

Електронно-променеви́й синтез наночастинок титану та їх термічна стабільність

Б. О. Мовчан, академік НАН України

Ю. А. Курапов, кандидат технічних наук

С. Є. Литвин, кандидат фізико-математичних наук

Я. А. Стельмах

Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ

*Представлено результати досліджень структури, фазового складу та термічної стабільності конденсатів системи NaCl – Ti – O, отриманих в процесі фізичного синтезу наночастинок титану методом молекулярних пучків. При розгерметизації вакуумної камери наночастинок титану адсорбують кисень у вигляді вільної та зв'язаної вологи, яка практично вся видаляється при підвищенні температури до 250 – 300 °С, де вже активізується процес окислення наночастинок титану.**

В останні роки відбувається бурхливий розвиток нанотехнологій та впровадження їх результатів у різні галузі діяльності людини. У числі наноматеріалів, що виробляються, увагу привертають в першу чергу препарати з наночастинами срібла, міді, заліза, титану.

Для вирішення проблем промислового виробництва цих наноматеріалів широкі можливості відкриває метод електронно-променевого сумісного випаровування та осадження елементів у вакуумі [1], який дозволяє створювати синтез нанорозмірних матеріалів медичного призначення [2].

В даній роботі розглядається дослідження процесів фізичного синтезу наночастинок титану методом молекулярних пучків і їхньої термічної стабільності в системі Ti – O.

Синтез наночастинок титану в матриці NaCl проводили за класичною двотиглевою схемою електронно-променевого випаровування та наступної конденсації в вакуумі. У мідному водоохолоджуваному тиглі поміщали вихідні матеріали для випаровування. За допомогою електронних променів при вакуумі в робочій камері $(1,33 - 2,6) \times 10^{-2}$ Па вихідні матеріали (титан та NaCl) переводили в пару, яка потім конденсувалась на водоохолоджуваній підкладці з температурою 40 – 50 °С. Для подальших досліджень отримані конденсати відокремлювали від підкладок механічно, дослідний матеріал мав вигляд луски та порошку.

Структуру вихідного конденсату і вміст елементів у конденсаті досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопу CamScan з рентгенівською приставкою INCA-200 Energy. Процеси окислювання титану в матриці NaCl на повітрі зі збільшенням температури до 650 °С вивчали за допомогою термогравіметричного аналізатора TGA-7 при швидкості нагріву 10 град/хв. Дослідження структури й

*В роботі брали участь Л. А. Крушинська та С. М. Романенко

Технічна інформація

фазового складу конденсатів проводили методом просвічуючої електронної мікроскопії на мікроскопі НІТАСНІ Н-800 при прискорювальному напруженні 100 кВ.

В попередніх дослідженнях помітили [3, 4], що у разі конденсації чистого хлориду натрію кисень у конденсаті відсутній, але ж введення у матрицю NaCl наночастинок різних металів (титану, срібла, заліза, міді) супроводжується появою і їх оксидів. Виміри елементного складу показують наявність значної кількості кисню в усіх досліджуваних конденсатах системи NaCl – Me, а по відношенню до системи NaCl – Ti вона характеризується найбільшою величиною (табл. 1).

Таблиця 1

Вміст кисню (x) в конденсатах з різних металів MeO_x

	Me	x
1	Ti	2,5 – 4,5
2	Fe	1,5 – 2,0
3	Cu	0,7 – 1,0
4	Ag	0,4 – 1,0

Значна частина поверхні наночастинок металу являється відкритою внаслідок пористості матриці [5], в якій вони знаходяться. Тому, ймовірно, адсорбція вологи та кисню з атмосфери поверхнею активних наночастинок металу відбувається після закінчення процесу конденсації при розгерметизації вакуумної камери. Характерні структури поверхні та зламу конденсатів NaCl – Ti представлено на рис. 1 а, б, а результати досліджень елементного складу за товщиною конденсатів у табл. 2.

