



## Spaleniowa synteza nanoproszków tantalu i azotku tantalu

STANISŁAW CUDZIŁO, WALDEMAR A. TRZCIŃSKI,  
SŁAWOMIR DYJAK, MAGDALENA CZUGAŁA

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Instytut Chemii,  
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

**Streszczenie.** Sprawdzono możliwość syntezy czystych fazowo nanoproszków tantalu w wyniku samopodtrzymujących się reakcji pentatlenku ditantalu z magnezem i pentachlorku tantalu z azydkiem sodu w obecności chlorku sodu. Wykonano obliczenia termochemiczne dla wszystkich układów reakcyjnych, zmierzono ciepło reakcji w wybranych mieszaninach oraz określono skład fazowy wyizolowanych głównych produktów reakcji. Stwierdzono, że redukcja pentatlenku tantalu magnezem, prowadzi do otrzymania proszku tantalu o rozdrobnieniu nanometrowym, jednak jest on zanieczyszczony złożonymi tlenkami tantalu magnezu i sodu, natomiast redukcja pentachlorku tantalu za pomocą azydki sodu daje heksagonalny azotek tantalu (TaN) jako produkt główny.

**Słowa kluczowe:** azotek tantalu, nanostruktury, synteza spaleniowa.

**Symbole UKD:** 544.4

### 1. Wstęp

Klasyczna, redukcyjna synteza proszków metali przebiega z reguły w bardzo wysokiej temperaturze, a cząstki produktów mają mikrometrowe wymiary, ponieważ długotrwałe utrzymywanie wysokiej temperatury w mieszaninie reakcyjnej wydłuża czas krystalizacji. W 2002 r. Nersisyan i in. [1] zaproponowali wykorzystanie niskotopliwych soli (głównie chlorków metali alkalicznych NaCl, KCl, LiCl) jako modyfikatorów syntezy, pozwalających obniżyć temperaturę reakcji i drastycznie zmniejszyć wymiary krystalitów zredukowanego metalu. Rola tych dodatków nie ogranicza się jedynie do rozcieńczania mieszaniny reakcyjnej i zwykłego pochłaniania ciepła podczas ich ogrzewania, topnienia, parowania i rozkładu. Zadaniem

modyfikatorów jest także ułatwienie transportu reagentów przez szybkie pojawienie się fazy ciekłej w środowisku reakcji i ograniczenie wzrostu oraz aglomeracji tworzących się cząstek produktu wskutek pokrywania ich warstewkami dodatku. Wszystkie te czynniki sprzyjają syntezie submikrometrycznych, jednorodnych pod względem kształtu i wymiaru, proszków. Wykorzystując tę technikę, cytowani autorzy otrzymali w latach 2002-2006 nanoproszki tytanu, tantalu, niobu, molibdenu i wolframu [1-6]. W każdym przypadku stwierdzano, że wzrost zawartości NaCl w mieszaninie reakcyjnej powoduje znaczące zmniejszenie wymiaru i ujednorodnienie kształtu cząstek syntetyzowanych metali. Istotny wpływ na mikrostrukturę i skład produktów ma także rodzaj reduktora. Z omawianych prac wynika, że korzystne jest, aby reagował on z zredukowanym tlenkiem uwalniając umiarkowaną ilość ciepła (niezbyt wysoka temperatura syntezy), a produkty jego przemian powinny topić się w niskiej temperaturze (inhibitowanie wzrostu kryształów). Najlepsze rezultaty uzyskano stosując borowodorek sodu  $\text{NaBH}_4$  lub azydek sodu  $\text{NaN}_3$  jako reduktory.

W ramach niniejszej pracy podjęto próbę spaleniuwej syntezy nanoproszków tantalu na drodze redukcji pentatlenku ditantalu ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) magnezem lub pentachlorku tantalu ( $\text{TaCl}_5$ ) azydkiem sodu ( $\text{NaN}_3$ ). Pierwszy sposób znany jest z literatury [4], jednak wstępne wyniki badań własnych wskazywały, że produkt tej reakcji jest zanieczyszczony złożonymi tlenkami magnezu, sodu i tantalu. Oczekiwano, że zastąpienie tlenku tantalu jego chlorkiem, a magnezu azydkiem sodu (tzn. usunięcie z mieszaniny reakcyjnej tlenu i magnezu oraz wprowadzenie tylko mało reaktywnego azotu) pozwoli otrzymywać czysty chemicznie i fazowo tantal.

