

## СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК TiO<sub>2</sub> В ПЛАМЕНИ СМЕСИ H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar

О. П. Коробейничев<sup>1</sup>, А. Г. Шмаков<sup>1</sup>, Р. А. Максютов<sup>1</sup>, А. Г. Терещенко<sup>1</sup>,  
Д. А. Князьков<sup>1</sup>, Т. А. Большова<sup>1</sup>, М. Л. Косинова<sup>2</sup>, В. С. Суляева<sup>2</sup>,  
Ч.-Ш. Ву<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск, korobein@kinetics.nsc.ru

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, 630090 Новосибирск

<sup>3</sup>Национальный университет Цзяо Тун, Синьчжу, Тайвань

Изучен процесс синтеза мезопористых нанокристаллических пленок TiO<sub>2</sub> в пламени предварительно перемешанной горючей смеси H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar (12.9/14.4/72.7 % по объему) с добавкой 0.1 % тетраизопропоксида титана (Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>). Стабилизация пламени и осаждение наночастиц TiO<sub>2</sub> осуществляются на плоскости вращающегося диска. Исследовано пространственное распределение температуры и концентрации основных соединений в пламени. Проведена проверка применимости использованной кинетической схемы реакций и метода расчета для описания структуры исследуемого пламени. Установлено, что данный метод позволяет синтезировать сферические кристаллические наночастицы TiO<sub>2</sub> со средним диаметром 12 нм, узким распределением по размеру ( $\sigma = 1.45$ ) и полиморфной модификацией анатаза, которые могут быть использованы для производства солнечных батарей и датчиков газоанализаторов.

Ключевые слова: структура пламени, диоксид титана, анатаз, наночастицы, мезопористые наноматериалы.

### ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана (TiO<sub>2</sub>) находит широкое применение как фотокатализатор, полупроводниковый материал, специальное покрытие для стекол и керамики, а также как белый пигмент. Перспективными областями его использования являются гибридные солнечные батареи [1, 2] и газовые сенсоры [3]. В солнечных батареях такого типа применяется мезопористая нанокристаллическая пленка TiO<sub>2</sub> толщиной несколько микрометров, которая служит матрицей для фиксации фоточувствительного красителя, поглощающего солнечный свет в широком диапазоне длин волн. Фотовозбуждение красителя вызывает разделение зарядов в его молекуле, передачу их к поверхности матрицы, что приводит в конечном итоге к появлению электронов в зоне проводимости TiO<sub>2</sub>. Солнечные батареи

такого типа перспективны ввиду их более высокого КПД и дешевизны производства по сравнению с кремниевыми фотоэлементами. Одной из проблем разработки и производства гибридных солнечных батарей является получение нанокристаллических материалов с необходимыми свойствами. В настоящее время в мире разработаны и изучены различные методы получения наночастиц TiO<sub>2</sub>: из растворов (золь-гельный метод), электрохимические методы, химическое осаждение из газовой фазы, а также синтез в пламени. Каждый из этих методов имеет недостатки, например такие, как многостадийность процесса, аморфность получаемых частиц, наличие примесей включения, что ухудшает качество материала и/или увеличивает затраты на его производство. Определенными преимуществами среди всех методов выделяется синтез TiO<sub>2</sub> в пламени, который позволяет синтезировать мезопористую пленку нанокристаллов TiO<sub>2</sub> на подложке в один этап [4]. Варьированием состава исходной горючей смеси можно получать наночастицы различного размера с достаточно

<sup>3</sup>J.-Sh. Wu. National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-03-00442).

узким распределением, высокой чистоты и в необходимой кристаллической полиморфной модификации. Как показал анализ большого числа литературных данных, конфигурация пламени (например, диффузионное или предварительно перемешанное), условия его стабилизации (на пористой горелке, на охлаждаемой подложке и др.), условия эксперимента (давление, состав горючей смеси, концентрация прекурсора) зачастую не позволяют получить материал с необходимыми свойствами.

Качественно новые результаты опубликованы в работе [4]: авторы осуществили синтез наночастиц диоксида титана в пламени предварительно перемешанной горючей смеси  $C_2H_4/O_2/Ar$  (состав 3.96/26.53/69.51 %,  $p = 1$  атм) с добавкой  $0.030 \div 0.107$  об. % тетраизопропоксида титана ( $Ti(OC_3H_7)_4$ ). Поток горючей смеси был направлен перпендикулярно плоскости вращающегося титанового диска. Скорость потока на выходе из горелки была такой, что пламя стабилизировалось на плоскости диска, на котором также были закреплены подложки для осаждения  $TiO_2$ . Вращение диска со скоростью  $100 \div 600$  об/мин обеспечивало периодическое внесение расположенных на нем подложек в пламя, на которых за счет термофореза осаждался пористый слой наночастиц  $TiO_2$ . Диск охлаждался потоком воздуха со стороны, противоположной размещению горелки, температура диска и подложек была около  $150$  °С при максимальной температуре в зоне горения  $\approx 1850$  °С. Расстояние от сопла горелки до диска составляло 34 мм, а зона пламени находилась на расстоянии  $\approx 3.5$  мм от поверхности диска. Данный метод, в отличие от большинства других, в которых синтез наночастиц происходит в диффузионных газоструйных пламенах или при распылении в пламя жидких прекурсоров, характеризуется тем, что образование и рост частиц происходят в среде с хорошо известными параметрами (химический состав, температура) при контролируемом времени пребывания. Благодаря большому градиенту температуры вблизи поверхности диска и малой ширине зоны пламени, пребывание реагирующих соединений в этой зоне кратковременно, что позволяет эффективно управлять <замораживанием> роста частиц, тем самым получать одиночные кристаллические

