

УДК 546.05

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ КАРБИДА ЖЕЛЕЗА В НЕПРЕРЫВНОМ РЕЖИМЕ МЕТОДОМ ИНДУКЦИОННОЙ ПОТОКОВОЙ ЛЕВИТАЦИИ

© 2024 г. А. А. Капинос^{1, *}, А. Н. Марков¹, Е. С. Докин¹, П. П. Грачев¹, А. В. Емельянов¹, А. В. Поплавский¹, К. А. Чередниченко², И. А. Фанар¹, А. Н. Петухов¹, А. В. Воротынцев¹

¹Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, корп. 2, 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: a.kapinos@unn.ru

Поступила в редакцию 06.08.2024 г.

После доработки 21.10.2024 г.

Принята к публикации 22.10.2024 г.

Получены наночастицы карбида железа Fe_3C и наночастицы железа, покрытые пленкой из карбида железа ($\text{Fe@Fe}_3\text{C}$), из объемного образца железа методом индукционной потоковой левитации. Данный метод имеет ряд преимуществ: высокая производительность (до 100 г/ч), непрерывность процесса, бесконтактный нагрев до 2500°C, отсутствие вредных выбросов. Размер полученных наночастиц составил менее 24 нм. Для получения наночастиц карбида железа использовали два реагента (ацетилен и гексан), наночастицы $\text{Fe@Fe}_3\text{C}$ со структурой “ядро/оболочка” были получены при взаимодействии сконденсированных наночастиц с ацетиленом в кварцевом реакторе, средний размер ядра составил 7 нм. Все полученные наночастицы были охарактеризованы различными физико-химическими методами: ПЭМ, РФА, БЭТ, STSA, ДРС.

Ключевые слова: железо, карбид железа, наночастицы, core-shell, индукционная потоковая левитация

DOI: 10.31857/S0002337X24070067, **EDN:** LQXCVI

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы различных материалов и соединений в последнее время привлекают внимание ученых из различных областей науки, что связано с их новыми уникальными свойствами, которые не характерны для микрочастиц или макрочастиц. Наночастицами называются частицы, которые обладают в двух или трех измерениях размером менее 100 нм [1, 2].

Существует огромное множество методов получения частиц наноразмерного диапазона, которые можно поделить на физические [3, 4], химические [5] и биологические [6]. Все эти методы разделяются по подходам к получению частиц: “снизу вверх” и “сверху вниз”. В подходе “сверху вниз” в качестве исходного объекта для получения наноча-

стиц используется объемный материал, из которого получают наноразмерные частицы. Принципиальное отличие подхода “снизу вверх” заключается в том, что исходными объектами являются атомы или молекулы, из которых “вырастают” наночастицы [7].

Наночастицы, обладающие магнитными свойствами, находят широкое применение во многих отраслях: катализ [8, 9], композитные полимерные материалы [10], диагностика и лечение заболеваний [11], биосенсорика [12] и др. [13, 14].

На сегодняшний день наиболее изученными и широко применяемыми наночастицами с магнитными свойствами являются частицы из оксида железа в форме магнетита и маггемита [15]. Однако они обладают достаточно низким магнитным насыщением,

что ограничивает их применение во многих приложениях. Наночастицы из чистого железа имеют значительно более высокое магнитное насыщение, но из-за своей цитотоксичности не пригодны для медицинского применения и в присутствии кислорода или воды подвергаются быстрому окислению [16]. Наиболее привлекательной альтернативой являются частицы из карбида железа, которые проявляют более высокое магнитное насыщение и обладают высокой химической стабильностью [17].

Наноразмерные частицы из карбида железа весьма привлекательны для применения в биомедицинских и каталитических областях науки и промышленности. Из-за высокого магнитного момента они широко применяются в биомедицине в качестве контрастных агентов для МРТ [18], в терапии опухолей [19, 20]. В катализе такие частицы нашли применение в получении экологически чистого топлива с помощью процесса Фишера–Тропша [21] для восстановления кислорода низкотемпературных топливных элементов [22].

Одним из наиболее перспективных методов получения наночастиц является индукционная потоковая левитация [23, 24], которая обладает рядом преимуществ: отсутствие вредных выбросов, легкость изменения параметров получаемых частиц, бесконтактный нагрев и синтез в инертной атмосфере, препятствующий внесению дополнительного загрязнения в получаемый продукт.