W obydwu układach reakcyjnych stosowano chlorek sodu ( $\text{NaCl}$ ) w roli dodatku obniżającego temperaturę spalania. Ilość reduktorów dobierano tak, aby całkowicie związać tlen lub chlor zawarty w prekursorze tantalu. W związku z tym stosunek molowy substratów był następujący:  $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 5\text{Mg}$  oraz  $\text{TaCl}_5 + 5\text{NaN}_3$ . Mieszaniny te systematycznie rozcieńczano chlorkiem sodu, wprowadzając go w ilościach od 1 do 6 moli z krokiem 1 mol. Badano wpływ zawartości chlorku sodu na parametry procesu spalania i skład produktów spalania. W tym celu wykonano obliczenia termochemiczne oraz zmierzono ciepło reakcji i wyznaczono skład fazowy uzyskanych proszków.

## 2. Część doświadczalna

Wyjściowe mieszaniny o składach molowych:  $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 5\text{Mg} + k\text{NaCl}$  oraz  $\text{TaCl}_5 + 5\text{NaN}_3 + k\text{NaCl}$ , gdzie  $k = 0 \div 6$ , przygotowywano z odczynników o czystości powyżej 99%. Wymiary cząstek wszystkich składników nie przekraczały  $100 \mu\text{m}$ . Po dokładnej homogenizacji w młynku ceramicznym, mieszaniny prasowano w ładunki o średnicy ok. 20 mm i masie ok. 10 g. Spalanie tak przygotowanych próbek prowadzono w hermetycznym, stalowym reaktorze o pojemności  $275 \text{ cm}^3$ ,

wypełnionym argonem sprężonym do ciśnienia 1,0 MPa. Proces spalania inicjowano termoelektrycznie. Reaktor wstawiono do układu kalorymetrycznego (KL-10 Precyzja Bydgoszcz), aby zmierzyć ciepło reakcji.

Stałe produkty reakcji ługowano najpierw ok. 15% kwasem solnym, a następnie dwukrotnie wodą destylowaną. W każdym przypadku masa rozpuszczalnika była dziesięciokrotnie większa od masy oczyszczanej próbki. Wymywanie prowadzono w temperaturze wrzenia, pod chłodnicą zwrotną, w ciągu 2 godzin. Uzyskany proszek oddzielano od roztworu na sączku z dnem porowatym, przemywano wodą destylowaną i etanolem i suszono do stałej masy.

Analizy fazowe wykonano za pomocą dyfraktometru D5000 firmy Simens. Do badań używano linii  $\text{CuK}\alpha$  promieniowania rentgenowskiego o długości fali  $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ . Detektorem był wysokorozdzielczy licznik półprzewodnikowy Si[Li]. Warunki pracy lampy ustalone były na 40 kV i 35 mA. Pomiary dyfraktogramów prowadzono w zakresie kątów  $2\theta$  od  $10^\circ$  do  $70^\circ$  z krokiem  $0,02^\circ$ .

### 3. Wyniki badań i ich dyskusja

#### 3.1. Obliczenia termochemiczne

Podstawowe charakterystyki procesu spalania badanych kompozycji wyznaczono za pomocą programu do obliczeń termochemicznych CHEETAH [7]. W obliczeniach użyto rozszerzonej biblioteki produktów reakcji chemicznych BKWS [8]. Dodano do niej potencjalne składniki produktów reakcji tantalu z azotem TaN oraz  $\text{TaN}_2$ . Niezbędne do obliczeń temperaturowe zależności pojemności cieplnej oraz wartości standardowych entalpii tworzenia tych substancji wzięto z tablic danych termochemicznych [9]. Do opisu właściwości fizycznych gazowych produktów spalania zastosowano równanie gazu doskonałego.

W celu wyznaczenia adiabatycznej temperatury spalania  $T_a$  zakładano, że badany układ ma charakter systemu zamkniętego, oraz że proces spalania zachodzi pod stałym ciśnieniem. Po wyznaczeniu izobary w zadanym przedziale temperatur i określeniu stanu równowagi termochemicznej w wybranych punktach tego przedziału, obliczano różnicę między entalpią stanu równowagowego w temperaturze  $T$  i entalpią wyjściowej mieszaniny w stanie standardowym ( $T_0 = 298,15\text{ K}$ ).

