

Электродуговой синтез порошков Ti/TiO₂

М. Х. Гаджиев, А. Э. Муслимов

Исследуются процессы электродугового синтеза в открытой атмосфере азотсодержащих порошков Ti/TiO₂ с использованием методов структурно-фазового, элементного анализа и электронной микроскопии. Показано, что кратковременная плазменная обработка металлических порошков титана позволяет формировать азотсодержащие структуры Ti/TiO₂. Предложенная методика может найти широкое применение в технологии промышленного синтеза простых и композитных фотокатализаторов порошкового типа со спектральной fotocувствительностью в ультрафиолетовой и видимой областях спектра излучения.

Ключевые слова: электродуговой синтез, порошок, титан, диоксид титана, фотокатализатор.

DOI: 10.51368/1996-0948-2022-5-58-62

Введение

Повсеместное использование углеводородной энергетики неминуемо приводит к повышению концентрации токсичных соединений в окружающей среде. Поскольку, для поддержания работы используемых средств очистки также требуются энергетические ресурсы, активное развитие сегодня получило направление экологических фотокатализаторов, преобразующих солнечную энергию в химическую. На сегодняшний день, наиболее доступными и эффективными остаются фотокатализаторы на основе диоксидов титана TiO₂ (порошок марки Degussa («Evonik») P25 [1]). Наибольшая фотокаталитическая эффективность TiO₂ наблюдается в ультрафиолетовом диапазоне, который составляет незначи-

тельную долю спектра солнечного излучения. Кроме того, эффективность фотокатализатора напрямую связана со снижением скорости обратной рекомбинации фотогенерированных носителей и их переносом в реакционную зону. Для фотокатализаторов на основе TiO₂ важную роль в переносе носителей заряда играют межзеренные границы и структурно-фазовый состав. В целом [2], аморфная фаза TiO₂ обладает низкой фотокаталитической активностью, однако имеются результаты [3] позволяющие считать аморфизацию частиц рутила перспективным способом повышения эффективности фотокатализатора. Проблемы снижения скорости обратной рекомбинации носителей и повышения чувствительности в видимой области предлагается решать с использованием оксидных гетероструктур [4–7], путем варьирования энергетическими параметрами зонной структуры. Для повышения чувствительности в видимой области также используется азотное легирование [8, 9]. Внедрение азота в решетку TiO₂ приводит к формированию энергетического состояния в запрещенной зоне и сдвигу оптического поглощения в видимую часть спектра. Кроме того, появилось новое решение по эффективному разделению фотогенерированных носителей на основе систем «металл-TiO₂» [10, 11].

Гаджиев Махач Хайрудинович¹, с.н.с., к.ф.-м.н.
E-mail: makhach@mail.ru

Муслимов Арсен Эмирбегович², в.н.с., д.ф.-м.н.
E-mail: amuslimov@mail.ru

¹ Объединенный институт высоких температур РАН.
Россия, 125412, Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 2.

² Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.
Россия, 119333, Москва, Ленинский просп., 59.

Статья поступила в редакцию 21 июня 2022 г.

© Гаджиев М. Х., Муслимов А. Э., 2022

На границе раздела «металл/*n*-типа полупроводник» края зон изгибаются с формированием барьера Шоттки. Фотогенерированные электроны в Ti будут эффективно внедряться в сторону TiO₂, в то время как дырки будут двигаться в обратную сторону. Можно ожидать синергетического эффекта: усиление способности к поглощению видимого света и разделение фотогенерированных носителей, достигаемое неупорядоченной структурой с высокой концентрацией поверхностных дефектов. Таким образом, системы Ti/TiO₂, с точки зрения простоты синтеза и эффективности могут являться наиболее оптимальными. Для синтеза исследовательских образцов Ti/TiO₂ традиционно применяется метод термического окисления титановых пленок [12], требующий многочасового отжига. Отсутствие экономичных методов промышленного синтеза экологических фотокатализаторов является одной из причин их низкой конкурентоспособности в сравнении с традиционными методами очистки от органических загрязнителей. Как нам представляется, плазменные технологии могут эффективно применяться в процессах масштабного синтеза фотокатализаторов порошкового типа. Электродуговое плазменное напыление, является одним из методов нанесения покрытий [13, 14]. Высокая температура плазменной струи позволяет расплавлять и наносить на поверхность материалов покрытия из любых тугоплавких материалов и их соединений. В [15, 16] был разработан надежный генератор низкотемпературной плазмы (ГНП), в разрядном промежутке которого создается высокоэнтальпийный плазменный поток рабочих газов с

