

УДК 532.075.8

МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕЗА КОМПОЗИТНЫХ ЧАСТИЦ, ИМЕЮЩИХ ЯДРО И ОБОЛОЧКУ, НА ОСНОВЕ СОВМЕСТНОГО ОКИСЛЕНИЯ ТЕТРАХЛОРИДОВ ТИТАНА И КРЕМНИЯ В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

С. М. Аульченко, Е. В. Картаев

Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия
E-mails: aulchsm@mail.ru, kartaev@mail.ru

Проведено моделирование одностадийного синтеза композитных наночастиц диоксида титана и диоксида кремния в рабочей зоне плазмохимического реактора с использованием хлоридного метода, основанного на совместном окислении тетрахлоридов титана и кремния при предварительном смешении реагентов путем барботажа. В рамках разработанной модели получены данные о размере ядер композитных частиц, толщине оболочки и количестве частиц, покрытых и не покрытых оболочкой.

Ключевые слова: диоксид титана, диоксид кремния, композитная частица, плазмохимический реактор, односкоростная многокомпонентная среда, гомогенная и гетерогенная реакции, коагуляция.

DOI: 10.15372/PMTF20200410

Введение. Одной из наиболее перспективных современных технологий является синтез нанокompозитных порошков оксидных керамик, относящихся к новому классу материалов, с возможностью управления их физико-химическими свойствами в зависимости от предназначения. В частности, широкое применение получили наноразмерные частицы диоксида титана TiO_2 . При этом во многих приложениях требуется, чтобы фотокаталитическая активность частиц TiO_2 была подавлена — например, в добавках пигментного диоксида титана в краски, пластик и при производстве бумаги, солнцезащитных средств. В этом случае необходимо, чтобы площадь фотоактивной свободной поверхности диоксида титана была наименьшей при сохранении оптических свойств самого материала. Этому требованию удовлетворяют композитные наночастицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, имеющие структуру ядро — оболочка [1, 2]. Для получения наноразмерных частиц используются различные методы, в том числе газофазный метод, имеющий ряд преимуществ. В частности, процессы, происходящие в газовой фазе, как правило, более “чистые”, чем процессы, происходящие в жидкой фазе; растворители обычно содержат следы минералов и обеспечивают существенно более высокую скорость получения порошкового продукта, что позволяет

Работа частично выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг. (код проекта АААА-А17-117030610120-2) и при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-08-00219а).

© Аульченко С. М., Картаев Е. В., 2020

организовать массовое производство порошков этого типа. Кроме того, контроль процесса газофазного синтеза и контроль качества продукта, как правило, значительно проще, чем при использовании других методов. В близких к данной работе исследованиях [3, 4] проведено моделирование синтеза композитных частиц в пламени смеси CH_4 и O_2 . Получены частицы TiO_2 , размеры ядра которых равны 40 нм, толщина покрытия пленкой SiO_2 составляет $2 \div 4$ нм. Наиболее близкими по тематике работами российских исследователей, посвященными получению нанокompозитных порошков $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, являются экспериментальные работы [5, 6]. Реализованный в этих работах процесс синтеза в целом не является одностадийным, так как используется ранее полученный порошок TiO_2 . В работе [7] впервые проведено моделирование одностадийного синтеза композитных наночастиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в рабочей зоне плазмохимического реактора с помощью хлоридного метода на основе раздельного окисления тетрахлоридов титана и кремния, т. е. при подаче смеси паров тетрахлорида кремния и воздуха существенно ниже по потоку относительно зоны подачи смеси паров тетрахлорида титана и воздуха. Размеры композитных наночастиц, полученные в расчетах, составляют $40 \div 100$ нм, толщина оболочки не превышает 2 нм. В настоящей работе использовались результаты экспериментальных и теоретических исследований конверсии паров тетрахлоридов титана и кремния и синтеза наночастиц диоксидов титана и кремния соответственно [8–10]. В работах [8–10] сделан вывод, что размеры и фазовый состав наночастиц, полученных при численном моделировании, удовлетворительно согласуются с результатами экспериментов, проведенных на созданной лабораторной установке для плазмохимического синтеза частиц размером менее 1 мкм с помощью хлоридного метода. Можно предположить, что это позволит с помощью используемых модели и алгоритма адекватно описать процессы, происходящие при синтезе композитных частиц.

