

УДК 539.893: 548.33

## К ВОПРОСУ РЕАКЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ В - С - N ПРИ ДАВЛЕНИИ 12 ГПа

В.П. Филоненко<sup>1</sup>, И.П. Зибров<sup>1</sup>, Н.Н. Кузин<sup>1</sup>, М.В. Тренихин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики высоких давлений РАН,

142190, Россия, Москва, Троицк, Калужское ш., 14

<sup>2</sup>Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,

644090, Россия, Омск, ул. Нефтезаводская, 54

filv@hppi.troitsk.ru

**Аннотация:** Представлены экспериментальные результаты реакционного взаимодействия в условиях высоких давлений и температур смеси нитрида углерода с рентгеноаморфным бором. Показано, что ниже температуры деструкции нитрида углерода получить упорядоченную графитоподобную фазу  $C_3N_4$  не удается. В смеси с бором значительно затрудняется формирование гетеро-графеновой фазы. При температуре около  $1500^\circ C$  образуется высокодисперсная алмазоподобная фаза с размерами кристаллов от десятков до сотен нанометров. Гетеро-алмазная  $sBC_xN$  фаза имеет базовую структуру кубического нитрида бора, в которой углерод замещает атомы бора и азота.

**Ключевые слова:** высокие давления, нитрид углерода, бор, реакционное взаимодействие, гетеро-алмазная фаза.

### 1. Введение

В 1985 году Cohen [1] высказал предположение, что соединение углерода и азота с тетраэдрическими связями может иметь объемный модуль упругости около  $480 \text{ ГПа}$ , т.е. на уровне алмаза. Выполненные позднее первопринципные квантово-механические расчеты подтвердили возможность существования ряда новых кристаллических структур с эмпирической формулой  $C_3N_4$ , которым также были предсказаны высокие прочностные свойства. Эти прогнозы вызвали волну активности среди экспериментаторов, но до настоящего времени убедительных свидетельств получения сверхтвердых кристаллических фаз нитрида углерода представлено не было. К успехам можно отнести только отработку различных методик получения стартового рентгеноаморфного материала со стехиометрией, близкой к  $C_3N_4$ , в частности, в виде наносфер [2].

Попытки синтеза или выдержки нитрида углерода в условиях высоких давлений [3,4] показали, что при температурах до  $600^\circ C$  он сохраняет стехиометрию, но остается рентгеноаморфным. Повышение температуры приводит к потере азота и образованию, в конечном счете, упорядоченного графита. В работе [5] было показано, что на  $P-T$  диаграмме существует температурная граница областей медленного и быстрого разложения нитрида углерода, которая смещается с  $\sim 550^\circ C$  при  $3 \text{ ГПа}$  до  $\sim 750^\circ C$  при  $20 \text{ ГПа}$ . Процесс разложения  $C_3N_4$  в замкнутом

