

УДК 532.075.8
DOI: 10.15372/PMTF202215134

МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕЗА КОМПОЗИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ, ИМЕЮЩИХ ЯДРО TiO_2 И ОБОЛОЧКУ SiO_2 , В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ В УСЛОВИЯХ АГЛОМЕРАЦИИ ОБОИХ КОМПОНЕНТОВ

С. М. Аульченко, Е. В. Картаев

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

С использованием хлоридного метода, основанного на совместном окислении тетрахлоридов титана и кремния, проведено моделирование процесса одностадийного синтеза композитных наночастиц диоксида титана и диоксида кремния в рабочей зоне плазмохимического реактора. В разработанной модели синтеза учтена возможность агрегирования не только частиц диоксида титана, формирующих ядра композитных частиц, но и частиц диоксида кремния, не участвующих в образовании оболочки. Проведено сравнение результатов расчетов (размера ядер, толщины оболочки, количества частиц различного типа), полученных с использованием разных моделей.

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

Введение. В современных технологиях широко используются нанокompозитные порошки оксидных керамик. В частности, в ряде приложений применяются нанокompозитные частицы, имеющие структуру ядро — оболочка, например частицы $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ [1, 2]. Среди методов получения наноразмерных частиц можно выделить газофазный метод, обладающий рядом преимуществ. В частности, процессы, происходящие в газовой фазе, как правило, более чистые, чем процессы, происходящие в жидкой фазе (поскольку растворители обычно содержат следы минералов), и имеют существенно более высокую скорость получения порошкового продукта, что может обеспечить массовое производство. В работах [3, 4] проведено моделирование синтеза композитных частиц в пламени смеси CH_4 и O_2 . Получены частицы, у которых размеры ядра TiO_2 составляют 40 нм, толщина покрытия пленкой SiO_2 — $2 \div 4$ нм. Наиболее близкими по тематике работами российских исследователей, посвященными получению нанокompозитных порошков данной пары оксидных керамик, являются экспериментальные работы [5, 6]. Реализованный в этих работах процесс синтеза в целом не является одностадийным, так как используется полученный ранее порошок TiO_2 . В работе [7] проведено моделирование одностадийного синтеза композитных наночастиц $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ с помощью хлоридного метода, основанного на одновремен-

Работа выполнена в рамках государственного задания Института теоретической и прикладной механики СО РАН (госрегистрация № 121030500145-0).

© Аульченко С. М., Картаев Е. В., 2023

ном, но раздельном окислении тетрахлоридов титана и кремния, т. е. при подаче смеси паров тетрахлорида кремния и воздуха существенно ниже по потоку от зоны подачи смеси паров тетрахлорида титана и воздуха. Полученные в расчетах размеры композитных наночастиц равны 40 нм, толщина оболочки не превышает 2 нм. В работе [8] проведено моделирование синтеза композитных наночастиц $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ при совместной подаче реагентов. Размеры композитных наночастиц, полученные в расчетах, равны $6 \div 7$ нм, толщина оболочки не превышает 2 нм. Эти результаты получены для модели с полным покрытием частиц TiO_2 оболочкой SiO_2 . В [8] приведены также результаты расчетов с использованием модели с частичным покрытием ядра. При использовании модели с полным покрытием частиц число композитных частиц на выходе из реактора на несколько порядков меньше числа композитных частиц, полученных с использованием модели с частичным покрытием. В [9] проведено исследование влияния закалочной струи воздуха на физико-химические свойства и морфологию композитных частиц со структурой ядро TiO_2 — оболочка SiO_2 , синтезируемых с помощью одностадийного хлоридного метода в плазмохимическом реакторе проточного типа при совместном окислении тетрахлоридов титана и кремния. Установлено, что в случае модели с полным покрытием наличие закалочной струи приводит к увеличению размера ядер и уменьшению толщины оболочки, а использование модели с частичным покрытием приводит к противоположному результату. В работах [7–9] используется установленный экспериментально факт, что время агломерации наночастиц TiO_2 на два порядка меньше, чем время агломерации наночастиц SiO_2 [10]. Тем не менее полностью игнорировать влияние агломерации наночастиц SiO_2 нельзя, поэтому в данной работе в модели учтена возможность формирования и увеличения размеров частиц диоксида кремния и исследуется влияние этого процесса на морфологию композитных частиц (размеры ядер и толщину оболочек).