частицы с узким распределением по размеру. Однако использование в данной работе этилена в качестве горючего может влиять на чистоту получаемого материала, так как горючая смесь содержит относительно большое количество углерода. В этой связи важной задачей является проверка метода синтеза наночастиц  $TiO_2$  с использованием водорода в качестве горючего, поскольку в этом случае единственным возможным источником углерода будет только  $Ti(OC_3H_7)_4$ , концентрация которого в исходной газовой смеси низкая. Это позволит в широком диапазоне варьировать соотношение горючее/окислитель с тем, чтобы найти условия синтеза наночастиц  $TiO_2$  с требуемыми свойствами, потому что в случае углеводородных пламен при избытке горючего (в пламенах с коэффициентом избытка топлива  $\phi > 2$ ) возможно загрязнение  $TiO_2$  углеродом. Вполне вероятно, что именно по этой причине в работе [4] синтез  $TiO_2$  проводился в этиленокислородном пламени с большим избытком окислителя. Кроме того, использование водородокислородного пламени с более низкой температурой, чем в работе [4], позволит синтезировать  $TiO_2$  с преобладанием анатаза.

В экспериментах [4] с помощью термопар было измерено распределение температуры в изучаемом пламени  $C_2H_4/O_2/Ar$ , стабилизированном на плоскости вращающегося диска, а также проведено численное моделирование распределения концентраций веществ и температуры. Моделирование было выполнено только для пламени без добавки  $Ti(OC_3H_7)_4$ , т. е. без учета механизма и кинетики реакций его превращения, а также других титансодержащих соединений. Кроме того, в работе [4] не измеряли профили концентраций основных соединений в пламени и потому не была проведена проверка адекватности используемого механизма окисления углеводородов и методики расчета. Так как численное моделирование стабилизированного на плоскости пламени является достаточно сложной задачей с большим количеством исходных параметров, то для каждой исследуемой системы необходима проверка как метода численного расчета, так и применимости используемого механизма реакций.

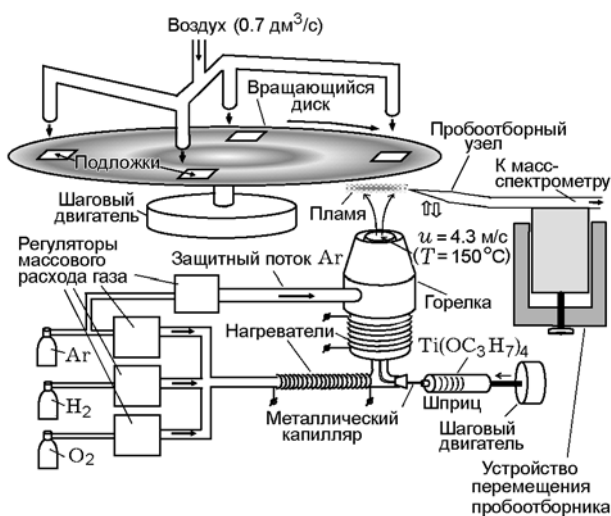


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Важно отметить, что в работе [4] в качестве титансодержащего прекурсора был использован  $Ti(OC_3H_7)_4$ . Это более удобный прекурсор по сравнению, например, с  $TiCl_4$ , так как не содержит хлора. Однако в отличие от  $TiCl_4$ , детальный механизм и кинетика термоллиза  $Ti(OC_3H_7)_4$  практически не изучены. Экспериментальные данные по кинетике термоллиза  $Ti(OC_3H_7)_4$  приведены в единственной работе [5], в которой исследовалось термическое разложение паров  $Ti(OC_3H_7)_4$  в диапазоне температур  $500 \div 660$  К. Константа скорости грунтовой реакции  $Ti(OC_3H_7)_4 \rightarrow TiO_2 + 4C_3H_6 + 2H_2O$  была определена по измерениям концентрации пропилена как продукта реакции паров  $Ti(OC_3H_7)_4$  в проточном реакторе в смеси с инертным газом. Таким образом, в литературе отсутствуют данные по детальному механизму превращения  $Ti(OC_3H_7)_4$  в условиях, близких к условиям в пламенах.