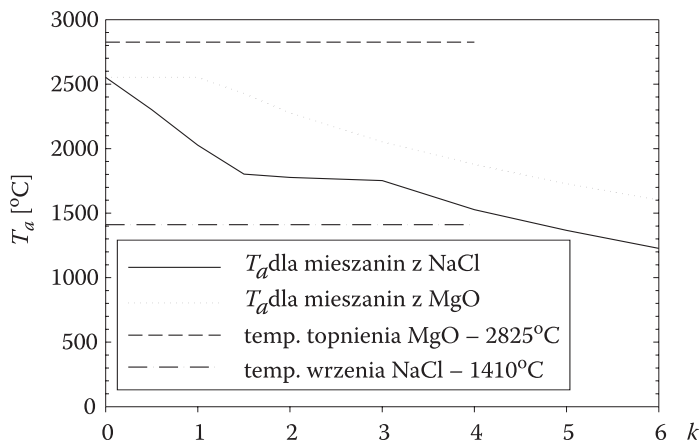
$$\sum_{i=1}^m n_i (H_T^0)_i - \sum_{j=1}^l n_j (H_{T_0}^0)_j = 0, \quad (3.1)$$

gdzie:  $(H_T^0)_i$  — entalpia  $i$ -tego produktu spalania;  
 $n_i$  — ilość moli  $i$ -tego produktu spalania;  
 $m$  — liczba produktów spalania;

- $(H_{T_0}^0)$  — entalpia  $j$ -tego składnika mieszaniny;  
 $n_j$  — ilość moli  $j$ -tego składnika;  
 $m$  — liczba składników produktów spalania;  
 $l$  — liczba składników wyjściowej mieszaniny.

Temperaturę, dla której tak określona różnica była bliska zeru, traktowano jako *adiabaticzną temperaturę spalania*.

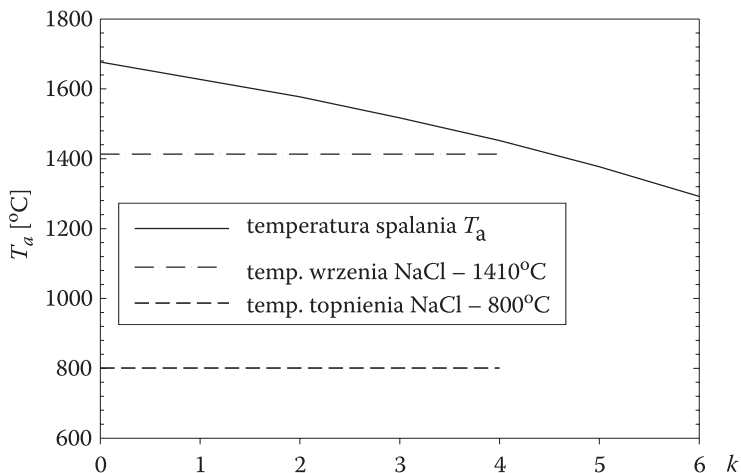
Przed wykonaniem właściwych badań przeprowadzono obliczenia dla mieszanin opisanych w pracy [4]. W pracy tej badano syntezę proszku tantalum w procesie spalania kompozycji  $Ta_2O_5 + 5Mg + kMgO$  oraz  $Ta_2O_5 + 5Mg + kNaCl$ . Wyznaczono między innymi równowagowe temperatury i skład produktów spalania w funkcji ilości dodatku inercyjnego (MgO lub NaCl). Obliczone za pomocą kodu CHEETAH adiabaticzne temperatury spalania pokazano na rysunku 1. Ich dobra zgodność ilościowa z wynikami z pracy [4] wskazuje, że zastosowane dane termochemiczne i metoda obliczania adiabaticznej temperatury spalania są poprawne.



Rys. 1. Obliczone temperatury spalania dla mieszanin  $Ta_2O_5 + 5Mg + kMgO$  (lub  $k NaCl$ ) w funkcji ilości moli składnika inercyjnego

Wartości adiabaticznych temperatur spalania badanych w niniejszej pracy mieszanin  $TaCl_5 + 5NaN_3 + kNaCl$  przedstawiono na rysunku 2. Praktycznie w całym badanym zakresie zawartości chlorku sodu obserwuje się zdecydowanie niższe wartości temperatury spalania oraz słabszą zależność tej temperatury od zawartości NaCl niż w przypadku mieszaniny  $Ta_2O_5 + 5Mg + kNaCl$  (rys. 1).