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 за счет поверхностной реакции и коагуляции; гетерогенная реакция тетрахлорида кремния на поверхности частиц TiO_2 и в дальнейшем на поверхности композитных частиц; гомогенная реакция с образованием газофазного компонента SiO_2 ; нуклеация, в результате которой образуются мономеры частиц SiO_2 ; увеличение размера этих частиц за счет поверхностной реакции и коагуляции. Предполагается, что композитные частицы, полностью покрытые слоем SiO_2 , не коагулируют.

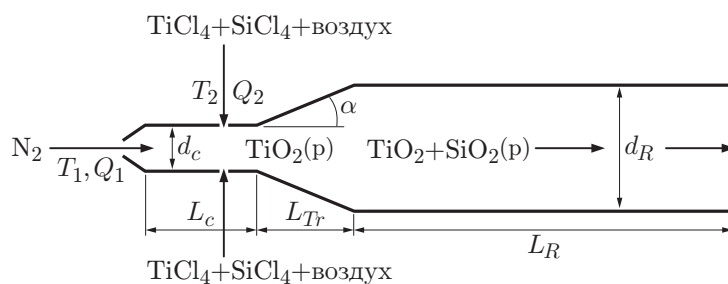
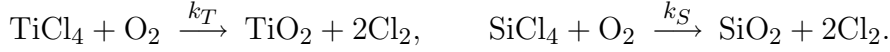


Рис. 1. Схема рабочей зоны проточного реактора

При моделировании рассматривается течение вязкой теплопроводной смеси газов, включающей следующие компоненты: O_2 , N_2 , $TiCl_4$, $SiCl_4$, TiO_2 , SiO_2 , Cl_2 . Последние три компонента появляются в результате обобщенных химических реакций



Режим течения, описываемый системой квазигазодинамических уравнений [11], предполагается одножидкостным. С учетом внешних сил и наличия источников тепла эта система имеет вид

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

Здесь $\mathbf{F}$ — вектор плотности массовой силы; H — полная удельная энтальпия; Π — тензор вязких напряжений; вектор плотности потока массы определяется соотношением $\mathbf{j} = \rho \mathbf{u} - \tau [\operatorname{div} (\rho \mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) + \nabla p - \rho \mathbf{F}]$; $\tau = MT/(\operatorname{Re} Sc p)$; Re — число Рейнольдса; Sc — число Шмидта.

К системе (1) добавляются уравнения неразрывности для компонентов смеси:

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

и уравнение объемной концентрации твердой фазы c_p :

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

где $J^{(ji)}$ — интенсивность превращения массы j -го компонента в массу i -го; $J^{(jp)}$ — интенсивность превращения массы j -го компонента в твердую фазу. 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 и 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 поверхности частиц.

