УДК 661.883.2

Liangbiao Wang*, Qinglin Cheng, Dejian Zhao, Weiqiao Liu, Tinghai Yang, Juanjuan Lu, Weiqiao Liu, Kailong Zhang, Huaxu Gong, Hengfei Qin**
Jiangsu Key Laboratory of Precious Metals Chemistry and Engineering, School of Chemistry and Environment Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou, P. R. China
**lbwang@jsut.edu.cn*
***klzhang@jsut.edu.cn*

Твердотільний синтез і характеристика наночастинок дибориду гафнію

Наночастинки дибориду гафнію (HfB_2) було отримано твердотільною реакцією діоксиду гафнію, металевого магнію і боргідриду натрію за температури 700 °C в автоклаві. Структуру та морфологію отриманого продукту досліджували за допомогою рентгенівської порошкової дифракції, просвічувальної електронної мікроскопії та скануючої електронної мікроскопії. Зображення, отримане з допомогою електронної трансмісійної мікроскопії, показує, що середній розмір наночастинок HfB_2 становить ~ 30 нм. Поведінку окиснення HfB_2 вивчали за допомогою термогравіметричного аналізу. Він має гарну термостійкість та стійкість до окислення на повітрі за температури нижче 380 °C. Крім того, обговорюється можливий механізм утворення HfB_2.

***Ключові слова**: твердотільний метод, дифракція рентгенівських променів, диборид гафнію, наночастинки, хімічний синтез.*

ВСТУП

В останні роки бориди перехідних металів привертали велику увагу через їх відмінну хімічну стабільність, стійкість до окислення, високу температуру плавлення і високу твердість [1–3]. Серед них диборид гафнію (HfB_2) широко використовується в середовищах з високою температурою завдяки високим температурі плавлення (3380 °C), твердості (21–28 ГПа), модулю пружності (близько 500 ГПа) і хорошій корозійній стійкості [4]. Це унікальне поєднання властивостей сприяє широкому використанню HfB_2 в якості вогнетривкого матеріалу, матеріалу для ріжучих інструментів, для покриттів та проведення гетерогенного каталізу.

Є багато повідомлень про дослідження матеріалів HfB_2, синтезованих різними методами, такими як карботермічне/боротермічне відновлення HfO_2 за температур 1500–1600 °C [5], гаряче пресування [6, 7], дугове плавлення [8], вільне спікання [9], іскрове плазмове спікання [10–12] та алюмотермічна реакція [13]. Порошки HfB_2 було синтезовано вуглецевим/боротермічним відновленням HfO_2 за допомогою B_4C та вуглецю в супроводі з гартуванням рідким азотом [14]. Liang та його колеги синтезували HfB_2 за температур 700–1600 °C і тиску 5,5 ГПа спіканням нанозернистого порошку з використанням високоенергетичного кульового млина [15]. Кераміку з HfB_2 було синтезовано боротермічним відновленням HfO_2 і бору за температури

© LIANGBIAO WANG, QINGLIN CHENG, DEJIAN ZHAO, WEIQIAO LIU, TINGHAI YANG, JUANJUAN LU, WEIQIAO LIU, KAILONG ZHANG, HUAXU GONG, HENGFEI QIN, 2020

1100 °C [16]. Механічно індуковану самопідтримуючу реакцію (MSR) також можна використовувати для одержання наночастинок HfB_2 [17]. Порошки HfB_2 було синтезовано золь-гель методом з використанням фенольної смоли, хлориду гафнію і борної кислоти як сировини за температури 1300 °C [18]. Нанокристалічні тонкі плівки з $HfB_{2,7}$ було отримано методом магнетронного розпилення [19].

В останні кілька років надвисокотемпературна кераміка (бориди, карбіди і нітриди) та енергозатратні матеріали було синтезовано авторами за хімічною реакцією в автоклаві з нержавіючої сталі за відносно низької температури [20–34].