Целью настоящей работы является изучение процесса образования на охлаждаемой подложке нанокристаллических пленок  $TiO_2$  из пламени предварительно перемешанной горючей смеси  $H_2/O_2/Ar$  с добавкой  $Ti(OC_3H_7)_4$ . Для этого проводили измерение тепловой и химической структуры пламени, а также исследование свойств полученных мезопористых нанокристаллических пленок  $TiO_2$ . Одна из целей работы — проверка адекватности метода расчета и использованной кинетической схемы, состоящей из механизма окисления

водорода и реакции термоллиза  $Ti(OC_3H_7)_4$ , путем сопоставления результатов численного моделирования и экспериментальных данных по структуре пламени  $H_2/O_2/Ar$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Конструкция горелки

На рис. 1 приведена схема экспериментальной установки. Основным ее элементом является горелка, представляющая собой трубку из пирекса, верхний конец которой имеет коническое сужение. Это необходимо для выравнивания скорости газового потока по сечению струи и улучшения стабилизации пламени. Внутри горелки помещены стальные шарики диаметром 3 мм, а также термопара для контроля температуры потока горючей смеси. Диаметр сопла горелки 1 см. Состав горючей смеси  $H_2/O_2/Ar$  — 12.9/14.4/72.7 % ( $\phi = 0.45$ ) выбран исходя из возможности сопоставления полученных в настоящей работе результатов с приведенными в работе [4] данными для пламени  $C_2H_4/O_2/Ar$  с таким же коэффициентом избытка горючего. Скорость вытекающего из сопла горелки горючей смеси составляла  $v_0 = 302$  см/с (при  $T = 293$  К и  $p = 1$  атм). Состав горючей смеси устанавливался с помощью регуляторов массового расхода газа (MKS Instruments). Газы смешивались непосредственно перед подачей в горелку. Чистота газов ( $O_2$ ,  $Ar$ ,  $H_2$ ) была не хуже 99.99 %. Для предотвращения подмешивания окружающего воздуха в поток горючей смеси в горелке предусмотрена концентрическая кольцевая щель шириной 1.5 мм, через которую подается поток аргона с объемным расходом  $123$  см<sup>3</sup>/с. Такой расход обеспечивает равенство линейных скоростей потока горючей смеси и спутного потока аргона. Для того чтобы исключить конденсацию в горелке введенного в горючую смесь титансодержащего прекурсора (давление насыщенных паров  $Ti(OC_3H_7)_4$  при  $100$  °C составляло  $\approx 0.025$  атм), корпус горелки и поток горючей смеси нагревался электрическим нагревателем до  $150 \pm 20$  °C.

### Диск для стабилизации пламени и крепления подложек

Для стабилизации пламени и крепления кварцевых и кремниевых подложек

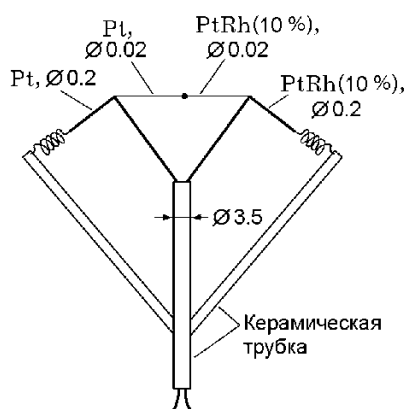


Рис. 2. Термопара

использовался алюминиевый диск диаметром 30 см, расположенный на расстоянии 3.4 см от плоскости отверстия сопла горелки перпендикулярно ее оси. При вращении диска подложки периодически проходят над пламенем, в результате чего на них образуется равномерная пористая пленка из кристаллических наночастиц  $\text{TiO}_2$ . На диске одновременно может быть закреплено 4 подложки размером  $1 \times 1$  см, толщиной 1 мм. Вращение диска осуществлялось с помощью шагового двигателя и контроллера, обеспечивающего необходимую частоту вращения диска. Эксперименты проведены при скорости вращения диска  $300 \pm 1$  об/мин. Расстояние между осью диска и осью горелки составляло 12.1 см. Для охлаждения диска его обдували сверху из четырех сопел потоком воздуха (общий объемный расход  $V_c = 40$  л/мин), поэтому температура подложек поддерживалась ниже температуры пламени и в результате действия термофоретических сил на подложках осаждались частицы  $\text{TiO}_2$ .

Все представленные в работе результаты получены при вышеприведенных значениях скорости потока охлаждающего воздуха и скорости вращения диска, так как по литературным данным они являются оптимальными для получения пленок  $\text{TiO}_2$  с необходимыми свойствами и параметрами.

#### Система подачи прекурсора

Титансодержащий прекурсор, тетраизопророксид титана ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ , Aldrich, 97 %), вводился в поток горючей смеси предварительно нагретым до  $150^\circ\text{C}$ .

Для ввода использовались шприц и тонкий металлический капилляр. Шток шприца приводился в движение с помощью винтовой пары и шагового двигателя, что позволяет с высокой точностью задавать концентрацию прекурсора в горючей смеси. Объемная скорость подачи прекурсора составляла 11.2 мл/ч, что соответствует его концентрации в горючей смеси  $1070 \pm 30$  ppm.

#### Измерение температуры в пламени

Распределение температуры по зоне горения пламени измерялось платина-платинородиевой (Pt-Pt/10 % Rh) термопарой П-типа с диаметром проводников 0.02 мм. Длина плеча термопары 12 мм. Для предотвращения каталитических процессов поверхность термопары была покрыта  $\text{SiO}_2$ . Общий диаметр термопар с покрытием 0.03 мм.