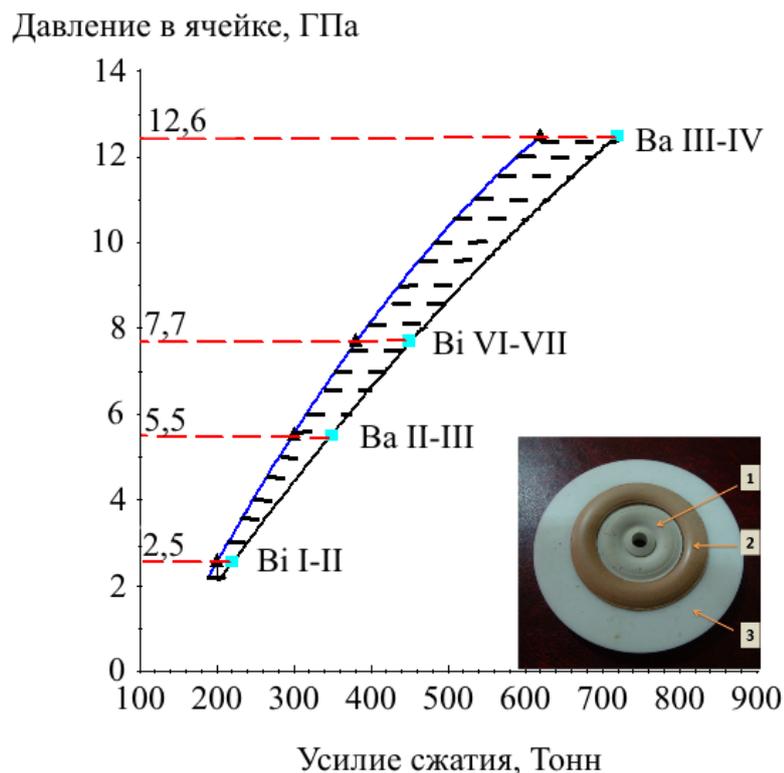
объеме камер высокого давления успешно использован для синтеза из смесей нитрида углерода с бором гетеро-графеновой и гетеро-алмазной фаз в виде индивидуальных кристаллов. Эти фазы имеют базовую структуру нитрида бора, в узлах решетки которых может находиться до 10% атомов углерода и некоторое количество атомов кислорода. Представленные в публикациях [6,7] результаты получены в диапазоне давлений 3–8 ГПа, а в данной работе будут проанализированы особенности реакционного взаимодействия и фазобразования в системе  $B-C-N$  при давлении около 12 ГПа.

## 2. Методика эксперимента

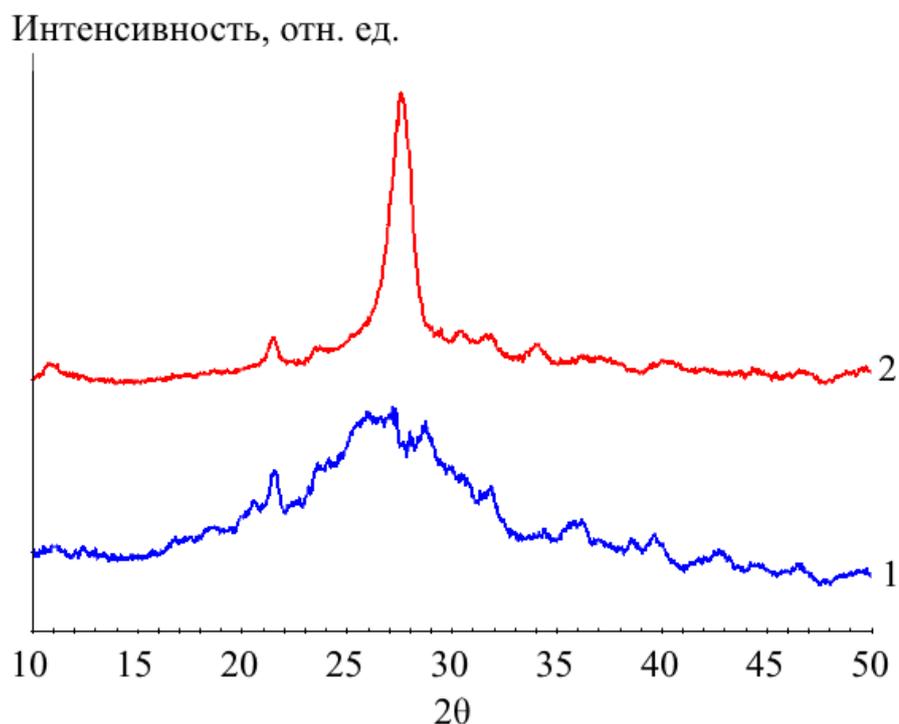
Исходными материалами для термобарической ( $P-T$ ) обработки являлись нитрид углерода стехиометрического состава  $C_3N_4$ , синтезированный из меламина и цианурхлорида, и его порошковая смесь с рентгеноаморфным бором. Основной примесью в использованных компонентах был кислород. По результатам элементного анализа его содержание в боре составляло около 1%, а в нитриде углерода достигало 15–20%. Смесь для синтеза готовили троекратной перетиркой в ацетоне. Содержание бора в смеси составляло 35% по массе. Сформованные таблетки диаметром 4 мм и высотой 3 мм помещались в ячейку высокого давления из литографского камня. Синтез проводили в камерах одноосного сжатия типа «двойной тороид» при давлении  $\sim 12$  ГПа в диапазоне температур 600–1500°C. Образец помещался в центр рабочего объема ячейки, фото которой приведено на вставке рис. 1 а. Градуировку камер по давлению проводили в предварительных экспериментах по фиксации фазовых переходов в висмуте и барии (рис. 1 а). Температура в ячейке измерялась при помощи хромель-алюмелевой или платина-платинородиевой термопар. Для рентгенофазового анализа образцов использовали дифрактометр BRUKER AXS. Изучение микроструктуры и элементный анализ проводили на сканирующем электронном микроскопе (SEM) JEOL JSM-6390 с EDX анализатором и просвечивающем электронном микроскопе (TEM) JEOL JEM-2100.