У цьому дослідженні повідомлено про зручний метод синтезу наночастинок HfB_2 за твердотільною реакцією в автоклаві з нержавіючої сталі, в якому HfO_2, металічний Mg і $NaBH_4$ використовували як вихідні матеріали.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Всі реагенти, що використано в експериментах, було придбано у компанії “Shanghai Chemical Reagents”. Всі маніпуляції проводили у скафандрі з рукавичками, якій очищали потоком аргону. У типовій процедурі діоксид гафнію (0,60 г), металічний магній (0,50 г) і боргідрид натрію (0,60 г) поміщали в автоклав з нержавіючої сталі ємністю 20 мл. Автоклав герметично закривали і нагрівали в електричній плиті зі швидкістю нагрівання 10 °C/хв від кімнатної температури до 700 °C. Автоклав витримували за температури 700 °C протягом 10 год, а потім з наступним охолодженням природним шляхом до кімнатної температури в печі. Продукт, зібраний з автоклаву, декілька разів промивали 100 %-ним етиловим спиртом, дистильованою водою і розведеним водним розчином HCl для видалення домішок. Нарешті, кінцевий продукт сушили у вакуумі за температури 60 °C протягом 10 год для подальших досліджень.

Рентгенодифракційні (XRD) дослідження отриманого продукту проводили за допомогою порошкового рентгенівського дифрактометра Philips X’Pert із використанням випромінювання Cu$K\alpha$ (λ = 1,54178 Å), мікроструктуру досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопа (FE-SEM, JEOL-JSM-6700F), просвічуючого електронного мікроскопа (TEM, H7650) та електронного мікроскопа з високою роздільною здатністю (HRTEM, JEOL-2010) з прискорювальною напругою 200 кВ. Профіль термогравіметричного аналізу (TGA) проводили на апараті термоаналізатора Shimadzu-50 під потоком повітря за температури < 1000 °C зі швидкістю 10 °C/хв.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

XRD використовували для перевірки кристалічної структури і фазової чистоти отриманого продукту. Типова рентгенографічна картина отриманого продукту показана на рис. 1. Усі піки рефлексів (001), (100), (101), (002), (110), (102), (111), (200) та (201) можна індексувати як чистий гексагональний HfB_2 (картки JCPDS, No 65-3389). Не було знайдено піків домішок, що свідчить про те, що HfO_2 був повністю перетворений у продукт HfB_2 з високою чистотою. Всі піки з сильною інтенсивністю дифракції вказували на отриманий HfB_2 з чудовою кристалічністю.

Для вивчення мікроструктури отриманого продукту HfB_2 використовували FE-SEM, TEM та HRTEM. Зображення FE-SEM отриманого HfB_2 показано на рис. 2, *а*, де виявлено, що отриманий продукт HfB_2 складався з наночастинок. Дослідження зображення TEM (рис. 2, *б*) показало, що розмір наночас-

тинки HfB_2 становив у середньому ~ 30 нм. Зображення HRTEM отриманої наночастинки HfB_2 показано на рис. 2, *в*. Відстань, яка розділяє смуги решітки, становила ~ 0,21 нм, що збігається з відстанню між двома площинами (101) в гексагональній фазі HfB_2.

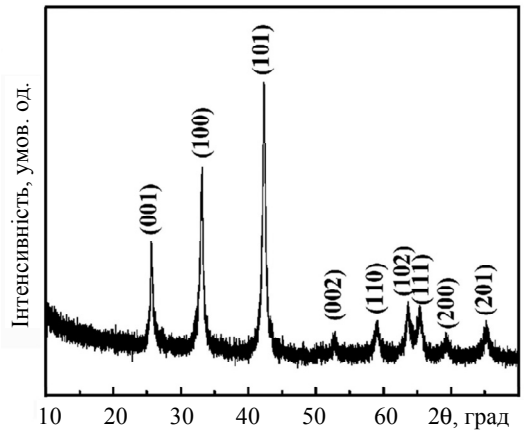
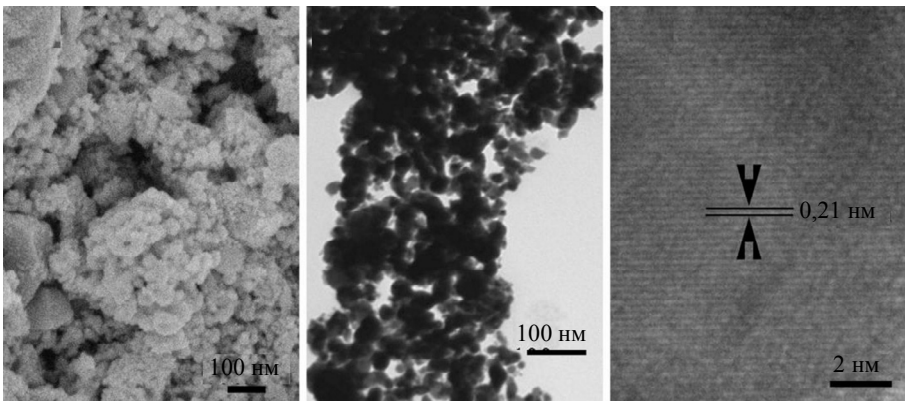


