

文章编号: 1004-0609(2004)02-0322-05

自蔓延高温合成 CaB_6 的基础研究^①

豆志河, 张延安, 侯 闯, 徐淑香, 杨 欢, 李 皇

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘 要: 估算了 CaB_6 的标准生成焓、恒压热容、标准熵值。通过计算 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ 反应体系的绝热温度, 确定了该体系自蔓延反应进行的可行性。利用自蔓延高温合成的优点, 以 CaO , B_2O_3 和 Mg 为原料制备 CaB_6 。对燃烧产物进行 X 射线衍射分析, 从理论上确定了燃烧产物的浸出条件。实验证实了该工艺可行, 并得到了理想的 CaB_6 , 产品纯度达 96.82%。

关键词: 绝热温度; CaB_6 ; 自蔓延高温合成

中图分类号: TF 123

文献标识码: A

Elementary research on CaB_6 prepared by SHS

DOU Zhihe, ZHANG Ting-an, HOU Chuang, XU Shu-xiang, YANG Huan, LI Huang

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: The thermodynamic data of CaB_6 were estimated. The adiabatic temperature was calculated. The SHS process was suggested to product CaB_6 , in which B_2O_3 and CaO were taken as raw materials and Mg as a reduction agent. The feasibility of the SHS reaction was determined consequently. It is proved that the SHS process is feasible and CaB_6 with purity of 96.82% is obtained.

Key words: adiabatic temperature; CaB_6 ; SHS

稀土、碱土金属的六硼化物是一类很重要的物质, 它们具有熔点高、强度高和化学稳定性高的特点, 其中许多还具有一些特殊的性能, 如电子逸出功低、挥发性小、抗中毒能力强、耐离子轰击能力强、发射能力强以及中子吸收截面大等, 这些优异的性能决定了其有广泛的应用前景。许多国家相继开展了对该类材料的研究^[1-3]。张延安等^[4]利用自蔓延还原法成功制备出了 LaB_6 粉末。 CaB_6 是一种典型的半导体硼化物, 由于 CaB_6 及其复合材料具有防高能中子辐射的特殊性能, 使其在核工业上得到特殊的应用, 从而引起人们的广泛重视。 CaB_6 还具有高的硬度 ($\text{HK}_{100} = 1\ 650\ \text{kg/mm}$), 可用作磨料。文献[5]研究了 CaB_6 及 $\text{TiB}_2\text{-CaB}_6$ 复合材料的氧化行为, 为开展其在抗氧化材料中的应用奠定了基础。Paderno 等^[6]研究了 CaB_6 及 $\text{TiB}_2\text{-CaB}_6$ 复合

材料的制备及其电子发射性能。 CaB_6 的制备方法也日益受到研究人员的重视而成为一个研究的热点。有文献报道利用碳热还原法^[7]以及区域熔炼法制备出 CaB_6 ^[8]。但是这些方法都存在能耗高、工艺复杂的缺点, 而且制备的 CaB_6 产品纯度和性能不够理想。本文作者利用自蔓延方法制备出 CaB_6 , 即以 CaO 、 B_2O_3 为原料, 金属 Mg 为还原剂, 采用自蔓延方法使合成的 CaB_6 弥散在海绵状的氧化物基体中, 利用稀酸将 MgO 溶解, 从而得到 CaB_6 粉末。

1 热力学计算

1.1 CaB_6 生成焓的估算

① 收稿日期: 2002-12-26; 修订日期: 2003-03-20

作者简介: 豆志河(1978-), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 豆志河; 电话: 024-83674236; E-mail: dzhklwjxz008@163.com

对二元化合物生成焓的估算, 以各元素在其标准状态下, 298.15 K 时的焓值定为零作基础。一般情况下, 由于生成焓随温度的变化很小, 只要物质聚集状态不发生变化, 就可以假定其值在所有温度下近似不变。Kubaschewski 等^[9]认为, 如果两个元素形成了组成不同的几种化合物, 则在这些化合物的生成焓之间会存在某种关系。据此关系对 CaB_6 的生成焓加以估算。

