

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

---

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ПЕТРА ВЕЛИКОГО**

**Институт машиностроения, материалов и транспорта**

**Высшая школа физики и технологий материалов**

**На правах рукописи**

**Чапалда Евгения Николаевна**

**Тема научно-квалификационной работы**

**Исследование закономерностей процесса синтеза частиц оксидов железа  
и титана аэрозольным химическим осаждением из газовой фазы**

**Направление подготовки 11.06.01 Электроника, радиотехника и системы  
связи**

**Направленность 11.06.01\_03 Технология и оборудование для производства  
полупроводников, материалов и приборов электронной техники**

**НАУЧНЫЙ ДОКЛАД**

**об основных результатах научно-квалификационной работы**

**Научный руководитель: доктор  
химических наук, профессор  
Александров Сергей Евгеньевич**

**Санкт Петербург**

**2020**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы.

Материалы на основе диоксида титана и оксидов железа, в особенности нано- и микропорошки, получили широкое применение во многих областях науки и техники. Порошки  $TiO_2$  широко используются в системах очистки воды и воздуха, в системах разложения воды и получения водородного топлива, в сенсibilизированных красителем солнечных батареях, а также они применяются в микроэлектронике в качестве диэлектриков и в медицине. Частицы оксидов железа в зависимости от модификации тоже находят применение в качестве катализаторов, сенсоров, магнитных чернил, магнитных жидкостей.

В зависимости от области применения разрабатываются методы получения, обеспечивающие синтез частиц с необходимыми геометрическими характеристиками и физико-химическими свойствами. Одним из перспективных методов является метод аэрозольного осаждения из газовой фазы (АХОГФ). Метод является разновидностью химического осаждения из газовой фазы в котором реагенты подаются в реакционную зону в виде аэрозоля. Таким образом, становится возможным использование широкого спектра исходных веществ, в том числе и нелетучих. Основным преимуществом метода является возможность прецизионного контроля характеристик синтезируемых частиц посредством изменения технологических параметров.

Однако выявление физико-химических закономерностей метода остается актуальной проблемой, так как механизм АХОГФ является сложным, многоступенчатым и не имеет общей модели, которая была бы применима для прикладных задач.

Цель работы заключалась в получении новых фундаментальных знаний о закономерностях процессов получения порошков методом АХОГФ на примере синтеза частиц оксидов железа и диоксида титана.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- Сконструировать и изготовить экспериментальную установку для синтеза нано- и микрочастиц методом АХОГФ;
- выбрать системы реагентов и растворители, пригодные для их транспорта в реактор в виде аэрозолей;
- определить характер влияния основных технологических параметров на состав, размер и структуру получаемых частиц оксидов железа;
- определить характер влияния основных технологических параметров на состав, размер и структуру частиц диоксида титана.
- определить характер влияния основных технологических параметров на состав, размер и структуру получаемых частиц состава Fe-Ti-O при использовании различных исходных растворов.

**Методы** исследования, использованные в работе:

- Фурье ИК спектроскопия;
- Рентгенофазовый анализ;
- Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ.

**Научная новизна** результатов работы:

1. Получены новые знания о закономерностях процесса осаждения частиц диоксида титана методом АХОГФ из водных растворов ТИПТ при стабилизации  $\text{HNO}_3$ .
2. Получены новые знания о закономерностях процесса осаждения частиц оксида железа методом АХОГФ из водных растворов  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  как со стабилизацией раствора азотной кислотой, так и без.
3. Впервые изучены процессы осаждения частиц состава Fe-Ti-O из растворов, содержащих ТИПТ и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , а также из растворов  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , содержащих частицы  $\text{TiO}_2$ .

**Теоретическая и практическая ценность:**

1. Теоретическая значимость работы состоит в том, что впервые изучены механизмы процесса АХОГФ при использовании в качестве исходных веществ водных растворов ТИПТ и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , включая и водные растворы этих компонентов, и растворы  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , содержащие частицы  $\text{TiO}_2$ .
2. Экспериментально определено влияние технологических параметров на структуру и размер получаемых частиц оксидов железа и титана при различных концентрациях растворов, температурах печей и расходах газа-носителя.
3. Доказана возможность прецизионно менять характеристики получаемых методом АХОГФ частиц.

**Структура и объём работы.** Работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 99 страницах, содержит 72 рисунка и 2 таблицы. Список литературы включает 51 источник.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обосновывается актуальность темы исследования, и рассмотрены вопросы научной новизны и практической значимости работы.

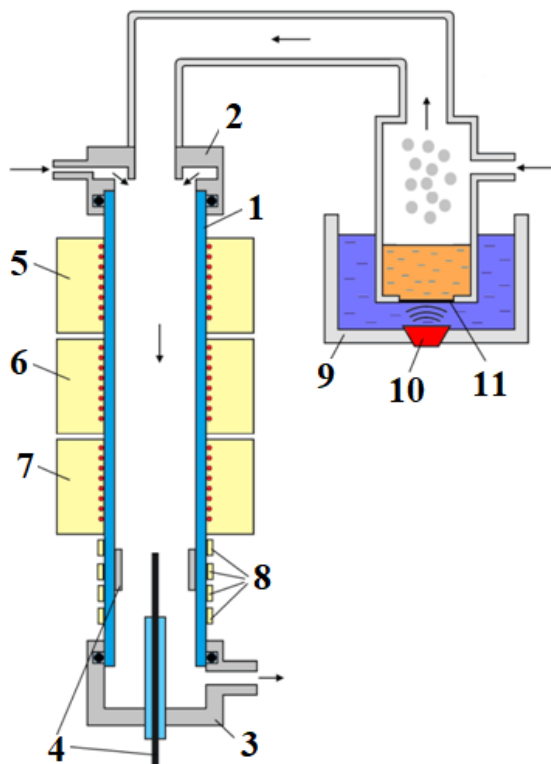
**В первой главе** описаны основные свойства порошков оксидов железа и диоксида титана. Рассмотрены основные методы получения оксидов железа и титана, а также подробно описаны результаты исследований в области их получения методом АХОГФ. Основное внимание было уделено исходным веществам, из которых получали аэрозоли.

Анализ литературных данных показал, что метод АХОГФ – перспективный метод синтеза. Он является универсальным, так как позволяет получать как порошки, так и тонкие пленки. Кроме того, в качестве исходных веществ для синтеза может быть использован широкий спектр реагентов. Однако, несмотря на активный интерес исследовательских групп к разработке метода АХОГФ, вопрос исследования физико-химических закономерностей синтеза нано- и микрочастиц является актуальным

Во второй главе приведено описание экспериментальной установки для получения порошков методом АХОГФ, используемых реагентов и

методов исследования получаемых частиц.

Получение частиц оксида железа и оксида титана проводилось при атмосферном давлении на специально сконструированной и созданной экспериментальной установке (Рисунок 1). Аэрозоль создавался в пьезоэлектрическом небулайзере (9), работающем при частоте 2,5 МГц и подавался сверху в вертикальный трубчатый реактор (1). Колебания пьезоэлемента (10) передавались рабочему раствору через слой термостатируемой воды и фторопластовую мембрану (11).



*Рисунок 1. Схематическое изображение экспериментальной установки*

и фторопластовую мембрану (11).

Первая газовая магистраль использовалась для подачи аэрозоля в реакционную зону. Поток газа-носителя проходил через пьезоэлектрический небулайзер, где подхватывал капли аэрозоля, и подавался в реакционную зону через широкую фторопластовую трубку. Расход аргона контролировался посредством регулятора расхода газа. Вторая магистраль использовалась для разбавления реакционной смеси и для продувки реактора до и после процесса синтеза. Аргон для этого подавался в реактор через верхний фланец (2) и его расход регулировался ротаметром. Реакционная камера герметизировалась с помощью уплотнения Вильсона.