В настоящей работе приведены результаты моделирования одностадийного синтеза композитных наночастиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ с использованием хлоридного метода на основе совместного окисления тетрахлоридов титана и кремния, т. е. при совмещении зон подачи прекурсоров. Выбор для исследования этого варианта обусловлен тем, что при подаче паров тетрахлорида кремния ниже по потоку в зоне смешения с центральной струей не исключено уменьшение температуры до значения 1200 К, при котором возможно образование хлорсилоксанов $(\text{SiO}_x\text{Cl}_y)_n$. Модель синтеза композитных наночастиц, ядром которых является TiO_2 , а оболочкой — SiO_2 , при совместной подаче реагентов основана на экспериментально установленном факте, что время агломерации наночастиц TiO_2 на два порядка меньше времени агломерации наночастиц SiO_2 [11]. Результаты анализа доступных российских и зарубежных работ показывают, что моделирование одностадийного плазмохимического процесса синтеза наночастиц композитных керамик не проводилось. В промышленных масштабах порошки такого типа производятся компанией Evonik Inc с использованием метода высокотемпературного гидролиза. В России плазмохимическое производство композитных порошков на основе диоксида титана и оксида кремния отсутствует.

Постановка задачи. На рис. 1 показана схема рабочей зоны проточного реактора. Через канал в рабочую зону втекает струя азота с температурой T_1 и расходом Q_1 . Через боковую щель при температуре T_2 с расходом Q_2 подается смесь тетрахлорида титана, тетрахлорида кремния и воздуха, причем доля тетрахлорида кремния в несколько раз меньше, чем доля тетрахлорида титана. В зоне смешения и в потоке смеси, движущемся вдоль реактора, протекает несколько реакций: гомогенная реакция с образованием газофазного компонента TiO_2 , нуклеация, в результате которой образуются мономеры частиц TiO_2 ; увеличение размера этих частиц вследствие поверхностной реакции и коагуляции; гомогенная реакция с образованием газофазного компонента SiO_2 , который конденсирует-

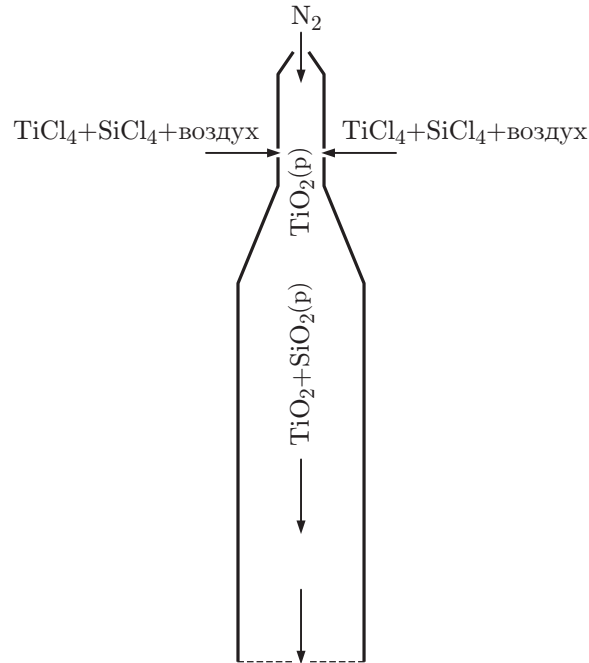
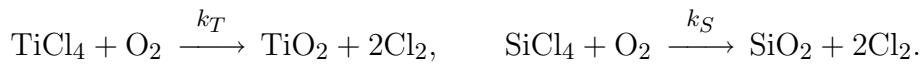


Рис. 1. Схема рабочей зоны проточного реактора

ся на частицах диоксида титана и на поверхности образовавшихся композитных частиц $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$. В отличие от [7] в используемой в данной работе модели после вычисления массы твердой фазы SiO_2 , возникшей при нуклеации, в каждой расчетной ячейке вычисляется площадь поверхности частиц, которая может быть покрыта слоем этой твердой фазы, имеющим толщину не меньше диаметра мономеров SiO_2 . В результате в зависимости от используемой модели определяется либо доля частиц, на которых формируется слой диоксида кремния, полностью покрывающий поверхность ядра, либо доля площади каждой частицы в данном объеме, покрываемая диоксидом кремния. Полагается, что композитные частицы, полностью покрытые слоем SiO_2 , не коагулируют. В модели предусмотрена возможность коагуляции частиц с частичным покрытием.

