

УДК 546.07'821

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ДИБОРИДА ТИТАНА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ TiCl_4 С NaBH_4 В ИОННОМ РАСПЛАВЕ NaCl-KCl

© 2020 г. И. И. Коробов^а, Д. Ю. Ковалев^б, А. А. Винокуров^а, С. Е. Надхина^а,
Г. В. Калинин^а, С. В. Коновалихин^б, Н. Ю. Хоменко^б, С. П. Шилкин^{а,*}

^а Институт проблем химической физики Российской академии наук, пр. Н.Н. Семенова 1,
Черноголовка, 142432 Россия

^б Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А. Г. Мерджанова
Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

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

Поступило в Редакцию 22 ноября 2019 г.

После доработки 22 ноября 2019 г.

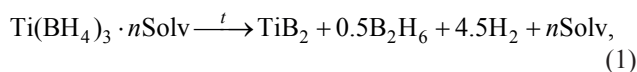
Принято к печати 2 декабря 2019 г.

Синтезированы наноразмерные, близкие к сферическим, частицы диборида титана с размером кристаллитов 5–7 нм при взаимодействии TiCl_4 с NaBH_4 в ионном расплаве NaCl-KCl в реакторе-автоклаве.

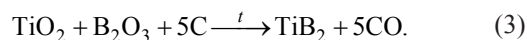
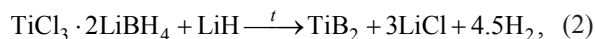
Ключевые слова: наночастицы TiB_2 , тетрахлорид титана, боргидрид натрия, ионный расплав NaCl-KCl , реактор-автоклав

DOI: 10.31857/S0044460X20050248

Диборид титана (TiB_2) – уникальное соединение, характеризующееся высокой температурой плавления (3498 К), высокой твердостью (≥ 25 ГПа), высоким модулем упругости (≥ 450 ГПа) с низким удельным сопротивлением (10–30 Ом/см), высокой теплопроводностью (60–120 Вт·м⁻¹К⁻¹), химической и коррозионной устойчивостью, низкой плотностью (4.5 г/см³), в силу чего находит широкое применение в различных областях промышленности [1]. В современном материаловедении на основе диборида титана и родственных соединений созданы наноматериалы, физико-химические, механические и другие свойства которых существенно отличаются от свойств микрокристаллических структур (см., например, работы [2, 3]). Способы синтеза наноразмерного TiB_2 немногочисленны и в основном связаны с термолизом боргидрида титана (1) или его производных [4, 5].



Solv – диметоксиэтан, тетрагидрофуран, диглим, триглим и др.



Наноразмерный TiB_2 может быть также получен по реакции (2) [6], или при взаимодействии NaBH_4 с TiCl_4 при повышенных температурах и давлениях [7, 8], или при взаимодействии Ti с VBr_3 в присутствии натрия при 673 К [9], а также карботермическим методом [10] по реакции (3), или магнийтермическим восстановлением смесей оксидов титана и бора в расплаве LiCl-KCl [11]. Наночастицы диборида титана могут быть получены при взаимодействии порошкообразных бора и титана в ионном расплаве $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [12].

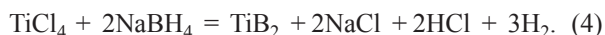
Нами получены наночастицы TiB_2 при взаимодействии TiCl_4 с NaBH_4 (4) в ионном расплаве NaCl-KCl (см. таблицу). Температуры проведения реакции (973 и 1023 К) были выбраны исходя из температуры плавления эвтектики 50 мол%

Средний диаметр частиц TiB_2 , полученных при взаимодействии TiCl_4 с NaBH_4 (мольное соотношение 1:10) в ионном расплаве NaCl-KCl и без него при различных температурах

Температура синтеза, К	Время синтеза, ч	Средний диаметр частиц из данных электронной микроскопии, нм	D_{hkl} , нм	Средний диаметр частиц из данных $S_{уд}$, нм
973	7	~10	~5	~12($S_{уд} = 115 \text{ м}^2/\text{г}$)
1023	5	~14	~7	~17($S_{уд} = 80 \text{ м}^2/\text{г}$)
973 ^a [7]	12	35–50	–	–
1023 ^a [8]	10		~30	~45($S_{уд} = 30 \text{ м}^2/\text{г}$)

^a Реакцию TiCl_4 с NaBH_4 проводили в отсутствие ионного расплава NaCl-KCl .