Реакционная зона прогревалась тремя нагревателями резистивного типа. Условно всю область нагрева реактора можно разделить на три зоны: первая

– зона испарения растворителя (печь I(5)), вторая – зона пиролиза (печь II (6)), третья зона – область сбора порошкообразного продукта, прогреваемая печью III (7) и гибким нагревателем (8), необходимыми для предотвращения конденсации паров растворителя.

Для сбора получаемых порошков в нижней части реактора располагалась электростатическая ловушка (4), на которой закреплялись подложки кремния марки КЭФ 7,5 ориентации (100). Высоковольтный электрод, расположенный в центре кварцевой трубки, изготовлен из сплава вольфрама и молибдена, второй электрод представляет собой металлическую трубку. Он располагался соосно с высоковольтным электродом и плотно прилегал к нижнему уплотнению. В качестве второго электрода использовалась танталовая фольга марки ТВЧ.

В работе использовались следующие вещества: тетраизопропилат титана чистотой 97% (производитель Sigma-Aldrich); нитрат железа (III) девятиводный ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 98% (производитель НеваРеактив ТУ 6-09-02-553-96), аргон высокой чистоты (содержание Ar не менее 99,998%), изготовленный по ТУ 2114-005-05798345-2009, азотная кислота 65% (производитель ООО «АО РЕАХИМ», ХЧ, изготовленный по ГОСТ 4461–77), ацетон чистоты 99,75% марки 9-5, изготовленный по ТУ 2633-039-44493179-00, дистиллированная вода.

Фазовый состав нано- и микрочастиц оксидов титана и железа проводился с использованием методов Фурье ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа дифракции рентгеновских лучей. Морфология поверхности порошков изучалась посредством РЭМ.

**В третьей главе** приведены результаты исследований процесса осаждения методом АХОГФ оксидов железа и титана.

Исследования закономерностей синтеза оксидов железа проводились при использовании водных растворов  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . В первом случае раствор не стабилизировался, во втором – использовался стабилизатор  $\text{HNO}_3$ .

Во всех случаях образовывались сферические частицы оксида железа (Рисунок 2).

В результате исследования в системе при использовании водного раствора  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  показано, что определяющее влияние на размер частиц оказывают концентрация раствора, который используется для аэрозольного синтеза (Рисунок 3).

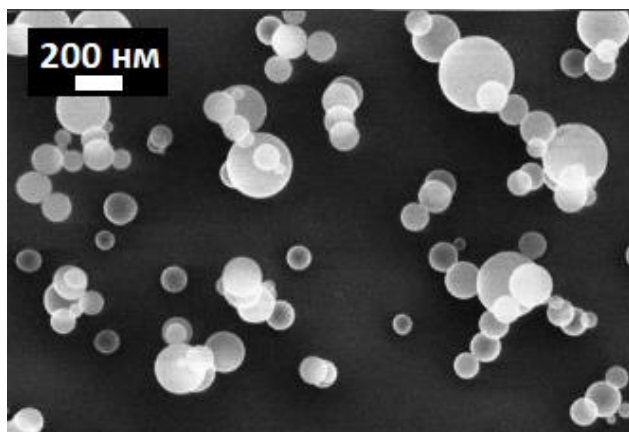


Рисунок 2. РЭМ-изображение порошков, полученных при концентрации  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  0,0025 моль/л

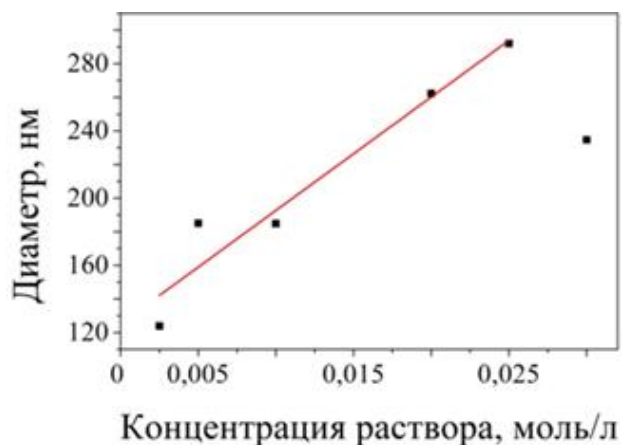


Рисунок 3. Зависимость среднего размера наночастиц от концентрации  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Расход газа-носителя влияет на фазовый состав синтезируемых продуктов и относительное содержание в них различных кристаллических фаз оксидов железа (Рисунок 4). На рентгенограмме видно появление рефлексов, характерных для  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , в то время как у образцов, полученных при расходе газа-носителя 500 мл/мин концентрации раствора  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в воде 0,005 моль/л, температуре первой зоны  $T_1=400^\circ\text{C}$ , второй зоны  $T_2=400^\circ\text{C}$ , третьей зоны  $T_3=155^\circ\text{C}$  отсутствуют пики кристаллических фаз.

Наибольшее влияние на фазовый состав оказывают температуры печи (I) и (II) (Рисунок 5). Частицы состояли из кристаллических фаз  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Влияние расхода газа-носителя и температур зон сушки и пиролиза на размеры оказалось незначительным.

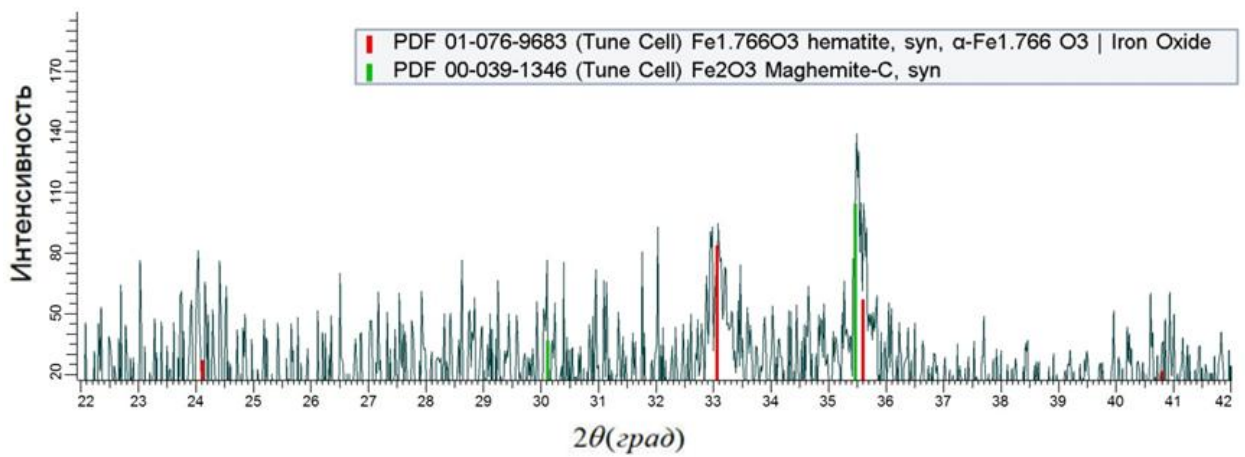


Рисунок 4. Рентгенограммы образцов, полученных при расходе газаносителя 300 мл/мин. Концентрация раствора  $c(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 0,005$  моль/л, температура первой зоны  $T_1 = 400^\circ\text{C}$ , второй зоны  $T_2 = 400^\circ\text{C}$ , третьей зоны  $T_3 = 155^\circ\text{C}$