Узел крепления термопары показан на рис. 2. С помощью пружин устранялось возможное в результате теплового расширения металла провисание ее провололочек.

Учет тепловых потерь термопары за счет излучения проводился по методу Кескена [6]. Суммарная ошибка измерений температуры пламени обычно не превышает  $\pm 50$  К. Для измерения температуры поверхности диска и подложек медь-константановая термопара прикреплялась к ним с помощью теплопроводящего клея.

#### Измерение концентраций соединений в пламени

Профили концентраций веществ в исследуемом пламени измеряли методом зондовой масс-спектрометрии. В качестве микрозонда использовалась кварцевая трубка с внутренним диаметром 4 мм, внешним — 6 мм, длиной 70 мм, имеющая с одной стороны коническое сужение с отверстием при вершине. Длина конической части 12 мм, диаметр отверстия 0.05 мм, толщина стенок вблизи отверстия 0.04 мм. Внешний угол конической части около  $20^\circ\text{C}$ . С помощью гибкой вакуумной трубки микрозонд соединялся с системой напуска пробы в ионный источник квадрупольного масс-спектрометра МС 7302. Давление в линии доставки пробы составляло  $400 \div 800$  Па. Линия через вентиль и диафрагму с отверстием 50 мкм была соединена с вакуумной камерой ионного

источника, давление в которой во время анализа пробы поддерживалось  $\approx 2.6 \cdot 10^{-3}$  Па. Для зондирования пламен микрозонд был закреплен на сканирующем механизме с микрометрическим винтом, который позволял позиционировать пробоотборник с точностью до 0.01 мм. Поскольку в пламени с добавкой прекурсора отверстие микрозонда забивается частицами  $\text{TiO}_2$ , для его непрерывной прочистки в ходе эксперимента применялся миниатюрный электромагнит с прикрепленной к его якорю вольфрамовой проволокой толщиной 50 мкм. Электромагнит размещался непосредственно внутри микрозонда, в его цилиндрической части. За счет периодического возвратно-поступательного движения кончика вольфрамовой проволоки (частота включения электромагнита — 2 Гц, время включения —  $10 \div 15$  мс) скопившиеся в отверстии микрозонда частицы  $\text{TiO}_2$  выталкивались наружу, что позволило проводить измерения в <запыленном> пламени.

Погрешность измерения концентраций веществ в пламени определялась рядом факторов, основными из которых являются ошибки измерения интенсивностей пиков масс. Ошибки измерения последних зависят от концентрации соответствующего компонента в пламени и интенсивности сигнала пика в фоновом масс-спектре.

Погрешности масс-спектрометрического анализа концентраций  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  составляли  $\approx 15$  %, а  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  — приблизительно 30 %. Видно, что погрешности измерения концентраций веществ, особенно  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ , существенны, поэтому профили концентраций получены путем осреднения результатов измерений по нескольким экспериментам. Калибровка по концентрации измеряемых веществ осуществлялась непосредственно в исходной горючей смеси (состав горючей смеси задан с относительной погрешностью не более  $\pm 1$  %) и в конечных продуктах горения (состав рассчитывался исходя из предположения полного сгорания водорода).

#### Получение мезопористых пленок $\text{TiO}_2$ на подложке осаждением наночастиц $\text{TiO}_2$ из пламени

Пленки  $\text{TiO}_2$  получали осаждением частиц на кварцевые и кремневые подложки. Процесс осаждения длился  $15 \div 20$  мин. Температура подложек во

время осаждения контролировалась с помощью медь-константановой термопары, приклеенной теплопроводящим клеем со стороны, противоположной стороне, на которой происходило осаждение пленки, и не превышала  $150 \div 180$  °С.

Структуру пленок  $\text{TiO}_2$  изучали с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР). Фотографии образцов  $\text{TiO}_2$  получали на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) с разрешением по решетке 0.14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы для исследований закрепляли на стандартные медные сетки, которые помещали в держатель и вводили в камеру образцов электронного микроскопа.

#### Метод моделирования

Моделирование химической и тепловой структуры водородного пламени проводили с использованием пакетов программ CHEMKIN и OPPDIF (Sandia National Laboratory, USA) [7] и механизма окисления водорода Коннова [8]. Для описания превращения добавки в схему реакций окисления водорода введены реакция газофазного термоллиза  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  [5] и стандартные энтальпии образования для  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  и  $\text{TiO}_2$  [9].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Тепловая структура пламен смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$

Распределения температуры в пламени, измеренные термопарой вдоль оси горелки, представлены на рис. 3 и 4. Как следует из полученных данных, зона горения (зона основных химических превращений) находится на расстоянии 6 мм от поверхности диска (подложки). Максимальные температуры в пламенах без добавки и с добавкой  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  практически совпадают и составляют 1700 и 1680 К соответственно (т. е. различие в пределах ошибки измерений) и достигаются на расстоянии  $2 \div 3$  мм от подложки. Максимальная температура, измеренная в пламенах, примерно на 100 К ниже адиабатической температуры горения смеси. Как видно на рис. 3 и 4, введение добавки  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  практически не влияет на ширину зоны