Рис. 1. Рентгенограмма отриманого HfB_2.



а *б* *в*

Рис. 2. Зображення FE-SEM (*а*), TEM (*б*) і HRTEM (*в*) отриманого продукту HfB_2.

Термогравіметричний аналіз (TGA) проводили для вивчення стійкості до окислення отриманого продукту HfB_2 від кімнатної температури до 1000 °С зі швидкістю нагрівання 10 °С/хв під потоком повітря. Криві TGA/DTA продукту HfB_2 показано на рис. 3. З аналізу кривої TGA виявлено, що існує незначна втрата ваги за температури 180 °С, що може бути спричинено випаровуванням адсорбованого води з поверхні продукту HfB_2. Не відбулося значних змін у масі зразка, що вказувало на те, що продукт HfB_2 був дуже стабільним нижче 380 °С.

Коли температура перевищувала 380 °С, продукт HfB_2почав окислюватися, швидкість його окислення надзвичайно прискорюється за температури ~ 680 °С за рахунок значного виділення тепла для утворення оксидів (HfO_2 і B_2O_3), що підтверджено DTA-кривою продукту HfB_2. Приріст маси отриманого продукту HfB_2 суттєво не змінився за температур від 900 до 1000 °С, що свідчить про те, що зразок можна повністю окислити за температури

~ 900 °C. Продукт HfB_2, отриманий розробленим авторами способом, мав хорошу стійкість до окислення за температури 380 °C.

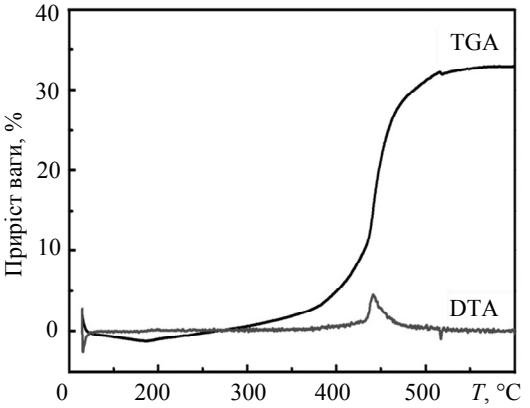


Рис. 3. Криві TGA/DTA продукту HfB_2, що знаходився в потоці повітря.

Для того, щоб зрозуміти механізм утворення HfB_2, було проведено серію відповідних експериментів. Спочатку виявили, що кристалічний HfB_2 неможливо отримати в результаті реакції HfO_2 і $NaBH_4$ за температури 700 °C протягом 10 год. Отже, металічний Mg є незамінною сировиною в процесі одержання HfB_2. По-друге, достатню кількість діоксиду гафнію та надлишкову кількість металічного порошку Mg змішували в ступі й поміщали в автоклав з нержавіючої сталі. Після цього автоклав витримували за температури 700 °C протягом 10 год. За результатами рентгенівських досліджень виявлено, що між діоксидом гафнію і металічним Mg відсутня реакція. Як всім відомо, металічні Mg і $NaBH_4$ є сильними відновниками, тому реакції між ними не повинно бути. Загальновідомо, що $NaBH_4$ перетворюється на NaH з втратою BH_3 за температури реакції 700 °C, а BH_3, що знову зароджується, можна розглядати як хороше джерело бору завдяки його високій реакційній здатності. Відновлювальний BH_3 може реагувати з діоксидом гафнію і металічним Mg, утворюючи нанокристалічний HfB_2. На основі вищезазначених експериментальних фактів можливий механізм формування HfB_2 можна проілюструвати рівняннями