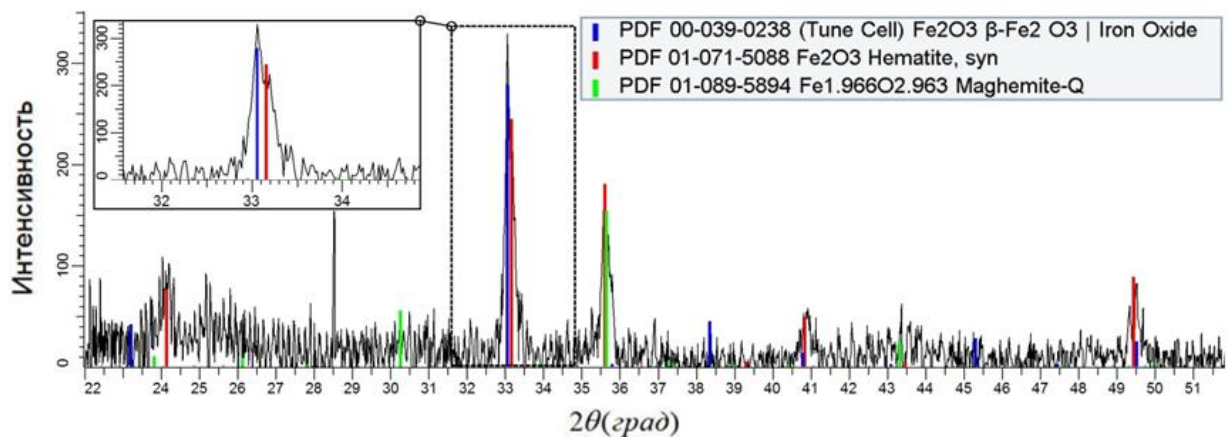
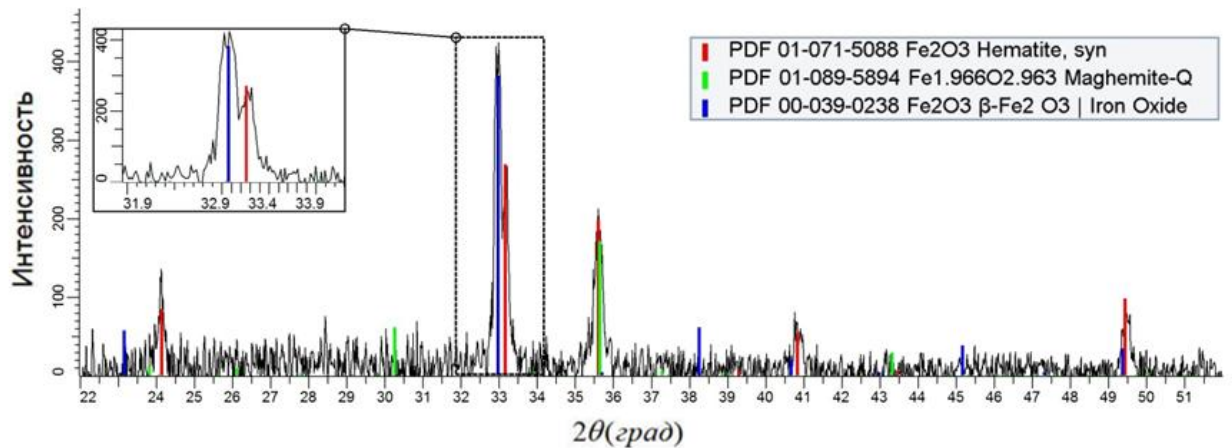
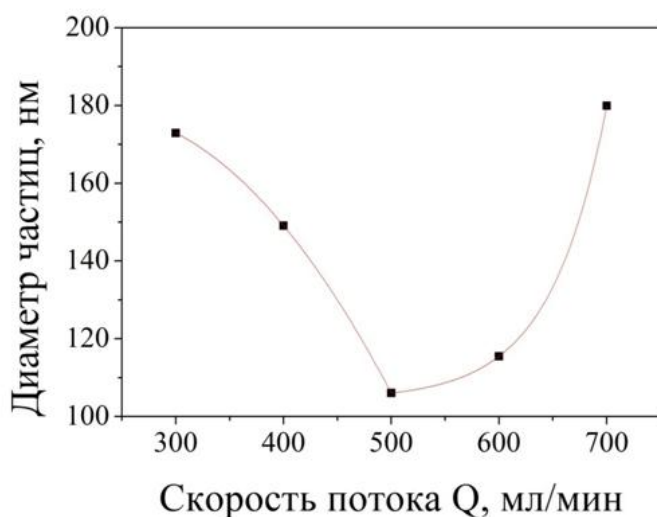


Рисунок 5. Рентгенограмма образцов порошков оксида железа: сверху – полученных при температуре сушки  $T_1 = 800^\circ\text{C}$  и температуре зоны пиролиза  $T_2 = 400^\circ\text{C}$ , снизу – полученных при температуре пиролиза  $T_2 = 800^\circ\text{C}$  и температуре сушки  $T_1 = 400^\circ\text{C}$ . Температура третьей зоны  $T_3 = 155^\circ\text{C}$ ,



*расход газа носителя  $Q=500$  мл/мин, концентрация  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  в растворе  $0,005$  моль/л*

При исследовании процессов синтеза частиц оксидов железа с использованием стабилизированного  $HNO_3$  водного раствора  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$



*Рисунок 6 Зависимость среднего размера наночастиц от расхода газа носителя Q. Концентрация  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$   $0,005$  моль/л, температура первой зоны  $T_1=400^\circ C$ , второй зоны  $T_2=400^\circ C$ , третьей зоны  $T_3=155^\circ C$ .*

*Использовался стабилизатор  $HNO_3$*

уменьшению средних размеров частиц. Рост диаметра частиц с уменьшением расхода газа-носителя может быть из-за коагуляции капель аэрозоля до попадания в нагретую зону.

Результаты Фурье ИК-спектроскопии подтверждают предположение о влиянии изменения фазового состава на характер зависимости среднего размера частиц от расхода газа-носителя. Полосы поглощения с максимумами при  $814$  и  $1044$   $cm^{-1}$  могут относиться к гетиту ( $\alpha-FeOOH$ ) и лепидокрокиту ( $\gamma-FeOOH$ ). Возможно, уменьшение времени пребывания частиц при больших расходах газа-носителя приводит к получению более рыхлых аморфных частиц, склонных к гидролизу, и поэтому, имеющих больший размер. Это предположение косвенно подтверждается и наличием в

показано, что зависимость среднего размера частиц от расхода газа-носителя имеет минимум (Рисунок б), обусловленный изменением фазового состава. При больших расходах газа-носителя, предположительно, образовывались рыхлые и аморфные фазы, из которых при увеличении времени пребывания в нагретой зоне образовывались оксиды железа, что приводило к

ИК-спектрах широкой полосы поглощения в области  $3300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ , свидетельствующей о присутствии в порошке гидроксильных фрагментов.

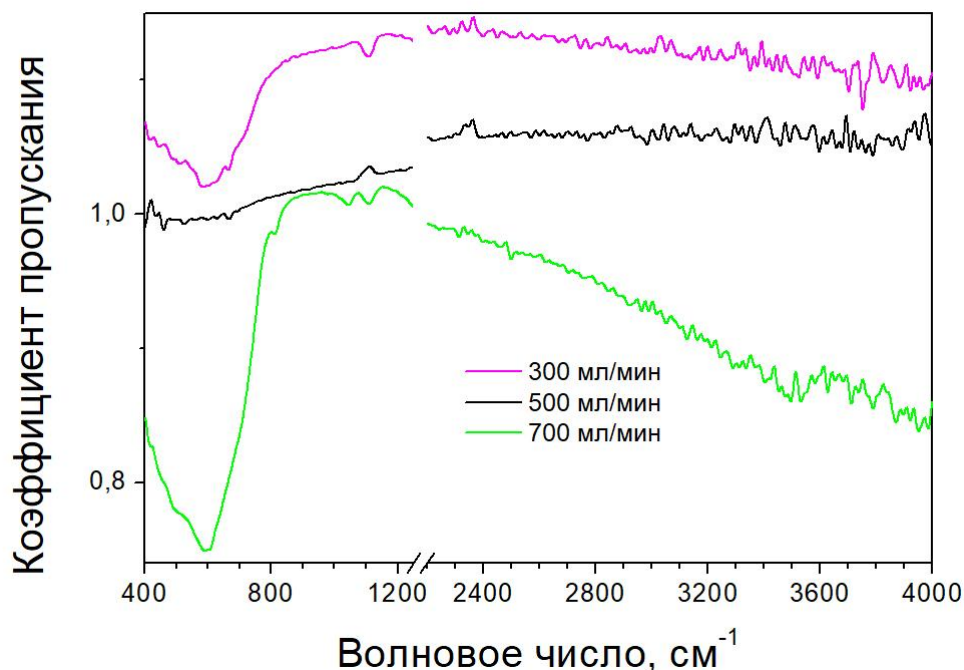


Рисунок 7. ИК-спектры образцов порошка оксида железа, полученных расходе газа-носителя 300, 500 и 700 мл/мин. Концентрация  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  0,005 моль/л, температура первой зоны  $T_1=400^\circ\text{C}$ , второй зоны  $T_2=400^\circ\text{C}$ , третьей зоны  $T_3=155^\circ\text{C}$ . Использовался стабилизатор  $\text{HNO}_3$