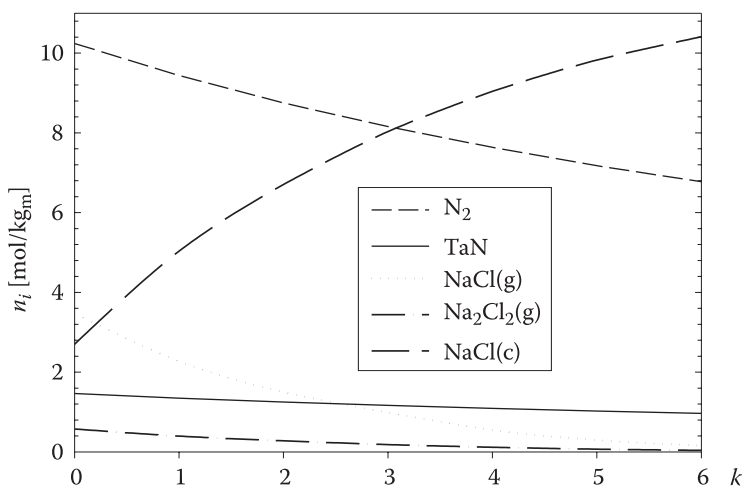
Temperatura spalania mieszaniny  $TaCl_5 + 5NaN_3$  wynosi ok. 1680°C i monotonicznie maleje do ok. 1290°C, po wprowadzeniu 6 moli NaCl, tzn. obniża się o ok. 400°C. Chlorek sodu jest więc zdecydowanie mniej skutecznym czynnikiem chłodzącym niż w przypadku kompozycji  $Ta_2O_5 + 5Mg$ , gdzie spadek temperatury spalania po wprowadzeniu do mieszaniny reakcyjnej zaledwie półtora mola NaCl



Rys. 2. Obliczona zależność temperatury spalania mieszanin  $TaCl_5 + 5NaN_3 + kNaCl$  w funkcji zawartości NaCl

wynosi ponad  $600^\circ C$ . Powodem tak znacznego obniżenia temperatury jest fakt, że adiabatyczna temperatura spalania mieszanin  $Ta_2O_5 + 5Mg$  (ok.  $2500^\circ C$ ) znacznie przekracza temperaturę wrzenia NaCl ( $1410^\circ C$ ). W związku z tym nawet niewielkie zwiększenie ilości dodatku skutkuje dużym spadkiem temperatury, ponieważ ciepło reakcji jest zużywane nie tylko na jego stopienie (entalpia topnienia:  $28,8 \text{ kJ/mol}$ ), ale również odparowanie (entalpia wrzenia:  $170,0 \text{ kJ/mol}$ ).

Na rysunku 3 przedstawiono zależność ilości moli produktów spalania od zawartości chlorku sodu w mieszaninie reakcyjnej.



Rys. 3. Obliczone zależności ilości moli produktów spalania mieszanin  $TaCl_5 + 5NaN_3 + kNaCl$  w funkcji zawartości NaCl

Zwraca uwagę fakt, że związki chloru i sodu obecne są w postaci gazowej lub ciekłej w produktach spalania mieszaniny nie zawierającej NaCl. Wraz ze wzrostem zawartości dodatku szybko spada udział gazowego NaCl, a rośnie jego ilość w fazie ciekłej. Z równowagowych obliczeń termochemicznych wynika, że w fali spalania powstaje stały azotek tantalu, brak jest natomiast czystego tantalu.

### 3.2. Ciepło reakcji

W tabeli 1 przedstawiono porównanie obliczonego i zmierzonego ciepła reakcji w wybranych mieszaninach. Wartości eksperymentalne są średnią arytmetyczną z dwóch pomiarów kalorymetrycznych. Wszystkie badane mieszaniny  $TaCl_5 + 5NaN_3 + kNaCl$  z łatwością ulegały zapłonowi, natomiast zainicjowanie spalania mieszanin  $Ta_2O_5 + 5Mg + kNaCl$  było niemożliwe w warunkach pomiaru kalorymetrycznego — stąd wynika brak danych w tabeli 1. Udało się zmierzyć jedynie ciepło reakcji w próbce  $Ta_2O_5 + 5Mg$ , tzn. nie zawierającej NaCl. Spalanie pozostałych mieszanin inicjowano stosując grubszy drut oporowy i dłuższy czas podawania impulsu prądowego.

