

УДК 546.07'831'271'14

ПОЛУЧЕНИЕ ZrB_2 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ $ZrCl_4$ С $NaBH_4$ В РАСПЛАВЕ БРОМИДА КАЛИЯ

© 2019 г. С. Е. Кравченко¹, Д. Ю. Ковалев², И. И. Коробов¹, Г. В. Калинин¹, С. В. Коновалихин², Н. Ю. Хоменко², С. П. Шилкин¹, *

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Россия, 142432 Московская обл., Черноголовка, пр. Академика Семенова, 1

²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Россия, 142432 Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8г

*e-mail: ssp@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 25.05.2018 г.

После доработки 13.11.2018 г.

Принята к публикации 12.12.2018 г.

Методами рентгенографии, сканирующей электронной микроскопии, РФЭ-спектроскопии, термобариметрии, измерения удельной поверхности и элементного анализа исследованы продукты взаимодействия $ZrCl_4$ с $NaBH_4$ в расплаве бромида калия под давлением аргона 4 МПа при 740 и 800°C. Показано, что размеры частиц наноразмерного ZrB_2 , полученного при указанных температурах, составляют ~20 и ~30 нм соответственно.

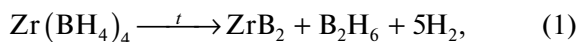
Ключевые слова: синтез, давление, тетрахлорид циркония, борогидрид натрия, наночастицы ZrB_2 , расплав KBr, реактор-автоклав

DOI: 10.1134/S0002337X19050105

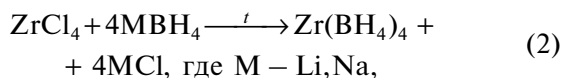
ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших в прикладном плане представителей боридов переходных металлов IV группы является диборид циркония, применяемый как в индивидуальном виде, так и в качестве компонента композитных керамических материалов, обладающий высокой термостабильностью, ударо- и износостойкостью, коррозионной и окислительной устойчивостью в жидких и газовых средах. Физико-химические и механические эксплуатационные характеристики диборида циркония обуславливают его применение в химическом машиностроении, металлургии, ядерной энергетике, двигателестроении. Использование наночастиц боридных материалов стимулирует работы, направленные на разработку новых методов синтеза наноразмерных тугоплавких боридов (см., например, [1, 2]).

Способы синтеза наноразмерного ZrB_2 связаны с термолизом борогидрида циркония по схеме [3–7]



который получают по реакции [8]:



либо с высокотемпературным карботермическим восстановлением смеси порошкообразных ZrO_2 и B_4C при 1400°C [9], или с механохимической обработкой смеси порошков оксида циркония и бора с последующим отжигом при 1100°C [10], или взаимодействием $ZrCl_4$ с BCl_3 в атмосфере водорода [11].

Методом высокоэнергетического разрушения могут быть получены наноразмерные порошки различных соединений, включая ZrB_2 [12].

Дисперсные порошки диборида циркония образуются при высокотемпературном электрохимическом синтезе в ионных расплавах различного химического состава и природы [13, 14]. Ранее была показана принципиальная возможность получения ZrB_2 при взаимодействии порошков циркония и бора в ионном расплаве безводного тетраборнокислого натрия и при взаимодействии $ZrCl_4$ с $NaBH_4$ в отсутствие растворителя [15–17].

Целью настоящей работы является синтез наноразмерных частиц диборида циркония взаимодействием $ZrCl_4$ с $NaBH_4$ в расплаве KBr в реакторе-автоклаве при повышенных температурах и давлениях. Данная работа является непосредственным продолжением исследований [15, 16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты. Борогидрид натрия с чистотой 99.5% получали перекристаллизацией технического препарата из 1 N раствора NaOH и сушили в вакууме 1.3×10^{-1} Па при 100°C . В работе использовали товарный тетрахлорид циркония чистотой 99.9%, бромид калия (температура плавления 734°C , температура кипения 1435°C) “х. ч.” и аргон высокой чистоты – 99.998% (ТУ 2114-005-0024760-99). Источником водорода с чистотой не менее 99.999% служил автономный лабораторный генератор водорода, содержащий в качестве рабочего материала гидридную фазу на основе интерметаллического соединения TiFe [18].

