

УДК 546.05

ИНДУКЦИОННАЯ ПОТОКОВАЯ ЛЕВИТАЦИЯ КАК НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ НАНОРАЗМЕРНОГО КАРБИДА ТИТАНА

© 2024 г. Е. С. Докин¹, *, А. Н. Марков¹, А. А. Капинос¹, П. П. Грачев¹, А. В. Емельянов¹,
З. А. Маркин¹, А. В. Поплавский¹, К. А. Чередниченко², А. Н. Петухов¹, А. В. Воротынцев¹

¹Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
пр. Гагарина, 23, корп. 5, Нижний Новгород, 603950 Россия

²Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет)
им. И. М. Губкина, Ленинский пр., 65, корп. 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: e-dokin@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.06.2024 г.

После доработки 26.08.2024 г.

Принята к публикации 27.08.2024 г.

Наночастицы карбида титана TiC размером менее 16 нм, получены в одну стадию из объемных образцов методом индукционной потоковой левитации (ИПЛ). Этот метод обладает рядом преимуществ: высокая производительность (до 100 г/ч наночастиц), контроль размера в широком диапазоне (от 0.5 до 500 нм) и бесконтактный нагрев (до 2500°C). Кроме того, он соответствует принципам “зеленой химии”. Метод относится к газофазным технологиям, где металл нагревается высокочастотным электромагнитным полем, находясь при этом в состоянии левитации. Полученные наночастицы карбида титана охарактеризованы различными физико-химическими методами: просвечивающей электронной микроскопией, сканирующей электронной микроскопией, рентгеновской дифракцией, методом низкотемпературной адсорбции азота и динамическим рассеянием света. Исследования показали, что метод ИПЛ является одним из наиболее перспективных способов получения наночастиц, обеспечивает высокую степень чистоты и дисперсности продукции в одну стадию синтеза.

Ключевые слова: наночастицы, прямой синтез, карбид титана

DOI: 10.31857/S0002337X24070053, EDN: LQXYGS

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы определяются как структуры с размерами до 100 нм, что сильно отличает их от макроскопических объектов [1]. Наночастицы применяются в широком спектре областей, включая медицину, химическую промышленность [2, 3], производство солнечных батарей и топливных элементов для накопления энергии. Кроме того, они интегрируются в состав материалов, используемых в повседневной жизни, таких как косметические продукты и текстиль [4–6]. Наночастицы (НЧ) демонстрируют уникальный арсенал физических, химических, электронных, электрических, механических, магнитных, тепловых, ди-

электрических, оптических и биологических свойств [7–9]. НЧ карбида титана занимают особое место благодаря своим уникальным механическим и каталитическим свойствам [10]. Карбид титана представляет собой уникальное сверхтвердое соединение, характеризующееся исключительными прочностными свойствами (9 по шкале Мооса), термостойкостью и устойчивостью к определенным видам кислот [11, 12]. Таким образом, карбид титана играет ключевую роль в создании материалов и инструментов, обеспечивая высокую производительность, стойкость к износу и теплостойкость в различных технических и промышленных приложениях. Среди методов получения наночастиц карбида титана можно выделить

вакуумный отжиг [13], карбидизацию [14], самораспространяющийся высокотемпературный синтез [15].

Один из перспективных методов синтеза НЧ карбида титана — индукционная потоковая левитация (ИПЛ). Основные преимущества этого метода включают высокую производительность (до 100 г/ч), возможность контроля размера наночастиц в широком диапазоне (0.5–500 нм), бесконтактный нагрев (до 2500°C) и отсутствие вредных побочных продуктов, что обеспечивает высокую чистоту получаемых наночастиц и экологичность процесса. Особенностью данного метода является испарение металла в состоянии левитации в высокочастотном поле индуктора особой конфигурации. С помощью данного метода уже были получены наночастицы различных металлов [16].

Целью работы является получение наночастиц карбида титана со средним размером 15 нм и оптимизация условий синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые материалы. В качестве исходных материалов использовались: титановая проволока диаметром 0.4 мм (99.9999%, Sigma-Aldrich, Германия); метан газообразный чистый (99.9% НИИ КМ, Россия); аргон (99.9995%) (ООО “Мониторинг”, Россия).

