

Исследование порошка бориды молибдена, полученного безвакуумным электродуговым методом

Ю.З. Васильева*, Ю.А. Некля

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

*yzvl@tpu.ru

Аннотация. В данной работе проведены экспериментальные исследования по получению бориды молибдена безвакуумным электродуговым методом с помощью электродугового реактора постоянного тока. Рентгенофазовый анализ показал наличие кристаллических фаз бориды молибдена: MoB_2 и Mo_2B_5 . Морфология полученного порошка исследована методом растровой электронной микроскопии. Энергодисперсионный анализ подтвердил наличие атомов бора и молибдена в составе синтезированного образца.

Ключевые слова: борид молибдена, электродуговой разряд, безвакуумный метод.

1. Введение

Бориды переходных металлов представляют фундаментальный интерес и практическое применение благодаря своим отличным физическим и химическим свойствам [1]. В частности, выделяются бориды молибдена, обладающие уникальными свойствами. Бориды молибдена отличаются высокой механической прочностью, отличной термической стабильностью и высокой твердостью [2]. Кроме того, ведутся исследования на предмет их потенциального применения в коррозионных и износостойких покрытиях. В частности, рассматривается вероятное использование боридов молибдена в качестве электрокатализаторов в реакции выделения водорода [3].

На фазовой диаграмме Mo-B представлено 5 известных кристаллических фаз: Mo_2B , MoB, MoB_2 , Mo_2B_5 и MoB_4 [4]. Известно, что Mo_2B имеет тетрагональную структуру, MoB существует в двух полиморфных модификациях: низкотемпературный тетрагональный α -MoB и высокотемпературный ромбический β -MoB [5]. Фаза MoB_2 также имеет две полиморфные модификации: α - MoB_2 с гексагональной структурой и β - MoB_2 с ромбоэдрической структурой [6]. Несомненно, кристаллические структуры являются ключом к пониманию свойств материалов. Для изучения структуры боридных фаз проводятся различные расчеты, выполненные методами компьютерного моделирования, в том числе с использованием эволюционного алгоритма USPEX [7].

Бориды молибдена могут быть синтезированы различными физическими и химическими методами, например, высокотемпературные методы синтеза позволяют получить такие фазы как: Mo_2B , MoB, α - MoB_2 и β - MoB_2 [8]. Также возможно получение боридов молибдена с использованием следующих методов: высокотемпературный синтез позволяет получить ряд известных фаз бориды молибдена: Mo_2B , MoB, MoB_2 , Mo_2B_5 и MoB_4 [9], при механохимическом синтезе формируются фазы MoB_2 и Mo_2B_5 [10], методом дуговой плавки возможно синтезировать такие фазы как: Mo_2B , α -MoB, β -MoB и MoB_2 [11]. Несмотря на то, что для получения бориды молибдена были предприняты значительные усилия, все еще необходимо разработать простой и недорогой способ получения бориды молибдена. Одним из таких является метод электродугового синтеза, позволяющий синтезировать материалы в воздушной среде. В связи с чем уменьшается количество необходимого оборудования и сокращается время получения порошка, что ведет к повышению энергоэффективности процесса. В данной работе проведены экспериментальные исследования по получению боридов молибдена в атмосферной плазме электродугового разряда постоянного тока. Кроме того, полученные образцы исследовались различными методами, в частности, методом рентгеновской дифрактометрии и растровой электронной микроскопии.

2. Методы

2.1. Материалы

Для получения исходной смеси использовали следующие компоненты: порошок молибдена (чистота не менее 99.9%, размеры порядка нескольких мкм) и порошок рентгеноаморфного бора (чистота не менее 99%). Для получения гомогенной смеси исходное сырье смешивали в шаровой мельнице Retsch PM100 в течение 5 мин при частоте 400 об/мин. При этом атомное соотношение молибдена к бору составило $Mo/B=1:5$.

2.2. Синтез порошков

Синтез бориды молибдена осуществлялся на оригинальном электродуговом реакторе. К источнику постоянного тока подключались электроды: анод – графитовый цилиндрический стержень диаметром 8 мм и длиной 100 мм, катод – графитовый тигель внешним диаметром 20 мм и высотой 20 мм, накрытый графитовой крышкой. Малый тигель с исходной смесью помещали в больший графитовый тигель в целях улучшения теплоизоляционных свойств. Дуговой разряд постоянного тока инициировался и поддерживался между крышкой малого графитового тигля и графитовым стержнем. Время поддержания дугового разряда составило 50 с. При этом источник питания настраивался на силу тока 200 А.

2.3. Анализ материалов

Анализ состава кристаллических фаз был исследован методом рентгеновской дифракции (РФА) на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000s с использованием рентгеновской трубки $CuK\alpha$ -излучения ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Для получения данных об элементном составе, морфологии и размерах частиц были проведены исследования синтезированного порошка на растровом электронном микроскопе Tescan VEGA3 – SBU с энергодисперсионной приставкой Oxford XMax-50.