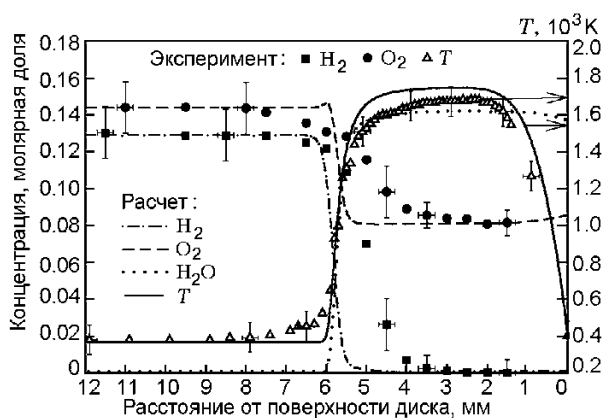


Рис. 3. Профили концентраций  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и температуры в водородном пламени без добавки  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$

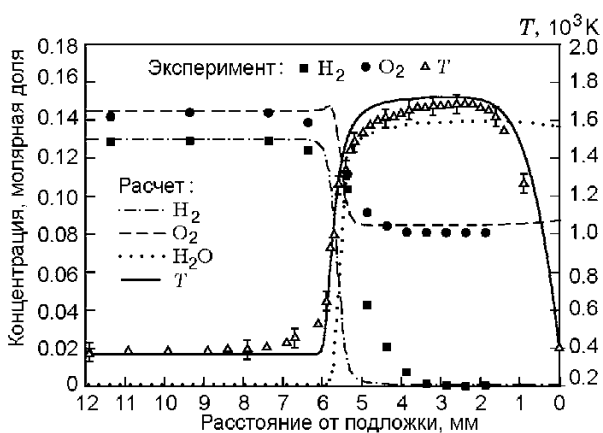


Рис. 4. Профили концентраций  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и температуры в водородном пламени с добавкой 0.107 %  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$

пламени. Температура пламени достаточно высока для разложения  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  с образованием  $\text{TiO}_2$ , из паров которого, в свою очередь, образуются зародыши наночастиц вблизи поверхности диска. Образование зародышей частиц и их рост в пламенах предварительно перемешанных смесей происходит контролируемо, в строго определенной области пламени и в пространственно однородной среде. Так как между зоной пламени и подложкой существует большой градиент температур и ширина зоны пламени достаточно узкая, то время пребывания частиц в высокотемпературной области мало, поэтому в таких условиях их рост происходит в течение строго ограниченного времени, что дает возможность очень точно варьировать

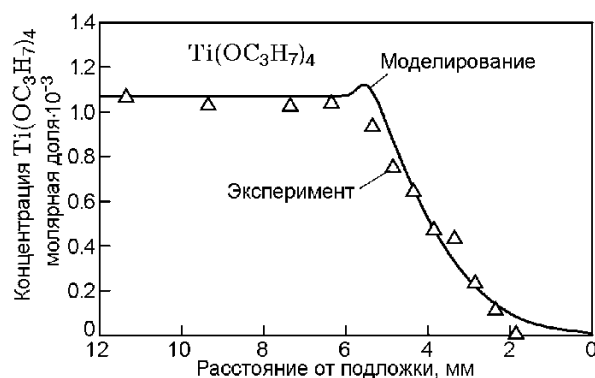


Рис. 5. Распределение молярных концентраций  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  в водородном пламени

Условия измерения веществ в пламени с помощью масс-спектрометра

Вещество	Измеряемый пик массы	Потенциал ионизации, эВ (лит.)	Энергия ионизирующих электронов при измерении, эВ
$\text{H}_2$	2	15.43	16.5
$\text{O}_2$	32	12.07	16.5
$\text{H}_2\text{O}$	18	12.62	15.0
$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	45, 81	—	21.0

средний диаметр и разброс по размеру синтезируемых частиц путем изменения состава горючей смеси и/или начальной концентрации титансодержащего прекурсора. Сопоставление экспериментально измеренных и рассчитанных профилей температуры в пламенах с добавкой и без добавки  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  показало удовлетворительное соответствие как по максимальным значениям температуры в этих пламенах, так и по ширине зоны горения.

#### Распределение концентраций соединений в пламени смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$

Для изучения химической структуры пламени предварительно перемешанной смеси  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$  отбирали микрозондом пробы из различных зон пламени и с помощью масс-спектрометра определяли газовый состав. В таблице приведены потенциалы и энергии ионизирующих электронов основных компонентов пламени.