Помимо этого, ИК-спектры содержали полосы поглощения с максимумами в области волновых чисел  $473\text{--}475\text{ см}^{-1}$  и  $577\text{--}580\text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют валентным колебаниям Fe–O–Fe в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . В области волновых чисел с максимумами при  $470\text{--}475\text{ см}^{-1}$  и  $680\text{--}685\text{ см}^{-1}$  расположены полосы поглощения, близкие к характерным для  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . В области  $400$  и  $600\text{ см}^{-1}$  наблюдаются полосы поглощения, обусловленные колебаниями связей в разориентированных октаэдрах в  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , в то время как полосы поглощения с максимумами при  $442\text{--}446$ ,  $545\text{--}550$  и  $635\text{ см}^{-1}$  являются характерными для упорядоченного  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Важно отметить, что порошки, получаемые при расходе газа-носителя 700 мл/мин не имели полосу поглощения с максимумом при  $680\text{ см}^{-1}$ , предположительно характерная для  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Характер влияния температур печей (I) (Рисунок 8) и (II) (Рисунок 9, Рисунок 10) на размерные и структурные характеристики порошков имеют сходный вид. Увеличение температуры приводило к получению более плотных и частиц с большим содержанием кристаллической фазы, о чем свидетельствуют результаты ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. Полосы поглощения сужаются, что свидетельствует об увеличении упорядоченности структуры

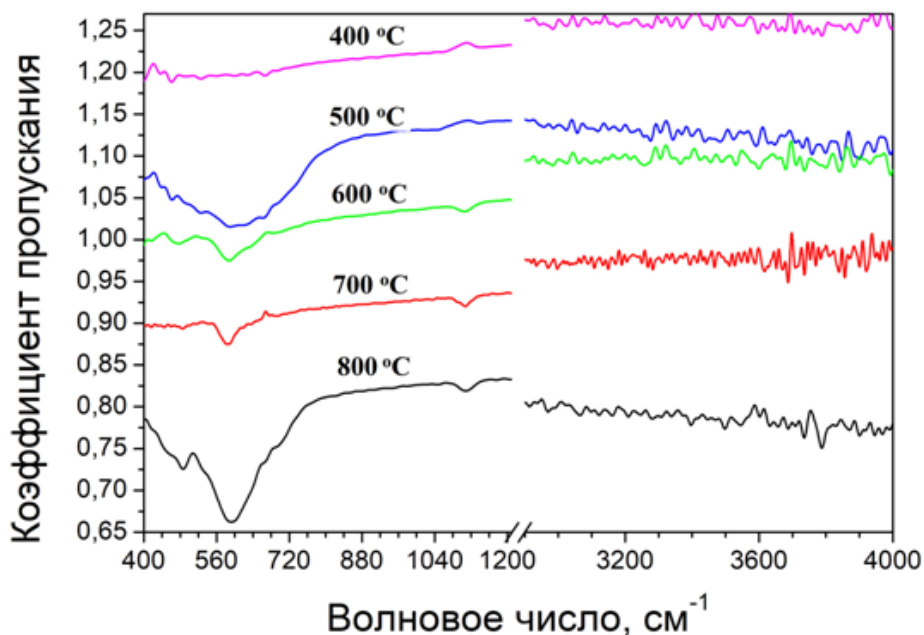


Рисунок 8. ИК-спектры образцов, полученных при различных температурах сушки  $T_1$ . Температура второй зоны  $T_2=400^\circ\text{C}$ , третьей зоны  $T_3=155^\circ\text{C}$ , расход газа носителя  $Q=500$  мл/мин, концентрация  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в растворе 0,005 моль/л. Использовался стабилизатор  $\text{HNO}_3$

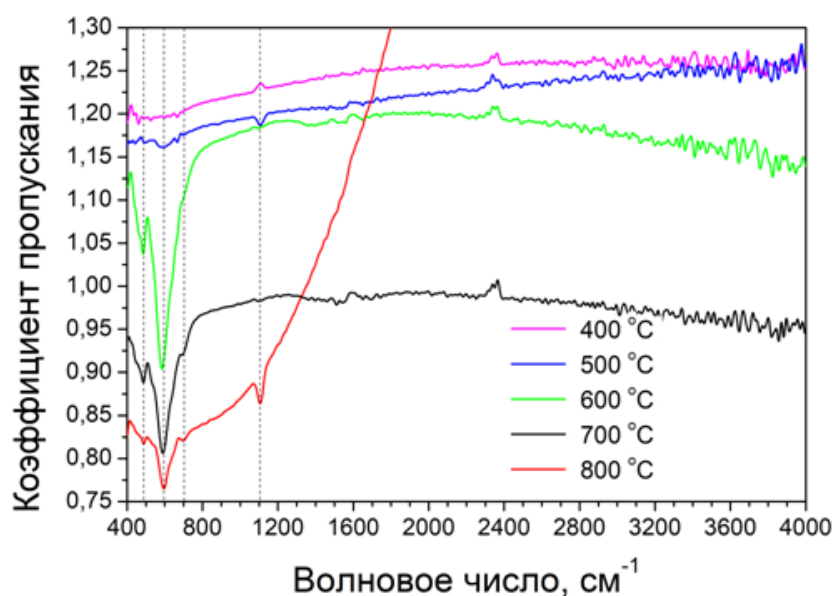


Рисунок 9. ИК-спектры образцов, полученных при различных температурах пиролиза  $T_2$ . Температура первой зоны  $T_1=400^\circ\text{C}$ , третьей зоны  $T_3=155^\circ\text{C}$ , расход газа носителя  $Q=500$  мл/мин, концентрация  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в растворе 0,005 моль/л. Использовался стабилизатор  $\text{HNO}_3$