3. Результаты

На рисунке 1 представлена типичная картина рентгеновской дифракции, на которой идентифицированы рефлексы, принадлежащие двум фазам бориды молибдена. В образце основные дифракционные максимумы соотносятся с эталонными для фазы Mo_2B_5 , характеризующейся ромбоэдрической кристаллической решеткой ($R\bar{6}_3/mmc-Mo_2B_5$, ICDD Card No. 03-065-4029, PDF4+). Также заметны малоинтенсивные рефлексы, которые принадлежат фазе MoB_2 , имеющей гексагональную кристаллическую решетку ($R\bar{6}/mmm-MoB_2$, ICDD Card No. 00-069-0392). Стоит отметить, что наличие дифракционных максимумов, соответствующих фазам молибдена и бора, не обнаружено, это свидетельствует о полной переработке исходного сырья. По зарегистрированным с осциллографа данным производился расчет средней энергии, затраченной в процессе синтеза боридов молибдена. В результате установлено, что подведенной энергии в количестве 115.38 кДж достаточно для переработки исходных компонентов в бориды молибдена безвакуумным электродуговым методом.

Далее методом растровой электронной микроскопии было проведено исследование морфологии поверхности и элементного состава синтезированного образца бориды молибдена. По результатам растровой электронной микроскопии установлено, что типичные частицы характеризуются округлой формой, наблюдается наличие как отдельных частиц, так и скопление частиц – агломератов. Размеры таких скоплений составляют в среднем от 10 до 550 мкм. Частицы, входящие в состав агломератов и встречающиеся отдельно, характеризуются хлопьевидной формой размером порядка 0.3–3.0 мкм. На Рис. 2(б–г) представлены снимки растровой электронной микроскопии, на которых указан химический

состав для отдельных частиц, обозначенных «1», «2», «3». Согласно энергодисперсионному анализу совокупности частиц, в составе образца в среднем содержатся следующие элементы: Mo (16.6 ± 6.7 ат.%), B (75.6 ± 8.4 ат.%), O (10.3 ± 3.4 ат.%).

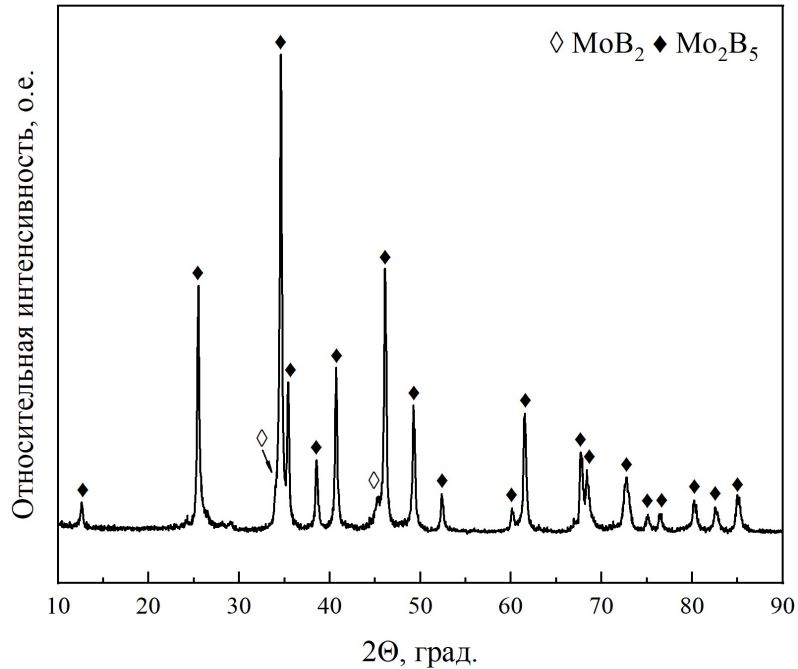


Рис. 1. Картина рентгеновской дифракции продукта синтеза, содержащего фазы борида молибдена.