Цель данной работы – получение методом индукционной потоковой левитации чистых наночастиц карбида железа (Fe_3C), а также наночастиц со структурой “ядро/оболочка” $\text{Fe@Fe}_3\text{C}$ со средним размером менее 25 нм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые материалы. Для синтеза наночастиц карбида железа использовались следующие материалы: железная проволока диаметром 0.3 мм (99.999% Sigma-Aldrich, Германия); ацетилен марки А 2,5 (99.9% НИИ КМ, Россия); аргон (99.9995%) (ООО “Мониторинг”, Россия); гексан “ос.ч.” (ООО “Компонент-реактив”, Россия).

Методика синтеза. Наночастицы карбида железа были синтезированы методом индукционной потоковой левитации. Данный метод основан на бесконтактном испарении объемного образца в состоянии электромагнитной левитации. Объемный образец из железа в форме цилиндра массой 0.5 г помещается в кварцевый реактор в зону противоточного индуктора. Затем для удаления следов влаги и воздуха вся газовая система установки вакуумируется до 10^{-3} мбар в течение 3 ч (давление контролируется датчиком VSR53D Thyracont, Германия). Далее система наполняется аргоном до необходимого давления, при котором проходит синтез, устанавливается поток аргона с расходом 10 л/мин (поддержание необходимого расхода газа происходит с помощью массового контроллера расхода газа Bronkhorst, Нидерланды), давление в реакторе поддерживается на уровне 800 мбар. Затем на индуктор подается высокочастотное напряжение (440 кГц), под действием электромагнитного поля от противоточного индуктора образец переходит в состояние бесконтактной левитации и нагревается до температуры 1800°C . При данной температуре с поверхности расплавленного образца происходит испарение атомов железа, которые конденсируются в наночастицы, сконденсированные наночастицы потоком инертного газа переносятся в реакционную зону. Реакционная зона организовывается путем дополнительного ввода реакционного газа в кварцевый реактор через специальный кольцевой зазор (рис. 1). В зоне реакции происходит взаимодействие между горячими наночастицами и реакционным газом, в результате которого получается карбид железа.

В работе были получены наночастицы двух разных структур. Для получения наночастиц чистого Fe_3C в реакционную зону подавался гексан в виде паров с объемным расходом 420 мл/мин, при подаче в реакционную зону ацетилена с расходом 500 мл/мин были получены наночастицы со структурой “ядро/оболочка” $\text{Fe@Fe}_3\text{C}$. Для восполнения испаряемого образца с целью непрерывности и стационарности процесса в левитирующую каплю расплавленного металла непрерывно вводится проволока из того же

материала со скоростью 4 г/ч. Газовая система установки оснащена двумя нейлоновыми фильтрами, на которых происходит сбор получаемых наночастиц. Один из фильтров используется во время начала и окончания синтеза наночастиц, так как на этих этапах параметры синтеза наночастиц не являются стационарными, что отражается на характеристиках получаемых наночастиц. После того как все параметры выйдут на стационарный режим (30–40 мин), сбор наночастиц происходит на второй фильтр, который оснащен системой самоочистки фильтрующего элемента.

Методы характеристики. Полученные наночастицы были охарактеризованы различными физико-химическими методами. Морфологию полученных частиц изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Структурные параметры частиц оценивали при помощи низкотемпературной адсорбции–десорбции азота с применением моделей БЭТ и STSA. Фазовый состав полученных наночастиц был изу-

чен при помощи рентгенофазового анализа (РФА). Средний размер полученных частиц был изучен методами динамического рассеяния света (ДРС), а также ПЭМ, БЭТ, РФА.

ПЭМ выполняли на приборе LIBRA 200 MC Schottky Carl Zeiss AG (Германия) с напряжением на автоэмиссионной пушке 200 кВ и с разрешением 0.12 нм. Образцы наночастиц были нанесены на медные сеточки с формварной поддерживающей сеткой типа Lacey, 200 mesh методом “фишинга” из раствора гексана, в котором под действием ультразвука были диспергированы наночастицы.

РФА проводили на приборе Shimadzu XRD-7000 (Япония) при 40 кВ и 30 мА. Рассеивающая щель RS передней части детектора имела ширину 0.3 мм. Экспозицию проводили в диапазоне углов 10° – 90° (2θ). Шаг сканирования составлял 0.02° , экспозиция на каждом шаге 0.5 с.