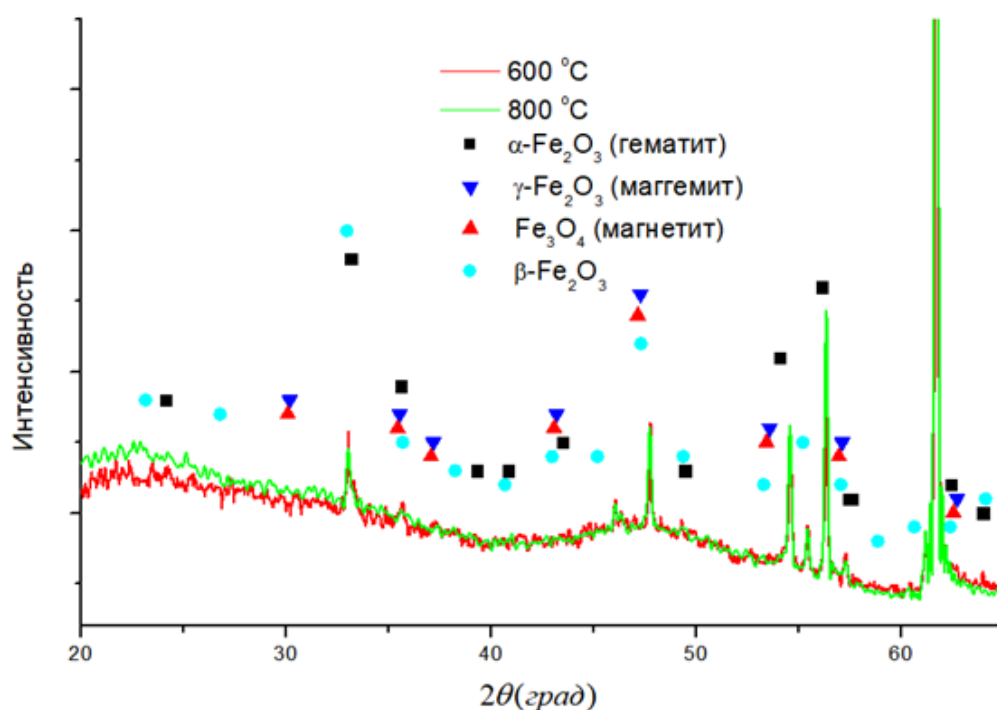
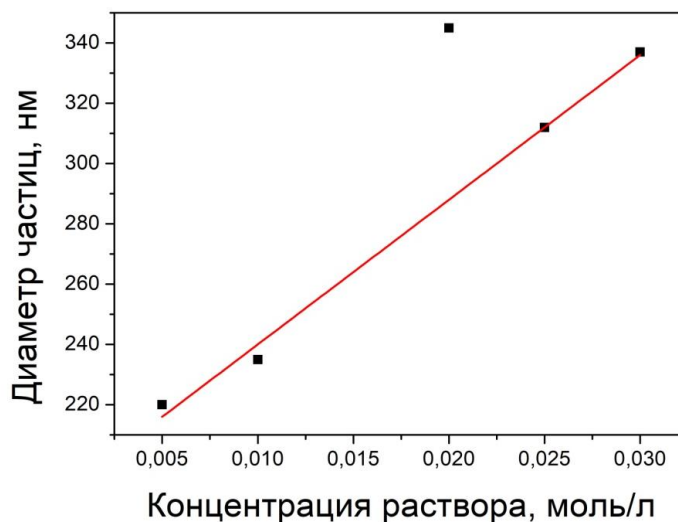


Рисунок 10. Рентгенограмма образцов порошка оксида железа, полученных при различных температурах пиролиза  $T_2$ . Температура первой зоны  $T_1=400^\circ\text{C}$ , третьей зоны  $T_3=155^\circ\text{C}$ , расход газа носителя  $Q=500$  мл/мин, концентрация  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в растворе 0,005 моль/л. Использовался стабилизатор  $\text{HNO}_3$

При исследованиях влияния технологических параметров на синтез частиц диоксида титана использовался водный раствор тетраизопропилата титана (ТИПТ) с добавлением  $\text{HNO}_3$  в качестве стабилизатора. Результаты исследования получения порошков  $\text{TiO}_2$  показывают, что во всех случаях получались сферические частицы диоксида титана. Концентрация реагента в растворе оказывала существенное влияние на средний размер синтезируемых частиц, при её снижении средний диаметр частиц уменьшается (Рисунок 11).



*Рисунок 11. Зависимость среднего размера наночастиц от концентрации используемого раствора*

Повышение температуры в первой зоне приводило к увеличению размера частиц, вероятнее всего, из-за того, что при более высоких температурах быстрее образуется твердая оболочка вокруг капли аэрозоля (Рисунок 12).

Повышение температуры в зоне пиролиза приводит к уменьшению среднего диаметра частиц, вероятнее всего, из-за их уплотнения при повышении температуры пиролиза (Рисунок 13). Кроме того, увеличение температуры пиролиза приводит к получению нано- и микрочастиц, характеризующихся более узким распределением по размерам.

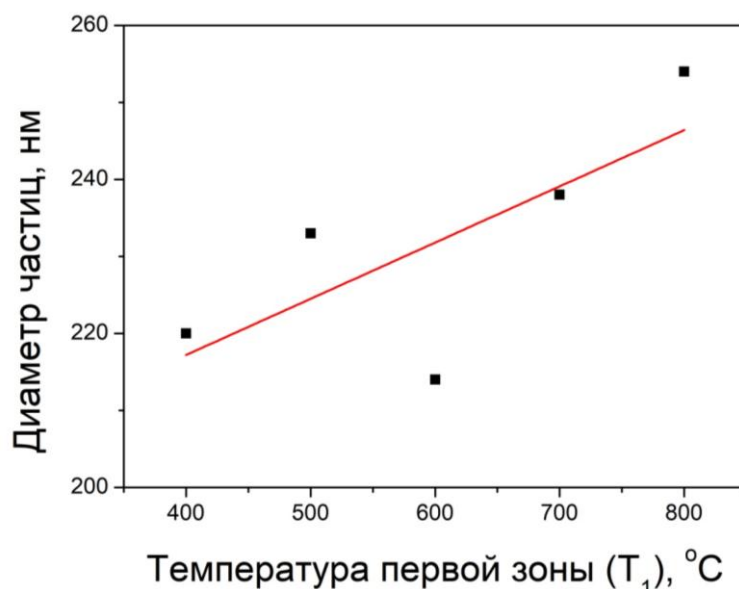


Рисунок 12 Зависимость среднего размера наночастиц от температуры сушки  $T_1$ . Температура второй зоны  $T_2=400^\circ\text{C}$ , третьей зоны  $T_3=150^\circ\text{C}$ , расход газа носителя  $Q=700$  мл/мин, концентрация раствора 0,005 моль/л

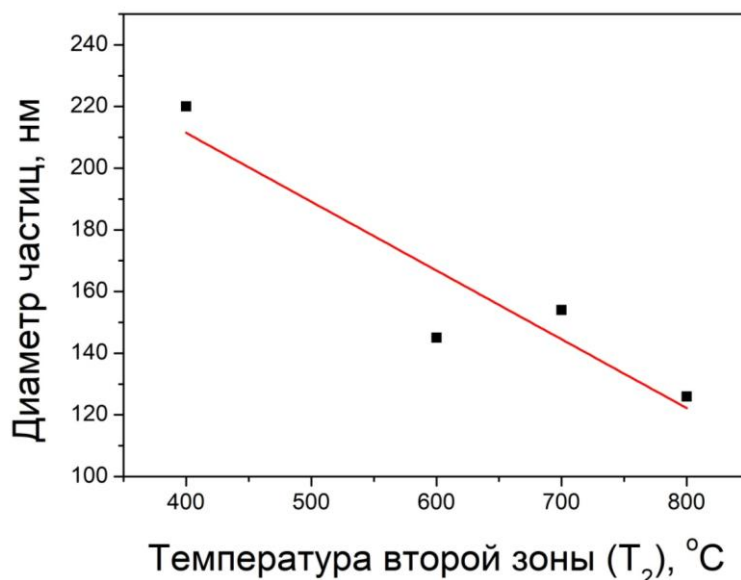


Рисунок 13. Зависимость среднего размера частиц от температуры зоны пиролиза  $T_2$

Из полученных ИК-спектров (Рисунок 14) в серии изучения влияния температуры зоны пиролиза видно, что при повышении температуры второй зоны интенсивность полос поглощения, измеренная относительно интенсивности полосы поглощения связей Ti-O-Ti (располагается в области 600–900  $\text{cm}^{-1}$ ) и обусловленных наличием углерод-водородных фрагментов ТИПТ, заметно снижается. Наличие полос поглощения в области 3200 –

3600  $\text{см}^{-1}$  означает, что полученные частицы содержат гидроксильные фрагменты. Для образца, полученного при температуре 800 $^{\circ}\text{C}$ , отсутствуют поглощения, связанные с наличием углерода в образцах. Присутствует полоса поглощения при 1107  $\text{см}^{-1}$ , характерная C-N связи. Полуширина характерной для связей Ti-O-Ti полосы поглощения значительно уменьшилась, что отражает более высокую степень упорядоченности структуры частиц диоксида титана, полученных при более высоких температурах. Однако результаты рентгеноструктурного анализа показали, что полученные порошки обладали аморфной структурой.