При моделировании рассматривается течение вязкой теплопроводной смеси газов. Смесь состоит из следующих компонентов: O_2 , N_2 , TiCl_4 , SiCl_4 , TiO_2 , SiO_2 , Cl_2 . Последние три компонента образуются в результате обобщенных химических реакций



Полагается, что режим течения является одножидкостным и описывается системой квазигазодинамических уравнений [12], с учетом внешних сил и наличия источников тепла имеющей вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \mathbf{j} &= 0, \\ \frac{\partial (\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \text{div } (\mathbf{j} \otimes \mathbf{u}) + \nabla p &= \rho \mathbf{F} + \text{div } \Pi, \\ \frac{\partial E}{\partial t} + \text{div } (\mathbf{j} H) + \text{div } \mathbf{q} &= (\mathbf{j} \cdot \mathbf{F}) + \text{div } (\Pi \mathbf{u}) + Q. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь \mathbf{F} — вектор плотности массовой силы; H — полная удельная энтальпия; Π — тензор вязких напряжений. Вектор плотности потока массы определяется из соотношения

$$\mathbf{j} = \rho \mathbf{u} - \tau [\text{div } (\rho \mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) + \nabla p - \rho \mathbf{F}],$$

где $\tau = MT/(\text{Re Sc } p)$; Re — число Рейнольдса; Sc — число Шмидта. Эта система дополняется уравнениями неразрывности для компонентов смеси:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \text{div } \mathbf{j}^i = \sum_j J^{(ji)} \quad (2)$$

и объемной концентрации твердой фазы c_p :

$$\frac{\partial c_p}{\partial t} + \text{div } (c_p \mathbf{u}) = \sum_j J^{(jp)} \quad (3)$$

($J^{(ji)}$ — интенсивность превращения массы j -го компонента в массу i -го компонента; $J^{(jp)}$ — интенсивность превращения массы j -го компонента в массу твердой фазы). В правых частях уравнений (2), (3) учтены следующие кинетические соотношения, описывающие изменение концентраций тетрахлорида титана, диоксида титана в газовой и твердой фазах, а также тетрахлорида кремния, диоксида кремния в газовой и твердой фазах за счет гомогенной, гетерогенной реакций и фазового перехода:

$$\begin{aligned} \frac{dC^1}{dt} &= -k_T^r C^1 = -(k_T^g + k_T^s A) C^1, & \frac{dC^2}{dt} &= k_T^g C^1 - k_T^p C^2, \\ \frac{dC^3}{dt} &= k_T^s C^1 A + k_T^p C^2, & \frac{dC^4}{dt} &= -k_S^r C^4 = -(k_S^g + k_S^s A) C^4, \\ \frac{dC^5}{dt} &= k_S^g C^4 - k_S^p C^5, & \frac{dC^6}{dt} &= k_S^s C^4 A_S + k_S^p C^5. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $C^1, C^2, C^3, C^4, C^5, C^6$ — концентрации тетрахлорида титана, диоксида титана в газовой фазе и диоксида титана в твердой фазе, тетрахлорида кремния, диоксида кремния в газовой фазе и диоксида кремния в твердой фазе; k_T^r, k_S^r — скорости обобщенных реакций; k_T^g, k_S^g — скорости гомогенных реакций; k_T^s, k_S^s — скорости поверхностных реакций; k_T^p, k_S^p — скорости фазовых переходов; A — относительная площадь частиц.

Соотношения, замыкающие систему уравнений, имеют вид

$$p = \rho R_m T \frac{m_g}{1 - c_p}, \quad \alpha_i = \frac{\rho_i}{\rho}, \quad R_m = R_g \sum_i \frac{\alpha_i}{m_i},$$

где R_g — удельная газовая постоянная; R_m — удельная газовая постоянная смеси; m_g — массовая доля газа; α_i — массовая доля i -го компонента.

Добавляя к соотношениям (1)–(4) уравнение для количества частиц

$$\frac{dN}{dt} = k_T^g C^1 N_A - \frac{\beta N^2}{2} \quad (5)$$

(N_A — число Авогадро; β — параметр коагуляции [13]) и учитывая их известные начальный диаметр d_0 , массу, количество и объемную концентрацию, в каждый момент времени в каждой расчетной ячейке можно вычислить размер частиц.

Граничными условиями являются условия прилипания и отсутствия потока тепла. Для струй задаются расход и температура. Для численного решения системы уравнений используется явная по времени разностная схема. Производные по времени аппроксимируются разностями вперед с первым порядком точности. Пространственные производные аппроксимируются центральными разностями со вторым порядком точности.