## 3. Результаты и обсуждение

На вставке рис. 1 б приведена одна из возможных моделей структуры слоя нитрида углерода, основным элементом которой является блок мелама. Для проверки возможности упорядочения таких слоев в графитоподобную структуру нитрида углерода эксперимент был проверен при 12 ГПа и 600°C с выдержкой в течение 300 сек.

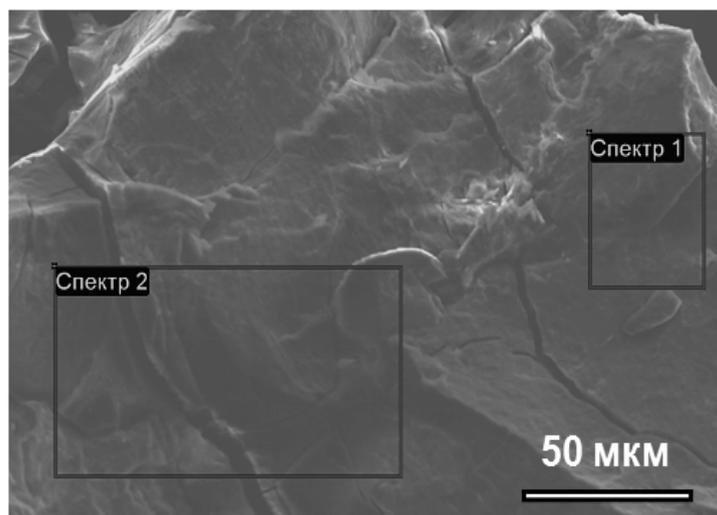


а

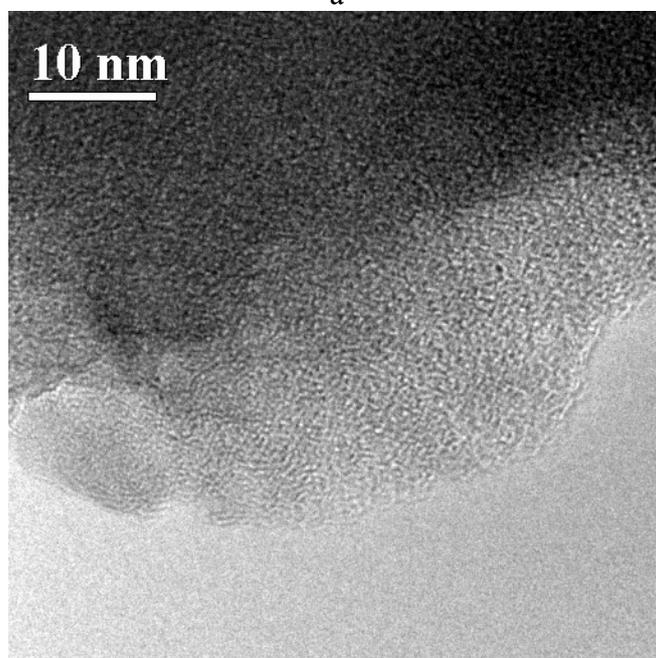


б

Рис. 1. а – зависимость давления в рабочем объеме ячейки от прикладываемого усилия (показаны минимальные и максимальные усилия, при которых фиксировались фазовые переходы), на вставке – фото ячейки: 1 – литографский камень, 2 – пиррофиллит, 3 – тефлон; б – дифрактограммы (1 – исходный порошок  $C_3N_4$ , 2 – образец после термобарической обработки  $C_3N_4$  при  $\sim 12$  ГПа,  $600^\circ C$ , 300 сек.)



