

**Zixun Huang^{1,2}, Liangbiao Wang^{1,*}, Shunkai Wang¹,
Tinghai Yang², Xiaokai Song¹, Tao Mei³**

¹School of Chemistry and Chemical Engineering,
Jiangsu University of Technology, Changzhou, Jiangsu, P.R. China

²School of Resources and Environmental Engineering,
Jiangsu University of Technology, Changzhou, Jiangsu, P.R. China

³Hubei Collaborative Innovation Center for Advanced Organic
Chemical Materials, Key Laboratory for the Green Preparation
and Application of Functional Materials, Hubei Key Laboratory
of Polymer Materials, School of Materials Science and Engineering,
Hubei University, Wuhan, P.R. China

*lbwang@jsut.edu.cn

Просте отримання наночастинок карбіду ванадію методом термічного відновлення

Синтезовано наночастинки карбіду ванадію за допомогою процесу літій-термічного відновлення за температури 600 °C в автоклаві з нержавіючої сталі. Продукт було досліджено за допомогою рентгенівської дифракції, трансмісійної електронної мікроскопії та сканувальної електронної мікроскопії. Рентгенограми показали, що отриманий продукт є кубічною фазою карбіду ванадію.

Ключові слова: хімічний синтез, рентгенівська дифракція, карбід, наночастинки.

ВСТУП

Карбіди перехідних металів, такі як WC, VC і TiC, використовують в різальних інструментах та як абразивні матеріали завдяки їхнім важливим властивостям, таким як висока твердість, відносно висока хімічна стабільність, висока температура плавлення і висока теплопровідність [1, 2]. Ці карбіди широко використовують у виробництві твердих сплавів в однофазному вигляді або в поєднанні з іншими фазами для вищезгаданих застосувань. Карбід ванадію, завдяки своїй відмінній високій хімічній стабільності, високотемпературним характеристикам (температурі плавлення 2810 °C) і високій твердості (9–9,5 за шкалою Мооса), широко використовують як каталізатор, твердий сплав та інгібітор росту зерен у зміцнюючих фазах в матричних матеріалах або для покриття [3–5]. Актуальним завданням у виробництві металокераміки є розробка простих методів синтезу, які б забезпечували необхідні характеристики продукту. Для синтезу карбіду ванадію було використано багато методів, таких як гідротермальний [6], іскрове плазмове спікання [7], золь-гель [8] та гаряче ізостатичне пресування [9]. Однак через такі фактори, як час, економічність та ефективність, більшість процесів ще не знайшли широкого застосування у реальному виробництві. Тому простий і ефективний спосіб синтезу карбіду ванадію за допомогою твердофазної реакції за низької температури все ще залишається бажаним. Це ефективний метод

отримання неоксидів, таких як карбіди і нітриди, в помірних умовах за допомогою проведення хімічних реакцій в автоклаві з нержавіючої сталі [10–21].

У цьому контексті автори повідомляють про простий процес літій-термічного відновлення для синтезу наночастинок карбіду ванадію за низької температури 600 °С. Наночастинки карбіду ванадію було отримано в результаті хімічної реакції металічного літію та ванадилацетилацетонату в автоклаві з нержавіючої сталі. Отриманий зразок охарактеризовано за допомогою рентгенівської дифракції, сканувальної електронної мікроскопії, трансмісійної електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.

ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Усі реактиви, що використовували в експериментах, були придбані у Shanghai Chemical Reagents Company. Ванадилацетилацетонат (1,32 г) і металічний літій (1,00 г) завантажували в автоклав з нержавіючої сталі (ємністю ~ 20 мл). Автоклав був закріплений у настільних лещатах. Автоклав нагрівали від кімнатної температури до 600 °С зі швидкістю нагрівання 5 °С/хв в електричній печі і витримували за температури 600 °С протягом 10 год, а потім охолоджували до кімнатної температури в сушильній шафі природним шляхом. Вихідний продукт, зібраний з автоклава, промивали дистильованою водою, розведеним водним розчином HCl та абсолютним етиловим спиртом для видалення побічних продуктів. Нарешті, кінцевий продукт сушили у вакуумі за температури 55 °С протягом 10 год для подальшого аналізу. Трибромметан використовували для відокремлення вільного вуглецю від отриманого зразка.

