

УДК 546.05

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ МАГНИЯ МЕТОДОМ ИНДУКЦИОННОЙ ПОТОКОВОЙ ЛЕВИТАЦИИ

© 2023 г. А. Н. Марков^{a, *}, А. А. Капинос^a, С. С. Суворов^a, А. В. Барышева^a,
Г. М. Клейман^a, В. М. Воротынцев^b, А. А. Атласкин^c, П. П. Грачев^b,
И. В. Воротынцев^c, А. В. Воротынцев^a

^aНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, 603022 Россия

^bНижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
Нижний Новгород, 603950 Россия

^cРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, 125047 Россия

*e-mail: markov.art.nik@gmail.com

Поступила в редакцию 12.01.2023 г.

После доработки 25.03.2023 г.

Принята к публикации 25.03.2023 г.

Из-за развития химической промышленности возрастает потребность в получении высокочистых монодисперсных наночастиц. Поэтому необходимо правильно подобрать метод получения. В работе продемонстрирован уникальный метод — индукционная потоковая левитация, который на одной установке позволяет получать большой перечень металлических наночастиц. В настоящей работе при помощи данного метода получены наночастицы магния. Морфология изучена с помощью растровой электронной микроскопии, где полученные наночастицы представляли собой скопления из первичных частиц. Энергодисперсионный анализ показал, что поверхность наночастиц магния после взаимодействия с атмосферным воздухом полностью покрывается небольшим слоем оксида. Анализ фазового состава показал, что порошок состоит из магния без следов оксида. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой показала чистоту полученных частиц 99.99%. Характеристики пористой структуры определяли посредством низкотемпературной порометрии. Размер полученных частиц не превышал 40 нм, а средний размер составлял 23 нм. Используемый метод получения наночастиц продемонстрировал высокую производительность (до 50 г/ч) и непрерывность процесса их получения, возможность регулирования размера наночастиц в широком диапазоне, бесконтактный нагрев, что обуславливает высокую чистоту получаемого продукта, подтвержденную масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой.

Ключевые слова: магний, наночастицы, индукционная потоковая левитация, высокотемпературный синтез, порометрия.

DOI: 10.31857/S1028096023100138, **EDN:** PIRZPK

ВВЕДЕНИЕ

Появление наночастиц позволило обнаружить новые свойства не характерные объемным материалам, а также выявить закономерность, что изменение размера и формы позволяют управлять свойствами материалов, включая каталитические, магнитные, оптические, электронные и др. Интерес к магнию как конструкционным материалам и биоматериалам в настоящее время растет в связи с их уникальными свойствами: идеальным соотношением прочности и плотности при очень хорошей биосовместимости, хорошими демпфирующими характеристиками и технологичностью, особенно это проявляется у наночастиц [1].

Частицам магния размером 40 нм найдено применение в качестве материала хранения водорода, в альтернативу гидридам металлов, амидам, наноструктурированному углероду, среди которых магний имеет большую емкость хранения (7.6 мас. %). Способность металлических наночастиц обратимо выделяться из гидридов и их низкая стоимость, делает магний многообещающим кандидатом для технологий топливных элементов [2–4].

Наночастицы, размер которых меньше длины волны излучения, могут вызывать индуцированные светом коллективные электронные колебания, известные как локальный поверхностный