Результаты расчетов. Реактор имеет следующие геометрические характеристики: длина $L_R = 444$ мм, диаметр $d_R = 32$ мм, длина канала $L_C = 38$ мм, диаметр канала $d_C = 7$ мм, длина переходного участка $L_{Tr} = 33$ мм, угол наклона боковой стенки переходного участка $\alpha = 15^\circ$; координата средней линии щели вдува боковых струй $z_1 = 28$ мм.

Работа установки осуществлялась при следующих значениях параметров: $T_1 = 4500$ К, $Q_1 = 1$ г/с, $T_2 = 300$ К, $Q_2 = 4$ г/с. Доля TiCl_4 равна 0,004, доля SiCl_4 — 0,001.

Согласно [14] константы в уравнениях (4), (5) имели следующие значения:

$$k_T^r = 8,26 \cdot 10^4 e^{-10681/T}, \quad k_T^s = 4,9 \cdot 10^3 e^{-8993/T}, \quad k_T^p = 1,2 \cdot 10^{10} e^{-10681/T}, \\ k_S^r = 8,0 \cdot 10^{14} e^{-400000/T}, \quad k_S^s = 4,0 \cdot 10^{13} e^{-40828/T}, \quad k_S^p = k_T^p.$$

На рис. 2 приведены распределения вдоль реактора средневзвешенных диаметров композитных частиц $d = \frac{1}{N_i} \sum_j d_{ij} N_{ij}$ ($N_i = \sum_j N_{ij}$) и плотности количества частиц при использовании различных моделей формирования ядра и оболочки композитных частиц. На рис. 2 видно, что на выходе из реактора могут наблюдаться наночастицы трех видов: частицы диоксида титана ($dS = 0$) и композитные частицы с оболочкой, полностью ($dS = 1$) или частично ($0 < dS < 1$) покрывающей поверхность ядра (dS — доля площади поверхности частицы, покрытая диоксидом кремния). При использовании модели с полным покрытием поверхности частиц (см. рис. 2,а) количество композитных частиц на выходе из реактора превышает количество частиц диоксида титана на два порядка, однако существенно меньше количества композитных частиц, полученных при использовании модели с частичным покрытием. Результаты, полученные при использовании этих моделей, различаются также качественно. Из рис. 2,б,в следует, что на выходе из реактора частицы диоксида титана отсутствуют. В результате как процесса коагуляции частиц TiO_2 , так и процесса формирования оболочки, превращающего эти частицы в композитные, “чистых” частиц диоксида титана в потоке не остается (кривые 1 на рис. 2,б,в). Время, за которое все частицы TiO_2 превращаются в композитные частицы, зависит от значения параметра dS в модели с частичным покрытием поверхности ядра. Поскольку с увеличением значения параметра dS число композитных частиц (а также общая площадь поверхности) уменьшается, а масса конденсируемого на поверхности (как частиц TiO_2 , так и композитных частиц) диоксида кремния в расчетной ячейке распределяется пропорционально числу соответствующих частиц, на долю частиц TiO_2 приходится больше мономеров SiO_2 и скорость перехода частиц диоксида титана в композитные частицы увеличивается. Поэтому переход происходит раньше (см. рис. 2,б,в). От параметра dS зависят также размер ядра и толщина оболочки. С увеличением значения dS общая площадь поверхности частиц уменьшается, а толщина оболочки увеличивается (см. рис. 2,б,в). Вид кривой 5 (наличие ступеней, немонотонность), описывающей поведение средневзвешенной доли площади поверхности частиц, покрытой SiO_2 , обусловлен заложенным в модель ограничением на минимальную толщину оболочки, равную диаметру мономеров диоксида кремния, и возможным уменьшением доли площади покрытия при переходе образовавшихся частиц TiO_2 в разряд композитных частиц, имеющих малую площадь покрытия поверхности ядра.

Заключение. На основе совместного окисления тетрахлоридов титана и кремния впервые проведено моделирование одностадийного синтеза композитных наночастиц диоксида титана и диоксида кремния, имеющих структуру ядро — оболочка, в рабочей зоне плазмохимического реактора. Расход прекурсоров и их доля в газовых смесях, вводимых боковыми струями в рабочую зону реактора, соответствуют параметрам, которые можно получить путем барботажа. Степень адекватности представленных вариантов модели планируется проверить экспериментально на лабораторной установке с модифицированным узлом совместной подачи паров прекурсоров TiCl_4 и SiCl_4 в реактор, обеспечивающим их сопоставимый расход в смеси с осушенным воздухом. Провести сравнение результатов расчетов с известными экспериментальными и расчетными данными не представляется возможным, так как одностадийный синтез композитных наночастиц данного типа ранее не рассматривался.