$$NaBH_4 = NaH + BH_3; \quad (1)$$

$$HfO_2 + 2BH_3 + 2Mg = HfB_2 + 2MgO + 3H_2; \quad (2)$$

$$2NaH = 2Na + H_2. \quad (3)$$

Твердотільний синтез нанокристалічного HfB_2 за реакцією HfO_2 і $NaBH_4$ з металічним Mg, допоміжним в автоклаві, можна описати рівнянням

$$HfO_2 + 2NaBH_4 + 2Mg = HfB_2 + 2MgO + 4H_2 + 2Na. \quad (4)$$

Згідно з розрахунками вільної енергії, значення $\Delta_r H_m$ і $\Delta_r G_m$ для рівняння (4) дорівнює –333,5 і –835,08 кДж/моль відповідно. Реакція (4) є термодинамічною та високо екзотермічною. Багато тепла, що генерується з реакції (4), і призвело до високої температури в автоклаві, що сприяло кристалізації HfB_2. Було досліджено вплив температури реакції на утворення HfB_2. Хоча даний спосіб синтезу є термодинамічно спонтанним, слід зазначити, що температу-

ра реакції повинна бути не нижче 650 °С, інакше чистий HfB_2 неможливо отримати за температури 650 °С. Отже, оптимальна температура реакції для наночастинок HfB_2, отриманих цим методом, складає ~ 700 °С.

ВИСНОВКИ

Наночастинки HfB_2 із середнім розміром 30 нм було успішно отримано за температури 700 °С в автоклаві з використанням в якості сировини діоксиду гафнію, натрію борогідриду та металічного магнію.

Наночастинки HfB_2, отримані за допомогою розробленого авторами способу, мають антиокислювальну дію за температури 380 °С.

Порівняно з традиційними методами синтезу, даний спосіб синтезу HfB_2 є більш зручним за рахунок більш низької температури реакції та простої процедури отримання.

ФІНАНСУВАННЯ

Цю роботу було підтримано Natural Science Foundation of Jiangsu Province (Grant No. BK20160292), National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21701061), and the Changzhou Sci&Tech Program (Grant No. CJ20179015).

Liangbiao Wang, Qinglin Cheng, Dejian Zhao, Weiqiao Liu, Tinghai Yang, Juanjuan Lu, Weiqiao Liu, Kailong Zhang, Huaxu Gong, Hengfei Qin

Jiangsu Key Laboratory of Precious Metals Chemistry and Engineering, School of Chemistry and Environment Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou, P. R. China

Solid-state synthesis and characterization of hafnium diboride nanoparticles

Hafnium diboride (HfB_2) nanoparticles have been prepared by a solid-state reaction of hafnium dioxide, metallic magnesium and sodium borohydride at 700 °C in an autoclave. The structure and morphology of the obtained product are investigated by X-ray powder diffraction, transmission electron microscopy and scanning electron microscopy. The transmission electron microscopy image shows that the average size of HfB_2 nanoparticles is about 30 nm. The oxidation behavior of HfB_2 is studied by thermogravimetric analysis. It has good thermal stability and oxidation resistance below 380 °C in air. Furthermore, the possible formation mechanism of HfB_2 is also discussed.

***Keywords**: solid state route, X-ray diffraction, hafnium diboride, nanoparticles, chemical synthesis.*

1. Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Talmy I.G., Zaykoski J.A. Refractory diborides of zirconium and hafnium. *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. Vol. 90, no. 5. P. 1347–1364.
2. Wang L.B., Shen Q.L., Qin H.F., Zhao D., Liu W., Sun J., Zhu B., Zhou Q. Chemical synthesis of niobium diboride nanosheets by a solid-state reaction route. *J. Superhard Mater.* 2018. Vol. 40, no. 6. P. 392–395.
3. Wang L.B., Zhao D.J., Cheng Q. L., Lu Q., Liu W., Bao K., Zhu B., Zhou Q. Iodine-assisted solid-state synthesis and characterization of nanocrystalline zirconium diboride nanosheets. *J. Superhard Mater.* 2018. Vol. 40, no. 4. P. 254–258.
4. Kalish D., Clougherty E.V., Kreder K. Strength fracture mode and thermal stress resistance of HfB_2 and ZrB_2. *J. Am. Ceram. Soc.* 1969. Vol. 52, no. 1. P. 30–36.
5. Ni D.W., Zhang G.J., Kan Y.M., Wang P.L. Synthesis of monodispersed fine hafnium diboride powders using carbo/borothermal reduction of hafnium dioxide. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91, no. 8. P. 2709–2712.