Методика синтеза. Предварительно система откачивается до вакуума 10^{-2} – 10^{-3} мбар в течение 2 ч для удаления влаги и кислорода, затем заполняется аргоном до 1000 мбар при скорости 9 л/мин. Для синтеза НЧ карбида титана методом ИПЛ использовался реактор из кварца. Под действием электромагнитного поля особой конфигурации, создаваемого катушкой индуктивности, объемный образец титана переходит в состояние левитации и разогревается до температуры, превышающей температуру плавления (2100°C). Для поддержания непрерывности процесса образец подпитывается проволокой того же материала. НЧ конденсируются в потоке газа-хладагента и оседают на нейлоновом фильтре. Система имеет два сборника: первый для стабилизации условий синтеза, второй для сбора наночастиц. По завершении

синтеза вакуумные краны на обеих сторонах сборника закрываются, сохраняя инертную атмосферу, а сбор НЧ проводится в перчаточном боксе Mbraun Labstar. НЧ получали в потоке газовой смеси метана 0.2 л/мин и аргона 9 л/мин в проточном реакторе с производительностью 2 г/ч при давлении 500 мбар.

Физико-химическую характеристику синтезированных НЧ TiC проводили следующими методами. Морфологию частиц изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Структурные характеристики нанопорошков оценивали методом низкотемпературной порометрии, распределение частиц по размерам получено с помощью метода динамического рассеяния света (ДРС). Фазовый состав образца определялся методом рентгенофазового анализа (РФА).

Размер и морфология частиц изучены методом СЭМ на Regulus SU8100 (Hitachi, Япония) и Merlin (Carl Zeiss, Германия) с использованием встроенного вторичного электронного детектора при энергии 5–7 эВ. Вакуум в камере микроскопа составлял приблизительно 10^{-6} мбар. Частицы диспергировались в гексане с помощью ультразвука, закреплялись на держателе с помощью углеродной клейкой ленты и покрывались пленкой Au/Pd толщиной 3 нм методом магнетронного распыления на установке Q150RS (Кворум, Великобритания) для компенсации заряда от электронного пучка.

ПЭМ проводилась на приборе LIBRA 200 MC Schottky (Carl Zeiss AG, Германия) с автоэмиссионной пушкой при 200 кВ и разрешении 0.12 нм. Пробы наносились на медные сетки с формованным покрытием типа Lacey, 200 меш методом “фишинга” после ультразвукового диспергирования НЧ в *n*-гексане.

Фазовый состав НЧ был подтвержден методом РФА (Shimadzu XRD-6100, Япония). Измерения проводились при 30 кВ и 30 мА, с рассеивающей щелью 0.3 мм в диапазоне углов 20°–80° (2 θ) с шагом сканирования 0.02° и экспозицией 0.5 с на шаг.

Распределение НЧ по размерам было найдено методом ДРС на приборе NANO-flex II (Microtrac Inc., США), который анализирует частицы в диапазоне от 0.3 нм до 10 мкм. В качестве жидкой фазы использовался *n*-гексан с ζ -потенциалом 40–46 мВ, определенным на приборе NANO-flex Stabino (Microtrac Inc., США). Концентрация суспензий составляла 1000 ppm, диспергирование ультразвуком проводилось в течение 20 мин.

Изучение сыпучих материалов часто требует анализа их поверхности. Интерпретация различных типов изотерм позволяет оценить удельную поверхность с использованием метода БЭТ и найти распределение пор по размерам по методу Барретта–Джойнер–Халенды, а также общий объем пор и средний размер частиц. Удельную поверхность и распределение пор по размерам определяли по изотермам абсорбции/десорбции, полученным на приборе Autosorb IQ (Quantachrome Instruments, США) с предварительной временной подготовкой образцов. Перед началом анализа образцы дега-

зировались при 50°C в течение 6 ч в вакууме 10^{−4} мбар.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлено СЭМ изображение образца TiC. Видно, что образец карбида титана представляет собой сильно агломерированные сферические НЧ. Пиковые и средние значения размера НЧ представлены в табл. 1. Распределение НЧ карбида титана на основании данных СЭМ можно отнести к логнормальному.

Полученные ПЭМ-снимки были подвергнуты статистической обработке для установления распределения НЧ по размерам. На рис. 2 представлена микрофотография НЧ карбида титана. Просматривается четкая прямоугольная форма синтезированных НЧ, согласующаяся с кубической сингонией соединения. Средний размер НЧ составляет 12 нм.