1) 方法一

如果一个给定的二元系中各个化合物的熔点已知, 则熔点最高的化合物其生成焓数值最大, 倘若其它化合物的熔点相当低, 则其生成焓可以视为具有加和性(按高熔点化合物与一个元素的相对比例)。又若化合物的熔点不比最高值低很多, 则其生成焓将在加成值与最大值之间^[9]。

如果金属间系中几种化合物具有几乎相同的熔点, 则可以预期, 最接近等原子组成的化合物的生成焓最高。

由热力学数据手册^[10]查得, CaAl_2 熔点为 1353 K, 生成焓为 -216.729 kJ/mol; CaAl_4 熔点为 1050 K, 生成焓为 -218.405 kJ/mol。由以上数据及两元素形成的不同化合物之间的关系推测, 可知 CaAl_6 的生成焓低于 -218.405 kJ/mol。同时, 金属化合物的生成焓与化学计量组成和原子团均相同的化合物的金属原子序数之间有一定的关系^[9]。例如, Roth^[11]根据有关氧化物和氯化物的所有现成数据, 指出过这个关系。由无机物热力学数据手册查得 CaC_2 的生成焓为 -59.415 kJ/mol, 其每摩尔原子生成焓为 -19.805 kJ。由以上规律可以看出 CaB_6 的每摩尔原子生成焓应低于 -19.805 kJ, 即 CaB_6 的生成焓为 -138.63 kJ/mol。

2) 方法二

由文献[10]查得, MgB_2 的生成焓为 -92.05 kJ/mol, MgB_4 的生成焓为 -105.02 kJ/mol。由方法一中所述规律, 认为 Mg-B 系化合物生成焓与其中 B 原子所占比例符合线性规律, 则估算 MgB_6 的生成焓约为 -121.283 kJ/mol。

MgB_6 具有 CaB_6 型结构, 其中的硼原子以连接的八面体方式排列, 故推测 CaB_6 的生成焓与 MgB_6 的生成焓较为接近。同时已知 MgB_4 属六方型晶系, 其中硼原子以二维连接形式排列。由结构知 MgB_6 的晶型较 MgB_2 和 MgB_4 的稳定, 推测其生成焓值大, 熔点应高于后两者, 故估算值应高于 -121.283 kJ/mol。而 CaB_6 的生成焓应高于 MgB_6 的生成焓, 取其近似值 -121.283 kJ/mol。

综合方法一、方法二, CaB_6 的生成焓值近似为两者的平均值 -129.97 kJ/mol。

1.2 CaB_6 热容的估算

文献[9]中介绍, 如果欲计算一种化合物的热容, 则可以假定凝聚反应的 Δc_p 为零, 这对大多数的计算影响不大。由各元素或反应物的热容加和得出化合物的热容或反应产物的热容, 这个假说称为 Neumann-Koop 定律, 对于大多数反应, 这个定律是有效的。

1) 方法一

Mezaki 等人^[12]用液滴量热计研究难熔硼化物的热容时发现, 化合物的热容近似等于单质的热容总和, 存在如下比例关系:

$$\frac{x c_p(\text{Me}) + y c_p(\text{B})}{c_p(\text{Me}_x \text{B}_y)} = \frac{x(H_T - H_{298})_{\text{Me}} + y(H_T - H_{298})_{\text{B}}}{(H_T - H_{298})_{\text{Me}_x \text{B}_y}} \quad (1)$$

最常用的值为 0.9 左右, 因为 CaB_6 的 H_T 也为估算值, 可粗取其为 0.9。故计算 298 K 下 CaB_6 的热容为: $c_p(\text{CaB}_6) = 101.9 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