а



б

Рис. 2. SEM (а) и TEM (б) изображения образца образца нитрида углерода после  $P-T$  воздействия 12 ГПа, 600°C, 300 сек.

Таблица 1. EDX (SEM) анализ элементного состава

Спектр	C	N	O	Cl
Спектр 1	37,65	47,53	14,09	0,73
Спектр 2	39,54	44,57	15,27	0,62
Результаты в ат. %				

Таблица 2. EDS (TEM) анализ элементного состава

C	N	O	Cl
67,8	21,5	9,3	1,4
Результат в ат. %, среднее по семи замерам			

Элементный SEM анализ больших площадей скола образца после синтеза показал, что стехиометрия  $C_3N_4$  не сохраняется, но потеря азота невелика. На дифрактограмме образца после термобарической обработки (см. рис. 1 б) наблюдается некоторое упорядочение слоистой структуры с межплоскостным расстоянием около  $3,27 \text{ \AA}$ , которое существенно меньше расстояния между базальными плоскостями в графите или нитриде бора ( $\sim 3,33 \text{ \AA}$ ). Однако, при проведении ТЕМ анализа зафиксировано более низкое содержание азота (см. рис. 2 б) и отсутствие признаков формирования отдельных кристаллитов. Противоречия между полученными результатами могут быть связаны с низкой устойчивостью структуры, что может быть причиной ее аморфизации и изменения состава под воздействием пучка электронов при ТЕМ анализе. В целом же эксперимент подтвердил данные работы [5] в том, что выбранный нами режим термобарической обработки соответствует  $P-T$  области медленного разложения нитрида углерода.

Увеличение времени выдержки, по-видимому, не изменит ситуацию с упорядочением, а приведет к полной потере азота и кристаллизации углерода. Но, несмотря на сложности в получении графитоподобной модификации нитрида углерода, материал со стехиометрией  $C_3N_4$  может иметь ряд интересных практических приложений, например, в качестве катализаторов или люминофоров [8].

Проведенное нами ранее исследование поведения порошковых смесей нитрида углерода с бором в диапазоне давлений  $3-8 \text{ ГПа}$  позволило установить ряд закономерностей. При температурах выше  $800^\circ\text{C}$  флюид азота, образующийся в результате деструкции  $C_3N_4$ , активно взаимодействует с высокодисперсным бором. В течение нескольких секунд образуются пластинчатые кристаллы гетеро-графеновой фазы с диаметром в базисной плоскости от долей до единиц микрометров и субмикронной толщиной. Они имеют достаточно хорошо сформированную базовую структуру гексагонального нитрида бора, легированного углеродом, атомы которого гомогенно распределены в узлах решетки. На рис. 3 а приведены дифрактограммы образцов, полученных в одинаковых температурных условиях и времени выдержки, но при различном давлении –  $5$  и  $12 \text{ ГПа}$ . Видно, что при  $12 \text{ ГПа}$  формирование графитоподобной фазы затруднено.

Вероятно, это связано с большим удалением выбранных  $P-T$  параметров обработки от линии равновесия между графито- и алмазоподобной фазами. На сколе образца присутствуют разнородные структурные составляющие. Согласно результатам микроспектрального анализа основным элементом на участках с гладким сколом (см. цифру 1

на рис. 3 б) является углерод, а на участках, обозначенных цифрой 2, – бор. То есть за время выдержки произошла частичная деструкция нитрида углерода, но флюидная азотная фаза слабо прореагировала с бором. С помощью ТЕМ упорядоченная структура в образце не выявлена. Для сравнения на рис. 3 г) показан хорошо сформированный при 5 ГПа кристаллит гетеро-графеновой фазы с  $d_{002} = 3.43 \text{ \AA}$ , на поверхности которого находится аморфная пленка, обогащенная углеродом.

