

УДК 546.27-3.1:533.9:620.2

А.М. Борисов*, С.М. Кузьмин**, В.Г. Востриков*, Н.В. Ткаченко*, В.И. Парфенюк**

ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ СИНТЕЗ КАРБОНИТРИДА БОРА И ЕГО ОКИСЛЕНИЕ ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

(*Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В.Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова,

**Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН)

e-mail: anatoly_borisov@mail.ru, smk@isc-rus.ru, vip@isc-rus.ru, nicki_tkak@mail.ru

Приводятся результаты исследования высокодисперсного карбонитрида бора, синтезированного методом электродугового испарения реагентов. Показано, что в процессе синтеза происходит эффективное допирование углеродных структур гетероатомами, в результате чего соотношение элементов В:С:N:О в полученном продукте составляет 24:66:6:2, соответственно. Процесс низкотемпературного окисления карбонитридов протекает в две стадии: первая характеризуется накоплением фазы кубического нитрида бора, вторая – накоплением оксида бора.

Ключевые слова: карбонитрид бора, метод электродугового испарения реагентов, низкотемпературное окисление

Важное место среди новых функциональных материалов занимают соединения, принадлежащие к тройным системам В-С-N. В зависимости от способа и условий синтеза полученные материалы могут иметь различные состав и структуру. При этом, с одной стороны, имеется возможность получить различный состав, от нитридов и карбидов и их смесей до тройных соединений $B_xN_yC_z$ самой различной стехиометрии при практически одинаковом строении вещества [1-3]. С другой стороны, в рамках одного и того же состава могут существовать различные структурные модификации. В частности для нитрида бора BN, в дополнение к кубической и гексагональной формам, наблюдают формирование нанотрубок [4-6], наноконусов [7], полых фуллереноподобных частиц [8-10] и наноструктурированного объемного материала [11-13] и т.д. Широкое применение наноструктурных материалов в различных технологических процессах сдерживается низкой производительностью методов их получения. В связи с этим актуальной задачей в настоящее время является создание эффективных методов синтеза подобных наноструктур. Данная работа является продолжением разработки метода синтеза гибридных $B_xN_yC_z$ и неорганических B_xN_y наноструктур, основанного на атомизации реагентов дугowym разрядом и конденсации образующегося пара в химически инертной среде [14, 15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. и описана ранее [14, 15]. Реактор для электродугового испарения реагентов представляет собой вакуумируемую камеру (1), снабженную системами для контроля и поддержания дугowego разряда. Контроль давления в рабочей камере осуществляется манометром (8) или вакуумметром. Для проведения синтеза рабочую камеру заполняют инертным газом (He) из баллона (16) до рабочего давления при помощи натекающего (9). С помощью блока питания разряда (10) на распыляемый анод подают напряжение по токоведущей штанге (13). Затем электроды (4) замыкают путем перемещения катода с помощью микролифта (5). При этом зажигается дуговой разряд, приводящий к испарению заполненного смесью реагентов анода. Для изготовления анода использовали цилиндрические графитовые стержни длиной 10 см с внешним диаметром 10 мм со сквозным цилиндрическим отверстием диаметром 6 мм, которое заполняли смесью реагентов (меламин, мочеви́на и борная кислота). Соотношение компонентов в смеси задавали таким образом, чтобы получить в приготовленном электроде соотношение азота и бора равное 3:1.

В реакторе предусмотрена система водяного охлаждения (3), которая обеспечивает осаждение образующихся в результате конденсации

пара частиц на холодную подложку (2). Элементный анализ синтезированного вещества (представляющего собой высокодисперсный порошок) проводили с помощью методов спектрометрии обратного рассеяния α -частиц (POP) и протонов энергии 2.2 и 7.6 МэВ (ЯОР) [16, 17]. Спектрометрия ядерного обратного рассеяния протонов обладает повышенной чувствительностью к легким элементам. Дифференциальные сечения обратного рассеяния протонов на С, N и О в этой области энергии почти в 100 раз больше соответствующих значений для элементов средних атомных номеров периодической таблицы. Глубина анализа достигает нескольких десятков микрон. Дополнительным преимуществом метода ЯОР является неразрушающий образец характер анализа, позволяющий проводить последующий анализ исследуемого образца другими методами. ИК спектры в области $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ регистрировали на спектрофотометре «Avatar 360 FT-IR ESP» используя осушенный KBr квалификации 99+% IR grade (производство ACROS ORGANICS) в качестве иммерсионной среды.