TABELA 1

Obliczone i zmierzone wartości ciepła reakcji

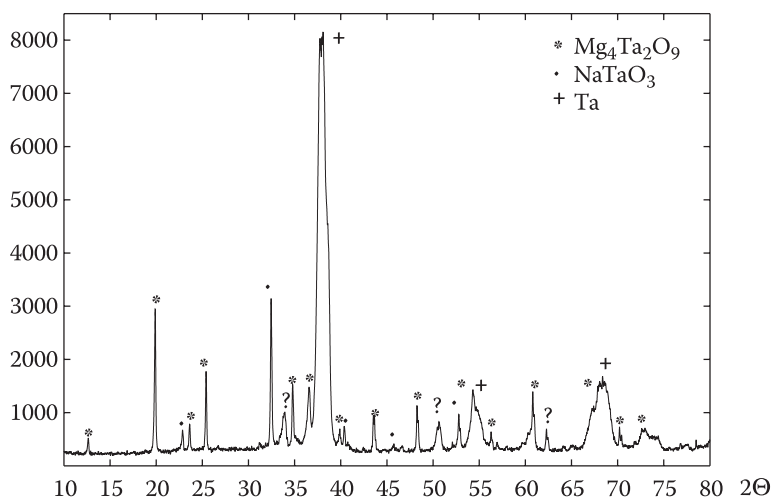
k	Ciepło reakcji, kJ/kg			
	$Ta_2O_5 + 5Mg + kNaCl$		$TaCl_5 + 5NaN_3 + kNaCl$	
	Obliczone	Zmierzone	Obliczone	Zmierzone
0	1711	1698	2279	1925
1	1453	–	2131	–
2	1418	–	1966	1575
3	1302	–	1835	–
4	1210	–	1729	1425
5	1127	–	1625	–
6	1054	–	1528	1269

Zgodnie z oczekiwaniami wzrost ilości chlorku sodu powoduje szybkie obniżenie ciepła reakcji. W każdym przypadku zmierzone wartości są mniejsze niż obliczone. Jest to niewątpliwie wynik niepełnego przereagowania mieszanin wskutek utrudnionego kontaktu reagentów, wynikającego z heterogeniczności mieszaniny reakcyjnej i separującego działania chlorku sodu. Najlepszą zgodność ilościową stwierdzono w przypadku mieszaniny  $Ta_2O_5 + 5Mg$ , nie zawierającej NaCl i spalającej się w najwyższej temperaturze.

Obliczone ciepła reakcji  $\text{TaCl}_5$  z azydkiem sodu są znacząco większe od ciepła reakcji  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  z magnezem (o ok. 500 kJ/kg, przy tej samej ilości moli NaCl), natomiast temperatury spalania odpowiednich mieszanin pozostają względem siebie w odwrotnej relacji (rys. 1 i 2). Oznacza to, że pojemność cieplna produktów reakcji w mieszaninach  $\text{TaCl}_5 + 5\text{NaN}_3 + k\text{NaCl}$  musi być dużo większa od pojemności cieplnej produktów redukcji tlenku tantalum magnezem. W tym drugim przypadku dominują produkty w fazie skondensowanej ( $\text{MgO}$ , Ta), natomiast w pierwszym duża ich część to gazowy azot (rys. 3).

### 3.3. Skład fazowy produktów spalania

Dyfraktogram oczyszczonych produktów reakcji mieszaniny  $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 5\text{Mg} + 4\text{NaCl}$  przedstawiono na rysunku 4. Badana próbka zawiera kilka faz, ze znacznym udziałem niepożądanych związków: ditantalum tetramagnezu ( $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ ) oraz tantalum sodu ( $\text{NaTaO}_3$ ).



Rys. 4. Widmo XRD oczyszczonych produktów reakcji w mieszaninie  $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 5\text{Mg} + 4\text{NaCl}$

Sygnaly pochodzące od tantalum są szerokie, a zatem krystality tej fazy mają bardzo małe rozmiary, rzędu kilku-kilkunastu nm. Niestety są one zanieczyszczone (np. rozpuszczonym tlenem), ponieważ stała sieci jest większa niż krystalicznego wzorca. Pozostałe nie przyporządkowane linie pochodzą prawdopodobnie od innej odmiany krystalicznej tantalum.