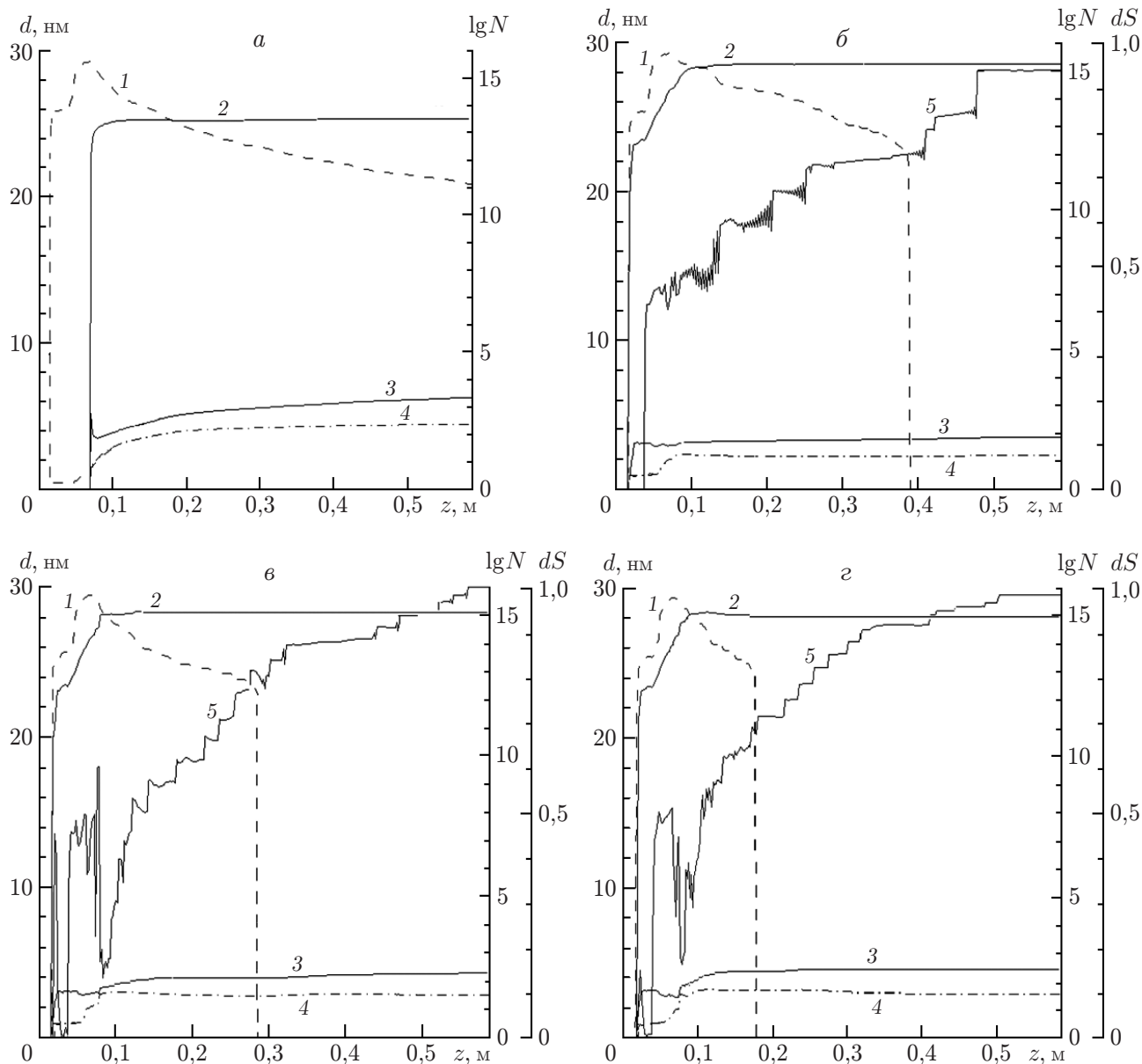


Рис. 2. Распределения вдоль реактора средневзвешенных диаметра композитных частиц, плотности числа частиц и средневзвешенной доли площади поверхности частиц, покрытой SiO_2 , при использовании различных моделей:

а — модель с полным покрытием поверхности ядра, *б* — модель с частичным покрытием поверхности ядра в отсутствие коагуляции, *в* — модель с частичным покрытием поверхности ядра при наличии коагуляции ($dS = 0,3$), *г* — модель с частичным покрытием поверхности ядра при наличии коагуляции ($dS = 0,5$); 1 — логарифм плотности числа частиц TiO_2 , 2 — логарифм плотности числа композитных частиц, 3 — диаметр композитных частиц, 4 — диаметр ядра композитных частиц, 5 — доля площади поверхности частиц, покрытой SiO_2

Расстояние между струями ввода паров тетрахлорида титана и тетрахлорида кремния может служить управляющим параметром, определяющим размеры композитных частиц и толщину их оболочек.

ЛИТЕРАТУРА

1. **El-Toni A. M., Yin S., Sato T.** Control of silica shell thickness and microporosity of titania — silica core — shell type nanoparticles to depress the photocatalytic activity of titania // *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 300, N 1. P. 123–130.
2. **Siddiquey I. A., Furusawa T., Sato M., et al.** Control of the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles by silica coating with polydiethoxysiloxane // *Dyes Pigments.* 2008. V. 76, N 3. P. 754–759.
3. **Teleki A., Buesser B., Heine M. C., et al.** Role of gas-aerosol mixing during in situ coating of flame-made titania particles // *Industr. Engng Chem. Res.* 2009. V. 48, N 1. P. 85–92.
4. **Buesser B., Pratsinis S. E.** Design of gas-phase synthesis of core-shell particles by computational fluid — aerosol dynamics // *AIChE J.* 2011. V. 57, N 11. P. 3132–3142.
5. **Гриняева Е. А., Кочкоров Б. Ш., Пономарев Д. В. и др.** Плазмохимический синтез кристаллических нанодисперсных композиционных оксидов // *Изв. Том. политехн. ун-та. Сер. Химия.* 2010. Т. 317, № 3. С. 33–37.
6. **Гришин П. В., Катнов В. Е., Степин Г. С. и др.** Газофазный синтез композитных частиц со структурой ядро — оболочка на основе оксидов кремния (IV) и цинка // *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2016. Т. 19, № 14. С. 56–60.
7. **Аульченко С. М., Картаев Е. В.** Моделирование синтеза композитных наночастиц диоксида титана и диоксида кремния в плазмохимическом реакторе // *Докл. АН высш. шк. РФ.* 2017. № 2. С. 7–17. DOI: 10.17212/1727-2769-2017-2-7-17.
8. **Аульченко С. М.** Управление процессом роста наночастиц диоксида титана в проточном плазмохимическом реакторе // *Инж.-физ. журн.* 2013. Т. 86, № 5. С. 967–973.
9. **Kartaev E. V., Lukashov V. P., Vashenko S. P., et al.** An experimental study of the synthesis of ultrafine titania powder in plasmachemical flow-type reactor // *Intern. J. Chem. Reactor Engng.* 2014. V. 12, N 1. P. 1–20. DOI: 10.1515/ijcre-2014-0001.
10. **Kartaev E. V., Aulchenko S. M., Emelkin V. A.** Experimental and numerical study of high-temperature synthesis of nanosized silica particles in flow-type plasmachemical reactor // *Abstr. of the 14th Intern. conf. “Gas discharge plasmas and their applications”, Tomsk (Russia), 15–21 Sept. 2019.* Tomsk: TRU Publ. House, 2019. P. 182.
11. **Ehrman S. H., Friedlander S. K., Zachariah M. R.** Characteristics of SiO₂/TiO₂ nanocomposite particles formed in a premixed flat flame // *J. Aerosol Sci.* 1998. V. 29, N 5/6. P. 687–706.
12. **Елизарова Т. Г.** Квазигазодинамические уравнения и методы расчета вязких течений. М.: Науч. мир, 2007.
13. **Kolesnikov A., Kekana J.** Nanopowders production in the plasmachemical reactor: modelling and simulation // *Intern. J. Chem. Reactor Engng.* 2011. V. 9. Article A83.
14. **Park H. K., Park K. Y.** Control of particle morphology and size in vapor-phase synthesis of titania, silica and alumina nanoparticles // *KONA Powder Particle J.* 2015. N 32. P. 85–101.

*Поступила в редакцию 8/XI 2019 г.,
после доработки — 3/II 2020 г.
Принята к публикации 2/III 2020 г.*