

ПОЛУЧЕНИЕ НИТРИДА БОРА МЕТОДОМ КОНДЕНСАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

УДК 539.236-621.3.038

Ю. М. Буров, Ю. М. Григорьев, Г. И. Давыдова,
Н. В. Чуканов

Институт химической физики в Черногловке РАН, 142432 Черногловка

Для получения нитрида бора методом конденсационного горения предложена реакция металлотермического восстановления галогенида бора парами щелочных металлов в присутствии аммиака. Рассчитаны температуры горения и равновесный состав продуктов. Реализованы самораспространяющиеся режимы конденсационного горения в бескислородной системе. Создана установка, позволяющая получать конденсированные продукты при изменении параметров горения. Показано, что в образующихся продуктах горения содержатся полициклические структурные фрагменты нитрида бора с характерными размерами $\sim 8,8 \cdot 10^{-10}$ м.

При химическом газофазном осаждении конденсированных продуктов (CVD-процессы), которое сопровождается химическим тепловыделением, возможно возникновение автоволновых режимов [1-3], при которых имеет место пространственное распространение зоны быстрой реакции. Это обстоятельство может быть использовано для получения ультрадисперсных порошков и покрытий различных типов. В [4] для получения нитрида бора предложено использовать реакцию металлотермического восстановления галогенидов бора щелочными металлами I группы в присутствии азота. Термодинамические расчеты показали, что эта реакция сильно экзотермична и потому может протекать в режиме горения. Определены оптимальные области выхода нитрида бора. В [5] проведена экспериментальная проверка результатов термодинамического анализа. Она, в целом, подтвердила выводы работы [4], но обнаружены дополнительные кинетические ограничения на синтез нитрида бора. В связи с низкой реакционной способностью молекулярного азота при низких температурах реакция протекает до образования бора. Нитрид бора в заметных количествах образуется при температурах ≥ 1770 К. Поэтому представляло интерес проведение реакции синтеза BN с участием более реакционноспособного азотсодержащего компонента. В качестве такого компонента в настоящей работе использован аммиак.

МЕТОДИКА

Адиабатическая температура горения $T_{ad} = T_0 + \Delta T$ (T_0 — начальная температура, ΔT — саморазогрев) рассчитывалась по методике [6], основанной на минимизации термодинамического потенциала в многокомпонентной системе с учетом правила фаз. Эта методика позволяет определить равновесный состав в системах с различным агрегатным состоянием компонентов при заданных значениях температуры и давления (объема), максимальную температуру, развиваемую в ходе превращения, и равновесный состав в усло-

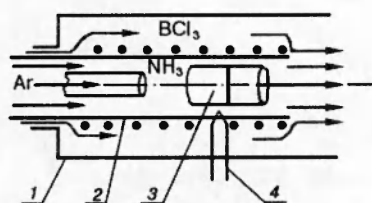


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — керамический корпус; 2 — керамическая трубка с нихромовой спиралью; 3 — натрий; 4 — термопара

виях постоянства давления (объема) (режим горения). Вычисления проводили с использованием термодинамических данных [7]. Ранее этот подход был успешно применен при исследовании синтеза нитрида бора [4] CVD-методом.

В экспериментах использовались четырехкомпонентные смеси, состоящие из BCl_3 , паров Na , NH_3 и газа-носителя Ar . Реакция осуществлялась в кварцевом реакторе. Источником паров натрия служила цилиндрическая печь (рис. 1), через которую продувался аргон. Температура печи изменялась в пределах 473–973 К. Аргон выполнял две функции: защищал жидкий натрий от попадания в него BCl_3 и в некоторых пределах регулировал скорость подачи паров Na в зону смешения. Аммиак и хлорид бора по системе коаксиальных трубопроводов при прецизионном регулировании скорости подавались в зону смешения. В некоторых опытах аммиак предварительно напускался в реактор до давления $2,6 \cdot 10^4$ Па, а в зону смешения подавали Ar , Na и BCl_3 .

Образующиеся в процессе опыта конденсированные продукты реакции осаждались на стенки реактора и улавливались ловушкой-фильтром, а газообразные продукты собирались в охлаждаемую жидким азотом ловушку в присутствии адсорбентов.