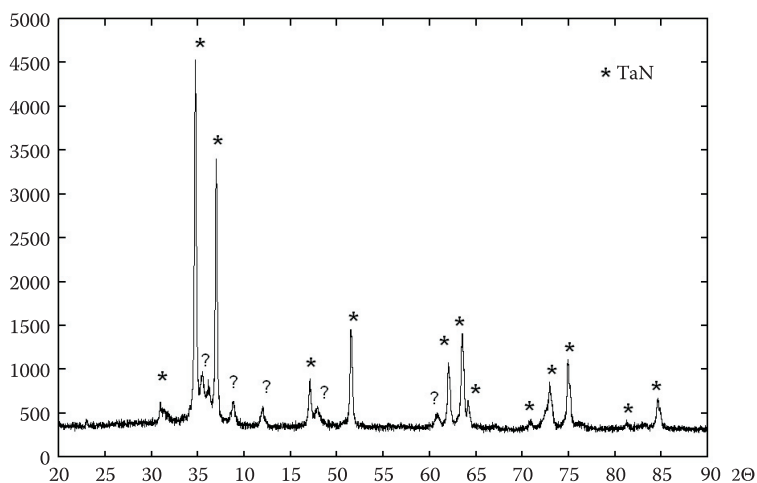
Faza  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  powstaje w wyniku reakcji tlenku magnezum z tlenkiem tantalum, w którymś z przejściowych etapów procesu spalania. Potwierdzają to rezultaty badań autorów pracy [4], którzy stwierdzili, że w mieszaninach  $\text{Mg}/\text{Ta}_2\text{O}_5$  ubogich

w magnez, nadmiarowy tlenek tantalum reaguje z powstałym wcześniej tlenkiem magnezu z utworzeniem fazy  $MgTa_2O_6$ . Wraz ze wzrostem ilości magnezu (a zatem i  $MgO$  w mieszaninie reakcyjnej) dominującymi fazami stają się kolejno  $Mg_5Ta_4O_{15}$  i  $Mg_4Ta_2O_9$ . Fakty te pozwalają stwierdzić, iż synteza tantalum na drodze redukcji jego tlenku za pomocą magnezu jest trudna w realizacji, ponieważ powstający w reakcji tlenek magnezu może reagować z tlenkiem tantalum z utworzeniem złożonych tlenków tantalum i magnezu.

Uzyskane w niniejszej pracy wyniki nie potwierdzają tezy sformułowanej w [4], że użycie chlorku sodu do obniżenia temperatury redukcji  $Ta_2O_5$  magnezem zapobiega tworzeniu tantalumów magnezu. Dlatego zdecydowano się zastosować  $TaCl_5$  w roli prekursora tantalum. Azydek sodu wydawał się być doskonałym reduktorem, ponieważ produktami ubocznymi jego reakcji z  $TaCl_5$  powinny być jedynie chlorek sodu i gazowy azot. Obydwie te substancje powinny mieć korzystny wpływ na wymiary i kształt krystalitów metali, ponieważ chlorek sodu obniża temperaturę procesu i separuje cząstki, a azot dysperguje reagującą mieszaninę, zapobiegając tym samym nadmiernemu wzrostowi i aglomeracji cząstek.

Niestety, analizy dyfraktometryczne produktów spalania mieszanin  $TaCl_5 + 5NaN_3 + kNaCl$  wykazały, że podstawowym składnikiem jest w tym przypadku heksagonalny azotek tantalum  $TaN$  (rys. 5). W widmie XRD w ogóle nie występują linie pochodzące od krystalitów tantalum. Wynik ten potwierdza przewidywania poczynione w oparciu o obliczenia termochemiczne (rys. 3).

W warunkach syntezy, tantalum jest zdolny do reakcji z azotem z utworzeniem azotku tantalum. Duży molowy nadmiar azotu (na jeden mol  $Ta$  przypada 15 moli  $N$ ) i początkowo atomowa postać tantalum w mieszaninie reakcyjnej niewątpliwie



Rys. 5. Widmo XRD oczyszczonych produktów reakcji w mieszaninie  $TaCl_5 + 5NaN_3 + 4NaCl$



sprzyjają zachodzeniu tej reakcji. W efekcie redukcja  $TaCl_5$  azydkiem sodu dała głównie azotek tantalu zamiast oczekiwanego tantalu. Uzyskane produkty zawierają także niewielką ilość innych faz (w widmie z rysunku 4 oznaczono je symbolem ?). Jedną z nich jest najprawdopodobniej metastabilna kubiczna odmiana krystaliczna azotku tantalu [10].