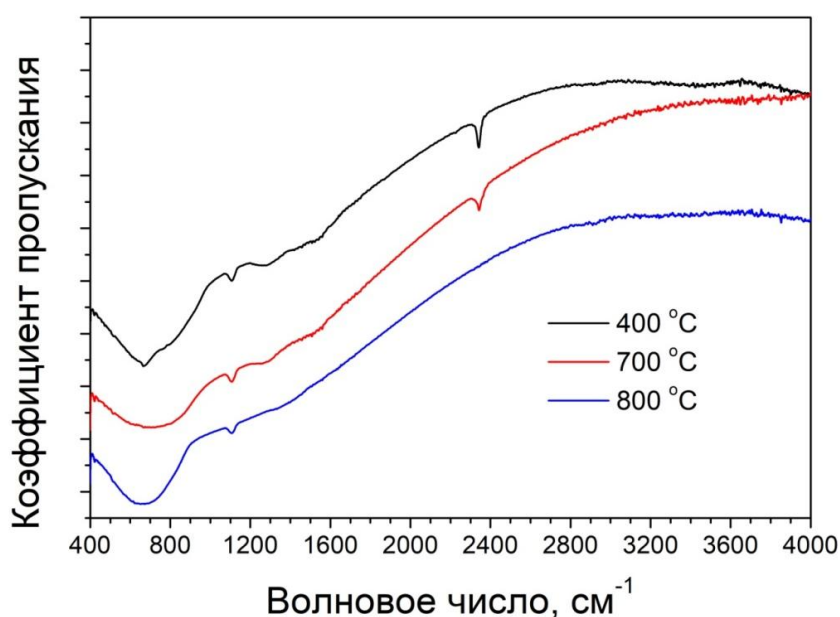
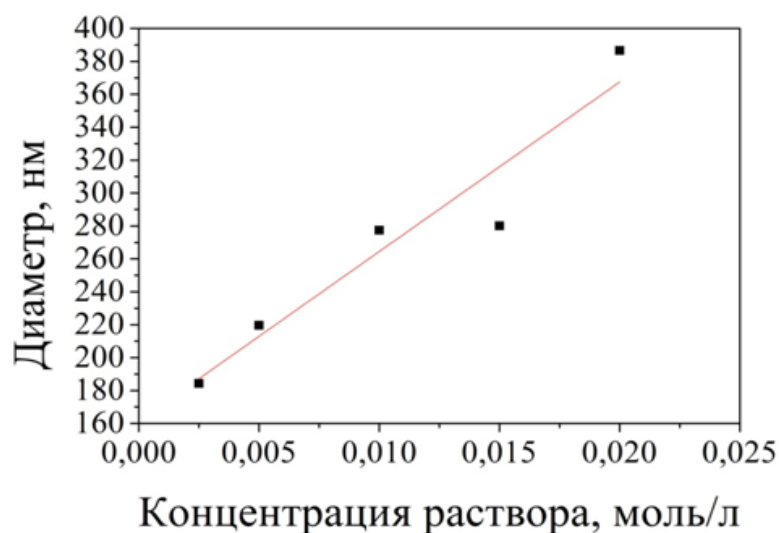


Рисунок 14. ИК-спектры образцов порошка диоксида титана, полученных при различных температурах зоны пиролиза  $T_2$ . Температура первой зоны  $T_1=400^{\circ}\text{C}$ , третьей зоны  $T_3=150^{\circ}\text{C}$ , расход газа носителя  $Q=700$  мл/мин, концентрация раствора  $c=0,005$  моль/л

**В четвертой главе** приведены данные о физико-химических закономерностях синтеза материалов в системе Ti-Fe-O методом АХОГФ, из растворов нескольких реагентов, основными из которых являются  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и ТИПТ. Установлено, что увеличение концентрации ТИПТ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  при постоянном значении концентрации второго компонента или совместное увеличение концентрации реагентов (Рисунок 15) приводит к увеличению размеров частиц.



*Рисунок 15. Зависимость среднего размера наночастиц от концентрации реагентов в растворе  $C=C(\text{ТИПТ})=C(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ . Температура первой зоны  $T_1=400^\circ\text{C}$ , второй зоны  $T_2=400^\circ\text{C}$ , третьей зоны  $T_3=155^\circ\text{C}$ , расход газа носителя  $Q=500$  мл/мин*

ИК-спектр порошков (Рисунок 16), полученных при концентрациях реагентов  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и ТИПТ 0,02 моль/л имеют одну широкую полосу поглощения в области  $450\text{-}800\text{ см}^{-1}$ , представляющую собой сумму нескольких полос поглощения, характерных, предположительно, для колебаний связей в диоксиде титана и оксиде железа. В ИК-спектрах образцов, полученных при меньших концентрациях реагентов, становятся заметными полосы поглощения с максимумами при  $415$ ,  $460$  и  $668\text{ см}^{-1}$ . Полоса поглощения с максимумом при  $460\text{ см}^{-1}$  характерна для колебаний связи  $\text{Fe}-\text{O}$  в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , а полосы поглощения при  $415$  и  $668\text{ см}^{-1}$  характерны для связи  $\text{Fe}-\text{O}$  в  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Обнаруживаемая во всех образцах полоса поглощения с максимумом при  $436\text{ см}^{-1}$  характерна для диоксида титана со структурой анатаза и свидетельствует о присутствии связей  $\text{Ti}-\text{O}$  в осаждаемом материале.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа, выполненного с помощью РЭМ, указывают на то, что титан и железо присутствуют в каждой частице и, вероятно, равномерно распределены по объему частиц (Рисунок 17).



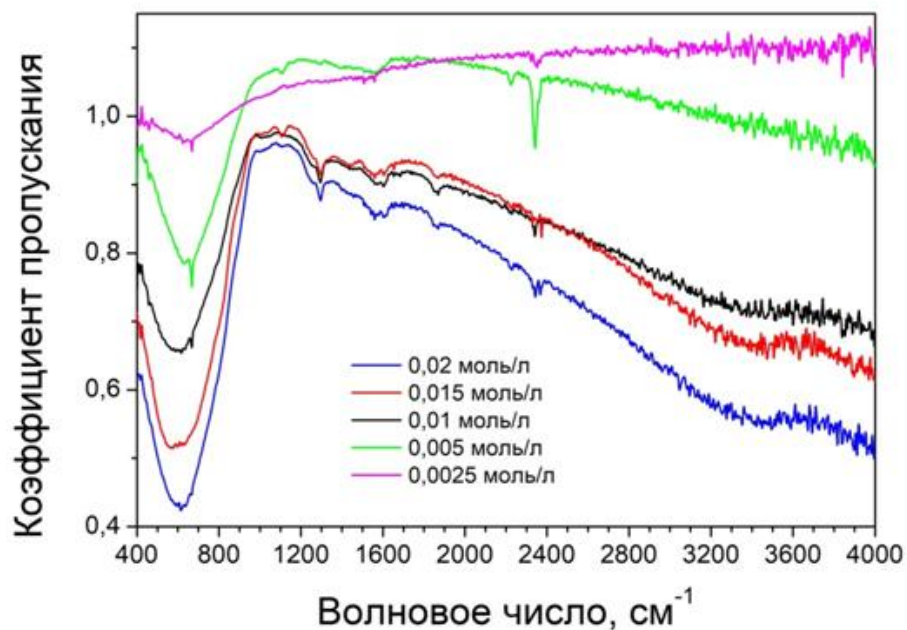


Рисунок 16. ИК-спектры образцов порошка оксида железа и оксида титана, полученных при различных концентрациях  $c(\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = c(\text{ТИПТ}) = C$  в растворе, используемом для создания аэрозоля. Температура первой зоны  $T_1 = 400^\circ\text{C}$ , второй зоны  $T_2 = 400^\circ\text{C}$ , третьей зоны  $T_3 = 155^\circ\text{C}$ , расход газа носителя  $Q = 500$  мл/мин