температурами от тысяч до десятков тысяч градусов. Использование азотной плазмы, в качестве рабочего газа и обработка в ней металлических порошков Ti в открытой окислительной атмосфере – может являться эффективной методикой синтеза азотсодержащих порошков Ti/TiO₂. В представленной работе, с использованием методов структурно-фазового, элементного анализа и электронной микроскопии, исследуются процессы электродугового синтеза в открытой атмосфере азотсодержащих порошков Ti/TiO₂.

Эксперимент

В качестве исследовательского образца использовался порошок титана коммерческого производства марки ОСЧ. На первоначальном этапе проводился микроскопический и рентгенофазовый анализ исходного порошка. Микроскопические исследования проводились на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL (Япония), оснащенный энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором (ЭРМ). Картины рентгеновской дифракции (РД) снимались на дифрактометре Empyrean фирмы PANalytical (Нидерланды) в геометрии Брэгга-Брентано. Использовалось излучение от медного анода ($\text{CuK}\alpha_2 = 1,54 \text{ \AA}$). Далее образец порошка титана подавался вместе с транспортирующим газом в анод (рис. 1) генератора низкотемпературной плазмы постоянного тока для напыления (расход азота 1,5 г/с, транспортирующего газа 0,2 г/с, сила тока дуги 150 А), разработанного на основе плазмотрона с расширяющимся газоразрядным трактом [15, 16].

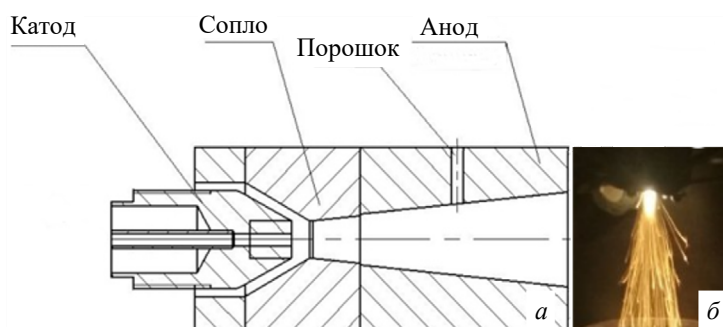


Рис. 1. Сечение газоразрядного тракта плазмотрона для обработки порошков (а). Визуализация процесса плазменной обработки порошков (б)

Результаты и их обсуждение

По данным РД (рис. 2, кривая 1), исходный порошок представлял собой низкотемпературную α -фазу Ti с гексагональной плотноупакованной решёткой (JCPDS card no. 44-1294). По данным ЭМ (рис. 3а) порошок титана представлял собой массив микрочастиц специфической пористой формы с большим разбросом латерального размера от 30 до 150 мкм. После обработки, по данным РД (рис. 2, кривая 2) помимо основной α -фазы Ti формируется высокотемпературная фаза рутила TiO₂ (JCPDS card no. 21-1276). Кроме того, обнаружено возможное присутствие нитрида титана TiN (JCPDS card no. 38-1420). На кривой РД (рис. 2, кривая 2) наблюдается смещение всех рефлексов рутила в сторону ближних углов.

По данным ЭМ (рис. 3б, в), наблюдается увеличение шероховатости поверхности образцов. Данные ЭПМ (рис. 4) подтверждают

формирование азотсодержащей оксидной фазы. Точное количественное содержание азота оценить методом ЭРМ сложно, поскольку спектральные линии азота и титана частично перекрываются.

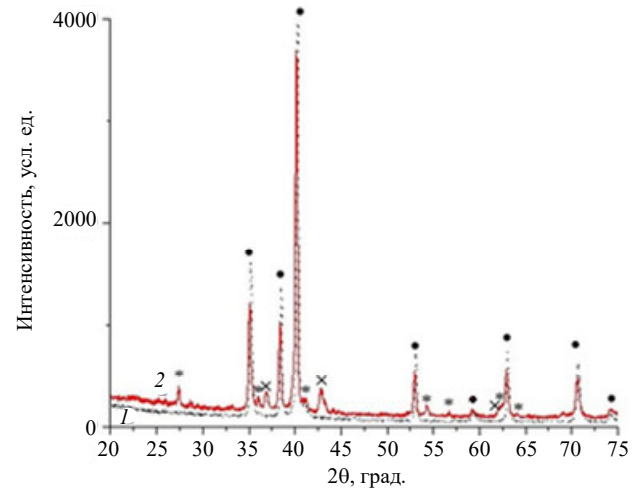


Рис. 2. Кривые РД (а) порошков титана до (1) и после (2) плазменной обработки. Обозначения: • – α -Ti; * – рутил TiO₂; x – TiN