#### 4. Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że redukcja pentatlenku tantalum magnezem w obecności chlorku sodu, prowadzi do otrzymania proszku tantalum o rozdrobnieniu nanometrowym, jednak jest on zanieczyszczony złożonymi tlenkami magnezu i tantalum ( $Mg_4Ta_2O_9$ ) oraz sodu i tantalum ( $NaTaO_3$ ), które trudno rozpuszczają się w wodzie i rozcieńczonych roztworach kwasu solnego. Fakty te w sposób oczywisty przeczą wcześniejszym doniesieniom [4], iż zastosowanie chlorku sodu do obniżenia temperatury reakcji  $Ta_2O_5$  z magnezem zapobiega tworzeniu tantalanów magnezu

Zastosowanie  $TaCl_5$  jako prekursora tantalum i azydku sodu w roli jego reduktora, tzn. wyeliminowanie z mieszaniny reakcyjnej magnezu i tlenu, także nie gwarantuje uzyskania tantalum. Redukcja pentachlorku tantalum za pomocą azydku sodu daje bowiem azotek tantalum ( $TaN$ ) jako główny produkt. Jest to cenne spostrzeżenie, ponieważ dotychczas nie opisywano takiego sposobu syntezy azotku tantalum — materiału o wyjątkowo dużej odporności termicznej i wytrzymałości mechanicznej [11].

Artykuł wpłynął do redakcji 19.05.2008 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w czerwcu 2008 r.

#### LITERATURA

- [1] H. H. NERSISYAN, J. H. LEE, C. W. WON, *J. Mater. Res.*, 17, 2002, 2859.
- [2] H. H. NERSISYAN, J. H. LEE, C. W. WON, *Mater. Res. Bull.*, 38, 2003, 1135.
- [3] H. H. NERSISYAN, J. H. LEE, C. W. WON, *Int. J. SHS*, 12, 2003, 149.
- [4] H. H. NERSISYAN, J. H. LEE, S. I. LEE, C. W. WON, *The role of the reaction medium in the self propagating high temperature synthesis of nanosized tantalum powder*, *Combust. Flame*, 135, 2003, 539.
- [5] H. H. NERSISYAN, J. H. LEE, C. W. WON, *Mater. Chem. Phys.*, 89, 2005, 283.
- [6] H. H. NERSISYAN, J. H. LEE, C. W. WON, *Combust. Flame*, 142, 2005, 241.
- [7] L. E. FRIED, *CHEETAH 1.39 User's Manual*, UCRL-MA-117541 Rev. 3, Lawrence Livermore National Laboratory, 1996.
- [8] M. L. HOBBS, M. R. BAER, *Nonideal thermoequilibrium calculations using a large product species data base*, *Shock Waves*, 2, 1992, 177.

- [9] IHSAN BARIN, *Thermochemical data of pure substances*, Third edition, VCH, Weinheim.
- [10] L. SHI, Z. YANG, L. CHEN, Y. QIAN, *Synthesis and characterization of nanocrystalline TaN*, Solid State Communications, 133, 2005, 117.
- [11] L. E. TOTH, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, New York, 1971.

S. CUDZIŁO, W. A. TRZCIŃSKI, S. DYJAK, M. CZUGAŁA

**Combustion synthesis of tantalum and tantalum nitride nanopowders**

**Abstract.** The possibility of synthesis of tantalum nanopowders by reduction of tantalum pentaoxide with magnesium or tantalum pentachloride with sodium azide in the presence of sodium chloride was checked. Thermodynamic calculations were performed and heat of reaction, as well as phase compositions of purified reaction products, were determined for the chosen syntheses. It was stated that the first reaction systems produce nanosized tantalum powder but it contains complex sodium, magnesium and tantalum oxides ( $\text{NaTaO}_3$  and  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ ) whereas the second ones give tantalum nitride (TaN) as the main reaction product.

**Keywords:** tantalum nitride, nanostructures, combustion synthesis

**Universal Decimal Classification:** 544.4