NaCl –50 мол% KCl (931 К). Давление аргона в реакторе-автоклаве, равное 5 МПа, создавали выше критического давления для TiCl_4 ($P_{\text{крит}} = 4.57$ МПа). NaBH_4 , единственный твердый компонент в этой гетерофазной реакции, брали в заведомом избытке по отношению к TiCl_4 (мольное соотношение реагентов 10:1).



Полученный диборид титана, по результатам химического и энергодисперсионного анализов, имеет состав $\text{TiB}_{2.0-2.02}$, следов хлорид-ионов не обнаружено. По данным РФА, диборид титана кристаллизуется в гексагональной сингонии (пространственная группа $P6/mmm$, структурный тип AlB_2); периоды решетки ($a = 0.3023\text{--}0.3028$ нм, $c = 0.3214\text{--}0.3230$ нм) согласуются с рентгенодифракционной базой данных ICDD PDF-2. В таблице сопоставлены средние диаметры частиц TiB_2 , оцененные из данных электронно-микроскопических и рентгенографических исследований, а также по результатам измерения удельной поверхности.

Для уточнения качественного состава поверхности наночастиц TiB_2 регистрировали рентгенофотоэлектронные спектры (РФЭС). Наряду с линиями, характерными для диборида титана (187.4–187.6 эВ – $\text{B}1s$; 454.2–454.4 эВ – $\text{Ti}2p_{3/2}$), присутствуют слабые линии, соответствующие оксидам бора и титана (193.7–193.8, 463.2–463.3 и 468.7–468.2 эВ), что находится в соответствии с литературными данными.

Принципиальная новизна предлагаемой методики синтеза TiB_2 заключается в проведении реакции TiCl_4 с NaBH_4 в ионном расплаве NaCl-KCl , что позволило по сравнению с реакцией между TiCl_4 и NaBH_4 не в расплаве получать при меньшем времени синтеза меньшие по размеру наноразмерные частицы TiB_2 со средним размером кри-

сталлитов от ~5 до ~7 нм без их консолидации при высокой температуре реакции, чему препятствует расплав NaCl-KCl .

Взаимодействие TiCl_4 с NaBH_4 в ионном расплаве NaCl-KCl . В реактор-автоклав из нержавеющей стали в атмосфере аргона высокой чистоты помещали кварцевую ампулу с тетрахлоридом титана (3.4 г), боргидридом натрия (7 г) (1:10) и эвтектикой 50 мол% NaCl –50 мол % KCl (10 г). Реактор-автоклав охлаждали до 173 К, вакуумировали 5 мин, заполняли аргоном под давлением 5 МПа и нагревали в течение заданного времени при 973 или 1023 К. Далее температуру в реакторе доводили до комнатной, продукты реакции вакуумировали еще 0.5ч. После вскрытия реактора в атмосфере аргона полученную реакционную массу последовательно обрабатывали охлажденной дистиллированной водой, ацетоном, этиловым спиртом и вакуумировали 5–6 ч при 313 К до остаточного давления 1.3×10^{-1} Па. Полученный порошок снова помещали в реактор, обрабатывали водородом из водородного аккумулятора в проточном режиме под давлением 5 МПа при 373 К по методике [13] и вакуумировали при комнатной температуре до остаточного давления 1.33×10^{-1} Па. Продукт реакции выгружали из реактора в атмосфере аргона.

Рентгенофазовый анализ полученных порошков TiB_2 проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием излучения CuK_α . Для расчета среднего размера кристаллитов (областей когерентного рассеяния) использовали метод вторых моментов. Электронно-микроскопические исследования и рентгеновский энергодисперсионный анализ проводили на комплексе приборов, состоящем из растрового сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа Zeiss Supra 25

и рентгеноспектральной установки INCA x-sight. РФЭС регистрировали на спектрометре Specs. Спектры возбуждали излучением MgK_{α} ($h\nu = 1253.6$ эВ).