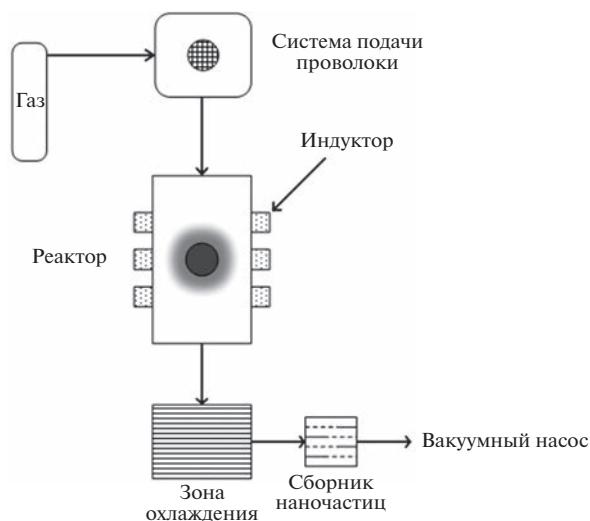


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

плазмонный резонанс (LSPR) [5, 6]. Это свойственно и наночастицам магния. В работе [7] доказали, что хиральные наночастицы магния демонстрируют замечательные плазмонные эффекты экстинкции и хирооптические эффекты в ультрафиолетовой области спектра излучения. Наноспираль Mg обладают повышенной чувствительностью к локальному поверхностному плазмонному резонансу из-за сильной дисперсии большинства веществ в ультрафиолетовой области спектра излучения. В работе [8] изучили способность магния поддерживать локализованные поверхностные плазмонные резонансы, так, он может стать альтернативой редким и дорогим благородным металлам Ag и Au, применяющихся для усиления взаимодействия света с веществом и позволит манипулировать излучением в масштабах, меньших длины его волны.

Обычно наночастицы Mg получают двумя способами: высокоэнергетической шаровой мельницей и методом газовой конденсации [9, 10]. Сейчас для получения наночастиц магния используют много современных методов, позволяющих достичь высокой чистоты, дисперсности и малого размера. Например, в работе [11] наночастицы металлического магния были синтезированы методом импульсной лазерной абляции в жидких средах (PLAL) в диапазоне 20–30 нм путем варьирования времени лазерной абляции. Авторам работы [12] удалось получить соноэлектрохимическим методом частицы металлического магния размером 4 нм. Наночастицы магния также получают при помощи криохимии [13], осаждением из эфирных растворов [14], и осаждением из высо-

котемпературных расплавленных солей [15], таких как $MgCl_2$.

В настоящей работе в качестве метода получения наночастиц рассмотрен метод индукционной потоковой левитации [16, 17]. Этот метод является газозафазным, где в качестве испарителя использован индукционный нагрев, а катушка индуктивности специальной формы удерживает объемный образец металла бесконтактно в состоянии левитации, позволяя не загрязнять расплав элементами тигля. Характеризация полученных наночастиц проведена при помощи растровой электронной микроскопии (РЭМ), энергодисперсионной спектроскопией (ЭДС), рентгенофазовым анализом (РФА), порометрией и масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) [20].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наночастицы магния были получены методом индукционной потоковой левитации (рис. 1). Метод является газозафазным, где объемный образец материала переводится в атомарное состояние с последующей конденсацией атомов на частицах газа хладагента. В качестве исходного вещества использовали гранулы магния с чистотой 99.99% массой 0.1 г (поставщик Alfa Aesar). Гранулу подвешивали на проволоке из этого же материала внутри кварцевого реактора с внутренним диаметром 12 мм. Вокруг реактора намотана катушка индуктивности с обратным противовитком. Катушка индуктивности подключена к высокочастотному ламповому генератору электромагнитного поля с частотой 440 кГц. После подвешивания металлической гранулы, систему откачивали до давления 10^{-4} мбар и внутрь подавали инертный газ аргон со скоростью потока 10 л/мин. Давление в системе поддерживали близким к 100 мбар. При подаче напряжения на катушку индуктивности металл переходил в состояние левитации и расплавлялся. При достижении температуры 950°C происходило интенсивное испарение атомов, которые агломерировались в зоне конденсации до наночастиц, после чего собирались на тканевом фильтре.

Перед началом эксперимента проводили подбор оптимальной массы металла для стабильной левитации. Отработка режимов происходила в потоке инертного газа аргона или гелия. В качестве стандартного расхода использовался поток 10 л/мин, кварцевый реактор имел внутренний диаметр 12 мм. В табл. 1 представлены результаты проведенных исследований, в качестве стандартных масс использовали образцы 0.2, 0.5 и 1 г.

Таблица 1. Основные технические характеристики индукционной потоковой левитации для различных систем

Элемент	Газ-хладагент	Масса образца, г	$P_{\max}$, кВт	T , °C	Комментарий
Mg	Ar	0.1	4	950	Стабильно, наличие потока
		0.5	5	1157	Нестабильная левитация
		1	—	—	Образец больше реактора
	He	0.1	4	895	Стабильно
		0.5	5	1052	Нестабильная левитация
		1	—	—	Образец больше реактора

Образцы из магния массой 1 г оказались в диаметре больше кварцевого реактора (реактор 12 мм). Использование образцов массой 0.1 и 0.5 г позволяло получить стабильный поток наночастиц, увеличение массы образца с 0.1 до 0.5 г позволяло увеличить концентрацию испарения металлов и получать визуально более плотный поток наночастиц.