ДРС использовали для получения распределения по размерам наночастиц на приборе NANO-flex II Microtrac Inc (США), который позволяет анализировать частицы с размером от 0.3 нм до 10 мкм. В качестве жидкой фазы для суспензии наночастиц применялся гексан. Величина ζ -потенциала находилась в диапазоне 40–46 мВ, что было определено с помощью прибора NANO-flex Stabino Microtrac Inc. (США).

Низкотемпературная адсорбция–десорбция азота. Удельная поверхность была определена на основе изотерм адсорбции–десорбции, полученных с помощью прибора Autosorb IQ Quantachrome Instruments (США). Перед этим образцы подвергались предварительной обработке при 50°C в течение 6 ч под вакуумом 10^{-4} мбар для дегазации. Площадь поверхности и средний удельный размер частиц рассчитывали методами БЭТ, STSA.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Метод индукционной потоковой левитации является универсальным для получения наночастиц из токопроводящих материалов, так как позволяет контролировать их размер путем изменения параметров синтеза (температуры образца, скорости газа, давления

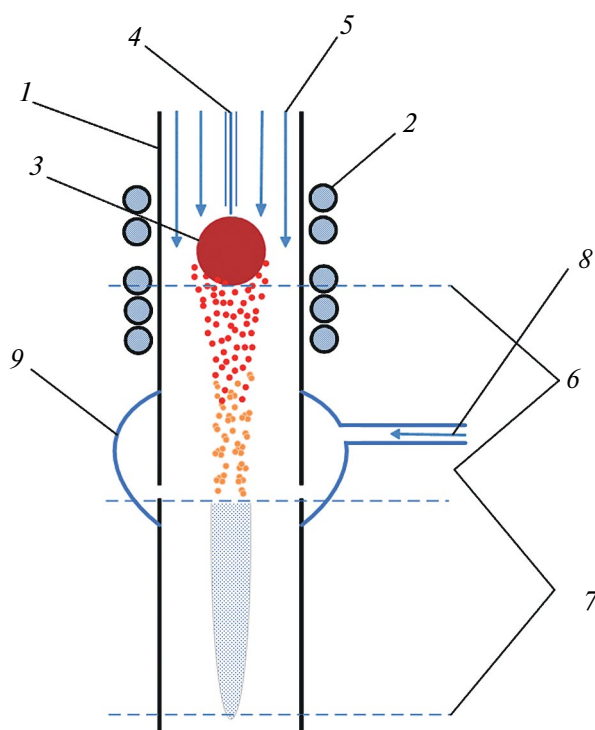


Рис. 1. Схема реактора: 1 — кварцевый реактор, 2 — противоточный индуктор, 3 — левитирующий образец, 4 — железная проволока, 5 — поток инертного газа, 6 — зона испарения и конденсации, 7 — зона реакции, 8 — ввод реакционного газа, 9 — кольцевой зазор.

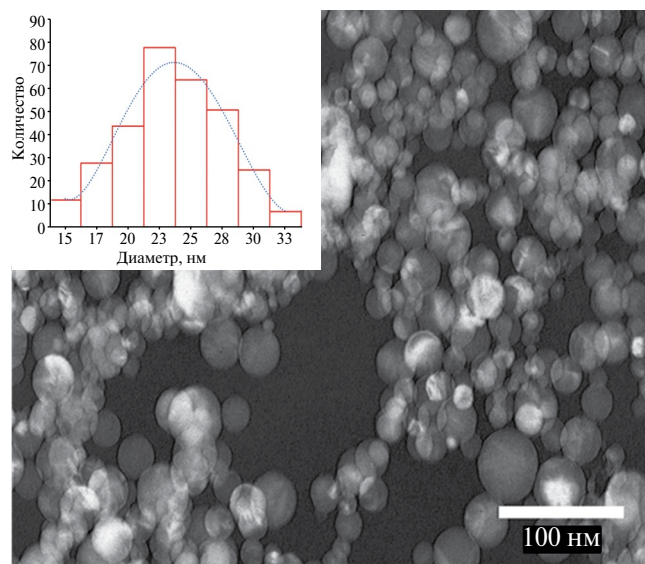


Рис. 2. ПЭМ-изображение наночастиц Fe_3C .