Методы анализа. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных порошков ZrB_2 проводили на дифрактометре ДРОН-3 с монохроматором на вторичном пучке в режиме пошагового сканирования на излучении CuK_α в интервале углов $2\theta = 20^\circ - 90^\circ$ с шагом съемки 0.02° и экспозицией 4 с в точке. Профильный анализ рентгенограмм осуществлялся в программном пакете “Буревестник”. Расчет метрики ячейки и параметров тонкой структуры проводился по 11 отражениям. Инструментальное уширение учитывалось по уширению линий эталона – LaB_6 (SRM 660b). Для расчета среднего размера кристаллитов (областей когерентного рассеяния) использовался метод вторых моментов.

Термогравиметрические исследования выполняли методом синхронного термического анализа на термоанализаторе Netzch STA 409 PC Luxx, сопряженном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 C Aeolos при линейном нагреве образца со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в потоке аргона в интервале температур от 20 до 1000°C .

Электронно-микроскопические исследования и рентгеновский энергодисперсионный анализ осуществляли на комплексе, состоящем из растрового сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа Zeiss Supra 25 и рентгеноспектральной установки INCA x-sight. Электронно-микроскопические изображения получали при низких ускоряющих напряжениях электронного пучка (~ 4 кВ). При таких ускоряющих напряжениях вклад в регистрируемый сигнал от подложки минимален либо отсутствует вовсе. Электронно-микроскопические снимки порошкообразных образцов ZrB_2 различной дисперсности обрабатывались как массив частиц по распределению количества частиц и их размера с помощью программы Image-Pro Express 4.0.

Рентгенофотоэлектронные спектры регистрировали на спектрометре Specs. Спектры возбуж-

дали излучением MgK_α ($h\nu = 1253.6$ эВ). При съемке спектров остаточное давление в вакуумной камере спектрометра не превышало 3×10^{-7} Па. Мощность источника составляла 225 Вт.

Удельную поверхность образцов ($S_{уд}$) находили по величине адсорбции криптона при температуре жидкого азота после удаления из твердой фазы летучих примесей в вакууме 1.3×10^{-3} Па при температуре 300°C и рассчитывали по методу БЭТ. Площадь, занимаемую адсорбированной молекулой криптона, принимали равной 19.5×10^{-20} м². Относительная погрешность определения не превышала $\pm 10\%$.

Содержание бора определяли потенциометрическим титрованием щелочью маннитборной кислоты после осаждения циркония из анализируемого раствора, цирконий – комплексонометрическим титрованием в присутствии ксиленолового оранжевого по стандартным методикам, бром определяли турбидиметрически по стандартным методикам, а также рентгеновским энергодисперсионным анализом. Содержание водорода определяли на CHNS/O-элементном анализаторе Vario Micro cube Elementar. Давление в системе измеряли образцовыми манометрами класса точности 0.4.

Методика эксперимента. Взаимодействие $ZrCl_4$ с $NaBH_4$ в мольном соотношении 1 : 10 в расплаве KBr осуществляли следующим образом: в реактор-автоклав из нержавеющей стали в атмосфере аргона высокой чистоты помещали кварцевую ампулу с тетрахлоридом циркония, борогидридом натрия и бромидом калия. Затем автоклав вакуумировали при комнатной температуре в течение 5 мин, заполняли аргоном под давлением 4 МПа и нагревали 25 ч при заданной температуре (740 или 800°C). Далее температуру в реакторе доводили до комнатной и продукты реакции вакуумировали еще в течение 0.5 ч. После вскрытия реактора в атмосфере аргона полученную реакционную массу последовательно обрабатывали охлажденной дистиллированной водой, ацетоном, этиловым спиртом и вакуумировали при 40°C в течение 5–6 ч до остаточного вакуума 1.3×10^{-1} Па. Затем полученный порошок снова помещали в реактор, обрабатывали водородом в проточном режиме под давлением 5 МПа при 100°C , вакуумировали при комнатной температуре до остаточного вакуума 1.3×10^{-1} Па и выгружали из реактора в атмосфере аргона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, 2 и в табл. 1 представлены результаты и условия исследования взаимодействия $ZrCl_4$