На рис. 3 показана рентгенограмма полученных НЧ карбида титана, синтезированных методом ИПЛ. Наблюдаются

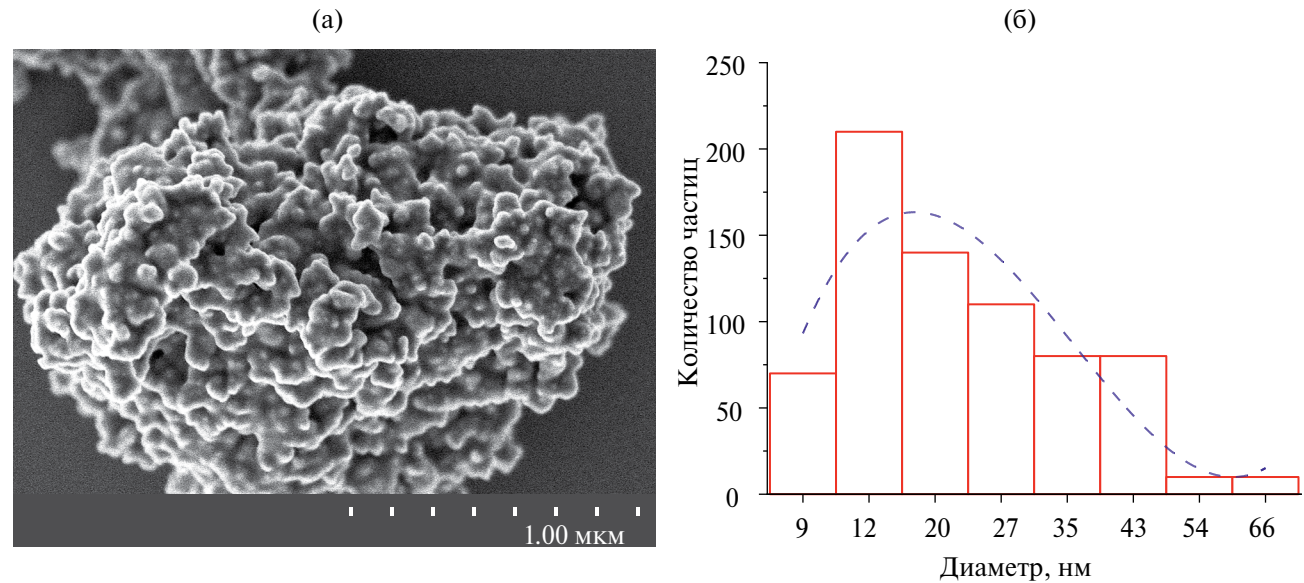


Рис. 1. СЭМ-снимок НЧ карбида титана (а) и распределение частиц по размерам (б).

Таблица 1. Средний размер НЧ карбида титана, определенный различными методами

<D> _{БЭТ} , нм	ПЭМ		СЭМ		<D> _{РФА} , нм	ДРС	
	<D>, нм	Peak, нм	<D>, нм	Peak, нм		<D>, нм	Peak, нм
12	11.7	13.2	13.9	12.6	15	12.8	10.9