в реакторе), а также получать наночастицы различных соединений (оксиды, нитриды, карбиды и др.) путем ввода реакционных газов в зону реакции.

Правильная конфигурация индуктора, а также особая конструкция кварцевого реактора с кольцевым зазором для дополнительного ввода реакционного газа позволили получить наночастицы карбида железа с различными структурными характеристиками.

Морфология полученных наночастиц была исследована при помощи ПЭМ. Микрофотография наночастиц карбида железа, полученных при использовании паров гексана в качестве реакционного газа, показана на рис. 2. Согласно представленной микрофотографии, полученные наночастицы имеют сферическую форму со средним диаметром 23 нм.

Согласно ПЭМ-снимку на рис. 3, при подаче ацетилена через специальный кольцевой зазор в зону реакции были получены наночастицы со структурой “ядро/оболочка” $\text{Fe@Fe}_3\text{C}$, средний размер которых составляет 20 нм со средним размером ядра из Fe 7 нм.

На рис. 4 представлена рентгенограмма наночастиц карбида железа, полученных методом индукционной потоковой левитации при использовании паров гексана в качестве реагента. При сравнении со стандартом кар-

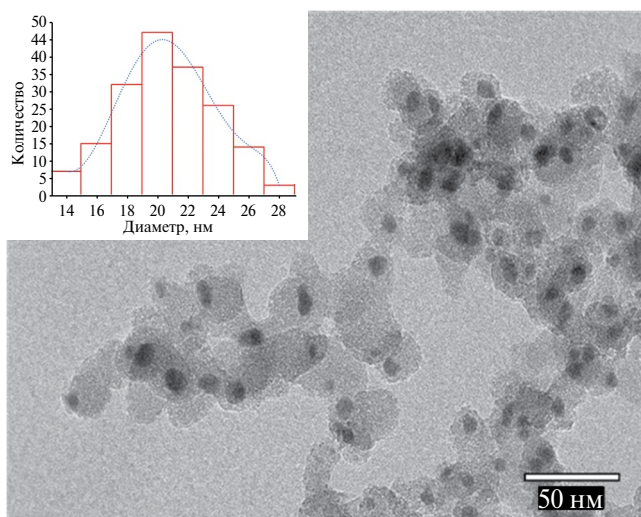


Рис. 3. ПЭМ-изображение наночастиц “ядро/оболочка” $\text{Fe@Fe}_3\text{C}$.

бида железа (PDF № 35-0772) наблюдаются характерные дифракционные пики Fe_3C при $2\theta = 39.79^\circ$, 43.76° , 44.99° и 57.99° . Они соответствуют плоскостям (002), (102), (031) и (301) орторомбической структуры (пр. гр. $Pnma$).

На рентгенограмме наночастиц $\text{Fe@Fe}_3\text{C}$ (рис. 5) присутствуют четыре дифракционных пика Fe_3C при $2\theta = 39.79^\circ$, 43.76° , 44.99° и 57.99° , которые соответствуют плоскостям (002), (102), (031) и (301) орторомбической структуры (пр. гр. $Pnma$) согласно PDF № 35-0772. Также на рентгенограмме присутствуют дифракционные максимумы железа при 2θ 44.64° , 65.02° , 82.33° , соответствующие плоскостям (110), (200) и (211) кубической сингонии (PDF №06-0696).

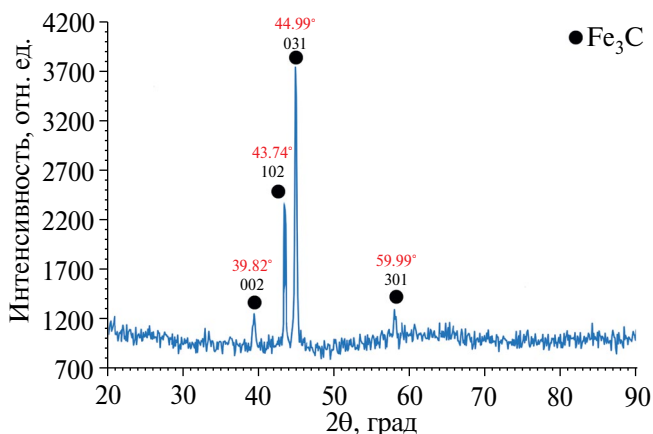


Рис. 4. Рентгенограмма наночастиц карбида железа.