Интенсивность, отн. ед.

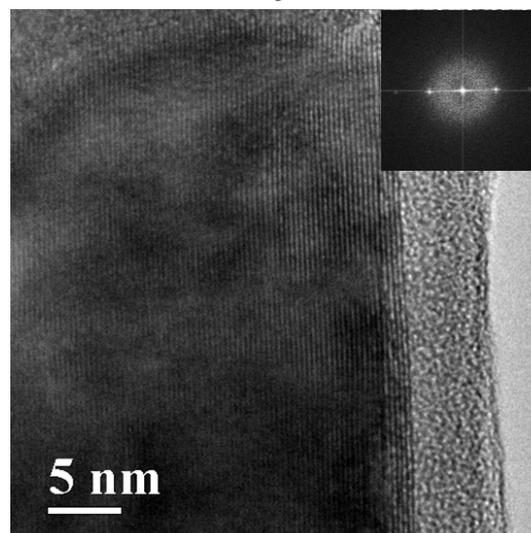
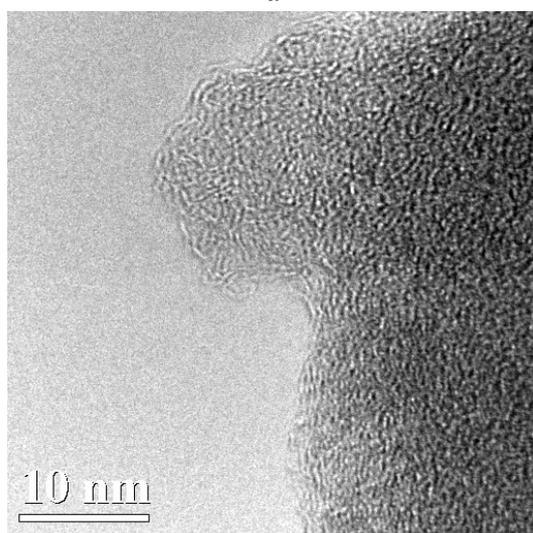
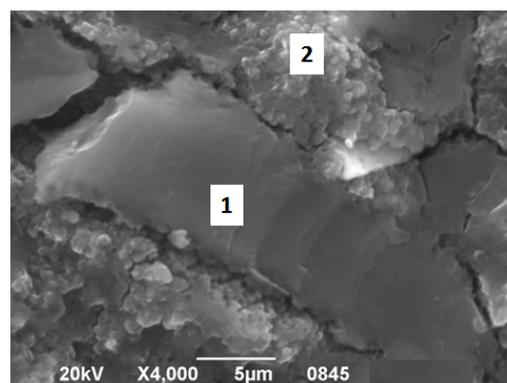
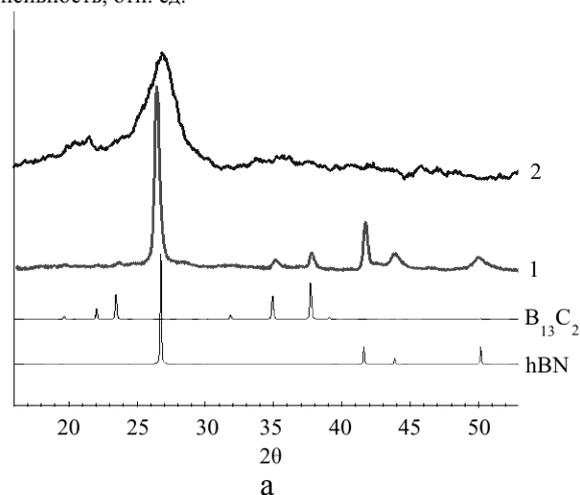


Рис. 3. Термобарическая обработка смеси бора с  $C_3N_4$ : 5 ГПа, 1100°C, 60 сек: а – дифрактограмма 1, г – кристаллит  $hBC_xN$  с аморфной углеродной пленкой на поверхности; 12 ГПа, 1100°C, 60 сек: а – дифрактограмма 2, б – вид скола, в – характерная тонкая структура.