После проведения опыта, охлаждения печи и напуска воздуха осуществлялся отбор продуктов из ловушки-фильтра и со стенок реактора. Исследование продуктов проводилось с использованием ИК-спектроскопии в режиме просвечивания на приборах SPECORD 1275 и ИКС-29 в таблетке с KBr , методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-УМ2 в излучении Cu и методом ДТА на дериватографе Q1500D фирмы МОМ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 2 показана зависимость расчетной температуры горения системы $\text{BCl}_3 - \text{Na} - \text{NH}_3$ при изменении содержания компонентов. Видно, что реакция сильно экзотермична, причем максимальная температура горения ($T_{ad} = 1978$ К) достигается для стехиометрического состава $\text{BCl}_3 : \text{Na} : \text{NH}_3 = 1 : 3 : 1$. При этом единственным конденсированным продуктом является нитрид бора, а азот и бор более чем на 99 % конверсировали в BN .

Для оценки роли кинетических затруднений проводились расчеты, в которых искусственно исключались из рассмотрения конденсированный BN либо конденсированные B и BN (результаты расчетов приведены в таблице). В этих случаях гипотетические реакции также протекают с высоким саморазогревом (температура горения равна соответственно 1650 и 1680 К). В первом варианте конденсированным продуктом является бор, а весь азот выделяется в молекулярной форме. Во втором случае расчеты дают в значительных количествах боразин и бор-хлор-водородные соединения. К сожалению, в банке данных отсутствуют циклические хлорборазиновые соединения типа трихлорборазина и $\text{V}_3\text{N}_3\text{H}_6 \cdot 3\text{HCl}$

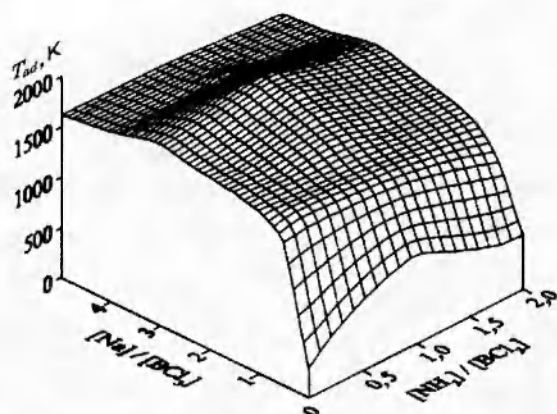


Рис. 2. Зависимость адиабатической температуры горения системы $\text{BCl}_3\text{-Na-NH}_3$ от соотношения компонентов при давлении 10^5 Па

Продукт	Состав продуктов реакций (моли)		
	полная система продуктов	исключен конденсированный BN	исключены конденсированные B и BN
Cl_1 (г)	$1,67 \cdot 10^{-4}$	—	—
H_1 (г)	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$1,86 \cdot 10^{-4}$
Na_1 (г)	$1,85 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	0,2
BClH (г)	—	—	$3,9 \cdot 10^{-4}$
BClH_2 (г)	$1,42 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	$2 \cdot 10^{-2}$
BCl_2H	$2,07 \cdot 10^{-4}$	—	$3,1 \cdot 10^{-3}$
HCl (г)	$9,19 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Na_3Cl_3 (г)	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
NaCl (г)	2,6876	1,56	1,72
Na_2Cl_2 (г)	$1,053 \cdot 10^{-1}$	$3,9 \cdot 10^{-1}$	0,42
BCl (г)	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	0,17
H_2 (г)	1,452	1,5	0,66
HNa (г)	$1,54 \cdot 10^{-4}$	—	$1,6 \cdot 10^{-4}$
N_2 (г)	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,50	0,11
BN (тв)	0,994	—	—
B (тв)	—	1	—
NaCl (ж)	—	0,58	0,2
Na_2 (г)	—	—	$1,3 \cdot 10^{-4}$
BH_2 (г)	—	—	$4 \cdot 10^{-4}$
BH_3 (г)	—	—	$2,6 \cdot 10^{-2}$
$\text{B}_3\text{H}_6\text{N}_3$ (г)	—	—	0,26

Примечание. г — газ, ж — жидкий, тв — твердый.

и аминобораны, которые, по-видимому, могут образовываться в условиях экспериментов.