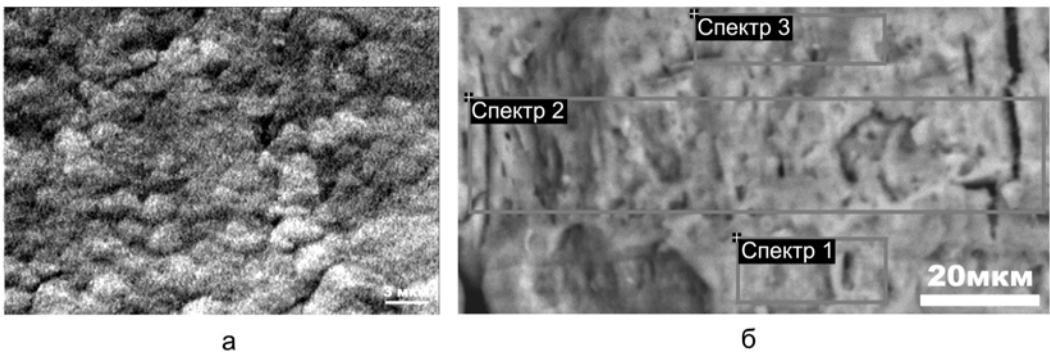


Рис. 1. Характерні структури поверхні (а) та зламу (б) конденсатів NaCl – Ti.

Таблиця 2

Елементний склад конденсатів за товщиною

Спектр	Ат. %			
	Ti	O	Na	Cl
Спектр 1	11,7	32,6	29	26,8
Спектр 2	11,1	36,6	28,8	23,5
Спектр 3	10,9	33,4	30,6	25,1

Результати, отримані за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії, представлені на рис. 2. У конденсатах, сформованих при низькій температурі підкладки, наночастинки мають полікристалічну структуру титану (рис. 2 б) розміром у 5 – 15 нм (рис. 2 а).

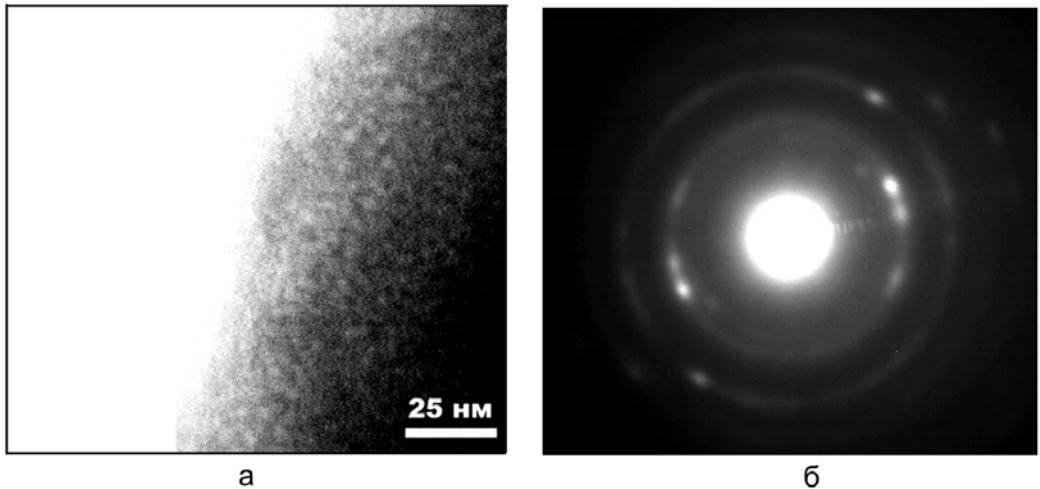


Рис. 2. Наноструктура (а) і електронограма (б) конденсатів NaCl – Ti з наночастинками титану, отриманими при температурі осадження 25 – 60 °С.

Відомо [6], що титан на повітрі за звичайних температур досить стійкий; при 100 °С швидкість реакції окислювання ще дуже незначна й зростає лише з подальшим підвищенням температури. Термограми процесу окислення титану на повітрі свідчать, що, якщо зразки звичайної фольги титану не реагують на зміну маси (рис. 3, крива 2), то пористий конденсат чистого титану, осаджений на холодну підкладку [7], починає окислюватись вже при температурі 250 – 300 °С і маса зразка починає зростати (рис. 3, крива 1). Це відбувається в першу чергу за рахунок росту відношення площі поверхні титану до його об'єму. Конденсат NaCl, осаджений на холодну підкладку і котрий за даними [5] має пористу структуру, практично не набирає вологи, його маса зменшується лише на 0,2 % (рис. 3, крива 3). Зовсім іншу картину малює термограма зразка конденсату з наночастинками титану у пористій матриці NaCl. Ділянка кінетичної кривої TGA (рис. 3, крива 4) у діапазоні температур 20 – 650 °С характеризується плавним зниженням маси зразка й наявністю низькотемпературного піка (72 °С) на диференціальній кривій (рис. 3, крива 5). Енергія активації (47 кДж/моль) свідчить про те, що зміна маси зразка на першому етапі (20 – 250 °С) пов'язана тільки з видаленням вільної фізично адсорбованої вологи. Подальше нагрівання конденсату в діапазоні температур 250 – 650 °С характеризується більш повільним зменшенням маси зразка (рис. 3, крива 4), тому що в цьому діапазоні поряд із процесами видалення вільної й зв'язаної вологи (гідроксильні групи) вступає конкуруючий процес, пов'язаний з поступовим окислюванням титану до TiO_2 , що характеризується зниженням швидкості основного процесу видалення вологи (зниження маси зразка).