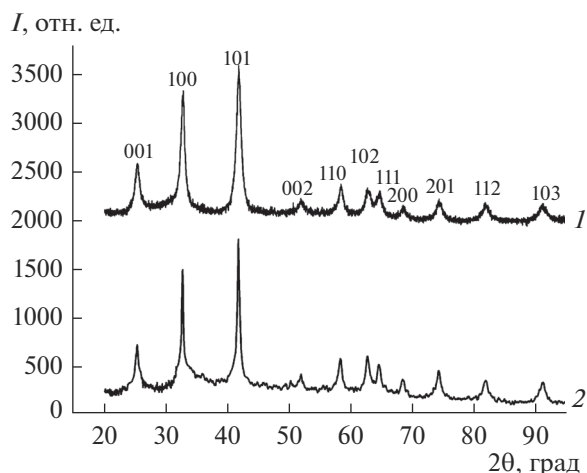


Рис. 1. Дифрактограммы порошка ZrB_2 , полученных при взаимодействии $ZrCl_4$ и $NaBH_4$ в расплаве KBr при 740 (1) и 800°C (2).

с $NaBH_4$ в мольном соотношении 1 : 10 в расплаве KBr при температурах 740 и 800°C под давлением аргона 4 МПа. Для сравнения представлены результаты и условия получения ZrB_2 при взаимодействии $ZrCl_4$ с $NaBH_4$ в отсутствие расплава KBr [15, 16]. Выделенный из реакционной смеси диборид циркония, по результатам химического и рентгеновского энергодисперсионного анализов, имеет состав $ZrB_{2.01-2.03}$, следов бромид-иона и водорода в нем не обнаружено.

РФА показал, что синтезированный продукт является диборидом циркония (гексагональная сингония, пр. гр. $R\bar{6}/mmm$). Значимого количества примесных фаз не обнаружено, т.е. материал является однофазным (рис. 1). Параметры ячейки полученного ZrB_2 согласуются с порошковой базой данных PDF2 (табл. 1). Размер областей коге-

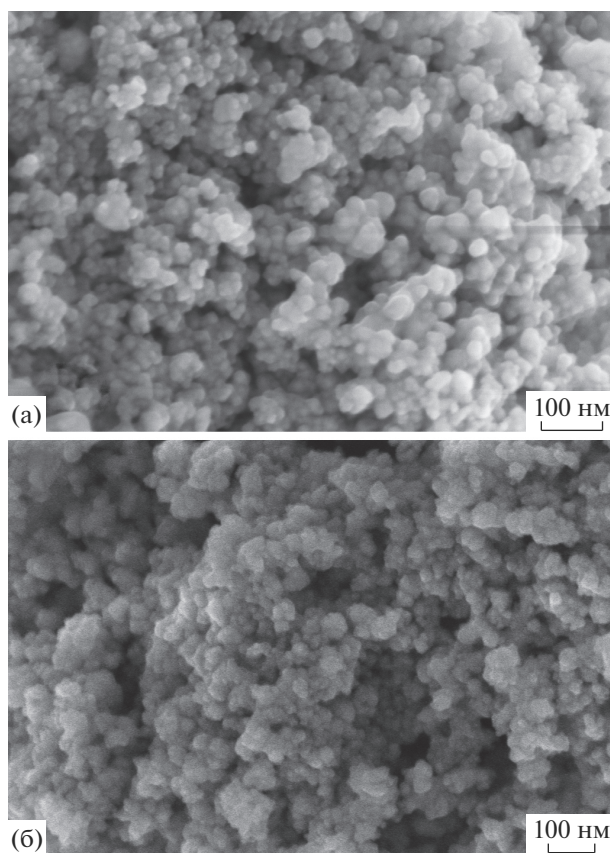


Рис. 2. Электронные микрофотографии частиц порошка ZrB_2 , полученных при взаимодействии $ZrCl_4$ и $NaBH_4$ в расплаве KBr при 740 (а) и 800°C (б).