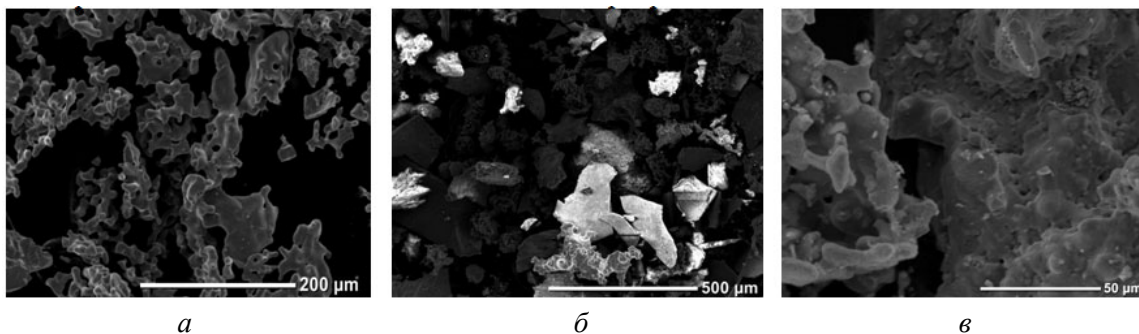


Рис. 3. ЭМ изображения поверхности порошков титана до (а) и после (б, в) плазменной обработки

Element	(keV)	Mass%	Sigma	Atom%
N K	0.392	1.35	0.06	2.60
O K	0.525	36.98	0.33	62.55
Ti K	4.508	61.67	0.24	34.85
Total		100.00		100.00

Рис. 4. Элементный состав порошка после плазменной обработки по данным ЭРМ

Тем не менее, данные подтверждают легирование азотом. С этим может быть связано смещение рефлексов фазы рутила в сторону меньших углов. Ионный радиус азота на 5 % больше кислородного, что предполагает возможность встраивания его в кристаллическую решётку TiO₂ [17]. В целом, встраивание может реализовываться по типу замещения или внедрения. Встраивание по типу замещения приводит к замене кислорода азотом и образованию связи между атомами азота и титана. Большее значение ионного радиуса должно приводить к расширению элементарной ячей-

ки, увеличению микронапряжений в решетке и смещению рефлексов в сторону ближних углов согласно формуле Вульфа-Брегга. В случае внедрения, азот связывается с атомами кислорода, образуя соединения, и может выпасть на границах зерен. За исключением микронапряжений, это не должно сказаться на положении рефлексов от основной матрицы TiO₂. В нашем случае, наблюдается смещение в сторону ближних углов, из чего можно предположить встраивание азота в решетку. Кроме того, обращает на себя внимание соотношение атомов титана, кислорода и азота, по

данным ЭРМ, которое свидетельствует о небольшом избытке титана сверх стехиометрического количества. Таким образом, недоокисленный титан в структуре диоксида титана может быть в различных валентных состояниях Ti^{2+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} . Ионные радиусы Ti^{2+} , Ti^{3+} больше основных ионов Ti^{4+} , что также может привести к расширению решетки. Таким образом, для более точного определения фазы азота и валентного состояния ионов титана необходимы дополнительные исследования с использованием поверхностно-чувствительных методов.