Процес окислення підтверджується електронномікроскопічними дослідженнями зразків після відпалювання їх на повітрі при 650 °С. Спостерігається поява сполуки TiO_2 у вигляді анатазу та рутилу (рис. 4).

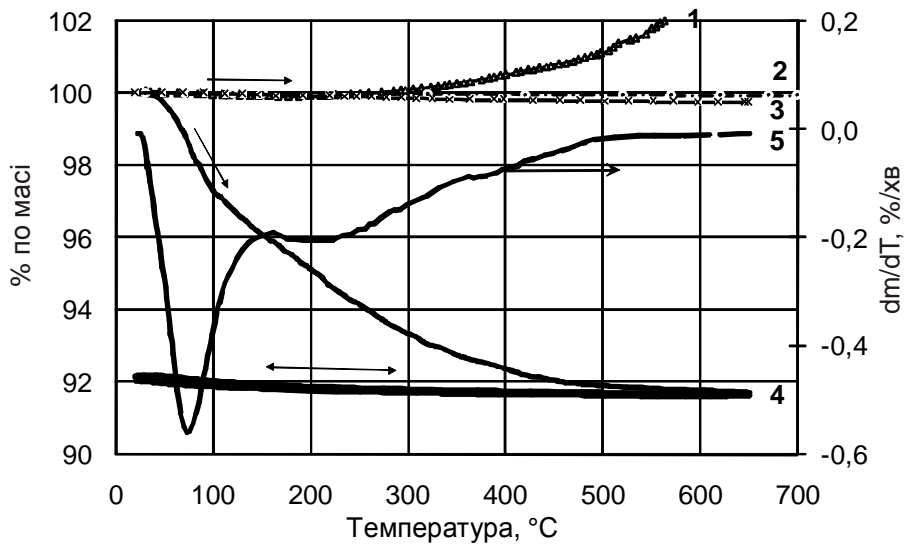


Рис. 3. Термограми фольги титану (2) і осаджених на холодну підкладку конденсатів титану (1), NaCl (3) та NaCl – Ті з 14,6(% по масі) Ті (4). Приведена термограма по похідній конденсату NaCl – Ті з 14,6 (% по масі) Ті (5).