Дифрактограми рентгенівського випромінювання (XRD) було отримано на рентгенівському дифрактометрі Philips X'Pert з CuK α -випромінюванням ($\lambda = 1,54178$ Å). Морфологію отриманого зразка досліджували за допомогою польової сканувальної електронної мікроскопії (JEOL-JSM-6700F) та трансмісійної електронної мікроскопії (JEOL-2010). Для визначення складу використовували енергодисперсійний рентгенівський спектральний аналіз (EDS). Зразок для електронного мікроскопа готували за допомогою кількахвилинного ультразвукового диспергування підготовленого порошку з етанолом. Потім суспензію наносили на звичайну мідну сітку з вуглецевим покриттям і висушували на повітрі перед дослідженням.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Х-променева дифракційна (XRD) картина отриманого зразка показана на рис. 1. Дифракційні піки, розташовані при $2\theta = 37,500^\circ$, $43,629^\circ$, $63,303^\circ$ і $75,873^\circ$, можна індексувати як (111), (200), (220) і (311) дифракційні площини карбіду ванадію структури типу NaCl з постійною ґратки $a = 4,1481$ Å, що узгоджується з даними карбіду ванадію (JCPDS карта № 89-2719, $a = 4,1500$ Å). Наведений вище результат рентгенограми свідчить, що отриманий зразок є кубічною фазою карбіду ванадію.

Подальше дослідження мікроструктури зразка проводили за допомогою електронної мікроскопії (FE-SEM та TEM). На рис. 2 показано SEM-зображення отриманого продукту. Встановлено, що отриманий зразок складається з наночастинок карбіду ванадію. Діаметр наночастинок карбіду ванадію знаходиться в діапазоні 50–200 нм. TEM-зображення отриманого зразка показано на рис. 3, а, де видно, що середній розмір наночастинок карбіду ванадію становить ~ 100 нм, що узгоджується з даними SEM-аналізу. Енергодисперсійні рентгенівські спектри наночастинок карбіду ванадію (див. рис. 3, б) свідчать про наявність V і C, а також піка Cu на сітці TEM-зображення.

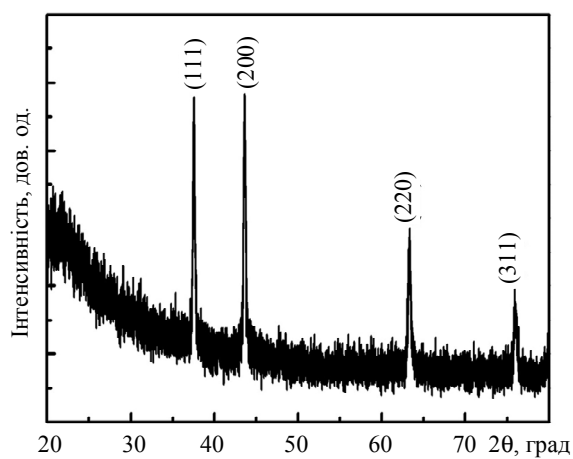


Рис. 1. Рентгенограма отриманого зразка VC.

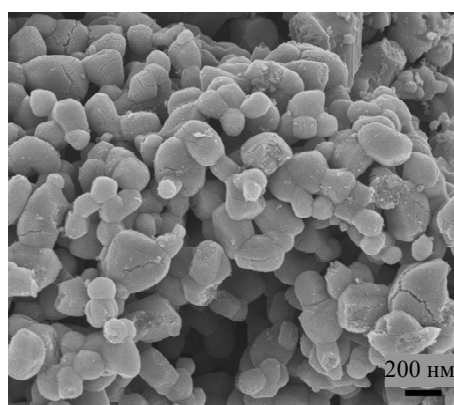


Рис. 2. SEM-зображення отриманого зразка VC.

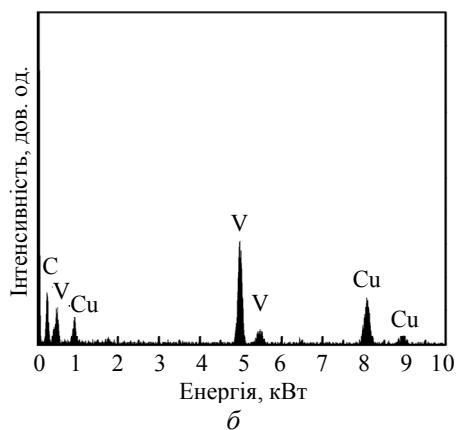
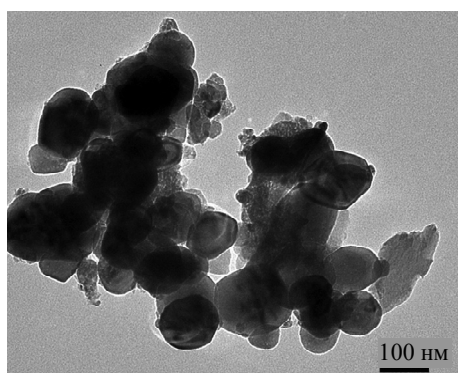


Рис. 3. ТЕМ-зображення (а) та EDS-аналіз (б) отриманого зразка VC.