Таким образом, расчеты показывают, что реакция синтеза бор-азотных соединений в системе $\text{BCl}_3\text{-Na-NH}_3$ сопровождается значительным экзотермическим эффектом и может, таким образом, протекать в режиме горения. В равновесных условиях реакция идет до образования конденсированного гексагонального нитрида бора. При малых временах превращения, характерных для проведения реакции в режиме горения, и наличии кинетических затруднений при выделении новой фазы реакция может протекать до образования небольших полициклических молекулярных фрагментов (кластеров).

Результаты теоретических расчетов подтверждаются, в целом, экспериментальными наблюдениями. Визуальные наблюдения за процессом горения рассматриваемой смеси показали возможность существования двух типов пламени. При предельно низких скоростях подачи BCl_3 свечение имеет сине-зеленый цвет, при высоких скоростях подачи реагентов

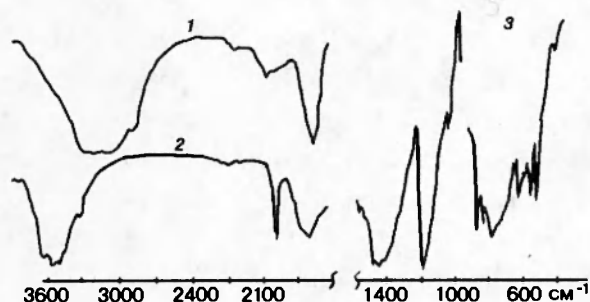
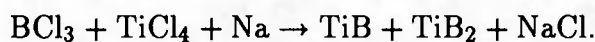


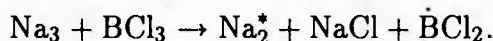
Рис. 3. ИК-спектры конденсированных продуктов горения:

1 — образец 1, 2 — образец 2, 3 — образец 3

возникает интенсивное желтое свечение. Сине-зеленое свечение наблюдается в случае малых концентраций реагентов, для которых саморазогрев реакции небольшой. Ранее свечение такого типа наблюдалось при излучении химически возбужденных двухатомных кластеров натрия, возникающих в реакции трехатомных кластеров с хлором [8]. В [9] аналогичное свечение наблюдалось при синтезе боридов титана в режиме газофазного горения по реакции



Анализ работы [9] показывает, что синтез боридов титана также проводился в условиях малых саморазогревов. Возникновение сине-зеленого свечения в настоящем исследовании, по-видимому, связано с протеканием реакции



При высоких температурах, возникающих при проведении реакции с большими скоростями подачи реагентов, интенсивное желтое свечение обусловлено термическим возбуждением атомов натрия. Продукты осаждения в этом случае представляли собой белые рыхлые порошки, образующиеся в большом количестве на стенках реактора. ИК-спектроскопия показала, что их спектр представляет собой в основном спектр нитрата аммония (рис. 3, образец 1).

Так как интенсивные линии NH_4Cl могут маскировать линии BN , нитрат аммония удалялся из образца нагревом до 700–800 К в токе N_2 в течение 4 ч. Получившийся в результате порошок (образец 2) имеет светло-серый цвет. Рентгенограмма образца 2 содержит слабое галло в области малых углов и узкие кривые, которые были интерпретированы как линии NaCl . Линии, соответствующие межплоскостному расстоянию в BN , равном 3,33 Å, полностью отсутствуют. В ИК-спектре образца 2 наблюдается асимметричная полоса с максимумом 1370 см^{-1} , по своему положению и форме идентичная полосе B-N -валентных колебаний в гексагональном нитриде бора [10], и широкая полоса поглощения $1000\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$, характерная для B_nN_m -фрагментов в SP_3 -гибридизации [11]. Большая ширина полосы указывает на то, что эти фрагменты связаны в трехмерную сетку. Кроме того, в области $3200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ наблюдается полоса поглощения, характерная для H -связи (OH - и NH -фрагменты). Дифференциально-термический анализ образца 2 показал, что существует две области потери массы от 343 до 773 К (с тремя эндотермическими пиками при 303, 413 и 673 К) и выше 1473 К. При $T = 1653 \text{ К}$ скорость потери массы увеличивается в 2,5 раза. Потеря массы образца в интервале 400–1470 К сопровождается экзотермическим эффектом с максимумом при $T = 973 \text{ К}$.