Дополнительные соотношения, замыкающие систему уравнений, имеют вид

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

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

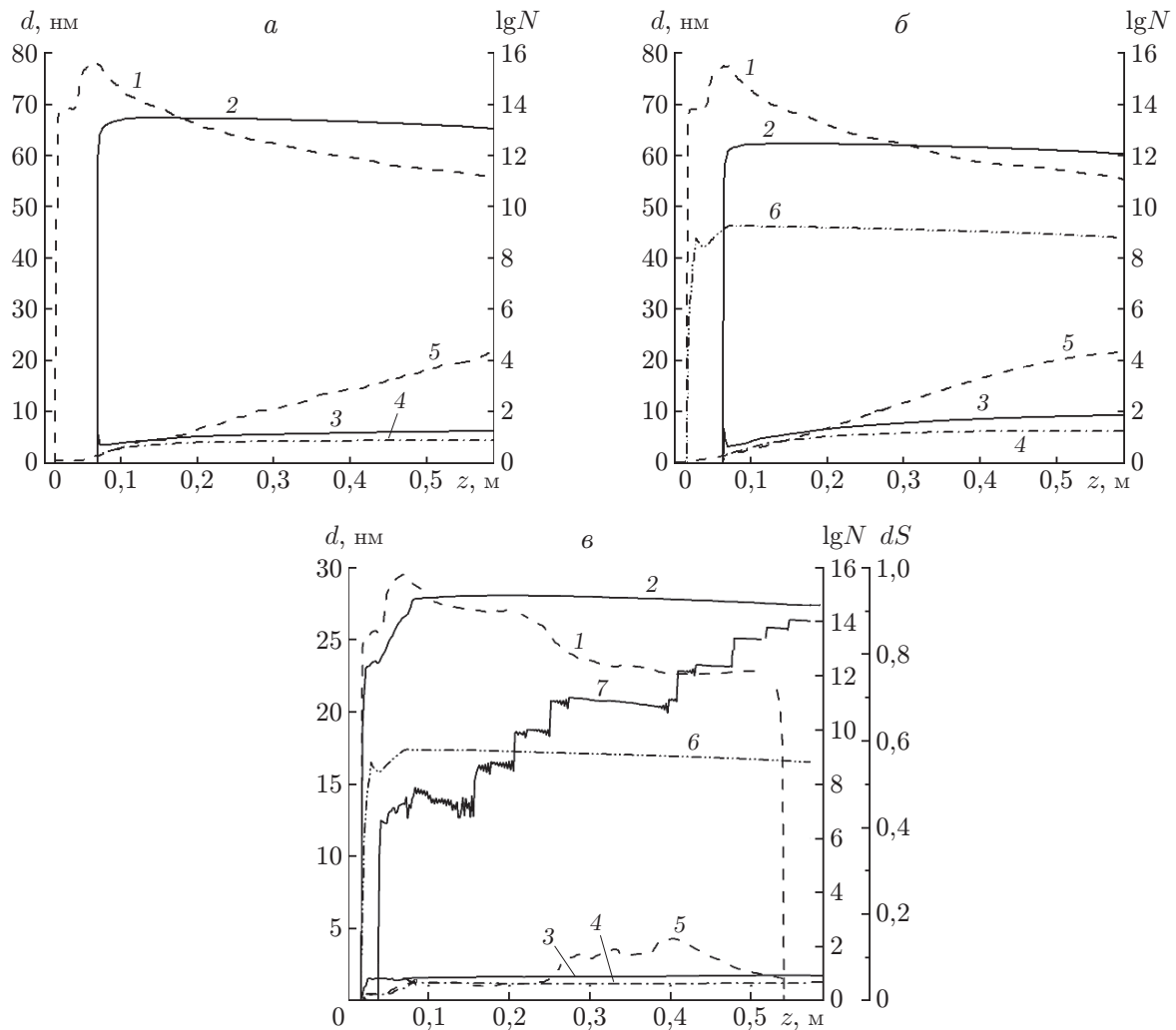


Рис. 2. Распределение вдоль реактора средневзвешенных диаметра частиц и плотности числа частиц, полученные с использованием различных моделей:

а — модель с полным покрытием в отсутствие агломерации частиц SiO_2 , *б* — модель с полным покрытием с учетом агломерации частиц SiO_2 , *в* — модель с частичным покрытием с учетом агломерации частиц SiO_2 ; 1 — плотность числа частиц TiO_2 , 2 — плотности числа композитных частиц, 3 — диаметр композитных частиц, 4 — диаметр ядра композитных частиц, 5 — диаметр частиц TiO_2 , 6 — плотность числа частиц SiO_2 , 7 — площадь поверхности ядер, покрытой оболочкой

Добавляя к соотношениям (1)–(4) уравнение для числа 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 [12]), учитывая их начальный диаметр d_0 , массу, количество и объемную концентрацию в каждый момент времени в каждой расчетной ячейке, можно вычислить их размер.