На рис. 3 и 4 представлены профили концентраций веществ в водородном пламени

соответственно без добавки и с добавкой  $0.107 \pm 0.003$  %  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ . Видно, что добавка титансодержащего прекурсора практически не повлияла на пламя, так как ширина зоны расходования исходных реагентов ( $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ ) практически не изменилась при введении добавки  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ . Профиль концентрации  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  измеряли по пикам масс 45 и 81 АМУ, которые являются характерными для масс-спектра этого соединения. Результаты измерения показали, что характерная зона превращения  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  составляет 4 мм (рис. 5). Расходование  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  начинается в зоне основных химических реакций (на расстоянии 6 мм от поверхности диска) и заканчивается в зоне, где практически все реагенты уже прореагировали (на расстоянии 2 мм от поверхности диска). Для описания превращения добавки в общую схему реакций окисления водорода [8] введена реакция газофазного термолита титансодержащей добавки:  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4(\text{gas}) \rightarrow \text{TiO}_2 + 4\text{C}_3\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$  с константой скорости реакции  $k = 3.96 \cdot 10^9 \exp(-8479.7/T)$  [5].

Стандартные энтальпии образования для  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  ( $-1486.8$  кДж/моль) и  $\text{TiO}_2$  ( $-305.49$  кДж/моль) взяты из [9]. Как видно из приведенных на рис. 4 и 5 данных, измеренные профили концентраций веществ с удовлетворительной точностью согласуются с результатами расчета, что свидетельствует об адекватности метода расчета и использованной кинетической схемы реакций. Важно заметить, что использованная нами при численном моделировании структуры пламени константа скорости термолита  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  ранее была определена в условиях проточного ректора (при термическом разложении смеси паров  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  с инертным газом) по изменению концентрации пропилена, являющегося продуктом реакции [5], т. е. по косвенным измерениям и в достаточно узком интервале температуры ( $500 \div 660$  К). Поскольку прямые измерения кинетики термолита  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  не проводились, то полученное в данной работе удовлетворительное согласие измеренных и рассчитанных профилей концентрации  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  в пламени  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$  свидетельствует о том, что константа скорости реакции превращения  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  может быть использована не только для описания его термолита в инертной

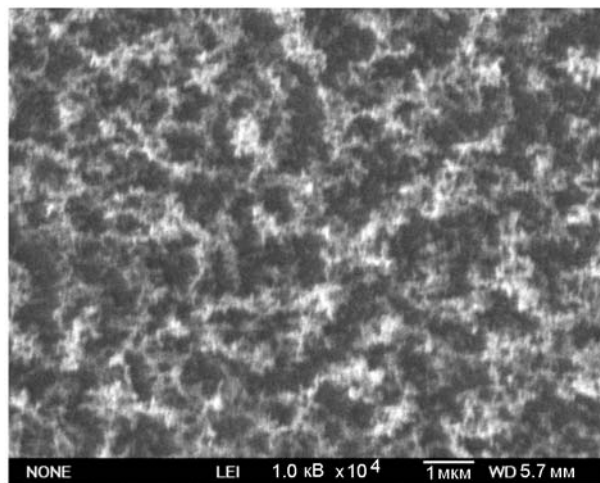


Рис. 6. Поверхность мезопористой пленки частиц  $\text{TiO}_2$ , осажденных в водородном пламени (получено с помощью сканирующего электронного микроскопа)

среде, но и для описания превращения в пламенах. Предложенная в работе [5] реакция не является элементарной (так как невозможен одновременный разрыв сразу нескольких связей в молекуле  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ), поэтому вполне вероятно, что лимитирующей элементарной стадией в цепочке превращений  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  в конечные продукты его окисления является стадия первичного мономолекулярного распада с константой скорости, близкой к полученной в работе [5].

#### Морфология и свойства нанокристаллических пленок $\text{TiO}_2$

На рис. 6 представлена полученная с помощью сканирующей электронной микроскопии фотография поверхности мезопористой пленки частиц  $\text{TiO}_2$ , осажденных на кремневую подложку из пламени в течение 15 мин. Для более детального анализа структуры пленки, а также изучения динамики ее роста частицы  $\text{TiO}_2$  осаждались в течение  $10 \div 30$  с на углеродную пленку и затем анализировались с помощью электронного микроскопа. Как видно из приведенных на рис. 7 фотографий, отдельные наночастицы  $\text{TiO}_2$  агломерируются друг с другом (по всей видимости, за счет электростатического взаимодействия), образуя цепочечные или фрактальные структуры.

Для определения толщины пленок  $\text{TiO}_2$

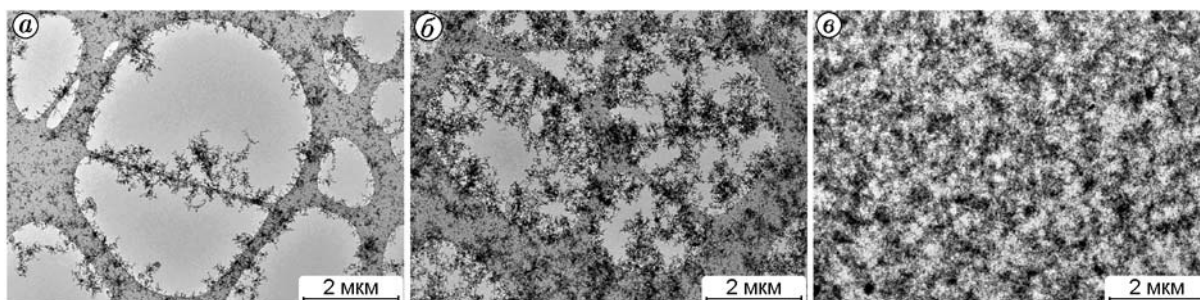


Рис. 7. Фотография частиц  $\text{TiO}_2$ , осажденных в течение 10 (а), 20 (б) и 30 с (в) на углеродную пленку (получено с помощью просвечивающего электронного микроскопа)