2) 方法二

根据 Kelley^[9, 13]推导的常数表达式计算 c_p :

$$c_p = a + b \times 10^{-3} T + c \times 10^5 T^{-2} \quad (2)$$

根据 Kelley 给出的 $\sum[H]$ 值计算 CaB_6 的热容 $c_p = 109.01 + 40.17 \times 10^{-3} T - 29.26 \times 10^5 T^{-2} (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ 。

按此方法计算 298 K 下 $c_p(\text{CaB}_6) = 91.05 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。该值与方法一的差别不大, 故认为由此方法得到的 c_p-T 关系合理。

1.3 CaB_6 熵值的估算

Latimer^[9, 14]发明了一种方法估算主要离子化合物的标准熵, 这个方法是把阴离子成分和阳离子成分的经验值加成而得熵值的。他考虑了离子尺寸和电荷, 还有离子质量的影响。

按 Latimer 方法估算 CaB_6 熵值为:

$$S = n_{\text{Ca}} S_{\text{Ca}} + n_{\text{B}} S_{\text{B}} \quad (3)$$

式中 n_{Ca} 为分子中 Ca 原子的个数; S_{Ca} 为 Ca 在 298 K 下的熵值。

$$S_{298}(\text{CaB}_6) = 160.51 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$$

文献指出化合物的离子性越弱, 与 Latimer 法估算的熵值的差值就越大。强共价键的过渡金属硫化物, 其熵值比估算值低, 故可以认为 CaB_6 的熵值低于 160.51 J/(K·mol)。另由热力学数据手册查得, MgB_2 的 S_{298} 为 35.98 J/(K·mol), MgB_4 的

S_{298} 为 $51.95 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。按 Latimer 方法计算 MgB_2 的 S_{298} 为 $72.732 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$, MgB_4 的 S_{298} 为 $113.696 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。实际值近似等于上述估算值的 $1/2$, 推测 MgB_6 的 S_{298} 为 $77.33 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。由热力学数据手册查得 Ca、Mg 分别与 C、N、O、F 所形成的化合物熵值列于表 1 中, 由表中数据可大致推测 MgB_6 的 S_{298} 约为 $107.33 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。与 Latimer 推测法结合, 可认为 CaB_6 的 S_{298} 约为 $133.92 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。

表 1 Ca、Mg 分别与 C、N、O、F 形成化合物的熵值($\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$)

Table 1 S_{298} of compounds between Ca, Mg and C, N, O, F elements($\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$)

Metal	MeC_2	Me_3M_2	MeO	MeF_2
Ca	70.29	107.95	39.75	68.83
Mg	54.39	87.86	26.94	57.24

1.4 绝热温度的计算

绝热温度 T_{ad} 是描述 SHS 反应特征的重要热力学参数, 即当 $T_{\text{ad}} > 1800 \text{ K}$ 时, SHS 反应才能自我维持完成^[4]。对于反应体系: $\text{A}(\text{s}) + \text{B}(\text{s}) = \text{AB}(\text{s}) + \Delta H$, 反应期间放出的热量为

$$\Delta H = \Delta H_{298} + \int_{298}^{\text{ad}} \Delta c_p \text{产物} dT \quad (4)$$

式中 ΔH_{298} 为产物在 298 K 时的标准生成焓, Δc_p 为热容。当体系为绝热体系时, 体系热效应 $\Delta H = 0$, 则绝热温度 T_{ab} 可根据式(9)分以下几种情况计算。

当绝热温度低于产物熔点 T_{mp} 时,

$$-\Delta H_{298} = \int_{298}^{\text{ad}} \Delta c_p \text{产物} dT \quad (5)$$

如果 $T_{\text{ad}} = T_{\text{mp}}$, 则

$$-\Delta H_{298} = \int_{298}^{\text{ad}} \Delta c_p \text{产物} dT + \gamma \Delta H_m \quad (6)$$