Граничными условиями в рассматриваемом случае 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. Простран-

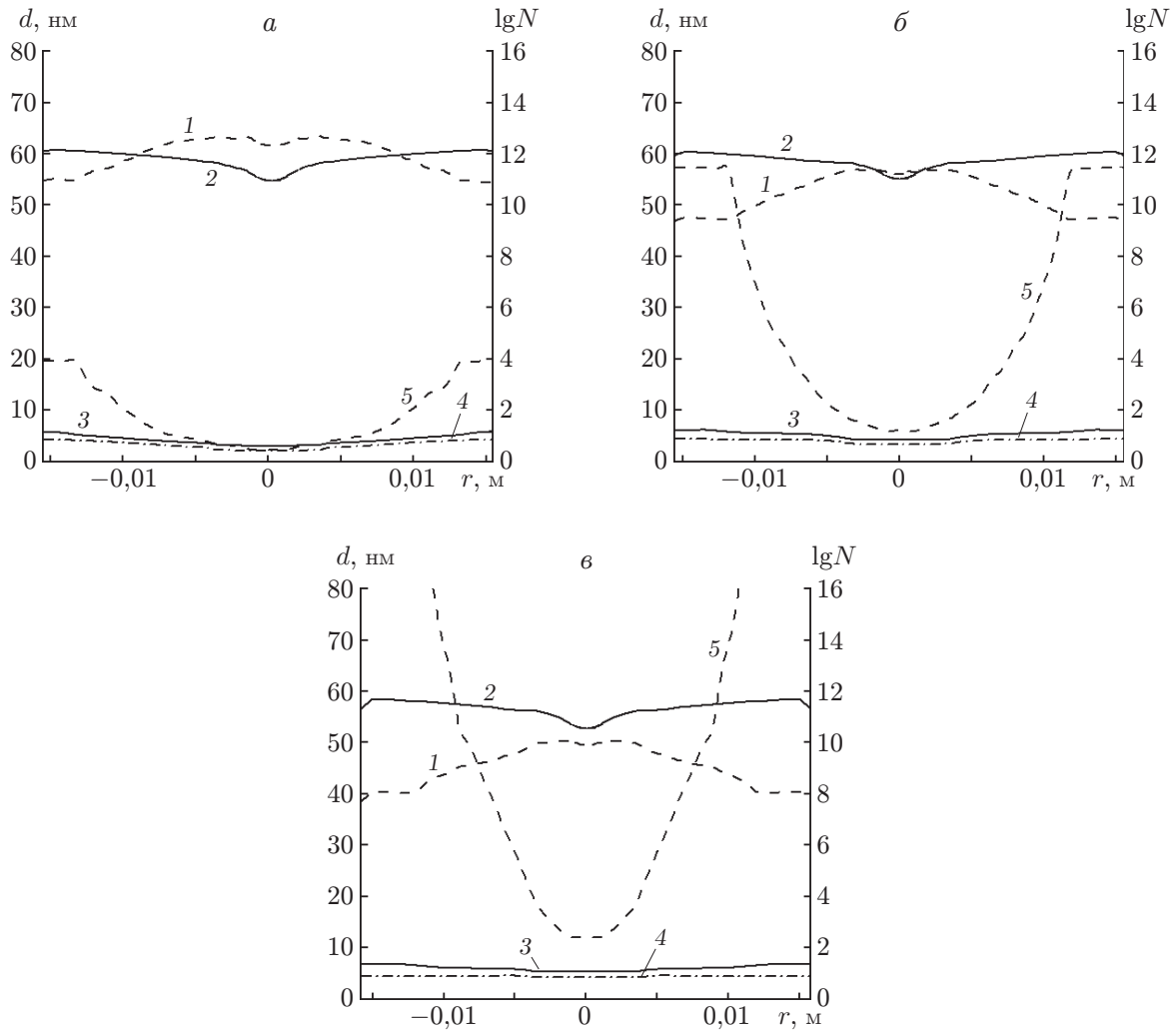


Рис. 3. Распределения по сечениям реактора диаметров частиц и плотности числа частиц в случае модели без агломерации частиц SiO_2 :

a — $z_1 = 79$ мм, $б$ — $z_2 = 158$ мм, $в$ — $z_3 = 316$ мм; 1 — плотность числа частиц TiO_2 , 2 — плотность числа композитных частиц, 3 — диаметр композитных частиц, 4 — диаметр ядра композитных частиц, 5 — диаметр частиц TiO_2

ственные 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, через которую проводится вдув боковых струй, равна $z_1 = 28$ мм.