Так же была установлена зависимость, что увеличение массы образца приводит к увеличению температуры, это связано с тем, что более тяжелый образец опускается ниже по индуктору, где плотность электромагнитного поля больше. Использование в качестве продувочного газа, аргона и гелия так же влияет на температуру образца, а именно при использовании гелия образцы имели меньшую температуру по отношению к образцам в потоке аргона. Объясняется это тем, что теплопроводность гелия на порядок больше.

Методы исследования

РЭМ. Образцы закрепляли на держателе образцов с помощью, проводящей углеродной липкой ленты и покрывали пленкой Au/Pd толщиной 3 нм методом магнетронного напыления Q150R S Quorum (Великобритания) для компенсации заряда, наведенного электронным пучком. Морфологические и визуальные характеристики изучали с помощью растрового электронного микроскопа Merlin Carl Zeiss (Германия) с использованием внутрилинзового детектора вторичных электронов при энергии ускорения электронов 5–7 кВ. Вакуум в камере микроскопа составлял $\approx 10^{-6}$ мбар. На образцы напыляли проводящий слой углерода толщиной 20 нм. Исследование методом ЭДС проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6700F JEOL (Япония). Для получения распределения элементов в образцах было проведено картирование.

РФА. Фазовый состав синтезированных наночастиц был подтвержден с использованием мето-

да РФА (Shimadzu XRD-7000 (Япония). Измерения проводили при 40 кВ и 30 мА. Рассеивающая щель передней части детектора имела ширину 0.3 мм. Съемку рентгенограмм проводили в диапазоне углов 10° – 80° (2θ) с шагом сканирования 0.02° при экспозиции 0.5 с.

Порометрия. Удельная площадь поверхности и средний удельный размер частиц определяли по изотермам абсорбции/десорбции азота при 77 К на приборе SorbiMS (ООО «МЕТА», Россия). Площадь поверхности, средний удельный размер частиц рассчитывали методами Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), статистической толщины (STSA) и средним удельным размером частиц по БЭТ (СУРЧ). По модельной системе БЭТ были получены результаты удельной поверхности материала, включая микропоры. Методом статистической толщины получена внешняя удельная поверхность без учета микро- и макропор. Используя результаты, полученные методом БЭТ, и считая, что исследуемый образец состоит из сферических частиц, был посчитан их удельный размер.

ИСП-МС. Для анализа наночастиц использовали квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой Agilent 7500 CE (Agilent Technologies, США) с распылителем Micromist и распылительной камерой Scott Double Pass. Наночастицы растворяли в концентрированной соляной кислоте из расчета 1 мкг/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 представлено РЭМ-изображение наночастиц магния. Видно, что частицы имеют сферическую форму и представляют из себя скопления, что характерно для порошков наночастиц. По результатам анализа изображений выявлено, что размер частиц не превышает 41 нм, а средний размер составляет 23 нм. На рис. 3 представлены результаты ЭДС-анализа. В табл. 2 даны результаты снятых спектров поверхности наночастиц. Из-за