式中 γ 为产物处于熔融状态的分数, ΔH_m 为产物的熔化热。

当 $T_{\text{ad}} > T_{\text{mp}}$ 时, 相应的关系式则为

$$-\Delta H_{298} = \int_{298}^{\text{ad}} \Delta c_p \text{产物} dT + \Delta H_m + \int_{T_{\text{mp}}}^{\text{ad}} \Delta c_p \text{产物, 液态} dT \quad (7)$$

对于反应



$$\Delta H_{298} = -1696.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{因} \quad -\Delta H_{298} = \int_{298}^{\text{ad}} \Delta c_p \text{产物} dT$$

当 $T = 2503 \text{ K}$ (CaB_6 的熔点) 时,

$$\int_{298}^{503} \Delta c_p \text{产物} dT = 1499.03 \text{ kJ/mol} < 1696.79 \text{ kJ/mol}$$

所以, 体系若绝热, 假设反应完全, 六硼化钙可被加热到熔化温度以上。由于 CaB_6 的熔化热数据无法查到, 因而不估算 CaB_6 的具体绝热温度值, 其值已高于 2000 K , 由此预计可采用自蔓延方法合成 CaB_6 。

2 CaB_6 的合成

2.1 点火模式

在自蔓延高温还原过程中会出现中间产物及相互作用, 以及氧化物的还原程度问题。中间产物的出现及相互作用也将影响火焰的蔓延过程。本实验中由于会产生中间产物, 同时原料粒度较大, 较难压实, 因而燃烧波停止。为了点燃这类反应, 一般有两途径, 其一是预热反应混合物, 以提高绝热温度, 并形成稳定的燃烧前缘; 另一途径就是利用热爆技术, 将反应混合物在炉内加热, 直至燃烧反应自发进行为止。在本实验中采用热爆性自蔓延方法合成 CaB_6 。

2.2 反应气氛

对空气气氛下的燃烧产物进行 X 射线衍射分析, 分析结果如图 1 所示。由图可知在空气中对物料进行自蔓延实验并不生成氮化物, 因此可以采用此方法代替氩气保护条件下的实验。此反应气氛为该方法实现工业化生产提供了基础。

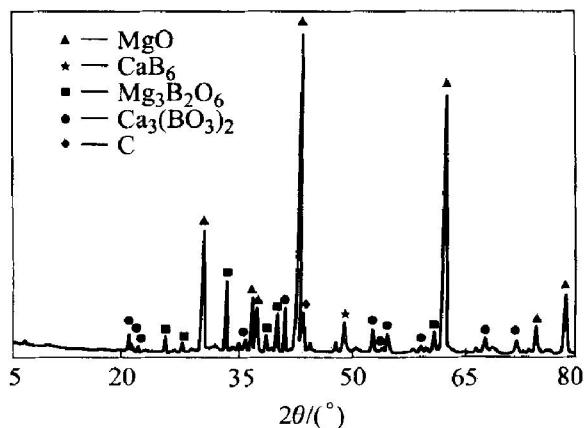


图 1 燃烧产物 X 射线衍射谱
Fig. 1 XRD spectrum of combustion product

2.3 反应机理的推测

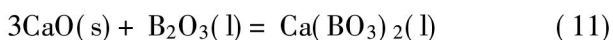
由浸出前产物的 X 射线衍射分析结果可知, 产

物中存在 CaB_6 , $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ 和 MgO , 推测存在以下反应:



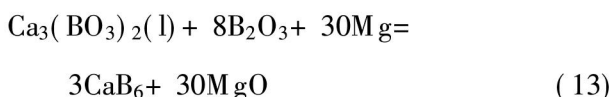
$$\Delta G^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -1\,696\,790 + 124.329T \quad (10)$$

当 $T = 2\,000\text{ K}$ 时, $\Delta G^\ominus = -1\,448\,132\text{ J/mol}$ 。



$$\Delta G^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -278\,200 + 29.7T \quad (12)$$