У цьому способі синтез наночастинок карбіду ванадію відбувається за допомогою реакції термічного відновлення літію. У процесі реакції ванадилацетилацетонат є одночасно джерелом вуглецю і джерелом ванадію, а літій використовують для відновлення ванадилацетилацетонату з утворенням побіч-

ного продукту (оксиду літію) і отримання цільового продукту (карбіду ванадію). Рівняння реакції можна виразити як



ВИСНОВКИ

Наночастинки карбіду ванадію можна синтезувати за допомогою процесу літій-термічного відновлення в автоклаві з нержавіючої сталі за температури 600 °C.

З використанням металічного літію і ванадилацетилацетонату як сировини, було отримано наночастинки карбіду ванадію за помірних умов реакції.

Підхід літій-термічного відновлення може бути розширений для отримання інших карбідів перехідних металів.

ПОДЯКИ

Автори дякують за підтримку в рамках виконання робіт проєкту 2021 Циньлан провінції Цзянсу, Програми підтримки молодіжних інноваційних талантів Чжунву Технологічного університету Цзянсу, Національного фонду природничих наук Китаю (№№ 52372286, 22375078, 52176185).

КОНФЛІКТИ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

Zixun Huang^{1,2}, Liangbiao Wang¹, Shunkai Wang¹, Tinghai Yang²,
Xiaokai Song¹, Tao Mei³

¹School of Chemistry and Chemical Engineering,

Jiangsu University of Technology, Changzhou, Jiangsu, P.R. China

²School of Resources and Environmental Engineering,

Jiangsu University of Technology, Changzhou, Jiangsu, P.R. China

³Hubei Collaborative Innovation Center for Advanced Organic Chemical

Materials, Key Laboratory for the Green Preparation and Application

of Functional Materials, Hubei Key Laboratory of Polymer Materials,

School of Materials Science and Engineering,

Hubei University, Wuhan, P.R. China

Facile preparation of vanadium carbide nanoparticles
by a thermal reduction method

In this paper, we have synthesized vanadium carbide nanoparticles by a lithium-thermal reduction process at 600 °C in a stainless-steel autoclave. The product was characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM). X-ray diffraction patterns indicate that the obtained product is cubic phase vanadium carbide.

Keywords: chemical synthesis, X-ray diffraction, carbide, nanoparticles.

1. Correa E.O., Santos J.N., Klein A.N. Microstructure and mechanical properties of WC Ni–Si based cemented carbides developed by powder metallurgy. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2010. Vol. 28. P. 572–575.
2. Didziulis S.V., Butcher K.D. A perspective on the properties and surface reactivities of carbides and nitrides of titanium and vanadium. *Coord. Chem. Rev.* 2013. Vol. 257. P. 93–109.
3. Krawiec P., Kaskel S. Ordered mesoporous silica (OMS) supported vanadium nitride and carbide catalysts. *Top. Catal.* 2009. Vol. 52. P. 1549–1558.