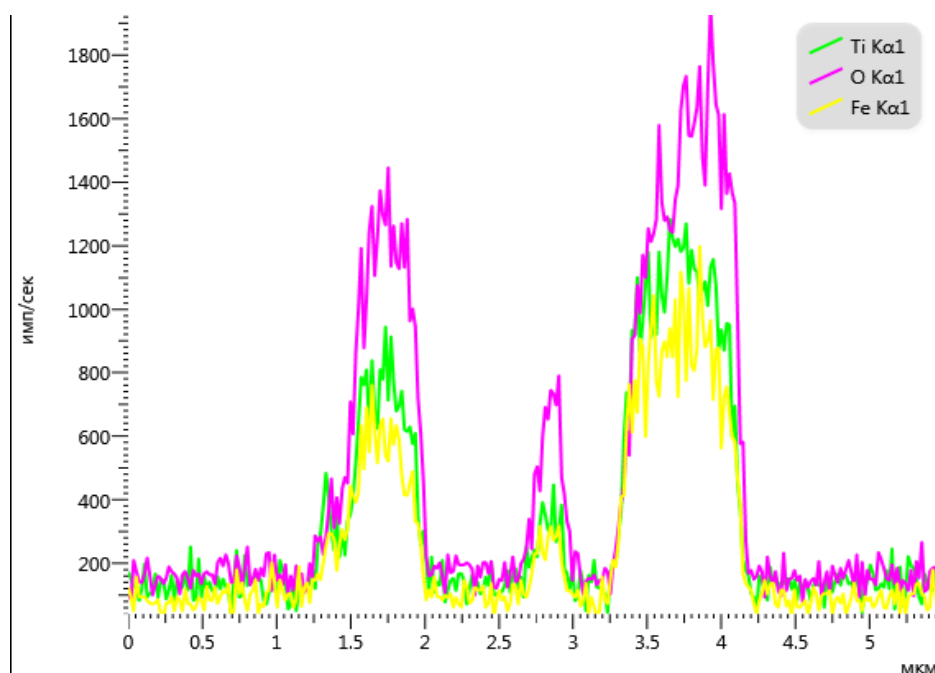
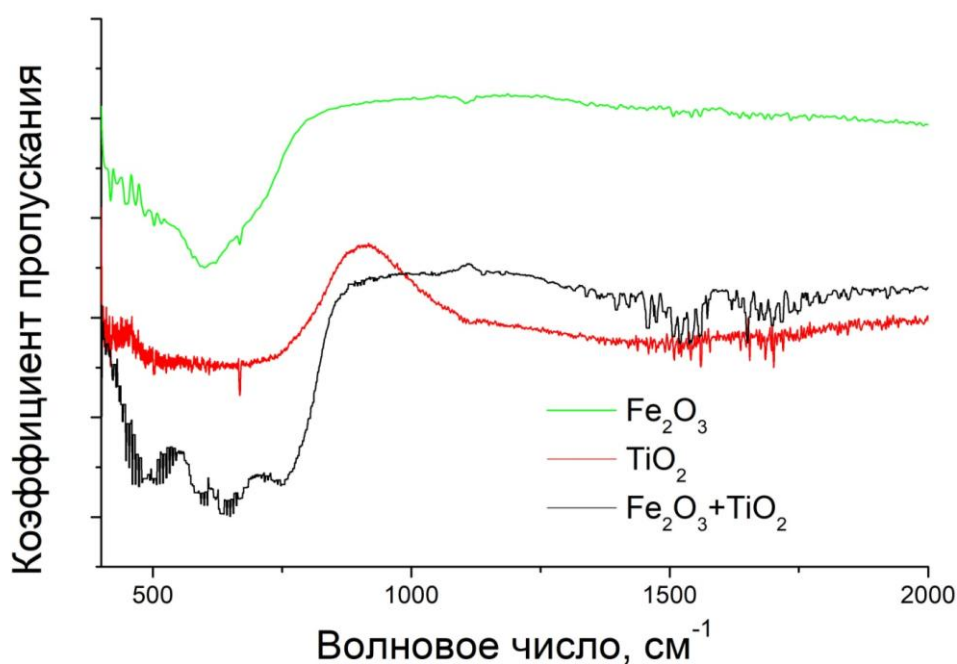


Рисунок 17. Профили распределения элементов в получаемых частицах при концентрации  $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в растворе 0,005 моль/л. Температура первой зоны  $T_1 = 400^\circ\text{C}$ , второй зоны  $T_2 = 400^\circ\text{C}$ , третьей зоны  $T_3 = 155^\circ\text{C}$ , расход газа носителя  $Q = 500$  мл/мин, концентрация ТИПТ – 0,0025 моль/л

Также в главе приведены результаты исследований механизмов синтеза материалов в системе Fe-Ti-O методом АХОГФ, из растворов, содержащих частицы диоксида титана и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и ТИПТ.

На Рисунок 18 приведены ИК-спектры оксида железа, диоксида титана и частиц полученных из раствора, содержащего частицы диоксида титана и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Видно, что сложный спектр частиц состава Fe-Ti-O содержит полосу поглощения с максимумом при  $460 \text{ см}^{-1}$ , характерную для  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , а полосы поглощения при  $415$  и  $668 \text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о присутствии маггемита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) или  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . ИК-спектр диоксида титана содержит широкую полосу поглощения в области  $485\text{-}755 \text{ см}^{-1}$ . Такую же полосу поглощения имеет и образец состава Fe-Ti-O, что указывает на наличие в нем фазы оксида титана.

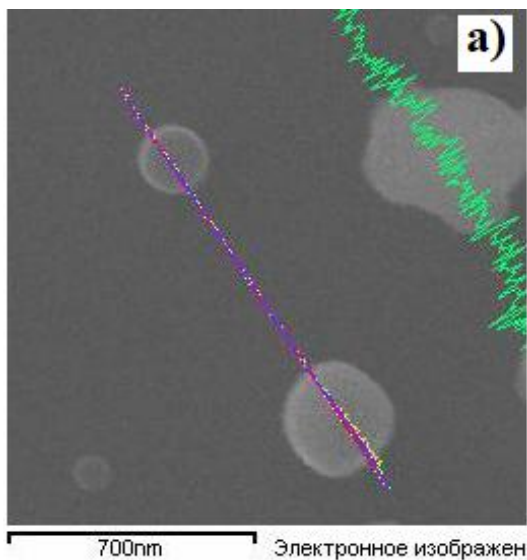


*Рисунок 18. ИК-спектры образцов порошков оксида железа, оксида титана и порошков, полученных из раствора нитрата железа (III) и частиц диоксида титана. Температура первой зоны  $T_1=400^\circ\text{C}$ , второй зоны  $T_2=400^\circ\text{C}$ , третьей зоны  $T_3=155^\circ\text{C}$ . Расход газа-носителя 500 мл/мин.*

*$C(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})=0,005$  моль/л, масса диоксида титана 0,02 г*

Результаты микрорентгеноспектрального анализа, выполненного с помощью РЭМ (Рисунок 19), указывают на то, что и титан и железо

присутствуют в частицах. Однако, элементы распределяются по частице по-разному – железо распределено по частице практически равномерно, в то время как титан сосредоточен в центре частицы. Поэтому, вероятно, крупные частицы представляют собой порошок диоксида титана, покрытый слоем оксида железа. Мелкие частицы состоят из оксида железа.