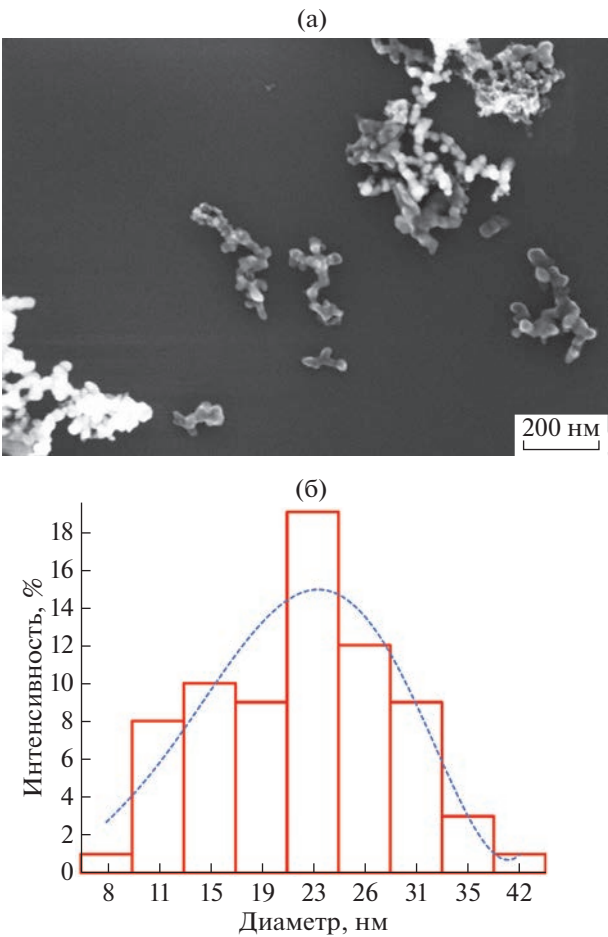


Рис. 2. РЭМ-изображение наночастиц магния (а); распределение частиц по размерам (б).

высокой поверхностной активности наночастиц Mg в ходе проведения анализа поверхность наночастиц достаточно сильно окислилась. Для анализа образцы наносили на подложку из карбида кремния, поэтому в качестве базовой линии были просканированы участки образца, не содержащие наночастиц Mg, а только C и Si.

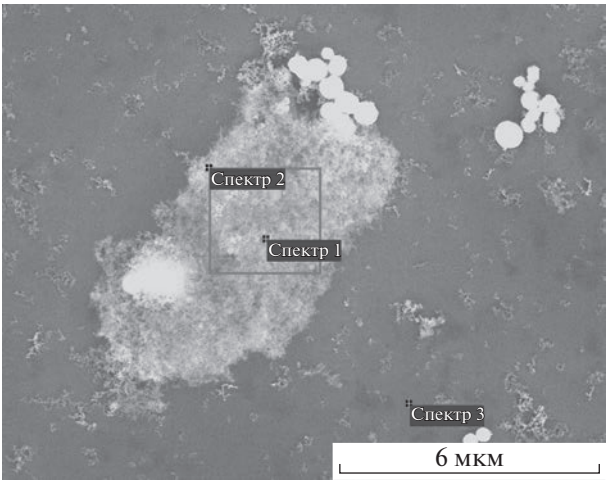


Рис. 3. Области образца магния, в которых проведен ЭДС-анализ по элементам (Mg, O, C, Si).

Рис. 4 отражает дифрактограмму образца магния. Наблюдаемые десять пиков при 2θ : 32.19°; 34.40°; 36.62°; 47.83°; 57.36°; 63.06°; 68.63°; 69.99°; 72.46° и 77.82° соответствуют рефлексам с индексами Миллера: (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201), (004) и (202), характерным для магния с гексагональной структурой (согласно PDF, запись № 1-770) [18].

Полученные результаты по данным порометрии представлены в табл. 3. Удельная поверхность определена при помощи азотной низкотемпературной газовой порометрии. Сферическая форма полученных наночастиц позволяет измерить средний удельный размер (СУРЧ) по удельной поверхности $S_{уд}$ [19].

Результаты анализа чистоты полученных наночастиц методом ИСП-МС [21] представлены в табл. 4. Видно, что в ходе синтеза не было получено дополнительных примесей и чистота полученных наночастиц составляет 99.99%.

Таблица 2. Структурные характеристики наночастиц по данным низкотемпературной адсорбции азота при 77 К

Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	S_{STSA} , м ² /г	V_{micro} , см ³ /г	V_{macro} , см ³ /г	СУРЧ, нм	$\langle D \rangle_{РЭМ}$, нм
Mg	138.2 ± 2.7	141.5 ± 6.2	—	0.224	25	23

Таблица 3. Элементный состав поверхности наночастиц Mg, полученный с помощью ЭДС-анализа