4. Kurlov A.S., Gusev A.I. Accounting for nonstoichiometry of niobium carbide NbC_y upon milling to a nanocrystalline state. *Phys. Solid State*. 2013. Vol. 55. P.430–436.
5. Laurila J., Milanti A., Nurminen J., Kallio M., Vuoristo P. Microstructure and wear behaviour of a vanadium carbide reinforced weld coating. *Wear*. 2013. Vol. 307. P. 142–149.
6. Weng X., Brett D., Yufit V., Shearing P., Brandon N., Reece M., Yan H., Tighe C., Darr J.A. Highly conductive low nickel content nano-composite dense cermets from nano-powders made via a continuous hydrothermal synthesis route. *Solid State Ion*. 2010. Vol. 181. P. 827–834.
7. Hulbert D.M., Jiang D., Anselmi-Tamburini U., Unuvar C., Mukherjee A.K. Experiments and modeling of spark plasma sintered, functionally graded boron carbide-aluminum composites. *Mater. Sci. Eng. A*. 2008. Vol. 488. P. 333–338.
8. Bhattacharya P., Chattopadhyay K., Nano Al₂O₃–Pb and SiO₂–Pb cermets by sol-gel technique and the phase transformation study of the embedded Pb particles. *Nanostruct. Mater*. 1999. Vol. 12. P. 1077–1080.
9. Azcona L., Ordóñez A., Sánchez J.M., Castro F. Hot isostatic pressing of ultrafine tungsten carbide-cobalt hardmetals. *J. Mater. Sci*. 2002. Vol. 37. P. 4189–4195.
10. Dai W.C., Lu L.J., Han Y.X., Wang L.B., Wang J.J., Hu J.M., Ma C.C., Zhang K.L., Mei T. Facile synthesis of Mo₂C nanoparticles from waste polyvinyl chloride. *ACS Omega*. 2019. Vol. 4. P. 4896–4900.
11. Wang L.B., Zhang F., Dai W.C., Cheng Q.L., Zhang K.L., Wu Y., Xiong Y.T., Lu Y., Wu Q., He X.H. The synthesis of zirconium carbide nanoparticles by lithium thermal reduction of zirconium dioxide and waste plastic. *Chem. Lett*. 2019. Vol. 48. P. 604–606.
12. Wang L.B., Dai W.C., Zhang K.L., Mei T., Zhuang H.Y., Song S.S., Yang S., Zhou Q.F., Qian Y.T. One step conversion of waste polyethylene to Cr₃C₂ nanorods and Cr₂AlC particles under mild conditions. *Inorg. Chem. Front*. 2018. Vol. 5. P. 2893–2897.
13. Zhang K.L., Lu J.J., Zhao D.J., Wang L.B., Qin H.F., Liu W.Q., Mei T. Sulfur-assisted synthesis of magnesium silicon nitride nanoparticles at low temperature. *Chem. Lett*. 2018. Vol. 47. P. 1318–1320.
14. Wang L.B., Tang K.B., Zhu Y.C., Li Q.W., Zhu B.C., Wang L.C., Si L.L., Qian Y.T. Solid state synthesis of a new ternary nitride MgMoN₂ nanosheets and micromeshes. *J. Mater. Chem*. 2023. Vol. 22. P. 14559–14564.
15. Chen J., Kou W.Z., He S.S., Lin C.L., Wang X., Fu L.S., Yang T.H., Novel lanthanide coordination polymers based on mixed N,O-donor ligands and their visible-light-driven photocatalytic performance. *J. Rare. Earths*. 2023. Vol. 41. P. 85–90.
16. Wang X., He S.S., Chen J., Wei J.M., Chen C.Y., Shi W.Y., Wu D.Y., Fu L.S., Yang T.H. A highly efficient lanthanide coordination polymer luminescent material for the multi-task detection of environmental pollutants. *Dalton Trans*. 2024. Vol. 53. P. 276–284.
17. Chen J., Zhang S.Y., Xu Y.F., Cai J.N., Yang Y., Wang X., Chen C.Y., Wei J.M., Fu L.S., Yang T.H. Multiple strategies enhance visible-light photocatalytic degradation levofloxacin of Fe-doped MOF/AgCl Z-scheme heterojunction composites based on pyrazole carboxylic ligand. *Appl. Surf. Sci*. 2024. Vol. 677, art. 160994.
18. Wang L.B., Li Q.W., Mei T., Shi L., Zhu Y.C., Qian Y.T. A thermal reduction route to nanocrystalline transition metal carbides from waste polytetrafluoroethylene and metal oxides. *Mater. Chem. Phys*. 2012. Vol. 137. P. 1–4.
19. Wang L.B., Cheng Q.L., Qin H.F., Li Z.C., Lou Z.S., Lu J.J., Zhang J.H., Zhou Q.F. Synthesis of silicon carbide nanocrystals from waste polytetrafluoroethylene. *Dalton Trans*. 2017. Vol. 46. P. 2756–2759.
20. Wang L.B., Mei T., Liu W.Q., Zhou Q.F. A simple pyrolysis route to synthesize carbon nanofibers in molten zinc chloride as an anode material for Li ion batteries. *J. Phys. Chem. C*. 2016. Vol. 120. P. 5326–5330.
21. Wang L.B., Zhang K.L., Pan H.L., Wang L., Wang D., Dai W.C., Qin H.F., Li G.R., Zhang J.H. 2D molybdenum nitride nanosheets as anode materials for improved lithium storage, *Nanoscale*. 2018. Vol. 10. P. 18936–18941.

Надійшла до редакції 04.09.24

Після доопрацювання 15.09.24

Прийнята до опублікування 15.09.24