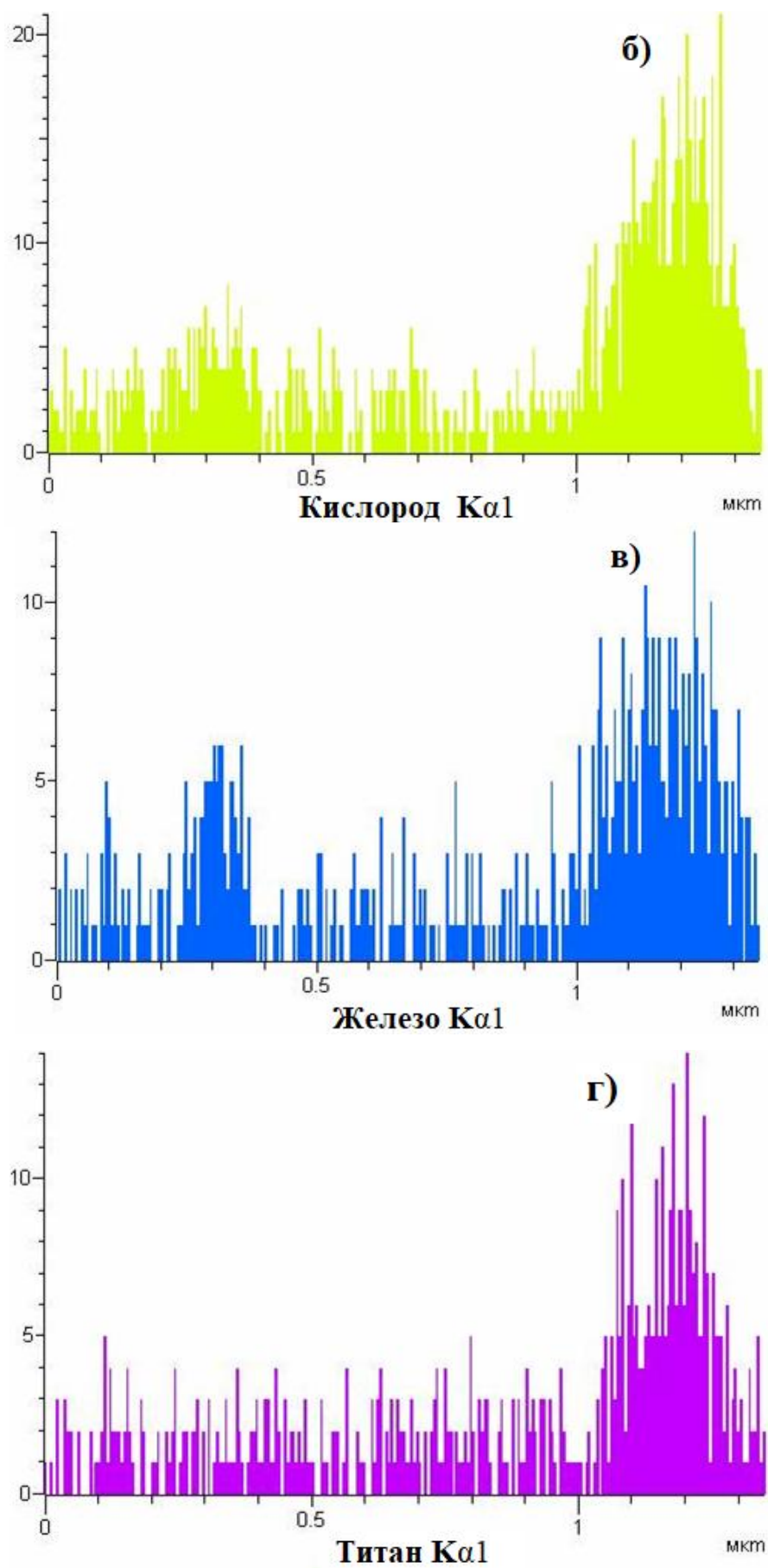


Рисунок 19. РЭМ изображение участка поверхности образца (а) и профили распределения элементов в нем: б) распределение по выбранному профилю

кислорода, в) распределение железа по профилю, г) распределение титана. Температура первой зоны  $T_1=400^\circ\text{C}$ , второй зоны  $T_2=400^\circ\text{C}$ , третьей зоны  $T_3=155^\circ\text{C}$ .  $C(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})=0,005$  моль/л, масса диоксида титана 0,02 г

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Разработана экспериментальная установка для исследования процессов аэрозольного химического осаждения из газовой фазы порошков оксида железа и диоксида титана. В качестве исходных веществ использовались водные растворы ТИПТ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  с и без добавления стабилизатора  $\text{HNO}_3$ . Экспериментально доказана возможность применения различных исходных веществ: водных растворов ТИПТ, стабилизированных  $\text{HNO}_3$ , водных растворов  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  с добавлением и без добавления  $\text{HNO}_3$ , растворов нескольких реагентов и коллоидных растворов.

- Показано, что при любом исходном веществе определяющее влияние на размер частиц оказывает концентрация растворов. Во всех рассмотренных случаях образовывались сферические частицы правильной формы. При снижении концентрации исходных веществ средний диаметр частиц уменьшался, а распределение по размерам становилось более узким.

- Зависимость характеристик получаемых частиц от расхода газа-носителя в значительной степени зависела от изучаемой системы исходных веществ, так как характер зависимости значительно изменялся в каждой серии. При получении аэрозоля из водного раствора  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  при увеличении расхода газа-носителя средний диаметр частиц увеличивается.

При исследовании процесса синтеза частиц оксида железа методом АХОГФ из стабилизированного азотной кислотой водного раствора  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  зависимость среднего размера частиц от расхода газа-носителя имеет минимум, обусловленный изменением фазового состава. В случае использования водного раствора  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , содержащего частицы  $\text{TiO}_2$ , с увеличением расхода газа-носителя средний размер частиц уменьшался. Вероятнее всего, определяющую роль играет размер капель

аэрозолей, образующихся из исходного используемого раствора, так как в случае различных исходных растворов он неодинаков.

- Температуры печей (I) и (II) имели сходное влияние на размеры частиц и на их фазовый состав. Практически во всех исследуемых случаях с ростом температуры одной из печей происходило уменьшение среднего диаметра частиц. При получении оксидов железа из различных растворов, судя по ИК-спектрам, происходило уплотнение частиц и повышение упорядоченности структуры, что подтверждают результаты рентгенофазового анализа. Сходная картина наблюдалась при получении частиц из водного раствора  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , содержащего частицы  $\text{TiO}_2$ .

При получении порошков диоксида титана, напротив, при увеличении температуры печи (I) происходило увеличение размеров частиц. Предположительно, подобное происходило из-за быстрого испарения растворителя с поверхности капель аэрозоля, в результате чего достигалось пресыщение в области вокруг капли, и происходило образование твердой корки. При изменении температуры печи (I) происходило уменьшение размеров частиц и сужение полос поглощения на ИК-спектрах. Однако все образцы серии были аморфными.

Рост температуры печей также приводил к уменьшению интенсивности полос поглощения примесных групп.

- Получены сведения об физико-химических закономерностях синтеза наноструктурированных материалов в системе Ti-Fe-O аэрозольным химическим осаждением из газовой фазы, основанном на использовании растворов нескольких реагентов, основными из которых являются  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и тетраизопропилат титана. Элементы распределялись по частицам равномерно во всей серии экспериментов. Предположительно, в результате синтеза образовывались твердые растворы состава Fe-Ti-O.

- Впервые получены сведения об физико-химических закономерностях синтеза наноструктурированных материалов в системе Ti-Fe-O аэрозольным химическим осаждением из газовой фазы из водного раствора

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , содержащего частицы  $\text{TiO}_2$ . Показана принципиальная возможность получения наноразмерных порошков из растворов, содержащих частицы, а также установлен характер влияния на состав размер и структуру получаемых наночастиц некоторых технологических параметров

**Список работ, опубликованных по теме научно-квалификационной работы**

1. Чапалда Е. Н., Александров С. Е., Филатов Л. А. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ЧАСТИЦ  $\text{TiO}_2$  АЭРОЗОЛЬНЫМ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ //Неделя науки СПбПУ. – 2018. – С. 114-116.

2. Chapalda E. N., Aleksandrov S. E., Kucal E. Research of Regularities of Aerosol Synthesis of Iron Oxide Particles //Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications Ltd, 2019. – Т. 822. – С. 327-333.