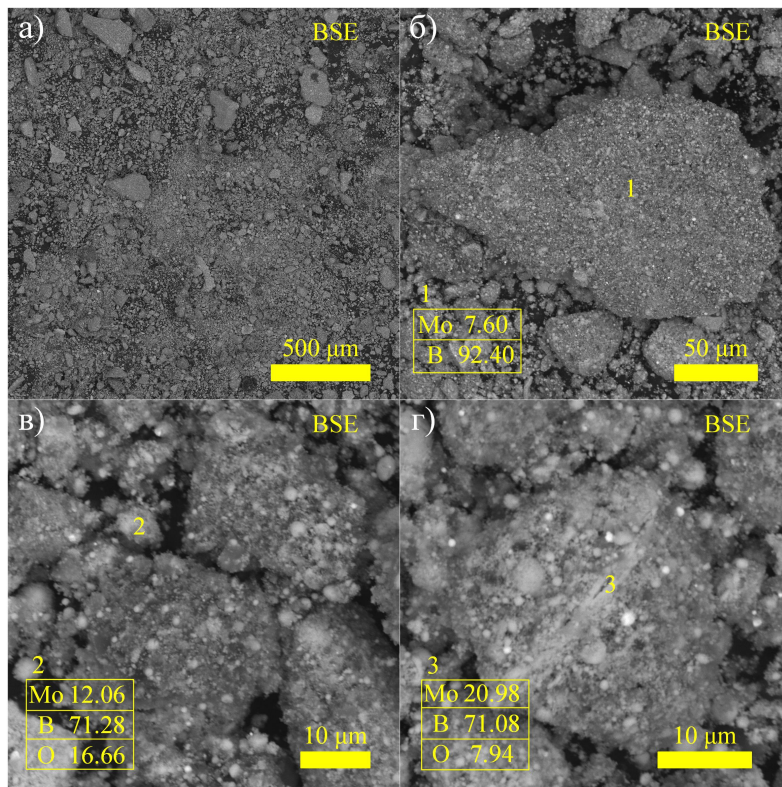


Рис. 2. Снимки растровой электронной микроскопии образца, синтезированного при атомном соотношении Mo/B=1/5, силе тока 200 А и длительности поддержания дугового разряда 40 с на дуговом реакторе постоянного тока, в режиме BSE.

4. Выводы

Таким образом, в работе показана возможность получения порошка бориды молибдена безвакуумным электродуговым методом. По результатам рентгеновской дифрактометрии определено наличие в синтезированном образце следующих фаз бориды молибдена: MoB_2 и Mo_2B_5 . Методом растровой электронной микроскопии исследована морфология частиц, содержащихся в полученном порошке, и выявлен ряд характерных типов частиц.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-01145, <https://rscf.ru/project/23-79-01145/>.

5. Литература

- [1] M. Zhang, H. Wang, H. Wang, T. Cui, and Y. Ma, Structural modifications and mechanical properties of molybdenum borides from first principles, *J. Phys. Chem. C*, vol. **114**(14), 6722–6725, 2010, doi: 10.1021/jp100225c
- [2] J. He, A. Bhargav, and A. Manthiram, Molybdenum Boride as an Efficient Catalyst for Polysulfide Redox to Enable High-Energy-Density Lithium–Sulfur Batteries, *Adv. Mater.*, vol. **32**(40), 2020, doi: 10.1002/adma.202004741
- [3] P.R. Jothi, Y. Zhang, J.P. Scheifers, H. Park, and B.P.T. Fokwa, Molybdenum diboride nanoparticles as a highly efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction, *Sustain. Energy Fuels*, vol. **1**(9), 1928–1934, 2017, doi: 10.1039/C7SE00397H
- [4] K.E. Spear and P.K. Liao, The B-Mo (Boron-Molybdenum) system, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, vol. **9**(4), 457–466, 1988, doi: 10.1007/BF02881867
- [5] E. Storms and B. Mueller, Phase relationships and thermodynamic properties of transition metal borides. 1. The molybdenum-boron system and elemental boron, *J. Phys. Chem.*, vol. **8**(4), 318–324, 1977, doi: 10.1021/j100519a008
- [6] Q. Tao, et al., Enhanced Vickers hardness by quasi-3D boron network in MoB_2 , *RSC Adv.*, vol. **3**(40), 18317–18322, 2013, doi: 10.1039/c3ra42741b
- [7] D.V. Rybkovskiy, A.G. Kvashnin, Y.A. Kvashnina, and A.R. Oganov, Structure, Stability, and Mechanical Properties of Boron-Rich Mo-B Phases: A Computational Study, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. **11**(7), 2393–2401, 2020, doi: 10.1021/acs.jpcclett.0c00242
- [8] Y. Chen, et al., Highly Active, Nonprecious Electrocatalyst Comprising Borophene Subunits for the Hydrogen Evolution Reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. **139**(36), 12370–12373, 2017, doi: 10.1021/jacs.7b06337
- [9] C.L. Yeh and W.S. Hsu, Preparation of molybdenum borides by combustion synthesis involving solid-phase displacement reactions, *J. Alloys Compd.*, vol. **457**(1–2), 191–197, 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.03.024
- [10] K. Kudaka, K. Iizumi, T. Sasaki, and S. Okada, Mechanochemical synthesis of MoB_2 and Mo_2B_5 , *J. Alloys Compd.*, vol. **315**(1–2), 104–107, 2001, doi: 10.1016/S0925-8388(00)01082-3
- [11] H. Park, A. Encinas, J.P. Scheifers, Y. Zhang, and B.P.T. Fokwa, Boron-Dependency of Molybdenum Boride Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. **56**(20), 5575–5578, 2017, doi: 10.1002/anie.201611756