На основе полученных данных можно предложить модель электродугового синтеза в открытой атмосфере азотсодержащих микрочастиц Ti/TiO_2 . Интенсивное окисление титана начинается уже при температурах выше $600\text{ }^\circ\text{C}$. Следует также отметить, что титан горит в атмосфере азота и при температуре выше $400\text{ }^\circ\text{C}$ образуются нитриды TiN_x . Здесь важную роль играет скорость пролета частицами высокотемпературной области плазмы. Для данного режима работы (расход азота – $1,5\text{ г/с}$) температура в зоне плазменной обработки достигает 12 кК , усредненное значение скорости частиц на срезе сопла плазматрона в открытой атмосфере составляет $\sim 40\text{ м/с}$ [18]. Частицы не изменяют форму в процессе обработки (рис. 3б), что говорит о недостаточном их разогреве из-за высокой скорости движения. С другой стороны, визуализация процесса горения микрочастиц титана (рис. 1), с учетом их пирофорности, позволяет судить об интенсивных процессах окисления и нитридации на поверхности микрочастиц. В глубоких слоях микрочастиц сохраняется фаза титана, по мере приближения к поверхности формируются низкотемпературные фазы анатаза и брукита (рис. 2, кривая 2).

Заключение

В представленной работе, с использованием методов структурно-фазового, элементного анализа и электронной микроскопии, исследуются процессы электродугового синтеза в открытой атмосфере азотсодержащих порошков Ti/TiO_2 . Показано, что кратковременная плазменная обработка металлических порошков титана позволяет формировать азотсодержащие структуры Ti/TiO_2 . На основе микроскопических и рентгеновских исследо-

ваний можно предположить формирование структур типа «ядро-оболочка». Оболочка представлена преимущественно фазой рутила и, частично, его полиморфами анатазом и брукитом. Предложенная методика может найти широкое применение в технологии промышленного синтеза простых и композитных фотокатализаторов порошкового типа со спектральной фоточувствительностью в ультрафиолетовой и видимой областях спектра излучения.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» и ФГБУ ОИВТ РАН, в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН и ФГБУ ОИВТ РАН, а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-0800598).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K., Matsumura M. // J. Catal. 2001. Vol. 203. I. 1. P. 82.
2. Ohtani B., Ogawa Y., Nishimoto S.-I. // J. Phys. Chem. B. 1997. Vol. 101. № 19. P. 3746.
3. Kim Y., Hwang H. M., Wang L., Kim I., Yoon Y., Lee H. // Sci. Rep. 2016. Vol. 6. P. 25212.
4. Tahir K., Ahmad A., Li B., Khan A. U., Nazir S., Khan S., Khan S. U. // Materials Letters. 2016. Vol. 178. P. 56.
5. Nuo Peh C. K., Wang X.-Q., Ho G. W. // Procedia Engineering. 2017. Vol. 215. P. 171.
6. Aguirre M. E., Zhou R., Eugene A. J., Guzman M. I., Grela M. A. // Applied Catalysis B: Environmental. 2017. Vol. 217. P. 485.
7. Li G., Huang J., Chen J., Deng Z., Huang Q., Liu Z., Cao R. // ACS Omega. 2019. Vol. 4(2). P. 3392.
8. Ansari S. A., Khan M. M., Ansari M. O., Cho M. H. // New Journal of Chemistry. 2016. Vol. 40(4). P. 3000.
9. Khan T. T., Bari G. A. K. M. R., Kang H.-J., Lee T.-G., Park J.-W., Hwang H. J., Hossain S. M., Mun J. S., Suzuki N., Fujishima A., et al. // Catalysts. 2021. Vol. 11. P. 109.
10. Yangfan Zhang, Yao Li, Han Yu, Kai Yu, Hongbing Yu. // Journal of Materials Science & Technology. 2022. Vol. 106. P. 139.
11. Luo J., Wang S., Liu W. et al. // Sci Rep. 2017. Vol. 7. P. 8108.
12. Lee P.-Y., Widyastuti E., Lin T.-C., Chiu C.-T., Xu F.-Y., Tseng Y.-T., Lee Y.-C. // Coatings. 2021. Vol. 11. P. 808.
13. Газотермическое напыление: учеб. пособие / под ред. Л. Х. Балдаева. – М.: Маркет ДС, 2007.
14. Кудинов В. В., Бобров Г. В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология, оборудование: учебник для вузов. – М.: Металлургия, 1992.

15. Исакаев Э. Х., Синкевич О. А., Тюфтяев А. С., Чиннов В. Ф. // ТВТ. 2010. Т. 48. № 1. С. 105.

16. Исакаев Э. Х., Тюфтяев А. С., Гаджиев М. Х. // ФХОМ. 2016. № 3. С. 27.