рентного рассеяния D_{hkl} для частиц ZrB_2 , полученных при температурах 740 и 800°C, составил ~12 и ~27 нм соответственно. По данным сканирующей электронной микроскопии, порошок диборида циркония, полученный при 740 и 800°C, состоит из частиц различной формы, часть из которых

Таблица 1. Условия и результаты исследования взаимодействия $ZrCl_4$ с $NaBH_4$ при мольном соотношении 1 : 10 в расплаве KBr и без него при различных температурах

Образец	Температура синтеза, °C	Время синтеза, ч	Фазовый состав продуктов взаимодействия	a , нм	c , нм	$S_{уд}$, м ² /г
1	575	40	ZrB_2 [15, 16]*	0.3165	0.3524	70.0
2	725	30	ZrB_2 [15, 16]*	0.3174	0.3531	31.0
3	740	25	ZrB_2	0.3169(1)	0.352(8)	65.6
4	800	25	ZrB_2	0.3173(3)	0.353(5)	29.6

* Взаимодействие $ZrCl_4$ с $NaBH_4$ при мольном соотношении 1 : 10 осуществлялось под давлением аргона 4 МПа в отсутствие расплава KBr .

Таблица 2. Средний диаметр частиц ZrB_2 , полученных при взаимодействия $ZrCl_4$ с $NaBH_4$ при мольном соотношении 1 : 10 в расплаве KBr и без него при различных температурах

Образец	Средний диаметр частиц, оцененный из данных электронной микроскопии, нм	D_{hkl} , нм	Средний диаметр частиц, оцененный из данных $S_{уд}$, нм
1	~15	~13	~14
2	~30	~28	~32
3	~20	~12	~15
4	~30	~27	~33

близка к сферическим с диаметром ~20 и ~30 нм (рис. 2а, 2б и табл. 2). Диаметр частиц, синтезируемых при температурах 740 и 800°C, оцененный из результатов измерения удельной поверхности в приближении сферической формы частиц ($S_{уд} = 65.6$ и 29.6 м²/г соответственно при теоретической плотности ZrB_2 6.104 г/см³), составляет ~15 и ~33 нм.

В табл. 2 сопоставлены средние диаметры частиц ZrB_2 , оцененные из дифракционных данных, измерения удельной поверхности и электронной микроскопии. При нагревании в атмосфере аргона от 20 до 1000°C полученные частицы диборида циркония не испытывают заметных преобразований, связанных с выделением, поглощением тепла или изменениями формы и массы.

Для уточнения качественного состава поверхности частиц порошков диборида циркония, полученных при взаимодействии $ZrCl_4$ с $NaBH_4$ в расплаве KBr, регистрировали их РФЭ-спектры, согласно которым основным компонентом порошков является ZrB_2 : энергия связи электронов на $3d_{5/2}$ -уровне Zr равна 179.2–179.5 эВ, на $1s$ -уровне В – 188.0–188.3 эВ, что не противоречит данным [19]. Наряду с линиями, характерными для диборида циркония, присутствуют линии, указывающие на присутствие в поверхностных слоях ZrB_2 оксидов циркония и бора (183.4–183.5, 187.5–187.6, 192.5–192.7, 531.6–531.7 эВ), что находится в хорошем соответствии с данными [20, 21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В случае применения расплава KBr в качестве реакционной среды при взаимодействии $ZrCl_4$ с $NaBH_4$ реакция протекает быстрее, чем в ранее разработанных методиках. При этом образуются наноразмерные частицы ZrB_2 различной дисперсности со средним размером от ~10 до ~30 нм без их консолидации при высоких температурах взаимодействия исходных реагентов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-03-00040) и с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФРАН.