брали образцы, осажденные на кремниевую подложку, и разламывали поперек. На рис. 8 представлена фотография поперечного сечения пленки  $\text{TiO}_2$ . Измерения показали, что толщина пленок составляет  $55 \div 70$  мкм, скорость роста пленок (в расчете на время пребывания подложки в зоне пламени) — 1.4 мкм/с.

Форма и кристаллическая структура отдельных наночастиц  $\text{TiO}_2$  были получены с помощью ПЭМВР. Как видно из приведенного на рис. 9 изображения, частицы  $\text{TiO}_2$  имеют правильную сферическую форму, размер частиц  $5 \div 35$  нм. Частицы  $\text{TiO}_2$  имеют правильную кристаллическую структуру (рис. 10). Анализ изображения частиц, представленных на рис. 9, позволил установить, что функция распределения по диаметру частиц  $\text{TiO}_2$  хорошо описывается логарифмически-нормальным распределением со среднегеометрическим диаметром частиц 12 нм и стандартным отклонением  $\sigma = 1.45$ .

Для установления полиморфной формы нанокристаллических частиц  $\text{TiO}_2$ , осажденных из пламени, с помощью метода порошковой рентгеновской дифракции получена зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния, которая представлена на рис. 11. Из рисунка видно, что основные пики порошка  $\text{TiO}_2$  соответствуют анатазу, так как полученный спектр с хорошей точностью согласуется с литературными данными [10, 11] (в частности, пики при  $2\theta = 25$  и  $48^\circ$ ).

Таким образом, мезопористые нанокристаллические пленки, полученные в пламени предварительно перемешанной горючей смеси  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$  с добавкой титансодержащего прекурсора, состоят из диоксида титана в полиморфной модификации

анатаза. Именно в этой полиморфной форме должны находиться наночастицы диоксида титана, чтобы их можно было применять в солнечных элементах или газовых сенсорах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика получения мезопористых нанокристаллических пленок  $\text{TiO}_2$  в пламени  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$  с добавкой 0.1 %  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ .

Впервые измерены профили температуры и концентраций  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  в  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$  пламенах с добавкой 0.1 %  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ , стабилизированных на плоскости вращающегося диска. Получено удовлетворительное согласование результатов численного моделирования с экспериментальными данными по структуре пламени  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$  и показано, что метод расчета и применяемая кинетическая схема реакций позволяют описать структуру исследуемого пламени, а использование константы скорости реакции термического разложения  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4(\text{gas}) \rightarrow \text{TiO}_2 + 4\text{C}_3\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $k = 3.96 \cdot 10^5 \exp(-8479.7/T)$  позволяет с удовлетворительной точностью описать превращение исходного титансодержащего прекурсора в пламени.

Полученные образцы пленок нанокристаллических частиц  $\text{TiO}_2$  изучены с помощью сканирующей электронной



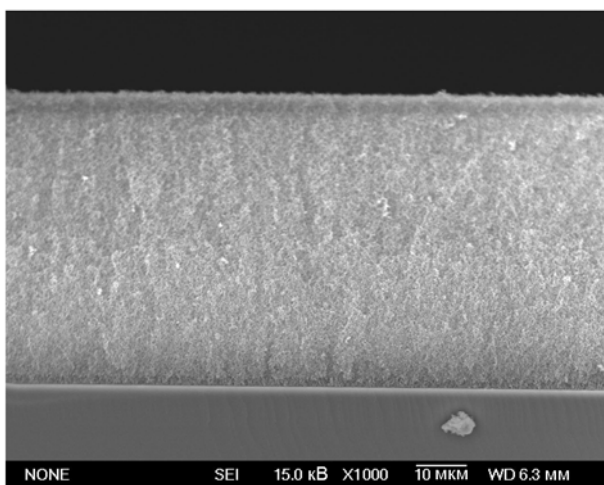


Рис. 8. Поперечное сечение пленки  $\text{TiO}_2$ , осажденной на кремниевую подложку (получено с помощью сканирующего электронного микроскопа)

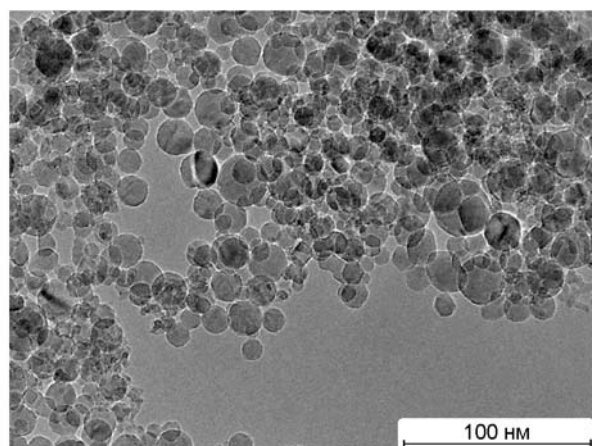


Рис. 9. Изображение наночастиц  $\text{TiO}_2$  в осажденной пленке (получено с помощью электронной микроскопии высокого разрешения)