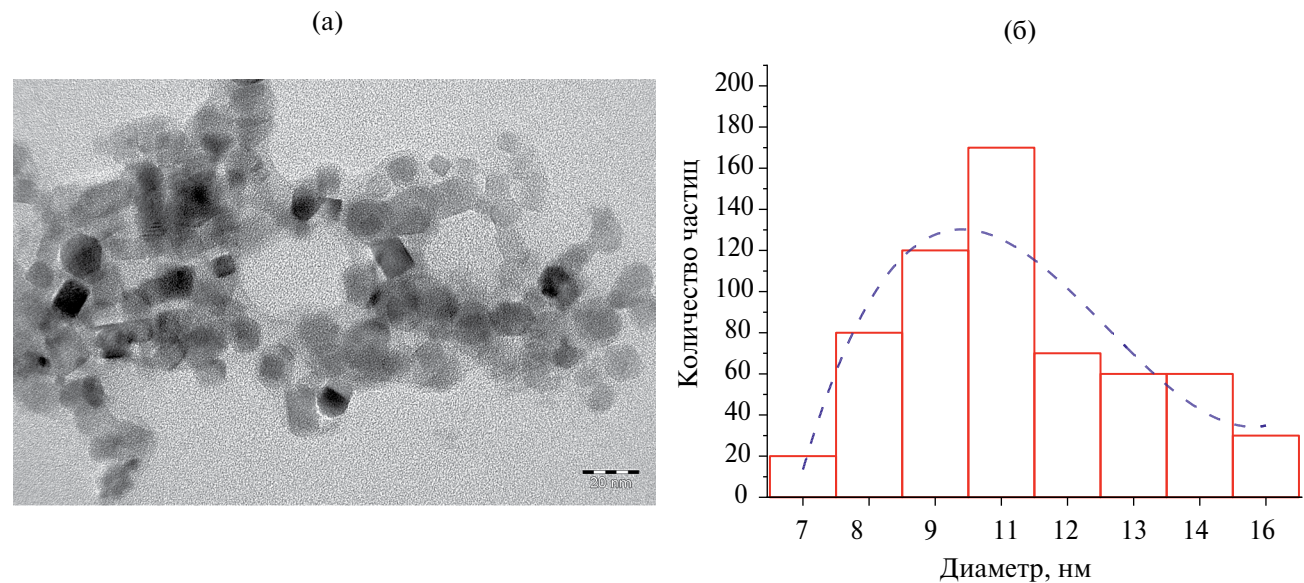


Рис. 2. ПЭМ-снимок НЧ карбида титана (а) и распределение частиц по размерам (б).

пять характерных пиков (111, 200, 202, 311 и 222) при $2\theta = 36.06^\circ, 41.84^\circ, 60.64^\circ, 72.52^\circ$ и 76.38° соответственно. Эти пики отвечают кубической сингонии (структурный тип $Fm\bar{3}m$) и согласуются с базой данных COD № 9008747. Размер кристаллитов, рассчитанный на основании уравнения Шеррера по наиболее интенсивному пику, составил 15 нм.

На рис. 4 представлено распределение наночастиц карбида титана. Анализ распределения наночастиц TiC с усредненным удельным размером 12 нм указывает на их монодисперсность, однако присутствуют более крупные частицы, примерно 20 нм в диаметре. Наблюдается небольшое откло-

нение в распределении по интенсивности и количеству НЧ, что также позволяет сделать предположение об их монодисперсности. Это предположение подтверждается индексом полидисперсности, оцененным на уровне 0.184.

Результаты порометрии представлены в табл. 2. Благодаря сферической форме НЧ можно оценить их средний размер по удельной поверхности $S_{уд}$, что важно для дальнейшего понимания и использования этих материалов. Зная удельную поверхность и считая НЧ сферическими, можно применить формулу

$$D_{БЭТ} = \frac{6}{S_{уд}\rho},$$

где ρ – плотность материала, г/см³.

Из табл. 2 видно, что полученные результаты по размерам частиц имеют хорошую сходимость с другими методами исследования, особенно с ПЭМ и СЭМ.

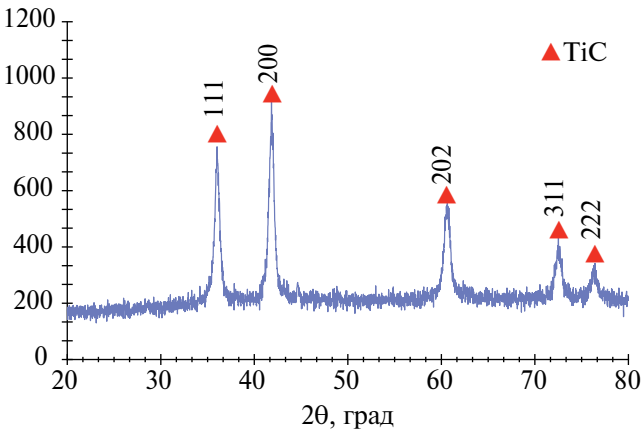


Рис. 3. Рентгенограмма синтезированных НЧ карбида титана.

Таблица 2. Структурные характеристики НЧ карбида титана по данным низкотемпературной адсорбции азота

$S_{БЭТ}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$\langle D \rangle_{пор}$, нм	Средний размер частиц, нм
107.34	0.732	1.944	12

