51-57.

Статьи в изданиях, входящих в базы данных Web of Science и Scopus

3. Sivkov, A. Plasma dynamic synthesis of highly defective fine titanium dioxide with tunable phase composition / A. Sivkov, **Y. Vympina**, A. Ivashutenko, I. Rakhmatullin, Y. Shanenkova, D. Nikitin, I. Shanenkov // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48, N 8. – P. 10862-10873.
4. 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, I.A. Rakhmatullin, Y.L. Shanenkova, I.I. Shanenkov // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2021. – Vol. 12, N 4. – P. 964-969.
5. Sivkov, A.A. Plasma dynamic synthesis of titanium dioxide with controlled particle size distribution / A.A. Sivkov, **Yu.N. Vympina**, I.A. Rakhmatullin, A.S. Ivashutenko, Yu.L. Shanenkova, I.I. Shanenkov, D.S. Nikitin // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2022. – Vol. 16, N 1. – P. 42-47.
6. Sivkov, A.A. Study of particles of plasma dynamic synthesis product in the Ti-O system by high-resolution transmission electron microscopy / A.A. Sivkov, **Y.N. Vympina**, I.A. Rakhmatullin, A.S. Ivashutenko, Y.L. Shanenkova, A.I. Tsimmerman // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021. – Vol. 2064, N 1. – P. 1-4. – Article number 012091.
7. Sivkov, A.A. The possibility of obtaining materials by plasma dynamic synthesis in the Ti - O system / A.A. Sivkov, **Y.N. Vympina**, I.A. Rakhmatullin, A.S. Ivashutenko, Y.L. Shanenkova // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2021. – Vol. 1019, N 1. – P. 1-6. – Article number 012094.
8. Sivkov, A. Investigation of the morphology of product particles obtained by plasma dynamic method into an air atmosphere / A. Sivkov, A. Ivashutenko, **Y. Vympina**, Y. Shanenkova, I. Rakhmatullin, A. Tsimmerman // *Proceedings - 2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects, EFRE 2020*. – 2020. – P. 1129-1131. – Article number 9242079.
9. Sivkov, A.A. Possibility of obtaining TiO₂ material by plasma dynamic method into an air atmosphere / A.A. Sivkov, A.S. Ivashutenko, I.A. Rakhmatullin, Yu.L. Shanenkova, **Yu.N. Vympina** // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – Vol. 1393, N 1. – P. 1-4. – Article number 012136.

Авторские свидетельства и патенты

10. Способ получения нанокристаллического диоксида титана со структурой анатаз: пат. 2749736 Рос. Федерация: МПК С 01 G 23/047, С 30 В 30/02 / Сивков А.А., **Вымпина Ю.Н.**, Никитин Д.С., Шаненков И.И., Рахматуллин И.А., Насырбаев А.Р., Шаненкова Ю.Л.; заявитель и патентообладатель Нац. исслед. Томск. политехн. ун-т. – № 2020139526; заявл. 02.12.2020; опубл. 16.06.2021, Бюл. № 17.
11. Устройство для получения нанокристаллического диоксида титана со структурой анатаз: пат. 2759314 Рос. Федерация: МПК С 01G 23/047, В 82 В 3/00 Сивков А.А., **Вымпина Ю.Н.**, Никитин Д.С., Шаненков И.И., Рахматуллин И.А., Насырбаев А.Р., Шаненкова Ю.Л.; заявитель и патентообладатель Нац. исслед. Томск. политехн. ун-т. – № 2021101610;

заявл. 26.01.2021; опубл. 11.11.2021, Бюл. № 32.

Материалы конференций

12. **Вымпина Ю.Н.**, Шаненкова Ю.Л. Влияние режимных параметров синтеза на получение диоксида титана плазмодинамическим методом // Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов: сборник тезисов девятой Международной конференции. – Москва: НИТУ «МИСиС», 2021. – С. 50.

13. Sivkov A.A., **Vympina Y.N.**, Rakhmatullin I.A., Ivashutenko A.S., Shanenkova Y.L. Influence of the supplied energy on the phase content of crystalline dispersed titanium dioxide obtained by the plasma dynamic method // Gas Discharge Plasmas and Their Applications (GDP-2021): Abstracts of 15th International Conference. – Ekaterinburg: IEP UB RAS, 2021. – P. 175.

14. Sivkov A.A., **Vympina Y.N.**, Shanenkova Y.L., Ivashutenko A.S., Rakhmatullin I.A. Oxygen concentration influence on the phase content of the plasma dynamic synthesis product in Ti-O system // Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2020): Book of Abstracts of 7th International Congress. – Tomsk: Publishing House of IOA SB RAS, 2020. – P. 545.

15. **Вымпина Ю.Н.** Синтез нанокристаллического диоксида титана методом плазмодинамического синтеза // Ломоносов-2020: материалы международного молодежного научного форума. – Москва: МАКС Пресс, 2020. – С. 1.

16. Sivkov A.A., Ivashutenko A.S., Rakhmatullin I.A., Shanenkova Y.L., **Vympina Y.N.** Control of the particle size distribution and the investigation of the crystal structure of the titanium oxide powders, obtained by plasmadynamic method // Gas Discharge Plasmas and Their Applications (GDP-2019): Abstracts of 14th International Conference. – Tomsk: TPU Publishing House, 2019. – P. 290.

17. Sivkov A.A., Ivashutenko A.S., Rakhmatullin I.A., Shanenkova Y.L., **Vympina Y.N.** Plasmadynamic synthesis of ultrafine titanium oxides // Gas Discharge Plasmas and Their Applications (GDP-2019): Abstracts of 14th International Conference. – Tomsk: TPU Publishing House, 2019. – P. 289.

17. **Вымпина Ю.Н.** Получение ультрадисперсного диоксида титана в гиперскоростной струе электроразрядной плазмы // Полифункциональные химические материалы и технологии: материалы Международной научной конференции. – Томск: Офсет Центр, 2019. – Т. 1. – С. 43-44.

18. Нанзанов Д.А., **Вымпина Ю.Н.** Разработка метода прямого плазмодинамического синтеза диоксида титана // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых. – Томск: ТПУ, 2019. – С. 90.

19. **Вымпина Ю.Н.** Морфология частиц, полученных плазмодинамическим методом в системе Ti-O // Наука. Технологии. Инновации: сборник научных трудов: в 9 т. – Новосибирск: НГТУ, 2019. – Т. 3. – С. 195-197.

20. **Вымпина Ю.Н.**, Нанзанов Д.А. Получение диоксида титана с помощью коаксиального магнитоплазменного ускорителя // Химия и химическая технология: достижения и перспективы: сборник материалов IV Всероссийской конференции. – Кемерово: ГОУ КузГТУ, 2018. – С. 1131-1134.