Спектр	Mg, %	O, %	C, %	Si, %
1	35.1	64.9	—	—
2	34.6	65.4	—	—
3	—	1.9	12.9	85.2

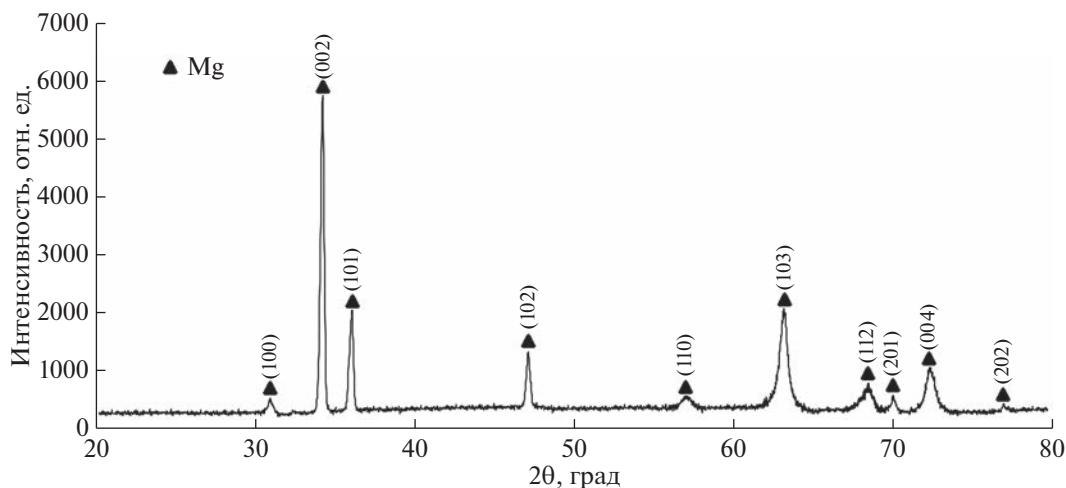


Рис. 4. Дифрактограмма от наночастиц магния.

Таблица 4. Состав наночастиц Mg полученных ИСП-МС анализом

Элемент	Концентрация, %
Mg	99.99
Al	0.001
Fe	0.005
Ca	0.001
Ni	0.002
Cu	0.002
Na	0.01
Si	0.005
Pb	0.001
N	0.006
C	0.003
O	0.006

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования показали, что применение метода индукционной потоковой левитации позволяет получать наночастицы с хорошими характеристиками по сравнению с тигельным методом синтеза или электровзрывным, где наночастицы получают с большим количеством примесей и широким распределением по размеру. Так методами РЭМ и порометрии было показано, что размер полученных частиц составляет 23 нм. По результатам ИСП-МС анализа показано, что в конечном продукте нет дополнительных примесей, которые обычно появляются при использовании других методов получения наночастиц металлов. Рентгенофазовый анализ показал, что полученные наночастицы представляют собой магний с

гексагональной структурой. Таким образом, продемонстрированный метод получения является перспективным для химической промышленности.

БЛАГОДАРНОСТИ

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. *Panova T.V., Kovivchak V.S.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2021. V. 15. № 1. P. 157. <https://www.doi.org/10.1134/S102745102202032X>
2. *Zhang X., Yang R., Yang J., Zhao W., Zheng J., Tian W., Li X.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36. Iss. 8. P. 4967. <https://www.doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2010.12.052>
3. *Wagemans R.W.P., van Lenthe J.H., de Jongh P.E., van Dillen A.J., de Jong K.P.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 47. P. 16675. <https://www.doi.org/10.1021/JA054569H>
4. *Liu Y., Zhu J., Liu Z., Zhu Y., Zhang J., Li L.* // Front. Chem. 2020. V. 7. P. 949. <https://www.doi.org/10.3389/FCHEM.2019.00949>
5. *KA W., RP V.D.* // Rev. Phys. Chem. 2007. V. 58. P. 267. <https://www.doi.org/10.1146/ANNUREV.PHYSICHEM.58.032806.104607>
6. *Biggins J.S., Yazdi S., Ringe E.* // Nano Lett. 2018. V. 18 № 6. P. 3752. <https://www.doi.org/10.1021/ACS.NANOLETT.8B00955>