Установка работает при следующих режимных параметрах: $T_1 = 4500$ К, $Q_1 = 1$ г/с, $T_2 = 300$ К, $Q_2 = 4$ г/с, доля $c_{\text{TiCl}_4} = 0,004$, доля $c_{\text{SiCl}_4} = 0,001$.

Согласно [13–15] в уравнениях (4), (5) были заданы следующие значения констант:

$$k_T^r = 8,26 \cdot 10^4 e^{-10681/T}, \quad k_T^s = 4,9 \cdot 10^3 e^{-8993/T}, \quad k_T^p = 1,2 \cdot 10^{10} e^{-10681/T},$$

$$k_S^r = 8,0 \cdot 10^{14} e^{-48134/T}, \quad k_S^s = 4,0 \cdot 10^{13} e^{-40828/T}, \quad k_S^p = k_T^p.$$

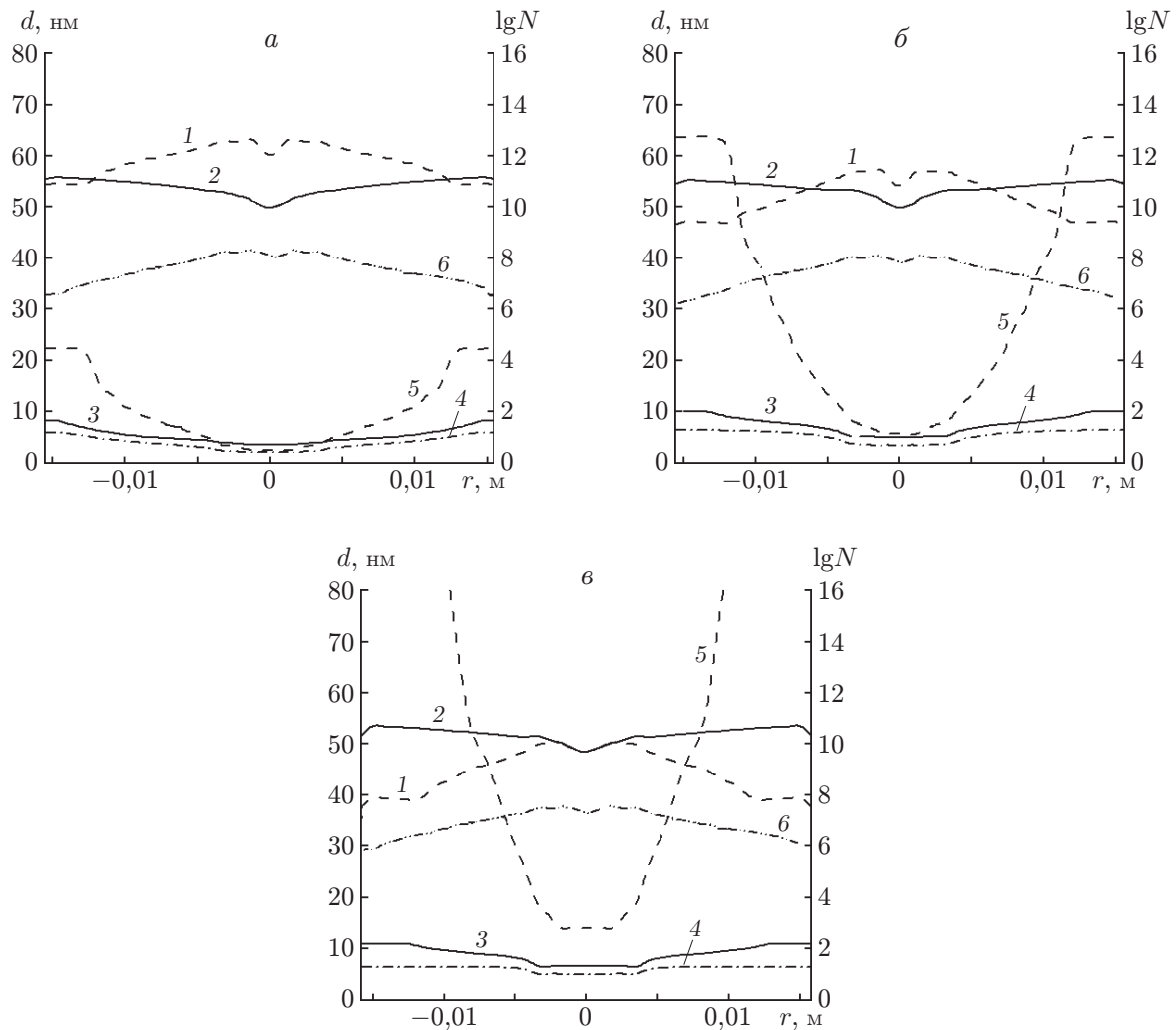


Рис. 4. Распределения по сечениям реактора диаметров частиц и плотности числа частиц в случае модели с учетом агломерации частиц SiO_2 :

a — $z_1 = 79$ мм, b — $z_2 = 158$ мм, v — $z_3 = 316$ мм; 1 — плотность числа частиц TiO_2 , 2 — плотность числа композитных частиц, 3 — диаметр композитных частиц, 4 — диаметр ядра композитных частиц, 5 — диаметр частиц TiO_2 , 6 — плотность числа частиц SiO_2

На рис. 2 представлены распределения вдоль реактора средневзвешенных диаметров частиц по их числу $d_i = \frac{1}{N_i} \sum_j d_{ij} N_{ij}$ ($N_i = \sum_j N_{ij}$) и распределения логарифма плотности числа частиц для различных вариантов моделей. Видно, что в модели с полным покрытием учет возможности формирования отдельных частиц SiO_2 приводит к уменьшению на порядок количества композитных частиц (ср. кривые 2 на рис. 2, a, b), однако на выходе из реактора их количество по-прежнему превышает число частиц TiO_2 , не покрытых оболочкой. Кроме того, поскольку часть конвертированного тетраоксида кремния не участвует в формировании оболочек, увеличивается число частиц TiO_2 , участвующих в процессе коагуляции, что приводит к увеличению размеров ядер композитных частиц: средневзвешенный диаметр ядер на рис. 2, a равен 4,4 нм, а на рис. 2, b — 6,2 нм. Вследствие уменьшения количества композитных частиц толщина оболочек этих частиц увели-