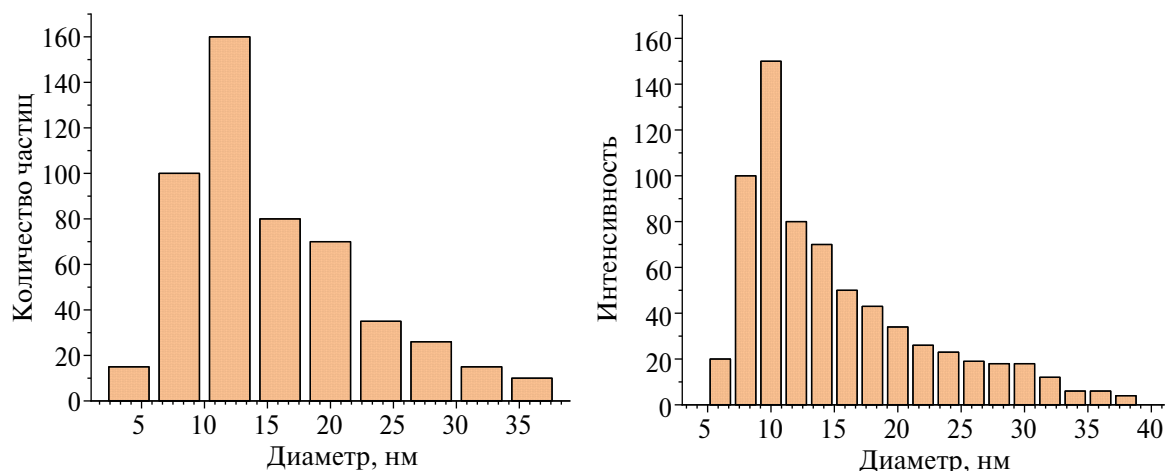


Рис. 4. Распределение НЧ TiC, полученное методом ДРС: а — по количеству частиц, б — по интенсивности частиц.

На рис. 5 показаны изотермы адсорбции/десорбции, полученные для НЧ карбида титана. Кривая относится к изотерме смешанного типа 2 и 3, присущей макропористым адсорбентам. Этот тип изотермы характеризует собой свободную монослойную адсорбцию. Незначительная точка перегиба в области относительного давления 0.15 определяется повышенным взаимодействием адсорбат–адсорбат по сравнению с взаимодействием адсорбат–адсорбент. Полученный гистерезис между изотермами адсорбции и десорбции указывает на наличие мезопор. Этот тип гистерезиса относится к типу А и характерен для пор цилиндрической формы.

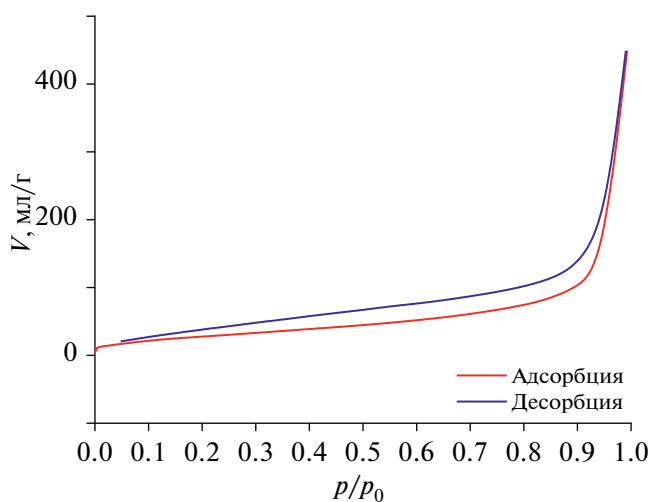


Рис. 5. Изотерма адсорбции–десорбции полученных НЧ TiC (N_2 , 77 K).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методом ИПЛ получены НЧ карбида титана. Показано, что полученные НЧ имеют средний размер 12 нм и обладают кубической кристаллической структурой (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Отсутствие рефлексов примесных компонентов на рентгенограмме образца карбида титана указывает на возможность синтеза методом ИПЛ высокочистых НЧ, применяемых в качестве жаропрочных, износостойких материалов. Данный метод обеспечивает бесконтактный способ нагрева образцов, одностадийность процесса и отсутствие дополнительных реагентов в процессе получения НЧ.