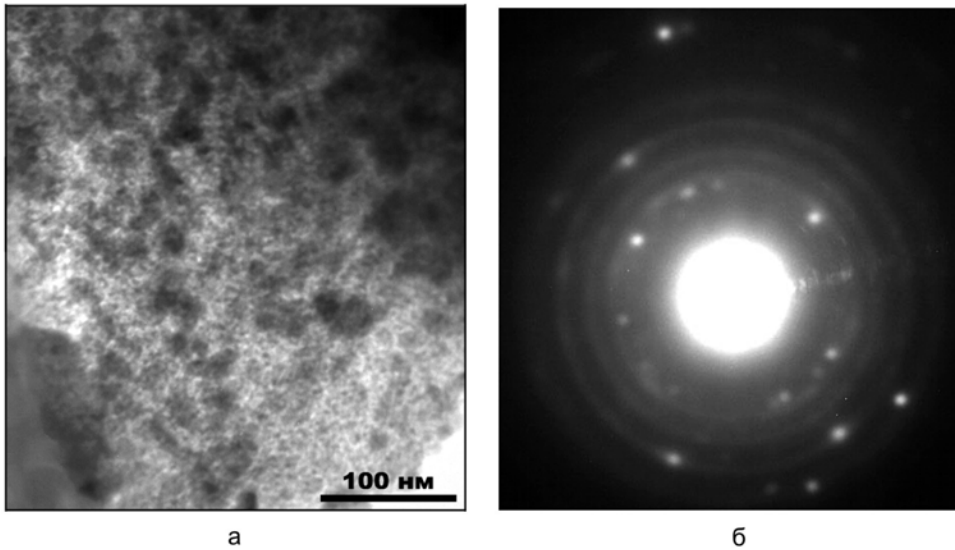


Рис. 4. Наноструктура (а) та електронграма (б) конденсату NaCl – Ті після відпалювання на повітрі при 650 °C протягом 10 хв.

Висновки Електронно-променевий метод випаровування та конденсації речовин дозволяє синтезувати наночастинки титану у пористій водорозчинній матриці. Завдяки великій активності їх поверхні, вони адсорбують з атмосфери при розгерметизації вакуумної камери кисень у вигляді вільної й зв'язаної води (гідроксильні групи), яка практично видаляється при підвищенні температури до 250 – 300 °C, де вже активізується процес окислення наночастинок титану. Оптимальні режими синтезу та наступної термообробки дозволяють отримувати наночастинки титану і його оксидів.

Література

1. Мовчан Б.А. Электронно-лучевая технология испарения и осаждения из паровой фазы неорганических материалов с аморфной, нано и микроструктурой. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – Київ: Академперіодика, 2004. – Т. 2, вип. 4. – С. 1103 – 1125.
2. Мовчан Б.А. Электронно-лучевая нанотехнология и новые материалы в медицине – первые шаги. // ВІСНИК фармакології та фармації. – 2007. – № 12. – С. 5 – 13.
3. Курапов Ю.А., Крушинская Л.А., Горчев В.Ф. Аналіз колоїдних систем на основі наночастинок $\text{Cu-O-H}_2\text{O}$ та $\text{Ag-O-H}_2\text{O}$, отриманих методом молекулярних пучків. // Доповіді НАН України. – 2009. – № 7. – С. 176 – 181.
4. Мовчан Б.А., Курапов Ю.А., Дидикин Г.Г. Регулирование состава и структуры наночастиц системы Fe-O, получаемых электронно-лучевым испарением Fe_3O_4 . // Порошк. металлургия. – 2011. – № 3/4. – С. 56 – 63.
5. Ковинский И.С., Крушинская Л.А., Мовчан Б.А. Структура и некоторые свойства конденсатов хлорида натрия, полученных электронно-лучевым испарением с последующим осаждением в вакууме. // Спецэлектрометаллургия. – 2011. – № 1. – С. 42 – 46.
6. Лучинский Г.П. Химия титана. – М.: Химия, 1971. – 472 с.
7. Мовчан Б.А., Демчишин А.В. Исследование структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов никеля, титана, вольфрама, окиси алюминия и двуокиси циркония. // ФММ. – 1969. – 28, 4. – С. 653 – 660.

Одержано 26.03.12

Б. А. Мовчан, Ю. А. Курапов, С. Е. Литвин, Я. А. Стельмах

Электронно-лучевой синтез наночастиц титана и их термическая стабильность

Резюме

Представлены результаты исследований структуры, фазового состава и термической стабильности конденсатов системы $\text{NaCl} - \text{Ti} - \text{O}$, полученных в процессе физического синтеза наночастиц титана методом молекулярных пучков. При разгерметизации вакуумной камеры наночастицы титана адсорбируют кислород в виде свободной и связанной влаги, которая практически вся удаляется при повышении температуры до 250 – 300 °С, где уже активизируется процесс окисления наночастиц титана.

B. A. Movchan, Yu. A. Kurapov, S. Ye. Litvin, Ya. A. Stelmakh

Electron-beam synthesis of titanium nanoparticles and their thermal stability

Summary

The paper gives the results of investigation of structure, phase composition and thermal stability of $\text{NaCl} - \text{Ti} - \text{O}$ system condensates produced during physical synthesis of titanium nanoparticles by molecular beam method. At loss of vacuum in the vacuum chamber titanium nanoparticles adsorb oxygen in the form of free and bound moisture, which is practically completely removed at temperature increase up to 250 – 300 °С, when the process of titanium nanoparticle oxidation is activated.