当 $T = 2\,000\text{ K}$ 时, $\Delta G^\ominus = -218\,800\text{ J/mol}$ 。



$$\Delta G^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -4\,842\,410 + 384.92T \quad (14)$$

当 $T = 2\,000\text{ K}$ 时, $\Delta G^\ominus = -4\,072\,570\text{ J/mol}$ 。

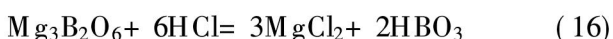
由绝热温度估算值可知, 反应中可能达到的最高温度为 $2\,503\text{ K}$ 以上, 故以上反应均能发生。 Mg 还原 CaO 与 B_2O_3 的混合物, 在反应过程中由于 CaO 与 B_2O_3 接触面积大, 因而在反应初期加热过程中可能产生大量的 $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$, 但在自蔓延反应发生时, 此相中的一部分又进一步与 Mg 反应生成 CaB_6 。而反应中 MgO 为镁氧化产物, 与 B_2O_3 接触面积相对小得多, 因而 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 量较小。

2.4 浸出

根据浸出前燃烧产物的 X 射线衍射分析结果可知, 产物中存在 CaB_6 , $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ 和 MgO 。在酸浸过程中, $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ 能全部溶于盐酸而除去, 在 pH 值较低的情况下, $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 不能完全去除。在浸出过程中可能发生如下反应:



将大量的 MgO 除去。另外还有如下反应:



盐酸浓度对 CaB_6 含量的影响很大, 盐酸浓度高时, 反应进行更彻底, 杂质脱除得更干净。图 2 所示是浸出后产物的 X 射线衍射分析结果。由图可见酸浸的杂质脱除效果很理想, 制得的产品纯度达 96.82% 。

图 3 所示是浸出产物的 SEM 照片。粒度分析表明所制得的 CaB_6 平均粒度为 $0.5 \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 。

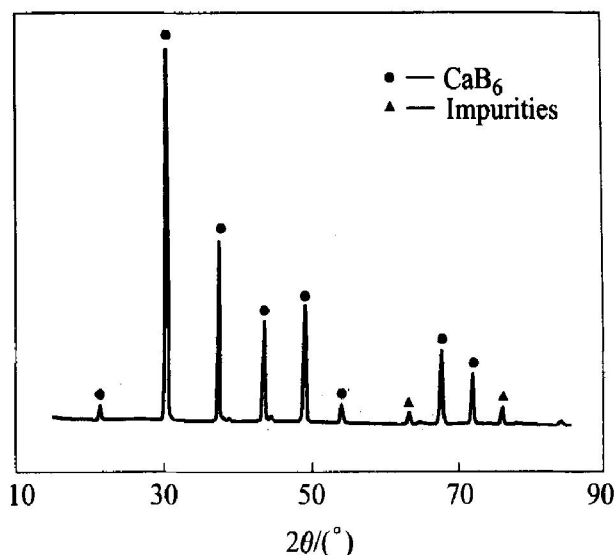


图 2 浸出产物的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD spectrum of product after leaching

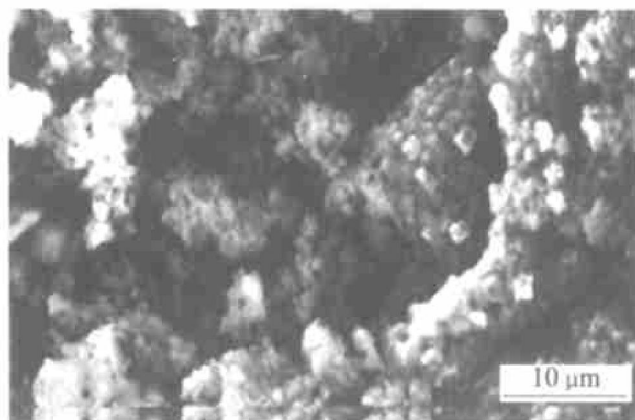


图 3 浸出产物的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photograph of product after leaching