Приведенные выше результаты позволяют высказать некоторые соображения о меха-

низме химических превращений, приводящих к формированию конденсированных продуктов в условиях горения. По-видимому, первая стадия в смеси $\text{BCl}_3\text{-Na-NH}_3$ — отрыв натрия атома хлора от BCl_3 с образованием NaCl и радикала $\dot{\text{B}}\text{Cl}_2$. Если в реакцию вступает трехатомный кластер натрия, то образуется возбужденный двухатомный кластер натрия, который высвечивает в сине-зеленом диапазоне. Продуктами, содержащими В и N, являются, по-видимому, полициклические частицы (аналогичные трихлорборазину), связанные с полярными молекулами, например HCl [12]. Наряду с этим в продуктах осаждения в значительных количествах содержатся NaCl и NH_4Cl . При нагреве этих продуктов в инертной атмосфере теряется адсорбированная и связанная вода, хлористый водород (эндотермические пики при $T = 303, 413$ и 673 К), сублимирует NH_4Cl . Структурная перестройка В-N-содержащих продуктов происходит без потери массы с экзотермическим эффектом (максимум при $T = 973$ К). Потеря массы, увеличивающаяся с температурой, наблюдается выше 1470 К. ИК-спектр образца, подвергнутого термообработке при $T = 1653$ К (образец 3), содержит характерную для межплоскостных колебаний гексагонального BN полосу с максимумом при 791 см^{-1} . В высококристаллическом гексагональном BN этот пик приходится на 817 см^{-1} [10, 11]. По величине сдвига 26 см^{-1} и по данным работы [11] размеры частиц BN оцениваются в $8,8 \cdot 10^{-10}$ м. Осаждаемые для такого размера полициклических фрагментов частоты В-N-валентных колебаний не должны превышать 1420 см^{-1} . Тот факт, что наблюдаемая частота близка к 1460 см^{-1} , указывает на возможное влияние заместителей в полициклической системе.

ВЫВОДЫ

Для получения нитрида бора методом конденсационного горения предложена реакция металлотермического восстановления галогенида бора парами щелочных металлов в присутствии NH_3 .

Практически реализованы самораспространяющиеся режимы конденсационного горения в бескислородной системе. Создана экспериментальная установка, позволяющая получать конденсированные продукты при изменении параметров горения.

Показано, что в образующихся продуктах горения содержатся полициклические структурные фрагменты нитрида бора с характерными размерами $\sim 8,8 \cdot 10^{-10}$ м.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-18445).

ЛИТЕРАТУРА

1. Calcote H. F., Felder W. A sodium flame process for synthesis pure metals, alloys and ceramics // 1st Int. Symp. on SHS. Alma-Ata, 1991. P. 38.
2. Grigor'ev Yu. M., Merzhanov A. G. SHS coatings // Inst. J. SHS. 1992. V. 1, N 4. P. 600-641.
3. Теснер П. А. Образование сажи при горении // Физика горения и взрыва. 1979. Т. 15, № 2. С. 3-14.
4. Григорьев Ю. М., Филимонов И. А., Кузьмина О. К. Термовосстановительные реакции в процессах экзотермического синтеза нитрида бора методом CVD // Журн. неорг. химии. 1995. Т. 40, № 7. С. 1105-1109.

5. Буров Ю. М., Григорьев Ю. М., Давыдова Г. И. Химическое геофазное осаждение борсодержащих продуктов на основе металлотермического восстановления галогенида бора // Журн. неорг. материалов. 1996. Т. 1, № 1. С. 52–60.
6. Мержанов А. Г., Китаин М. М., Гольдшлегер У. И., Штейнберг А. С. Термодинамический анализ взаимодействия окислов синтеза с металлокислородной смесью // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237, № 2. С. 7391.
7. JANAF. Thermochemical Tables. Zed, Washington, D. C., 1971.
8. Duncan M. A., Rouvray D. N. Microclusters // Scient. Amer. 1989. V. 261, N 6. P. 46–54.
9. Axelbaum R. L., Bates S. E., Buhro W. E., et al. Wet chemistry and combustion synthesis of nanoparticles of TiB_2 // Nanostructured Materials. 1993. V. 2. P. 139–147.
10. Чуканов Н. В., Чикалин В. И., Гуров С. В., Дубовицкий Ф. И. Структурные искажения в ультрадисперсном нитриде бора // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307, № 6. С. 1376–1380.
11. Чуканов Н. В. Колебательная динамика и инфракрасные спектры молекулярных систем с нарушениями регулярности строения: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Черноголовка, 1992.
12. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969.

Поступила в редакцию 29/1 1996 г.