7. Hyeon-Ho Jeong G., Mark A., Peer Fischer // Chem. Commun. 2016. V. 52. № 82. P. 12179.
<https://www.doi.org/10.1039/C6CC06800F>
8. Ringe E. // J. Phys. Chem. C. Nanomater. Interfaces. 2020. V. 124. № 29. P. 15665.
<https://www.doi.org/10.1021/ACS.JPCC.0C03871>
9. Peng H., Zhu L., Zhang Z. // PP Composites. 2012. V. 11. № 3. P. 231.
<https://www.doi.org/10.1163/1568554041526558>
10. Aksenova V.V., Kanunnikova O.M., Burnyshev I.N., Pushkarev B.E., Ladyanov V.I. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2022. V. 16 № 1. P. 68.
<https://www.doi.org/10.1134/S1027451022010025>
11. Mostafa A.M., Okil M., ElFaham M.M., Mostafa A.M., Mostafa A.M. // JOSA B. 2020. V. 37. № 9. P. 2620.
<https://www.doi.org/10.1364/JOSAB.398543>
12. Haas I., Gedanken A. // Chem. Commun. 2008. № 15. P. 1795.
<https://www.doi.org/10.1039/B717670H>
13. Sergeev G.B. // J. Nanoparticle Res. 2003. V. 5. № 5. P. 529.
<https://www.doi.org/10.1023/B:NANO.0000006153.65107.42>
14. Aurbach D., Lu Z., Schechter Z., Gofer Y., Gizbar H., Turgeman R., Cohen Y., Moshkovich M., Levi E. // Nature. 2000. V. 407 № 6805. P. 724–727.
<https://www.doi.org/10.1038/35037553>
15. Kiszka A., Kaźmierczak J., Borresen B., Haarberg G.M., Tunold R. // J. Appl. Electrochem. 1993 V. 25 № 10. P. 940.
<https://www.doi.org/10.1007/BF00241588>
16. Markov A.N., Vorotyntsev A.V., Kapinos A.A., Petukhov A.N., Pryakhina V.I., Kazarina O.V., Atlaskin A.A., Otvagina K.V., Vorotyntsev V.M., Vorotyntsev I.V. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2022. V. 10 № 24. P. 7929.
<https://www.doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.2C00940>
17. Zhigach A.N., Leipunsky I.O., Kuskov M.L., Berezkina N.G., Afanasenkova E.S., Safronova O.A., Kudrov B.V., Lopez G.W., Skryleva E.A. // J. Alloys Compd. 2020. V. 819. P. 153054.
<https://www.doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.153054>
18. Aravindan S., Rao P.V., Ponappa K. // J. Magnes. Alloy. 2015. V. 3 № 1. P. 52.
<https://www.doi.org/10.1016/J.JMA.2014.12.008>
19. Zheng X.M., Duan X.N., Sun Y.Y., Shang H.J. // Sol. Adv. Mater. Res. 2014. V. 997. P. 312.
<https://www.doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/AMR.997.312>
20. Vassileva E., Furuta N. // J. Anal. Chem. 2001. V. 370. № 1. P. 52.
<https://www.doi.org/10.1007/S002160100744>
21. Morozov A.G., Martemyanova T.V., Dodonov V.A., Kazarina O.V., Fedushkin I.L. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. Iss. 39–40. P. 4198–4204.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201900715>

Obtaining Magnesium Nanoparticles by Receiving Flow Levitation

A. N. Markov^{1, *}, A. A. Kapinos¹, S. S. Suvorov¹, A. V. Barysheva¹, G. M. Kleiman¹, V. M. Vorotyntsev²,
A. A. Atlaskin³, P. P. Grachev², I. V. Vorotyntsev³, A. V. Vorotyntsev¹

¹Nizhny Novgorod State University N.I. Lobachevsky, Nizhny Novgorod, 603022 Russia

²Nizhny Novgorod State Technical University, R.E. Alekseeva, Nizhny Novgorod, 603950 Russia

³Russian University of Chemical Technology D.I. Mendeleev, Moscow, 125047 Russia

*e-mail: markov.art.nik@gmail.com

Due to the development of the chemical industry, the need to obtain high-purity monodisperse nanoparticles is increasing. Therefore, it is necessary to choose the right method of obtaining. The paper demonstrates a unique method – induction flow levitation, which allows to obtain a large list of metal nanoparticles on one installation. In this work, magnesium nanoparticles were obtained using this method. The morphology was studied using scanning electron microscopy, where the resulting nanoparticles were clusters of primary particles. Energy dispersive analysis showed that the surface of magnesium nanoparticles after interaction with atmospheric air is completely covered with a small layer of oxide. Analysis of the phase composition showed that the powder consists of magnesium without traces of oxide. Mass spectrometry with inductively coupled plasma showed the purity of the obtained particles 99.99%. The characteristics of the porous structure were determined by low temperature porosimetry. The size of the obtained particles did not exceed 40 nm, and the average size was 23 nm. The used method of obtaining nanoparticles demonstrated high productivity (up to 50 g/h) and continuity of the process of obtaining nanoparticles (NP), the ability to control the size of the obtained nanoparticles (NP) in a wide range, non-contact heating, which leads to a high purity of the resulting product confirmed by mass spectrometry with inductive plasma bound.

Keywords: magnesium, nanoparticles, induction flow levitation, high-temperature synthesis, porosimetry.