Таблица 3. Элементный анализ гетеро-алмазной фазы

B	C	N	O	Si
44,29	10,58	35,72	9,05	0,36
Результаты в весовых %				

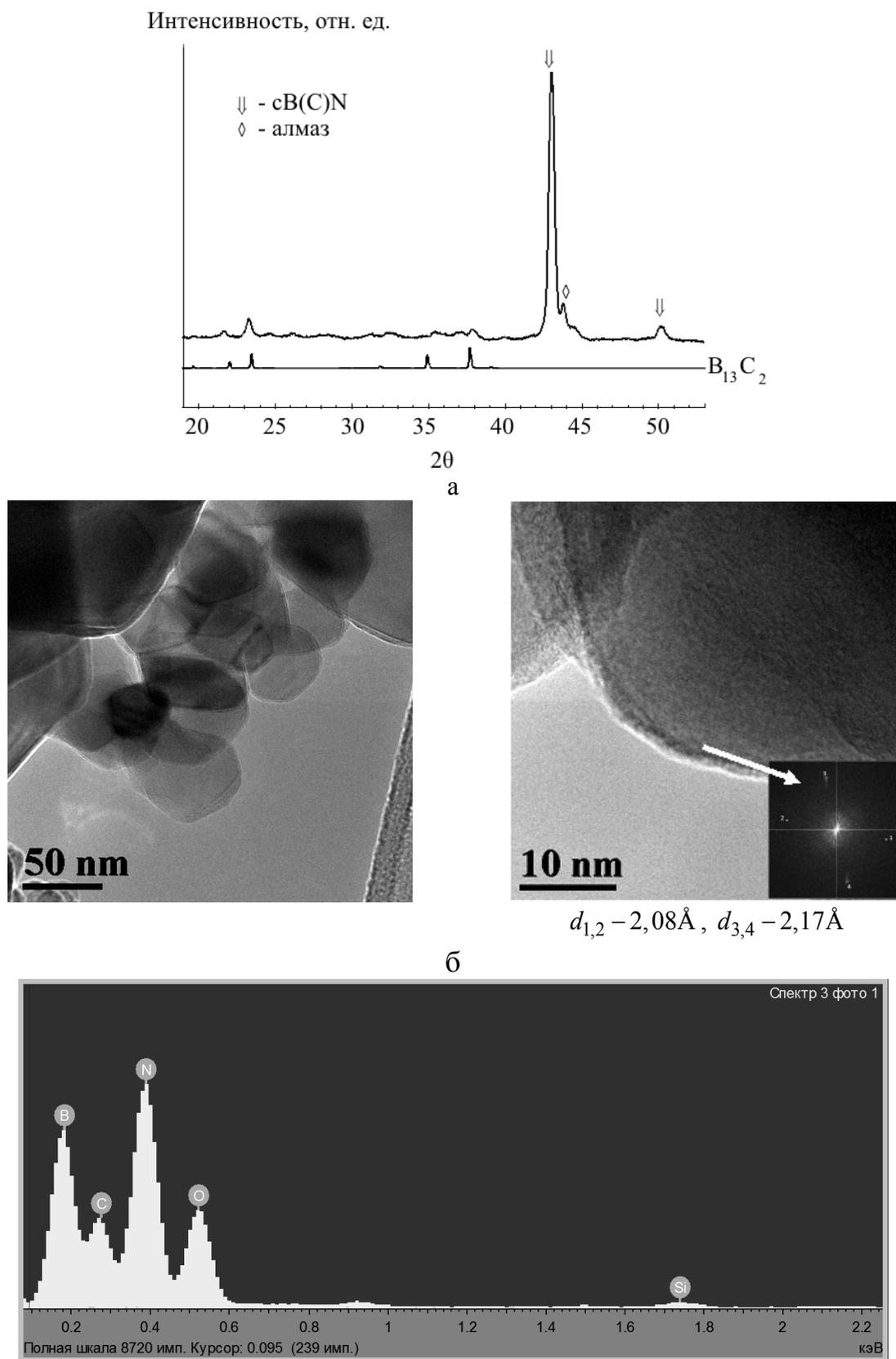


Рис. 4. Анализ гетеро-алмазной фазы: а – дифрактограмма, б – морфология кристаллов, в – микроструктура, элементный анализ указан в Таблице 3.