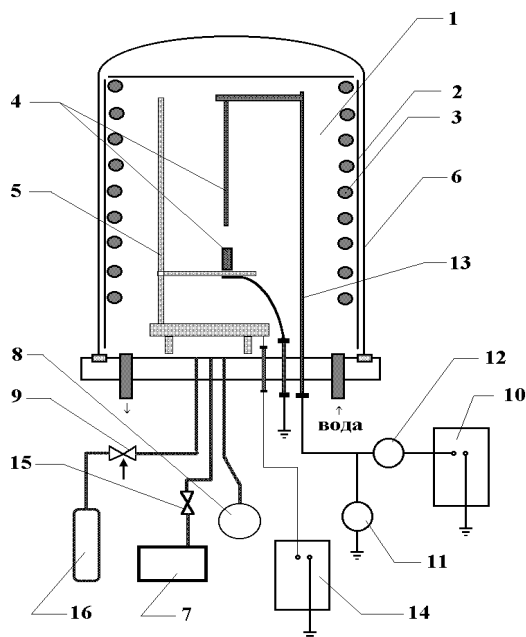


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – реактор, 2 – охлаждаемая стенка реактора, 3 – охлаждающий контур, 4 – электроды, 5 – микролифт, 6 – вакуумный колпак, 7 – вакуумный пост, 8 – манометр, 9 – натекатель, 10 – блок питания разряда, 11 – вольтметр, 12 – амперметр, 13 – тоководущая штанга, 14 – блок питания микролифта, 15 – вакуумный кран, 16 – баллон с гелием

Fig. 1. The experimental set-up: 1 – reactor, 2 – reactor cooling wall, 3 – cooling line, 4 – electrodes, 5 – microlift, 6 – vacuum vessel, 7 – vacuum pump, 8 – manometer, 9 – inlet valve, 10 – power supply, 11 – voltmeter, 12 – amperemeter, 13 – conductor rod, 14 – power supply of micro lift, 15 – vacuum valve, 16 – helium bomb

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В условиях проведенного электродугового синтеза образование парообразной фазы происходит вследствие термического испарения анода. Образующийся пар поступает в пространство между катодом и анодом, где вследствие дугового разряда величина температуры газа превышает 8000 К [18]. Поэтому в результате испарения электрода происходит образование пара, который состоит, в основном, из малых молекулярных фрагментов и атомов, входящих в исходные вещества. Формирование продуктов синтеза происходит в струе пара, покидающего межэлектродный зазор. Полагают [18, 19], что в струе происходит адиабатическое расширение пара, приводящее к его быстрому охлаждению. Энергия связи, выделяющаяся при присоединении каждого последующего атома к формирующимся частицам, трансформируется первоначально в колебательное возбуждение. Образование и стабилизация энергетически напряженных или каркасных структур с высокой степенью вероятности может происходить только при условии эффективной диссипации колебательного возбуждения при соударениях с атомами инертного газа. В этих условиях процесс встраивания атома в образующуюся частицу тем вероятнее, чем более энергетически выгодно образование химической связи. Это позволяет предложить набор наиболее вероятных структурных единиц (цепочек атомов), из которых должна состоять получающаяся частица, на основании известных значений энтальпии образования связей [20].

Из анализа энтальпий образования связей при парных взаимодействиях атомов В, С и N (представлено на диаграмме, рис. 2) следует, что наиболее энергетически выгодной реакцией с участием атома бора является реакция $B+C=BC$. В то же время, для атома углерода наибольший энергетический эффект будет у реакции $C+N=CN$, а с участием атомарного азота – у реакции $N+N=N_2$. Такое соотношение энтальпий образования связей приводит к накоплению BC и CN радикалов в результате первого шага конденсации. Образование высокостабильного газообразного азота N_2 уводит активный азот из цепочки реакций, однако, на наш взгляд, это не является принципиальной проблемой метода синтеза при достаточном избытке азота в испаряемом веществе. При взаимодействии двухатомных радикалов с атомами наиболее энергетически выгодным процессом оказывается образование карбонитрида бора BCN в результате взаимодействия CN радикала с атомом бора. Таким образом, эффективное образование цепочки атомов B-C-N происходит в двухстадийном процессе:



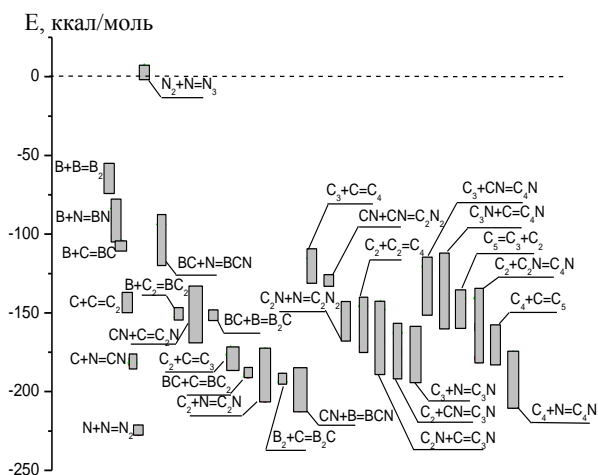


Рис. 2. Энтальпии образования связей (E, ккал/моль), согласно [20]
Fig. 2. The enthalpy of bonds formation (E, kcal/mol), according to [20]