6. Brown-Shaklee H.J., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Densification behavior and thermal properties of hafnium diboride with the addition of boron carbides. *J. Am. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 95, no. 6. P. 2035–2043.
7. Guo S., Liu T., Ping D.H., Nishimura T. Enhanced high-temperature strength of HfB_2–SiC composite up to 1600 °C. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. Vol. 38, no. 4. P. 1152–1157.
8. Tu R., Li N., Li Q., Zhang S., Zhang L., Goto T. Effect of microstructure on mechanical, electrical and thermal properties of B_4C–HfB_2 composites prepared by arc melting. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. Vol. 36, no. 16. P. 3929–3937.
9. Zou J., Zhang G.J., Kan Y.M., Ohji T. Pressureless sintering mechanisms and mechanical properties of hafnium diboride ceramics with pre-sintering heat treatment. *Script Mater.* 2010. Vol. 62, no. 3. P. 159–162.
10. Zapata-Solvas E., Jayaseelan D.D., Lin H.T., Brown P., Lee W.E. Mechanicalproperties of ZrB_2- and HfB_2-based ultra-high temperature ceramics fabricated by spark plasma sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. Vol. 33, no. 7. P. 1373–1386.
11. Venugopal S., Paul A., Vaidhyanathan B., et al., Synthesis and spark plasma sintering of submicron HfB_2: effect of various carbon sources. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014. Vol. 34, no. 6. P. 1471–1479.
12. Gurcan K., Ayas E., In-situ synthesis and densification of HfB_2 ceramics by the spark plasma sintering technique. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43, no.4. P. 3547–3555.
13. Cutler R.A., and Rigtrup K.M. Synthesis, sintering, microstructure, and mechanical properties of ceramics made by exothermic reaction. *J. Am. Ceram. Soc.* 1992. Vol. 75, no. 1. P. 36–43.
14. Wang Z., Liu X., Xu B.S., Wu Z. Fabrication and properties of HfB_2 ceramics based on micron and submicron HfB_2 powders synthesized via carbo/borothermal reduction of HfO_2 with B_4C and carbon. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. Vol. 51. P. 130–136.
15. Liang H., Guan S., Li X., Liang A., Zeng Y., Liu C., Chen H., Lin W., He D., Wang L., Peng F. Microstructure evolution, densification behavior and mechanical properties of nano-HfB_2 sintered under high pressure. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45, no. 6. P. 7885–7893.
16. Guo W.M., Yang Z.G., Zhang G.J. Synthesis of submicrometer HfB_2 powder and its densification, *Mater. Lett.* 2012. Vol. 83. P. 52–55.
17. Jalaly M., Gotor F.J., Sayagués M.J. Self-propagating mechanosynthesis of HfB_2 nanoparticles by a magnesiothermic reaction. *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 101, no. 4. P. 1412–1419.
18. Venugopal S., Jayaseelan D.D., Paul A., Vaidhyanathan B., Binner J.G.P., Brown P.M. Screw dislocation assisted spontaneous growth of HfB_2 tubes and rods. *J. Am. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 98, no. 7. P. 2060–2064.
19. Dub S.N., Goncharov A.A., Ponomarev S.S., Filippov V.B., Tolmacheva G.N., Agulov A.V. Mechanical properties of $HfB_{2,7}$ nanocrystalline thin films. *J. Superhard Mater.* 2011. Vol. 33, no. 3. P. 151–158.
20. Wang L.B., Zhang K.L., Pan H.L., Wang L., Wang D., Dai W., Qin H., Li G., Zhang J. 2D molybdenum nitride nanosheets as anode materials for improved lithium storage. *Nanoscale*. 2018. Vol. 10, no. 40. P. 18936–18941.
21. Dai W.C., Lu L.J., Han Y.X., Wang L., Wang J., Hu J., Ma C., Zhang K., Mei T. Facile synthesis of Mo_2C nanoparticles from waste polyvinyl chloride. *ACS Omega.* 2019. Vol. 4, P. 4896–4900.
22. Wang L.B., Xian J., Zhang L., Liu W., Qin H., Zhou Q., Qian Y. One-step solid state reaction for the synthesis of ternary nitrides Co_3Mo_3N and Fe_3Mo_3N. *Inorg. Chem. Front.*, 2017. Vol. 4, no. 12. P. 2055–2058.
23. Wang L.B., Tang K.B., Zhu Y.C., Li Q., Zhu B., Wang L.C., Si L., Qian Y. Solid state synthesis of a new ternary nitride $MgMoN_2$ nanosheets and micromeshes. *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22, no. 29. P. 14559–14564.
24. Wang L.B., Zhao D.J., Lu J.J., Liu W., Zhou Q. Solid-state synthesis of magnetic properties of rhombohedral phase Mg_2SiNi_3. *Nanoscale*. 2018. Vol. 109, no. 2. P. 177–180.
25. Wang L.B., Bao K.Y., Lou Z.S., Liang G., Zhou Q. Chemical synthesis of germanium nanoparticles with uniform size as anode materials for lithium ion batteries. *Dalton Trans.* 2016. Vol. 45, no. 7. P. 2814–2817.
26. Wang L.B., Cheng Q.L., Qin H.F., Li Z., Lou Z., Lu J., Zhang J., Zhou Q. Synthesis of silicon carbide nanocrystals from waste polytetrafluoroethylene. *Dalton Trans.* 2017. Vol. 46, no. 9. P. 2756–2759.

