

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА АЭРОЗОЛЬНЫМ ГЕНЕРАТОРОМ КОНДЕНСАЦИОННОГО ТИПА

Скапцов А.С., Болашенко Т.И.

Могилевский государственный университет продовольствия
г.Могилев, Беларусь

Аэрозольный метод получения наноразмерных частиц находит широкое применение в практике научных исследований и при производстве наноматериалов. К достоинствам метода можно отнести возможность генерации частиц с узким спектром размеров, регулирование размеров и концентрации частиц в широком интервале значений, использование в качестве исходного вещества простых и химически сложных соединений, получение частиц определенной формы и структуры, электронейтральность частиц.

Интерес к этому методу подтверждают и производители аэрозольного оборудования. Компанией Toras GmbH (Германия) производятся генераторы конденсационного типа модели SLG (SLG 250, SLG 270). Предприятия корпорации TSI (США) выпускают целую серию аэрозольных генераторов разных типов и различного назначения. Например, модель 3475 относится к генератору монодисперсных аэрозолей конденсационного типа. Российская компания «АэроНаноТех» предлагает генератор наночастиц модели 3709.

К аэрозольным относится метод получения частиц путем смешения разнотемпературных газовых потоков, один из которых содержит пары исходного вещества. В области смешения двух газов возникает пересыщение, значение которого превышает критическое, развивается процесс гомогенной конденсации паров с образованием устойчивых к распаду зародышей. Присутствие паров вещества в образующейся смеси способствует конденсационному и коагуляционному росту частиц.

При смешивании газов ранее предложена схема Т-образного направления потоков, выходящих из каналов разного сечения. Нагретый и насыщенный парами вещества газ выходит из более узкого цилиндрического канала со скоростью, значительно превышающей скорость движения чистого холодного газа. В такой схеме наблюдается активное осаждение частиц на стенках.

В настоящей работе при смешивании насыщенного парами вещества и холодного газов предлагается схема попутного направления потоков, движущихся с различными скоростями. В области смешения возникает пересыщение, величина которого превышает критическое значение, и начинается процесс гомогенной нуклеации, сопровождающийся образованием зародышей. Устойчивые зародыши увеличиваются в размерах за счет конденсации паров вещества, а неустойчивые – распадаются на мономеры. Путем изменения теплового и скоростного режимов потоков можно управлять процессом получения ультратонкого аэрозоля.

Для практической реализации предлагаемого метода разработано устройство для получения наночастиц. Основными элементами генератора являются: трубчатая высокотемпературная печь и система соосных кварцевых трубок различного диаметра.

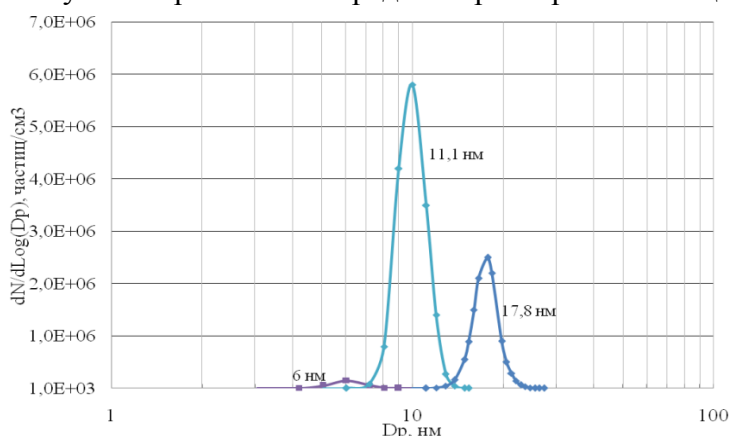
Эксперименты по получению наночастиц диоксида титана проводились в среде азота. Исходным веществом являлся тетраизопророксид титана с химической формулой $Ti(OC_3H_7)_4$. Жидкость помещается в подогреваемый сосуд, температура в котором поддерживается около 30 С. После барботажа азота через жидкость пары

Ti(OC₃H₇)₄ в среде азота подаются в трубку устройства, размещенную внутри высокотемпературной печи. Температура рабочей зоны печи поддерживается равной 700°C. При нагревании до такой температуры происходит разложение тетраизопророксида титана по следующей реакции:



Константу скорости данной реакции в газовой фазе можно оценить по формуле [64] $k_g = 3,96 \cdot 10^5 \exp(-8479,7/T)$.

Известно, что модификации TiO₂ при нагревании (и анатаз и брукит) необратимо превращаются в рутил (температуры перехода выше 400°C и 750°C, соответственно). Поскольку температура продуктов реакции в ходе экспериментов не превышала 700°C, то можно предположить, что получаемые наночастицы TiO₂ имеют либо тетрагональную структуру (рутил), либо – ромбическую (брукит). В результате химической реакции образуются частицы диоксида титана. В ходе экспериментов был получен аэрозоль со средним размером частиц от 3 до 20 нм и максимальным



значением концентрации равным $7,5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$.

Функции распределения частиц по размерам приведены на рисунке.

Параметры полученного аэрозоля имеют следующие значения: средний геометрический диаметр частиц $D_p=6 \text{ нм}$, стандартное геометрическое отклонение $\sigma=1,28$; $D_p=11,1 \text{ нм}$, $\sigma=1,45$; $D_p=17,8 \text{ нм}$, $\sigma=1,63$.

Максимальная концентрация аэрозоля наблюдалась для частиц размером около 11 нм при отношении потоков несущего и потока смешения 1:35. С уменьшением размера частиц концентрация уменьшалась до минимальной величины 10^4 см^{-3} для частиц диаметром $D_p=5 \text{ нм}$ при отношении потоков 1:58.

Отметим некоторые закономерности, наблюдаемые в ходе экспериментов. С увеличением времени пребывания частиц в зоне максимального пересыщения и в зоне смешения потоков увеличивается средний размер образующихся наночастиц. В соответствие с построенной моделью формирования спектра наночастиц в тепловом реакторе по мере удаления от области теплового разложения тетраизопророксида титана стандартное геометрическое отклонение должно резко увеличиваться, а затем – монотонно уменьшаться, что свидетельствует о сужении функции распределения частиц по размерам. Вместе с тем, опытным путем установлено, что стандартное геометрическое отклонение σ незначительно (в пределах 10%) увеличивается с ростом среднего размера частиц. На величину σ оказывают влияние концентрация мономеров, скорость роста частиц и время формирования спектра частиц.

Таким образом, наиболее важными параметрами, которые во многом определяют окончательный вид функции распределения частиц по размерам, являются: концентрация мономеров в зоне смешения потоков, скорость охлаждения паров вещества, время пребывания смеси в области максимального пересыщения и время эволюции ансамбля частиц. Изменение любого из этих параметров оказывает влияние на функцию распределения частиц по размерам.