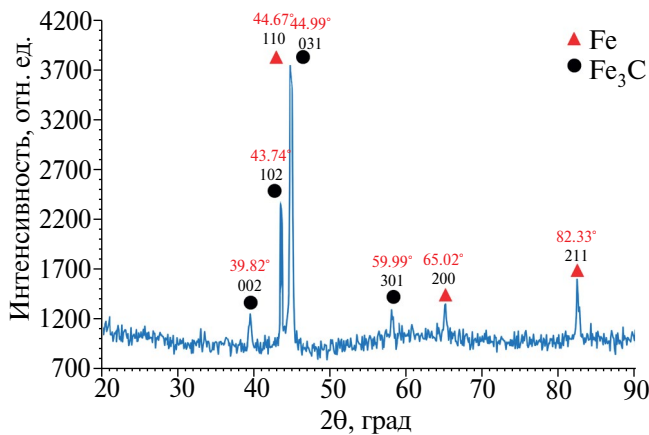


Рис. 5. Рентгенограмма наночастиц Fe@Fe₃C со структурой “ядро/оболочка”.

В обоих образцах отсутствуют пики каких-либо примесных компонентов, то есть в процессе синтеза наночастиц методом индукционной потоковой левитации не происходит дополнительного загрязнения, так как процесс проходит в бесконтактном режиме. По полученным рентгенограммам с применением формулы Шеррера был вычислен средний размер кристаллитов (табл. 1):

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \tag{1}$$

где d – средний размер кристаллитов, K – постоянная Шеррера ($K = 0.94$), λ – длина волны рентгеновского излучения (длина волны CuK $_{\alpha}$ -излучения 0.15418 нм), β – ши-

рина рефлекса на полувывоте, θ – угол дифракции.

Таблица 1. Структурные характеристики полученных наночастиц

Нано-частица	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	S_{STSA} , м ² /г	$D_{\text{БЭТ}}$, нм	$d_{\text{ПЭМ}}$, нм	$d_{\text{РФА}}$, нм	$d_{\text{ДРС}}$, нм
Fe ₃ C	35.6	36.3	22	23	25	21
Fe@Fe ₃ C	41.2	41.7	—	23	—	24

Методом ДРС были получены данные о среднем размере и распределение по размерам. Представленные на рис. 6 и 7 результаты являются средними значениями для каждого образца и были рассчитаны на основе трех измерений, проведенных в течение 90 с.

На рис. 6 представлено распределение для наночастиц карбида железа, средний по количеству размер частиц составляет 21 нм с пиком в области 20 нм. Распределение наночастиц по интенсивности показывает разброс от 10 до 70 нм, скорее всего, это связано с агрегацией.

На рис. 7 представлено распределение наночастиц “ядро/оболочка” Fe@Fe₃C. Анализ распределения наночастиц с усредненным удельным размером в 24 нм указывает на их монодисперсность, однако наблюдаются более крупные частицы, примерно 30 нм в диаметре.