27. Wang L.B., Li Q.W., Mei T., Shi L., Zhu Y., Qian Y. A thermal reduction route to nanocrystalline transition metal carbides from waste polytetrafluoroethylene and metal oxides. *Mater. Chem. Phys.* 2012. Vol. 137, no. 1. P. 1–4.
28. Wang L.B., Dai W., Zhang K.L., Mei T., Zhuang H., Song S., Yang S., Zhou Q., Qian Y. One step conversion of waste polyethylene to Cr_3C_2 nanorods and Cr_2AlC particles under mild conditions. *Inorg. Chem. Front.* 2018. Vol. 5, no. 11. P. 2893–2897.
29. Wang L.B., Si L.L., Zhu Y.C., Qian Y. Solid-state reaction synthesis of ZrC from zirconium oxide at low temperature. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 38. P. 134–136.
30. Wang L.B., Lin N., Zhou J.B., Zhu Y., Qian Y. Silicon nanoparticles obtained via a low temperature chemical "metathesis" synthesis route and their lithium-ion battery properties. *Chem. Comm.* 2015. Vol. 51, no. 12. P. 2345–2348.
31. Wang L.B., Li Q.W., Zhu Y.C., Qian Y. Magnesium-assisted formation of metal carbides and nitrides from metal oxides. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2011. Vol. 31. P. 288–292.
32. Wang L.B., Shi L., Li Q.W., Si L., Zhu Y., Qian Y. Low temperature solid-state synthesis of nanocrystalline gallium nitride. *Mater. Res. Bull.* 2012. Vol. 47, no. 11. P. 3920–3922.
32. Wang L.B., Mei T., Liu W.Q., Zhou Q. 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, no. 10. P. 5326–5330.
33. Wang L.B., Pan Y.X., Shen Q.L., Zhang J., Bao K., Lou Z., Zhao D., Zhou Q. Sulfur-assisted synthesis of indium nitride nanoplates from indium oxide. *RSC Adv.* 2016. Vol. 6, no. 100. P. 98153–98156.
34. Wang L.B., Zhang F., Dai W. C., Cheng Q., Zhang K., Wu Y., Xiong Y., Lu Y., Wu Q., He X. The synthesis of zirconium carbide nanoparticles by lithium thermal reduction of zirconium dioxide and waste plastic. *Chem. Lett.* 2019. Vol. 48, no. 6. P. 604–606.

Надійшла до редакції 10.04.19
Після доопрацювання 01.07.19
Прийнята до опублікування 23.07.19