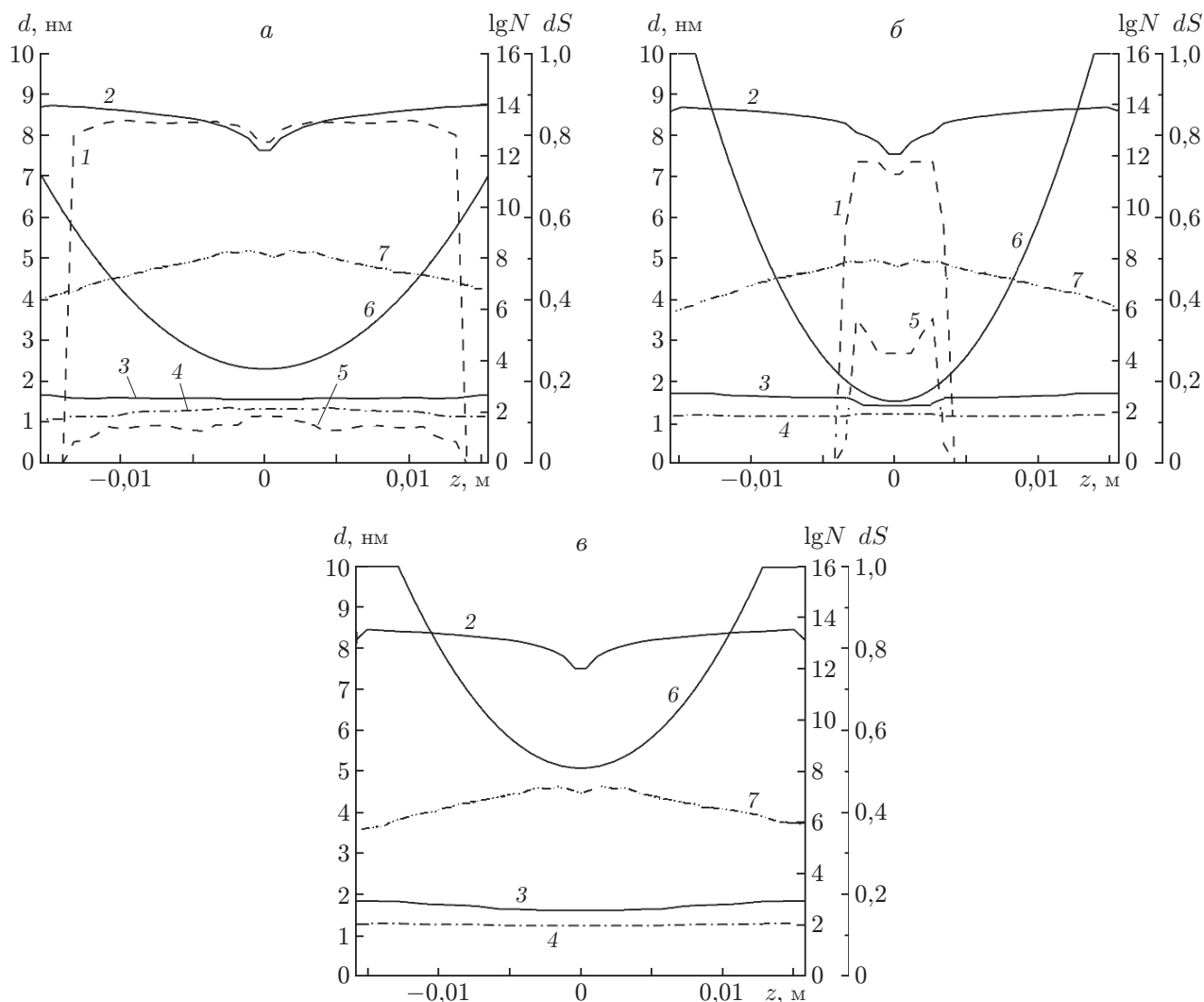


Рис. 5. Распределения по сечениям реактора диаметров частиц и плотности числа частиц в случае модели с полным покрытием ядра и с учетом агломерации частиц SiO_2 :

a — $z = 79$ мм, $б$ — $z = 158$ мм, $в$ — $z = 316$ мм; 1 — плотность числа частиц TiO_2 , 2 — плотность числа композитных частиц, 3 — диаметр композитных частиц, 4 — диаметр ядра композитных частиц, 5 — диаметр частиц TiO_2 , 6 — площадь поверхности частиц, покрытой SiO_2 , 7 — плотность числа частиц SiO_2

чивается с 0,9 нм на рис. 2, a до 1,3 нм на рис. 2, $б$. Средний диаметр композитных частиц соответственно увеличивается с 6,2 нм до 8,9 нм. В случае модели с частичным покрытием ядра учет возможности агрегирования частиц SiO_2 практически не снижает число композитных частиц, но при этом уменьшается площадь поверхности ядер, покрытой оболочкой (см. рис. 2). Кроме того, существенно ниже по потоку исчезают “чистые” частицы TiO_2 (см. аналогичные распределения в [8]). Как и в случае модели с полным покрытием, размер ядер композитных частиц увеличивается, но в отличие от этой модели уменьшается толщина оболочки.

Распределения интегральных характеристик частиц вдоль канала реактора, представленные на рис. 2, необходимо дополнить данными о размерах и количестве частиц различного типа в разных сечениях канала. Для рассмотренных моделей они представлены