Удельную поверхность образцов ($S_{уд}$) находили по величине адсорбции криптона при температуре жидкого азота и рассчитывали по методу Брунауэра–Эммета–Теллера. Химический состав синтезированного TiB_2 определяли по стандартным аналитическим методикам, а также по результатам рентгеновского энергодисперсионного анализа.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-03-00040) в рамках государственного задания (№ государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Института проблем химической физики РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды. Челябинск, Металлургия, 1991. 368 с.
2. Andrievski R.A., Khatchoyan A.V. Nanomaterials in Extreme Environments, Fundamentals and

- Applications. Berlin: Springer Int. Publ., 2016. 107 p. doi 10.1007/978-3-319-25331-2
3. Андреевский Р.А. // Усп. хим. 2015. Т. 84. № 5. С. 540; Andrievski R.A. // Russ. Chem. Rev. 2015. Vol. 84. N 5. P. 540. doi 10.1070/RCR4469
 4. Jensen J.A., Gozum J.E., Pollina D.M., Girolami G.S. // J. Am. Chem. Soc. 1988. Vol. 110. N 5. P. 1643. doi 10.1021/ja00213a058
 5. Andrievski R.A., Kalinnikov G.V., Kravchenko S.E., Tarasov B.P., Shilkin S.P. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1995. Vol. 73. P. 294.
 6. Kim J.W., Shim J.-H., Ahn J.-P., Cho Y.W., Kim J.-H., Oh K.H. // Mater. Lett. Vol. 62. 2008. P. 2461. doi 10.1016/j.matlet. 2007.12.022
 7. Chen L., Gu Y., Qian Y., Chi L., Yang Z., Ma J. // Mater. Res. Bull. 2004. Vol. 39. P. 609. doi 10.1016/j.materres-bull.2003.12.005
 8. Кравченко С.Е., Торбов В.И., Шилкин С.П. // Неорг. матер. 2010. Т. 46. № 6. С. 691; Kravchenko S.E., Torbov V.I., Shilkin S.P. // Inorg. Mater. 2010. Vol. 46. N 6. P. 614. doi 10.1134/s0020168510060105
 9. Chen L., Gu Y., Shi L., Yang Z., Ma J., Qian Y. // Solid State Commun. 2004. Vol. 130. P. 231. doi 10.1016/j.ssc.2004.01.037
 10. Gorlanov E.S., Bazhin V.Yu., Fedorov S.N. // J. Sib. Fed. Univ. Chem. 2018. Vol. 11. N 2. P. 156. doi 10.17516/1998-2836-0065
 11. Javadi A., Pan S., Cao C., Yao G., Li X. // Mater. Lett. 2018. Vol. 229. P. 107. doi 10.1016/j.matlet.2018.06.054
 12. Волкова Л.С., Шульга Ю.М., Шилкин С.П. // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 5. С. 709; Volkova L.S., Shulga Yu.M., Shilkin S.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2012. Vol. 82. N 5. P. 819. doi 10.1134/s1070363212050027
 13. Семенов К.Н., Шилкин С.П., Бурнашева В.В., Коробов И.И., Волкова Л.С., Говоркова Л.В. // ЖОХ. 1983. Т. 53. Вып. 5. С. 961.

Synthesis of Titanium Diboride Nanoparticles By Reacting $TiCl_4$ with $NaBH_4$ in $NaCl$ – KCl Ion Melt

I. I. Korobov^a, D. Yu. Kovalev^b, A. A. Vinokurov^a, S. E. Nadkhina^a, G. V. Kalinnikov^a,
S. V. Konovalikhin^b, N. Yu. Khomenko^b, and S. P. Shilkin^a

^a Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

^b A. G. Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

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

Received November 22, 2019; revised November 22, 2019; accepted December 2, 2019

Titanium diboride nanoparticles with a diameter of 5–7 nm were synthesized by reacting $TiCl_4$ with $NaBH_4$ in a $NaCl$ – KCl ionic melt in an autoclave reactor.

Keywords: TiB_2 nanoparticles, titanium tetrachloride, sodium borohydride, $NaCl$ – KCl ionic melt, autoclave reactor