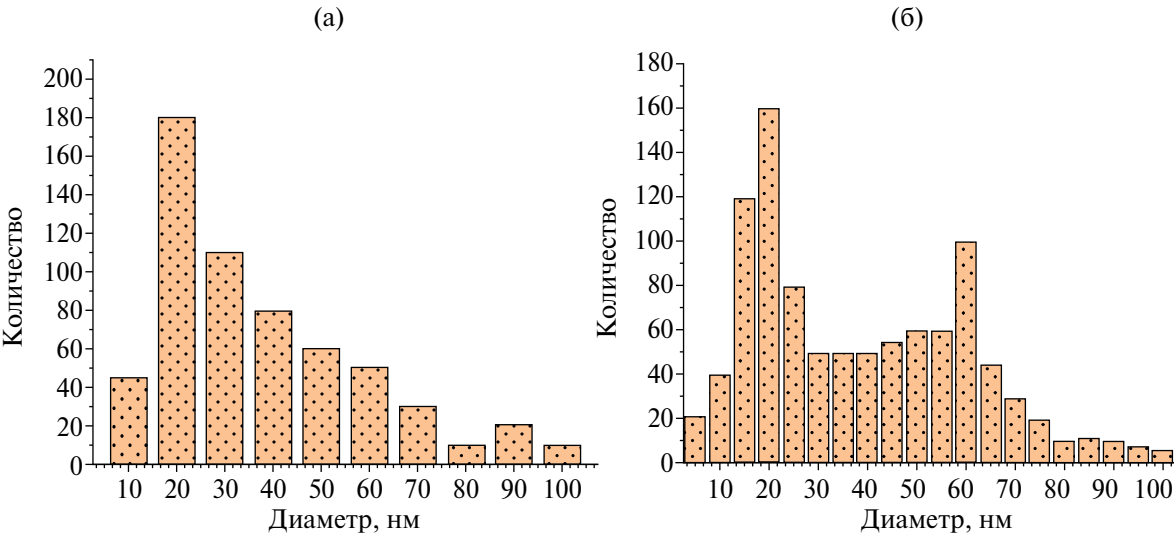


Рис. 6. Распределение наночастиц Fe₃C, полученное методом ДРС: а – по количеству частиц, б – по интенсивности.

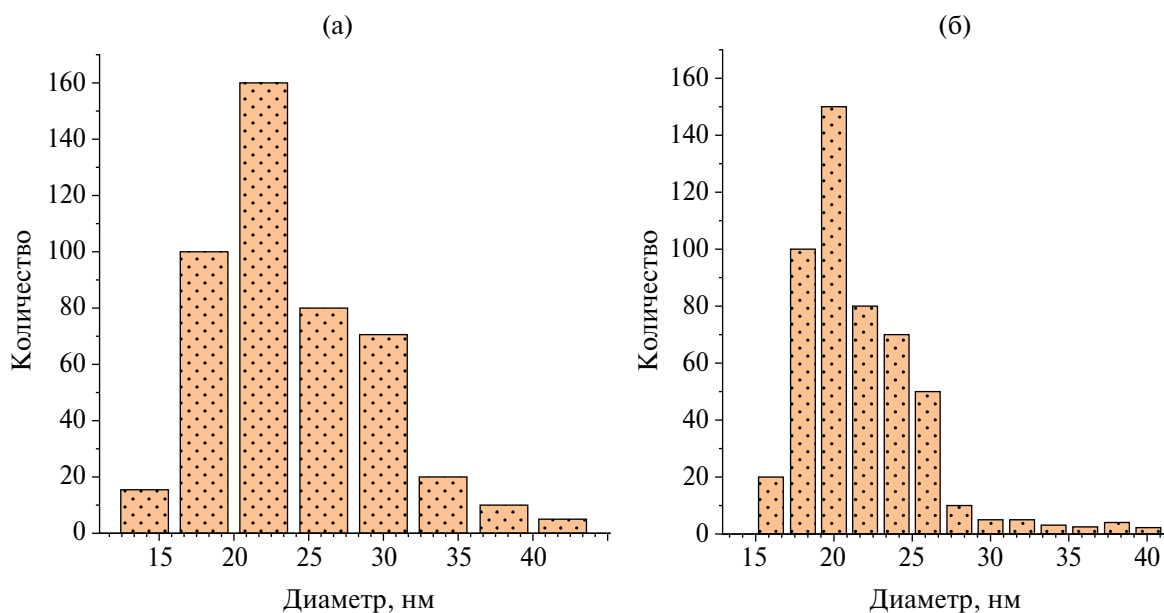


Рис. 7. Распределение наночастиц Fe@Fe₃C, полученное методом ДРС: а – по количеству частиц, б – по интенсивности.

Удельная поверхность и распределение пор по размерам определялись по изотермам адсорбции и десорбции. Анализ твердых тел тесно связан с интерпретацией изотерм адсорбции, характеризующихся петлей гистерезиса. Путем интерпретации различных типов изотерм можно с достаточной точностью оценить удельную поверхность методом БЭТ и получить распределение пор по размерам, полный объем пор и средний удельный размер частиц для сферических объектов. Данные порометрии представлены в табл. 1.

Сферическая форма полученных наночастиц позволяет вычислить средний размер по удельной поверхности $S_{уд}$, применив формулу

$$\langle D \rangle_{БЭТ} = \frac{6}{S_{уд}\rho}, \quad (2)$$

где ρ – плотность материала, г/см³; $S_{уд}$ – измеренная удельная поверхность.