17. Lee S. et al. // J. Photochem. Photobiol. A Chem. 2010. Vol. 213(2). P. 129.

18. Yusupov D. I., Gadzhiev M. Kh., Tyuftyaev A. S., Chinnov V. F., Sargsyan M. A. // Journal of Physics: Conf. Series. 2018. Vol. 946. P. 012176.

PACS: 81.15.Cd

Electric Arc synthesis of Ti/TiO₂ powders

M. Kh. Gadzhiev¹ and A. E. Muslimov²

¹ Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences
Bd. 2, 13 Izhorskaya st., Moscow, 125412, Russia

² FSRC «Crystallography and Photonics», RAS
59 Leninskii Ave., Moscow, 119333, Russia
E-mail: amuslimov@mail.ru

Received June 21, 2022

In the presented work, using the methods of structural-phase, elemental analysis and electron microscopy, the processes of electric arc synthesis in the open atmosphere of nitrogen-containing Ti/TiO₂ powders are investigated. It is shown, short-term plasma treatment of metal titanium powders makes it possible to form nitrogen-containing structures of Ti/TiO₂. Proposed method can find wide application in technology of industrial synthesis of powder-type solid and composite photocatalysts with spectral photo-sensitivity in ultraviolet and visible regions of radiation spectrum.

Keywords: electric arc synthesis, powder, titanium, titanium dioxide, photocatalyst.

DOI: 10.51368/1996-0948-5-58-62

REFERENCES

1. T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, and M. Matsumura, J. Catal. **203** (1), 82 (2001).
2. B. Ohtani, Y. Ogawa, and S.-I. Nishimoto, J. Phys. Chem. B **101** (19), 3746 (1997).
3. Y. Kim, H. M. Hwang, L. Wang, I. Kim, Y. Yoon, and H. Lee, Sci. Rep. **6**, 25212 (2016).
4. K. Tahir, A. Ahmad, B. Li, A. U. Khan, S. Nazir, S. Khan, and S. U. Khan, Materials Letters **178**, 56 (2016).
5. C. K. Nuo Peh, X.-Q. Wang, and G. W. Ho, Procedia Engineering **215**, 171 (2017).
6. M. E. Aguirre, R. Zhou, A. J. Eugene, M. I. Guzman, and M. A. Grela, Applied Catalysis B: Environmental **217**, 485 (2017).
7. G. Li, J. Huang, J. Chen, Z. Deng, Q. Huang, Z. Liu, and R. Cao, ACS Omega **4** (2), 3392 (2019).
8. S. A. Ansari, M. M. Khan, M. O. Ansari, and M. H. Cho, New Journal of Chemistry **40** (4), 3000 (2016).
9. T. T. Khan, G. A. K. M. R. Bari, H.-J. Kang, T.-G. Lee, J.-W. Park, H. J. Hwang, S. M. Hossain, J. S. Mun, N. Suzuki, A. Fujishima, et al., Catalysts. **11**, 109 (2021).
10. Yangfan Zhang, Yao Li, Han Yu, Kai Yu, and Hongbing Yu, Journal of Materials Science & Technology **106**, 139 (2022).
11. Ji. Luo, Sf. Wang, W. Liu, et al., Sci. Rep. **7**, 8108 (2017).
12. P.-Y. Lee, E. Widyastuti, T.-C. Lin, C.-T. Chiu, F.-Y. Xu, Y.-T. Tseng, and Y.-C. Lee, Coatings. **11**, 808 (2021).
13. *Thermal spraying / handbook*, ed. L. Kh. Baldaev. (Market DS, Moscow, 2007) [in Russian].
14. V. V. Kudinov and G. V. Bobrov, *Spray coating, Theory, technology, equipment, Textbook for universities*. (Metallurgy, Moscow, 1992) [in Russian].
15. E. Kh. Isakaev, O. A. Sinkevich, A. S. Tyuftyaev, and V. F. Chinnov, High Temp. **48** (1), 97 (2010).
16. E. Kh. Isakaev, A. S. Tyuftyaev, and M. Kh. Gadzhiev, Inorg. Mater.: Appl. Res. **8** (3), 369 (2017).
17. S. Lee, et al., J. Photochem. Photobiol. A Chem. **213** (2), 129 (2010).
18. D. I. Yusupov, M. Kh. Gadzhiev, A. S. Tyuftyaev, V. F. Chinnov, and M. A. Sargsyan, Journal of Physics: Conf. Series **946**, 012176 (2018).