Так как в распыляемом электроде присутствует избыточное количество углерода, следует ожидать образование C_n цепочек в процессе конденсации пара. Анализ энтальпий присоединения различных атомов к цепочке атомов углерода C_n ($n=2-4$) показывает, что при встраивании в цепочку гетероатома получается более высокий выигрыш в энергии, чем при добавлении в цепочку атома углерода (для процессов $C_3 + N \rightarrow C_3N$ и $C_3 + C \rightarrow C_4$ разница составляет около 55 ккал/моль). Это указывает на возможность эффективного допирования углеродных структур гетероатомами, даже при незначительной концентрации таких атомов в испаряемом материале.

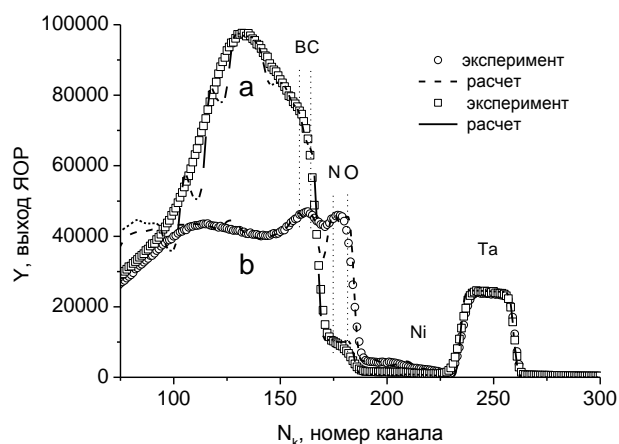


Рис. 3. Экспериментальный и расчетный спектры ЯОР протонов энергии 7.6 МэВ полученных карбонитридов до (a) и после (b) термоокисления
Fig. 3. Experimental and simulated spectra obtained by 7.6 MeV proton backscattering of carbonitrides before (a) and after (b) thermal oxidation

Исследование синтезированного вещества методом спектроскопии ЯОР протонов с энергией

7.6 МэВ (рис. 3а) показало, что в полученном продукте концентрации бора, азота и углерода достаточно высоки. Соотношение элементов В:С:Н:О составило 24:66:6:2, что подтверждает эффективное связывание бора и азота в продукте плазмохимического синтеза. Отметим, что присутствие кислорода в продукте плазмохимического синтеза вполне ожидаемо. В частности, при синтезе тонких пленок карбонитрида [3, 21] наблюдается: содержание кислорода в пленке 4-9 % в зависимости от условий синтеза. При получении наночастиц нитрида бора также фиксируют присутствие кислорода в продуктах синтеза [22, 23]. Этот факт может быть связан с тем, что для материалов с высокой удельной поверхностью сорбция кислорода и паров воды на поверхности образца или в порах может привести к заметному изменению соотношения элементов. В частности считают, что присутствие на поверхности наноструктурированного нитрида бора до 7% ат. кислорода обусловлено именно этой причиной [12]. В нашем случае продукт представляет собой высокодисперсный порошок с удельной поверхностью более 700 м²/г [24]. К тому же, его колебательный спектр (рис. 4) не содержит полос карбонильного или карбоксильного кислорода (сильные характеристические полосы около 1700 см⁻¹) и оксида бора (интенсивная линия 1190 см⁻¹ и широкая полоса в области около 1460 см⁻¹). Присутствие в спектре достаточно интенсивного пика в области около 3500 см⁻¹ (валентные колебания связи О-Н) и пика около 1630 см⁻¹ (деформационные колебания Н-О-Н) объясняется наличием воды, как в образце, так и в иммерсионной среде. Однако, появление плеча в области 3200 см⁻¹, обусловленное валентными колебаниями группы В-О-Н, указывает на химическую адсорбцию воды на атоме бора. Этой же причиной можно объяснить образование некоторого количества групп С-Н и В-Н (поглощение в области 2900 и 2200 см⁻¹ соответственно). Интерпретация полос в диапазоне 1400 - 400 см⁻¹ неоднозначна. Полоса около 1370 см⁻¹ может быть связана с формированием нитрида бора (гексагональная форма, sp²-гибридизация). Поглощение в области 1200 - 900 см⁻¹ характерно как для валентных колебаний групп В-С и С-С, так и для кубической формы нитрида бора (интенсивная полоса около 1100 см⁻¹).

Протекание процессов окисления карбонитридов закономерным образом приводит к изменению элементного состава. Согласно [25] химический процесс, протекающий при окислении карбонитридов бора на воздухе можно представить следующей схемой.

При температурах до 550°C происходит