Изотермы адсорбции–десорбции имели схожую форму для обоих образцов. На рис. 8 показана типичная изотерма адсорбции–десорбции, полученная для наночастиц Fe₃C, характерная для сферических

наночастиц. Полученные кривые относятся к изотермам III типа, присущим непористым сорбентам с малой энергией взаимодействия адсорбент–адсорбат. Данный тип изотерм соответствует свободной однослойной адсорбции. Небольшое изменение угла наклона в области относительного давления 0.15 обусловлено усиленным взаимодействием адсорбат–адсорбат по сравнению с адсорбат–адсорбент. Гистерезис между кривыми адсорбции и десорбции указывает на присутствие мезопор и относится к типу А.

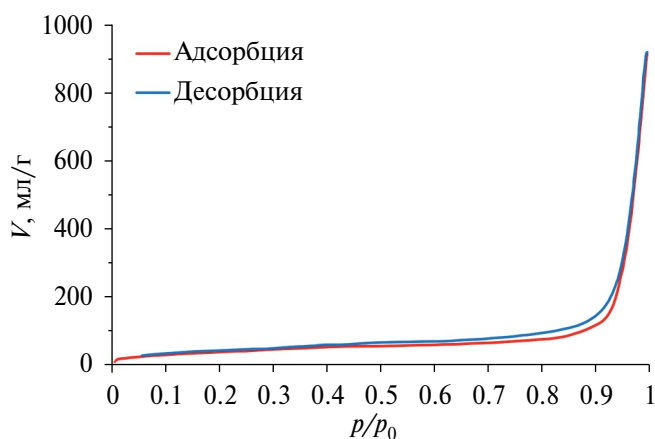


Рис. 8. Изотермы адсорбции–десорбции для наночастиц карбида железа Fe₃C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом индукционной потоковой левитации получены наночастицы карбида железа с двумя разными структурными характеристиками. Для получения наночастиц карбида железа из объемного образца железа были использованы два различных реагента (ацетилен и гексан). При использовании ацетилена в качестве реакционного газа получены наночастицы со структурой “ядро/оболочка” $\text{Fe@Fe}_3\text{C}$ со средним размером ядра 7 нм. А в случае гексана в газовой фазе были получены наночастицы чистого карбида железа Fe_3C со средним размером 23 нм. Полученные наночастицы имеют сферическую форму со средним размером менее 25 нм.

Результаты данной работы показывают, что метод индукционной потоковой левитации позволяет получать наночастицы карбида железа с разной структурой.

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. *Jamkhande P.G., Ghule N.W., Bamer A. H. et al.* Metal Nanoparticles Synthesis: An Overview on Methods of Preparation, Advantages and Disadvantages, and Applications // *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 2019. V. 53. P. 101174. <https://doi.org/10.1016/J.JDDST.2019.101174>
2. *Guo D., Xie G., Luo J.* Mechanical Properties of Nanoparticles: Basics and Applications // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2013. V. 47. P. 013001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/1/013001>
3. *Miranzadeh M., Kassaei M.Z.* Solvent Effects on Arc Discharge Fabrication of Durable Silver Nanopowder and Its Application as a Recyclable Catalyst for Elimination of Toxic P-Nitrophenol // *Chem. Eng. J.* 2014. V. 257. P. 105–111. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2014.06.088>
4. *Kang W.J., Cheng C.Q., Li Z. et al.* Ultrafine Ag Nanoparticles as Active Catalyst for Electrocatalytic Hydrogen Production // *ChemCatChem.* 2019 V. 11. № 24. P. 5976–5981. <https://doi.org/10.1002/CCTC.201901364>
5. *Ahghari M.R., Soltaninejad V., Maleki A.* Synthesis of Nickel Nanoparticles by a Green and Convenient Method as a Magnetic Mirror with Antibacterial Activities // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. P. 12627. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69679-4>
6. *Álvarez-Chimal R., Arenas-Alatorre J.Á.* Green Synthesis of Nanoparticles. A Biological Approach. 2023. <https://doi.org/10.5772/intechopen.1002203>
7. *Cele T., Cele T.* Preparation of Nanoparticles // *Eng. Nanomater – Health Safety.* 2020. V. 12. № 10. P. 1–14. <https://doi.org/10.5772/INTECHOPEN.90771>
8. *Narayanan R., El-Sayed M.A.* Shape-dependent Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles in Colloidal Solution // *Nano Lett.* 2004. V. 4. № 7. P. 1343–1348. <https://doi.org/10.1021/nl0495256>
9. *Govan J., Gun'ko Y.K.* Recent Advances in the Application of Magnetic Nanoparticles as a Support for Homogeneous Catalysts // *Nanomaterials.* 2014. V. 4. № 2. P. 222–241. <https://doi.org/10.3390/NANO4020222>
10. *Hanemann T., Szabó D.V.* Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications // *Materials.* 2010. V. 3. № 6. P. 3468–3517. <https://doi.org/10.3390/MA3063468>
11. *Kritika N., Roy I.* Therapeutic Applications of Magnetic Nanoparticles: Recent Advances // *Mater. Adv.* 2022. V. 3. № 20. P. 7425–7444. <https://doi.org/10.1039/D2MA00444E>
12. *Holzinger M., Le Goff A., Cosnier S.* Nanomaterials for Biosensing Applications: A Review // *Front. Chem.* 2014. V. 2. P. 108707. <https://doi.org/10.3389/fchem.2014.00063>
13. *Цхадая Н.Д., Быков И.Ю., Чупров И.Ф. и др.* Обоснование параметров конструкции неодимового магнитного сепаратора для доочистки пластовых вод // *Нефтяное хозяйство.* 2017. № 8. С. 112–115. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2017-8-112-115>