Авторы благодарят Н.Н. Дремову за съемку электронных микрофотографий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Andrievski R.A., Khatchoyan A.V.* Nanomaterials in extreme environments, Fundamentals and Applications. Berlin: Springer Int. Publ., Switzerland, 2016. 107 p.
2. *Андриевский P.A.* Наноструктурные дибориды титана, циркония и гафния: синтез, свойства, размерные эффекты и стабильность // Успехи химии. 2015. Т. 84. Вып. 5. С. 540–554.
3. *Jensen J.A., Gozum J.E., Pollina D.M., Girolami G.S.* Titanium, Zirconium and Hafnium Tetrahydroborates as “tailored” CVD Precursors for Metal Diboride Thin Films // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 5. P. 1643–1644.
4. *Rice G.W., Woodin R.L.* Zirconium Borohydride as a Zirconium Boride Precursors // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 71. № 4. P. 181–183.
5. *Wayda A.L., Schneemeyer L.F., Opila R.L.* A Low-Temperature Film Deposition of Zirconium and Hafnium Borides for the Borohydrides, $M(BH_4)_4$ // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. № 5. P. 361–363.
6. *Andrievski R.A., Kravchenko S.E., Shilkin S.P.* Some Properties of Ultrafine Zirconium Boride Powders and Films // Jpn. J. Appl. Phys. 1994. V. 10. P. 198–199.
7. *Кравченко С.Е., Торбов В.И., Шилкин С.П.* Наноразмерный диборид циркония: синтез, свойства // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56. № 4. С. 506–509.
8. *Reid W.E., Bish M.I., Brenner A.* 111 Preparation and Electrolysis of Titanium and Zirconium Compounds in Nonaqueous Media // J. Electrochem. Soc. 1957. V. 104. P. 21–29.
9. *Hong Zhao, Yu He, Zongzhe Jin.* Preparation of Zirconium Boride Powder // J. Am. Ceram. Soc. 1995. V. 78. № 9. P. 2534–2536.

10. *Millet P., Hwang T.* Preparation of TiB_2 and ZrB_2 Influence of a Mechano-Chemical Treatment on the Boro-thermic Reduction of Titania and Zirconia // *J. Mater. Sci.* 1996. V. 31. P. 351–355.
11. *Berthon S., Male G.* Synthèse du Diborure de Zirconium par CVD a basse Temperature et Basse Pression. Caracterisation des Depots // *Ann. Chim.* 1995. V. 20. № 1. P. 13–24.
12. *Авакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов. М.: Наука, 1989. 306 с.
13. *Кузнецов С.А., Глаголевская А.Л., Беляевский А.Т., Девяткин С.В., Каптаи Д.* Высокотемпературный электрохимический синтез порошков диборида циркония из хлоридно-фторидных расплавов // *Журн. прикл. химии.* 1997. Т. 70. Вып. 10. С. 1646–1649.
14. *Шаповал В.И., Малышев В.В., Новоселова И.А., Кушхов Х.Б.* Современные проблемы высокотемпературного электрохимического синтеза соединений переходных металлов IV–VI А групп // *Успехи химии.* 1995. Т. 64. № 2. С. 133–141.
15. *Бурлакова А.Г., Кравченко С.Е., Домашнев И.А., Винокуров А.А., Надхина С.Е., Волкова Л.С., Шилкин С.П.* Особенности получения наноразмерных порошков диборида циркония различной дисперсности // *Журн. общ. химии.* 2017. Т. 87. № 5. С. 712–717.
16. *Кравченко С.Е., Бурлакова А.Г., Домашнев И.А., Надхина С.Е., Дремова Н.Н., Винокуров А.А., Шилкин С.П.* Образование наночастиц диборида циркония при взаимодействии тетрахлорида циркония с борогидридом натрия // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 8. С. 817–821.
17. *Luyang Chen, Yunle Gu, Zeheng Yang, Liang Shi, Jianhua Ma, Yitai Qian.* Preparation and Some Properties of Nanocrystalline ZB_2 Powders // *Scripta Materialia.* 2004. V. 50. P. 959–961.
18. *Семенов К.Н., Шилкин С.П., Бурнашева В.В., Волкова Л.С., Мозгина Н.Г.* Взаимодействие некоторых интерметаллических соединений, образованных редкоземельными металлами и металлами триады железа, с азотом в присутствии водорода // *Журн. общ. химии.* 1987. Т. 57. В. 4. С. 729–732.
19. *Алешин В.Г., Харламов А.Н., Чудинов М.Г.* Изучение поверхностного состояния тугоплавких соединений методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1979. Т. 15. № 4. С. 672–676.
20. *Kaufmann R., Klewe-Nebenius H., Moers H., Pfenni G., Jenett H., Ache H.J.* XPS Studies of the Thermal Behaviour of Passivated Zircaloy – 4 Surfaces // *Surface Interface Analysis.* 1988. V. 11. P. 502–509.
21. *Ong C.W., Huang H., Zheng B., Kwok R.W.M., Hui Y.Y., Lau W.M.* X-ray Photoemission Spectroscopy of Non-metallic Materials: Electronic Structures of Boron and B_xO_y // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 95. № 7. P. 3527–3534.