

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОЛИЗА БОРОГИДРИДА ЦИРКОНИЯ

Кравченко С.Е., Калинин Г.В.¹, Коробов И.И., Блинова Л.Н., Торбов В.И.,
Шульга Ю.М., Шилкин С.П., Андриевский Р.А.

Институт проблем химической физики Российской академии наук,
г. Черноголовка, Московская область, проспект академика Семенова, д.1,
Российская Федерация, 142432
¹ kgv@icp.ac.ru

Введение

В последнее время возрос интерес к использованию борогидридов переходных металлов или их производных в качестве прекурсоров для получения нанокристаллических гидридов, боридов, нитридов или их смесей. Так, например, летучие борогидриды циркония и гафния при нагревании разлагаются по следующей схеме [1-3]:



В этой связи изучение процессов термоллиза борогидридов металлов представляется актуальной задачей. В качестве модельного объекта использовался $Zr(BH_4)_4$. В отличие от работ [3,4], в которых нагрев осуществлялся лазерным облучением и реализовывались иные условия получения исходных веществ, в настоящей работе при проведении термоллиза применялись обычные методы нагрева вещества в изотермическом и политермическом режимах.

Результаты и обсуждения

Термоллиз паров $Zr(BH_4)_4$ проводился в лабораторной установке, снабженной газоотборниками для проведения спектрального и хроматографического анализов в интервале температур 523 – 623 К в вакууме в течение 5 часов. Окончание термоллиза определяли по исчезновению $Zr(BH_4)_4$ в источнике и отсутствию летучих продуктов реакции в газовой фазе. Продукт термоллиза – рентгеноаморфный порошок диборида циркония – оседал в расширенной части реактора, а непосредственно в зоне нагрева образовывалась блестящая плотная пленка ZrB_2 .

В таблице 1 представлены результаты исследования термоллиза паров $Zr(BH_4)_4$ в интервале температур 523-623 К. Как следует из приведенных данных, термоллиз

$Zr(BH_4)_4$ при 523 К не происходит. По данным электронной микроскопии порошки диборида циркония, полученные при 573 К и 623 К, состоят из округлых частиц размером около 40 нм. Это значение неплохо согласуется с результатами измерения удельной поверхности порошков $S_{уд}$, которые для теоретической плотности ZrB_2 , равной 6.1 г/см³, приводят к значению эквивалентного диаметра частиц порошка, примерно равной 37 нм. Содержание кислорода в таких порошках – 1.0÷1.5 мас %.

Для уточнения состава поверхности рентгеноаморфных порошков диборида циркония регистрировались их РФЭС-спектры, согласно которым основным компонентом порошков является ZrB_2 . Энергия связи электронов на Zr 3d_{5/2}-уровне равна 179.0 эВ и на В 1s- уровне – 187.7 эВ, что соответствует энергии связи электронов в бориде металлов. Наряду с линиями, характерными для ZrB_2 , присутствуют линии, соответствующие оксидам бора, циркония и элементарному бору, из чего следует, что поверхность диборида циркония покрыта оксидами бора и циркония с включениями элементарного бора.

Диборид циркония при нагревании от 293 до 1273 К в атмосфере аргона не испытывает преобразований, связанных с заметным выделением или поглощением тепла, а также потерей массы. После указанной обработки аморфные порошки кристаллизуются в гексагональной сингонии с периодами решетки $a=0.3157$ нм и $c=0.3525$ нм. Для более детального исследования кристаллизации порошка аморфного ZrB_2 проведен отжиг образцов в течение 1 ч в вакууме $1.33 \cdot 10^{-1}$ Па в изотермическом

Таблица 1. Продукты термолитиза паров $Zr(BH_4)_4$ (523-623 К, навеска 0.5 г, время 5 ч)

Т, К	Вид диборида циркония	a , нм	c , нм	$S_{уд}$, м ² /г
523	Не образуются-	-	-	-
573	Порошок	Рентгеноаморфный		27.7
	Пленка	0.3167	0.3528	-
623	Порошок	Рентгеноаморфный		26.2
	Пленка	0.3165	0.3524	-

режиме при температурах 623, 773 и 1273 К. Как следует из полученных данных, начало кристаллизация аморфного диборида циркония наблюдается уже при 623 К, а при 1273 К происходит его полная кристаллизация. Периоды кристаллической решетки ZrB_2 ($a=0.3160$ нм и $c=0.3521$ нм) хорошо согласуются с ранее полученными результатами [5] и литературными значениями [6], причем область когерентного рассеивания рентгеновского излучения составляет величину 14 нм.

Выводы

Таким образом, при термолитизе паров $Zr(BH_4)_4$ могут быть получены нанокристаллические образцы ZrB_2 как в виде порошка, так и виде пленок.

Литература

1. 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 N 5. P.1643-1644.
2. Wayda A.L., Schneemeyer L.F., Opila R.L. A Low-Temperature Film Deposition of Zirconium and Hafnium Borides for the Thermal Decomposition of the Borohydrides, $M(BH_4)_4$ // Appl.Phys.Lett. 1988. V.53. N5. P.361-363.
3. Rice G.W., Woodin R.L. Zirconium Borohydride as a Zirconium Boride Precursor. // J.Am.Chem.Soc. 1988. V.71. N4. P.C-181 – C183.
4. Axelbaum R.L., Bates S.E., Buhro W.E. et al. Wet Chemistry and Combustion Synthesis of Nanoparticles of TiB_2 . // Nanostruct. Mater. 1993. V.2. P.139-147.
5. Andrievski R.A., Kravchenko S.E., Shilkin S.P. Some Properties of Ultrafine Zirconium Boride Powders and Films. // Proc. XI Int. Symp. Boron, Borides and Related Compounds (Tsucuba, 1993) // Jpn.J.Appl.Phys. 1994. V.10. P.198-199.
6. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Челябинск: Металлургия. 1989. 368 с.