14. Zhu C., Ko S., Daigle H., et al. NMR Relaxation of Surface-Functionalized Fe₃O₄ Nanoparticles // *Petrophysics*. 2018. V. 59. № 3. P. 407–417. <https://doi.org/10.30632/PJV59N3-2018A8>
15. Teja A.S., Koh P.Y. Synthesis, Properties, and Applications of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles // *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 2009. V. 55. № 1–2. P. 22–45. <https://doi.org/10.1016/J.PCRYSGROW.2008.08.003>
16. Bordet A., Landis R.F., Lee Y.W. et al. Water-Dispersible and Biocompatible Iron Carbide Nanoparticles with High Specific Absorption Rate // *ACS Nano*. 2019. V. 13. № 3. P. 2870–2878. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b05671>
17. Huang G., Hu J., Zhang H. et al. Highly Magnetic Iron Carbide Nanoparticles as Effective T2 Contrast Agents // *Nanoscale*. 2014. V. 6. № 2. P. 726–730. <https://doi.org/10.1039/C3NR04691E>
18. Leconte Y., Veintemillas-Verdaguer S., Morales M.P. et al. Continuous Production of Water Dispersible Carbon–Iron Nanocomposites by Laser Pyrolysis: Application as MRI contrasts // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 313. № 2. P. 511–518. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2007.05.010>
19. Wang J., Hou Y. Iron Carbide Nanostructures: An Emerging Material for Tumor Theranostics // *Acc. Mater. Res.* 2021. V. 3. № 1. P. 89–99. <https://doi.org/10.1021/accountsmr.0c00018>
20. Mauro N., Utzeri M.A., Varvarà P. et al. Functionalization of Metal and Carbon Nanoparticles with Potential in Cancer Theranostics // *Molecules*. 2021. V. 26. № 11. P. 3085. <https://doi.org/10.3390/molecules26113085>
21. Otun K.O., Yao Y., Liu X. et al. Synthesis, Structure, and Performance of Carbide Phases in Fischer-Tropsch Synthesis: A Critical Review // *Fuel*. 2021. V. 296. P. 120689. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120689>
22. Hu Y., Jensen J.O., Zhang W. et al. Hollow Spheres of Iron Carbide Nanoparticles Encased in Graphitic Layers as Oxygen Reduction Catalysts // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. № 14. P. 3675–3679. <https://doi.org/10.1002/anie.201400358>
23. Markov A.N., Kapinos A.A., Petukhov A.N. et al. Synthesis of Zinc Nanoparticles by the Gas Condensation Method in a Non-Contact Crucible and Their Physical–Chemical Characterization // *Nanomaterials*. 2024. V. 14. № 2. P. 163. <https://doi.org/10.3390/nano14020163>
24. Капинос А.А., Марков А.Н., Петухов А.Н. и др. Прямой синтез наночастиц меди и ее оксидов из объемного образца методом индукционной потоковой левитации // *Неорган. материалы*. 2022. Т. 58. № 9. С. 965–972. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22090068>