Повышение при 12 ГПа температуры выдержки до 1500°C приводит к полной деструкции нитрида углерода. При этом результатом реакционного взаимодействия флюида азота с бором становится образование кристаллов алмазоподобной фазы с размерами частиц от десятков до сотен нанометров. Элементный анализ нескольких кристаллов показал наличие в них углерода и кислорода. На данном этапе работы подтверждено сходство с элементным составом  $cBC_xN$  фазы, полученной при давлении 8 ГПа. Для точного определения количества углерода и кислорода и их позиций в узлах решетки будет проведено уточнение структуры фазы, полученной при более высоком давлении, по рентгеновским данным. На поверхности нескольких кристаллов  $cBC_xN$  была обнаружена тонкая кристаллическая пленка с параметром решетки около 2,17 Å, что в данной системе может относиться только к отражению от плоскости (100)  $hBC_xN$  фазы. На основании имеющихся результатов рано делать выводы о механизме кристаллизации гетеро-алмазной фазы при давлении 12 ГПа. Этот процесс может идти путем первоначального формирования частиц графитоподобной фазы с последующей объемной трансформацией решетки, который был подтвержден для диапазона давлений 3–8 ГПа [7]. Но нельзя исключать возможность прямой кристаллизации высокодисперсных  $cBC_xN$  частиц при реакционном взаимодействии азота с бором. Поэтому для выяснения кинетики фазообразования будут проведены дополнительные эксперименты с короткими временами выдержки.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 13-03-00458.*

### Библиографический список:

1. **Cohen, M.L.** Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids / M.L. Cohen // Physical Review B. – 1985. – V. 32. – I. 12. – P. 7988-7991.
2. **Циммерман, Дж.Л.** Получение сферических наночастиц полимерного нитрида углерода / Дж. Л. Циммерман, Р. Уильямс, В. Н. Хабашеску, Дж. Л. Маргрейв // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2001. – № 11. – С. 1930-1937.
3. **Andreyev, A.** Synthesis of nanocrystalline nitrogen-rich carbon nitride powders at high pressure / A. Andreyev, M. Akaishi, D. Golberg // Diamond and Related Materials. – 2002. – V. 11. – I. 12. – P. 1885-1889.
4. **Solozhenko, V.L.** Equation of state and phase stability of turbostratic carbon nitride / V. L. Solozhenko, E. G. Solozhenko, P. V. Zinin et al. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2003. – V. 64. – I. 8. – P. 1265-1270.
5. **Stevens, A.J.** Stability of carbon nitride materials at high pressure and temperature / A. J. Stevens, T. Koga, C. B. Agee, M. J. Aziz, and C. M. Lieber // J. American Chemical Society. – 1996. – V. 118. – I. 44. – P. 10900-10901.

6. **Filonenko, V.P.** High pressure synthesis of new heterodiamond phase / V.P. Filonenko, V.A. Davydov, I.P. Zibrov et al. // *Diamond and Related Materials*. – 2010. – V. 19. – I. 5-6. – P. 541-544.
7. **Филоненко, В.П.** Кинетика образования, структура и свойства гетеро-графеновой BCN-фазы, полученной в условиях высоких давлений и температур / В.П. Филоненко, И.П. Зибров, В.А. Сидоров и др. // *Неорганические материалы*. – 2014. – Т. 50. – № 4. – С. 1-10.
8. **Dong, G.** A fantastic graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties / G. Dong, Y. Zhang, Q. Pan, J. Qiu // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. – 2014. – V. 20. – P. 33-50.