3 结论

1) 对 CaB_6 的热力学数据进行了估算, 其标准生成焓、恒压热容、标准熵值分别为: -129.97 kJ/mol , $c_p = 109.01 + 40.17 \times 10^{-3}T - 29.26 \times 10^5 T^{-2}\text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$, $133.92\text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$

2) 通过计算得到反应



的绝热温度高于 $2\,000\text{ K}$, 采用镁热自蔓延方法制备 CaB_6 在理论上是可行的。

3) 可用空气气氛代替氩气保护进行自蔓延反应。用一定浓度的盐酸对燃烧产物进行浸出处理可得到纯净的 CaB_6 , 其纯度达 96.82% 。

REFERENCES

- [1] Takaho T, Eisuke B, Shichio K. Preparation of EuB_6 single crystal[J]. J Cryst Growth, 1977, 40: 125 - 128.
- [2] Takahashi T, Kunii S. Single crystal growth and properties of incongruently melting ThB_6 , DyB_6 , HaB_6 , YB_6 [J]. J Solid State Chem, 1977, 133: 198 - 200.
- [3] Bat I, Bat Ko M, Flachhart K K, et al. Electrical resistivity and superconductivity of LaB_6 and LuB_6 [J]. J Alloys Compd, 1995, 217: L1 - L3.
- [4] 张廷安, 赫冀成. 自蔓延冶金法制备 TiB_2 和 LaB_6 陶瓷微粉[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1999.
ZHANG Ting-an, HE Jī cheng. Ceramic Micro-powders of TiB_2 and LaB_6 by SHS Metallurgy[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1999.
- [5] Matsushita, Junichi, Mori, et al. Oxidation of calcium boride at high temperature[J]. J Mater Syn Pro, 1986, 6(6): 407 - 410.
- [6] Paderno V B, Paderno Y B, Martynenko A N, et al. Effect of production procedure on structure formation and fracture of CaB_6 - TiB_2 pseudo alloy[J]. Poroshk Metal, 1992, 10: 52 - 55. (in Russian)
- [7] 郑树起, 韩建德, 闵光辉, 等. CaB_6 的反应合成[J]. 粉末冶金, 2001, 19(5): 259 - 261.
ZHENG Shuqi, HAN Jian-de, MIN Guang-hui, et al. Reaction synthesis of CaB_6 powder[J]. Powder Metallurgy, 2001, 19(5): 259 - 261.
- [8] Otani S. Preparation of CaB_6 crystal by the floating zone method[J]. Journal of Crystal Growth, 1998, 192: 346 - 349.
- [9] Kubaschewski O, Alcock C B. 冶金热化学[M]. 邱竹贤, 梁英教译. 北京: 冶金工业出版社, 1985. 216 - 239.
Kubaschewski O, Alcock C B. Thermodynamics Chemistry of Metallurgy[M]. QIU Zhu-xian, LIANG Ying-jiao transl. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1985. 216 - 239.
- [10] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.
LIANG Ying-jiao, CHE Yin-chang. Inorganic Thermodynamics Data Handbook[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993.
- [11] Burgan B R, Hall R C, Helmermann R F. Dissociation pressure: Hg-Pb [J]. J Inst Metals, 1951, 80, 41.
- [12] Evas M W. ΔH (formation) of Ce sulphides[J]. Nstl Nuclear Energy Ser, Div, 1950, 19B: 312.
- [13] Brooks L S. Vapour pressure of Po (438~ 745 °C)[J]. J Amer Chem Soc, 1955, 77, 3211.
- [14] Coughlin J P. ΔH (solution in $\text{HCl} \cdot \text{aq}$): $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$; LiAlO_2 , NaAlO_2 [J]. J Amer Chem Soc, 1956, 78: 5479; 79: 2397.

(编辑 袁赛前)