на рис. 3–5. Видно, что композитные частицы в основном образуются в зоне смешения боковой струи реагентов с высокоэнтальпийной центральной струей. При движении смеси вдоль реактора в результате формирования оболочки на поверхности уже прокоагулировавшихся частиц TiO_2 увеличиваются размеры ядер, а также толщина оболочки в основном вблизи стенок реактора (время пребывания частиц в этой области больше времени пребывания в ядре потока). Вблизи стенок реактора этот рост наиболее значителен: на рис. 3, в диаметр частиц TiO_2 достигает 128 нм, на рис. 4, в — 159 нм. Поскольку коагуляция композитных частиц не происходит, их число практически не меняется. Оно может меняться от сечения к сечению, так как вниз по потоку скорость газа незначительно увеличивается. Число частиц TiO_2 по мере движения вдоль реактора уменьшается за счет коагуляции (кривые 1 на рис. 3, а–в и на рис. 4, а, в). Количество частиц SiO_2 на выходе из реактора на два порядка меньше, чем количество частиц TiO_2 , и на три порядка меньше, чем количество композитных частиц, что позволяет считать его несущественным. В случае модели с частичным покрытием ядра коагуляция частиц TiO_2 происходит в зоне смешения струй (кривые 1 на рис. 5), дальнейшее уменьшение числа этих частиц происходит за счет перехода их в категорию композитных. Причем площадь поверхности ядер, покрытой оболочкой, существенно больше вблизи стенок реактора (кривые 6 на рис. 5).

Заключение. В работе 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. В разработанной модели синтеза учтена возможность агрегирования не только частиц диоксида титана, формирующих ядра композитных частиц, но и частиц диоксида кремния, не участвующих в образовании оболочки. Полученные результаты показывают, что учет в модели с полным покрытием возможности формирования отдельных частиц SiO_2 приводит к уменьшению на порядок числа композитных частиц, а также к увеличению размеров ядер и толщины оболочек композитных частиц. Однако на выходе из реактора число композитных частиц с покрытием по-прежнему превышает число частиц TiO_2 , не покрытых оболочкой. В случае модели с частичным покрытием ядра при агрегировании частиц SiO_2 число композитных частиц практически не уменьшается, но при этом уменьшается площадь поверхности ядер, покрытой оболочкой, увеличивается размер ядер композитных частиц и уменьшается толщина оболочки. Валидация представленных вариантов модели будет проведена на лабораторной установке с модифицированным узлом совместной подачи паров прекурсоров TiCl_4 и SiCl_4 в реактор, обеспечивающим их сопоставимый расход. Провести сравнение результатов расчетов с экспериментальными и расчетными данными других авторов не представляется возможным, так как одностадийный синтез композитных наночастиц данного типа до сих пор не рассматривался.

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 TiO_2 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. гос. 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 одностадийного синтеза композитных частиц типа ядро — оболочка при раздельном окислении тетрахлоридов титана и кремния в плазмохимическом реакторе // *Инж.-физ. журн.* 2020. Т. 93, № 1. С. 114–120.
8. Аульченко С. М., Картаев Е. В. Моделирование синтеза композитных частиц, имеющих ядро и оболочку, на основе совместного окисления тетрахлоридов титана и кремния в плазмохимическом реакторе // *ПМТФ.* 2020. Т. 61, № 4. С. 77–83.
9. Аульченко С. М., Картаев Е. В. Управление газофазным высокотемпературным синтезом наночастиц диоксида титана и диоксида кремния в плазмохимическом реакторе с использованием закалочной струи // *ПМТФ.* 2021. Т. 62, № 3. С. 80–90.
10. Ehrman S. H., Friedlander S. K., Zachariah M. R. Characteristics of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ nanocomposite particles formed in a premixed flat flame // *J. Aerosol Sci.* 1998. V. 29, N 5/6. P. 687–706.
11. Елизарова Т. Г. Квазигазодинамические уравнения и методы расчета вязких течений. М.: Науч. мир, 2007.
12. Kolesnikov A., Kekana J. Nanopowders production in the plasmachemical reactor: Modelling and simulation // *Intern. J. Chem. Reactor Engng.* 2011. V. 9. A83.
13. Spicer P., Chaoul O., Tsantilis S., Pratsinis S. E. Titania formation by TiCl_4 gas phase oxidation, surface growth and coagulation // *J. Aerosol Sci.* 2002. V. 33, N 1. P. 17–34.
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.
15. Schild A., Gutsch A., Muhlenweg H., Pratsinis S. E. Simulation of nanoparticle production in premixed aerosol flow reactors by interfacing fluid mechanics and particle dynamics // *J. Nanoparticle Res.* 1999. V. 1, N 2. P. 305–315.

*Поступила в редакцию 6/V 2022 г.,
после доработки — 22/VI 2022 г.
Принята к публикации 25/VII 2022 г.*