микроскопии высокого разрешения и рентгеновской дифрактометрии. Показано, что в пламени  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$  образуются  $\text{TiO}_2$  в полиморфной модификации анатаза с характерным размером частиц  $5 \div 35$  нм, шириной логарифмически-нормального распределения 1.45, скорость роста пленок (в расчете на время пребывания подложки в зоне пламени) составляет 1.4 мкм/с.

#### ЛИТЕРАТУРА

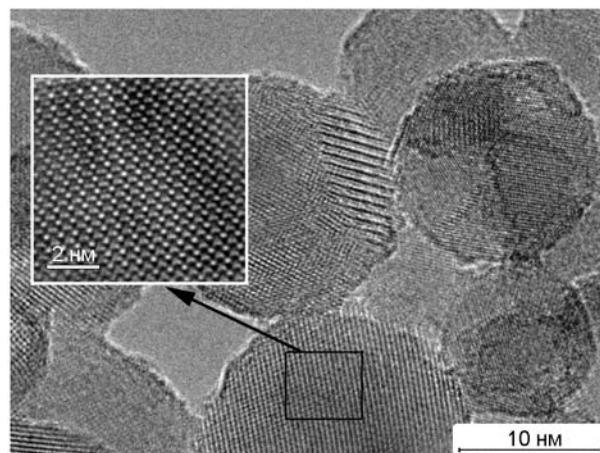


Рис. 10. Кристаллическая упорядоченная внутренняя структура наночастиц  $\text{TiO}_2$

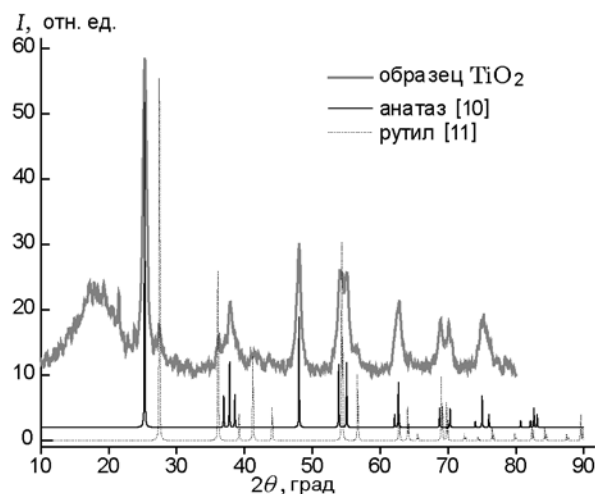


Рис. 11. Зависимость интенсивности рассеянного рентгеновского излучения от угла рассеяния для порошка  $\text{TiO}_2$ , литературные данные для анатаза [10] и рутила [11]

1. **O'Regan B., Gratzel M.** A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal  $\text{TiO}_2$  films // *Nature*. — 1991. — V. 353. — P. 737–740.
2. **Gratzel M.** Photoelectrochemical cells // *Nature*. — 2001. — V. 414. — P. 338–344.
3. **Moseley P. T.** Materials selection for semiconductor gas sensors // *Sensors and Actuators. B: Chemical*. — 1992. — V. 6, N 1–3. — P. 149–156.
4. **Tolmachoff E. D., Abid A. D., Phares D. J., Campbell C. S., Wang H.** Synthesis of nanophase  $\text{TiO}_2$  crystalline films over premixed stagnation flames // *Proc. Combust. Inst.* — 2009. — V. 32. — P. 1839–1845.

5. **Okuyama K., Ushio R., Kousaka Y., Flagan R. C., Seinfeld J. H.** Particle generation in a chemical vapor deposition process with seed particles // *AICHE. Journal.* — 1990. — V. 36. — P. 409–419.
6. **Kaskan W. E.** The dependence of flame temperature on mass burning velocity // *Sixth Symposium (Intern.) on Combustion.* — N.Y.: Reinold Publ. Corp., 1957. — P. 134–141.
7. **Lutz A. E., Kee R. J., Grcar J., Rupley F. M.** OPPDIF: A Fortran program for computing opposed-flow diffusion flames // *Sandia Report SAND96-8243.* — 1996.
8. **Konnov A. A.** Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion // *Combust. and Flame.* — 2008. — V. 152. — P. 507–528.
9. **<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi>.**
10. **National Bureau of Standards (U.S.), Monogr.** — 1969. — V. 25, N 4. — P. 82.
11. **National Bureau of Standards (U.S.), Monogr.** — 1969. — V. 25, N 4. — P. 83.

*Поступила в редакцию 16/II 2011 г.,  
в окончательном варианте — 31/III 2011 г.*