Полученные образцы были исследованы с помощью комплекса физико-химических методов. Метод ИПЛ перспективен для получения карбидов металлов в соответствии с современными требованиями “зеленой” химии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 20-79-10097 “Физико-химические основы управляемого синтеза наночастиц, нанокластеров и летучих гидридов методом левитации в индукционном потоке”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *De M., Ghosh P.S., Rotello V.M.* Applications of Nanoparticles in Biology // *Adv. Mater.* 2008. V. 20. № 22. P. 4225–4241. <https://doi.org/10.1002/adma.200703183>
2. *Klębowski B., Depciuch J., Parlińska-Wojtan M., Baran J.* Applications of Noble Metal-Based Nanoparticles in Medicine // *Int. J. Mol. Sci.* 2018. V. 19. № 12. P. 4031. <https://doi.org/10.3390/ijms19124031>
3. *Sircar A., Rayavarapu K., Bist N., Yadav K., Singh S.* Applications of Nanoparticles in Enhanced Oil Recovery // *Pet. Res.* 2022. V. 7. № 1. P. 77–90. <https://doi.org/10.1016/j.ptlrs.2021.08.004>
4. *Shahidi S.* Magnetic Nanoparticles Application in the Textile Industry — A Review // *J. Ind. Text.* 2021. V. 50. № 7. P. 970–989. <https://doi.org/10.1177/1528083719851852>
5. *Ashwin Sidharth N., Mani Rahulan K., Angeline Little Flower N.* Polymer Nanoparticle Hybrid Membrane for Fuel Cell Application // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2022. V. 1219. № 1. P. 1219. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1219/1/012042>
6. *Amalraj S., Michael P.A.* Synthesis and Characterization of Al_2O_3 and CuO Nanoparticles into Nanofluids for Solar Panel Applications // *Results Phys.* 2019. V. 15. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102797>
7. *Khodashenas B., Ghorbani H.R.* Synthesis of Silver Nanoparticles with Different Shapes // *Arab. J. Chem.* 2019. V. 12. № 8. P. 1823–1838. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.014>
8. *Ebadi M., Bullo S., Buskaran K., Hussein M.Z., Fakurazi S., Pastorin G.* Dual-functional Iron Oxide Nanoparticles Coated with Polyvinyl Alcohol/5-Fluorouracil/Zinc-Aluminium-Layered Double Hydroxide for a Simultaneous Drug and Target Delivery System // *Polymers (Basel)*. 2021. V. 13. № 6. P. 855. <https://doi.org/10.3390/polym13060855>
9. *Ahmad F., Mounir Salem-Bekhit M., Khan F. et al.* Unique Properties of Surface-Functionalized Nanoparticles for Bio-Application: Functionalization Mechanisms and Importance in Application // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. № 8. P. 1333. <https://doi.org/10.3390/nano12081333>
10. *Han L., Wang M., Sun H. et al.* Porous Titanium Scaffolds with Self-Assembled Micro/Nano-Hierarchical Structure for Dual Functions of Bone Regeneration and Anti-Infection // *J. Biomed Mater. Res.* 2017. V. 105. № 12. P. 3482–3492. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.36178>
11. *Sha X., Xiao N., Guan Y., Yi X.* A First-Principles Investigation on Mechanical and Metallic Properties of Titanium Carbides Under Pressure // *J. Mater. Sci. Technol.* 2018. V. 34. № 10. P. 1953–1958. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.02.012>
12. *Krutsikii Y.L., Gudyma T.S., Kuchumova I.D., Khabirov R.R., Antropova K.A.* Carbides of Transition Metals: Properties, Application and Production. Review. Part 1. Titanium and Vanadium Carbides // *Izv. Ferrous Metallurgy*. 2022. V. 65. № 5. P. 305–322. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-5-305-322>
13. *Xie Z., Deng Y., Yang Y. et al.* Preparation of Nano-Sized Titanium Carbide Particles Via a Vacuum Carbothermal Reduction Approach Coupled with Purification Under Hydrogen/Argon Mixed Gas // *RSC Adv.* 2017. V. 7. № 15. P. 9037–9044. <https://doi.org/10.1039/c6ra28264d>
14. *Galevsky G.V., Rudneva V.V., Garbuzova A.K., Valuev D.V.* Titanium Carbide: Nanotechnology, Properties, Application // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2015. P. 1–6. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/91/1/012017>
15. *Warner T.E., Clausen A.K., Poulsen M.G.* Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Titanium Carbide: an Educational Module Using a Wooden Block Reactor // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2019. V. 28. № 1. P. 56–63. <https://doi.org/10.3103/S106138621901014X>
16. *Markov A.N., Vorotyntsev A.V., Kapinos A.A. et al.* Direct Synthesis of Al, Mg, Ni, and Ti Nanoparticles by Induction Flow Levitation Technique // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2022. V. 10. № 24. P. 7929–7941. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c00940>