

## خواص، کاربرد و انواع روش‌های سنتز پودر نیتريد بور

امير صدری قويدل<sup>۱\*</sup>، مهري مشهدي<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشگاه علم و صنعت، <sup>۲</sup> دانشگاه صنعتی مالک اشتر

\* amirsgavidel@gmail.com

### چکیده:

نیتريد بور هگزاگونال یک ماده سرامیکی چند منظوره است که دارای خواص استثنایی و کاربردهای گسترده در صنایع می‌باشد. ساختاری شبیه گرافیت دارد و مقاومت به اکسیداسیون بالاتری از آن دارد. از پودر نیتريد بور در قالب ریخته گری به عنوان یک روانساز دما بالا استفاده می‌شود. پودر نیتريد بور هگزاگونال را می‌توان با پرس گرم شکل داد و به عنوان یک قالب یا بوته برای نگه‌داری مذاب فلزات و عایق الکتریکی استفاده کرد. مصرف این ماده در دهه‌های اخیر به دلیل خواص منحصر به فرد آن و استفاده در مواد کامپوزیتی افزایش یافته است. نیتريد بور باعث کاهش ضریب انبساط حرارتی و ضریب اصطکاک و افزایش هدایت حرارتی می‌شود. از نیتريد بور هگزاگونال به دلیل بهبود شوک حرارتی و ماشین کاری به طور گسترده در کامپوزیت‌های سرامیکی استفاده می‌کنند. یکی از کاربردهای این ماده در صنایع نظامی در بحث گلوله و خان لوله تفنگ‌های سبک است که به عنوان کاهنده اصطکاک و انحراف و افزایش سرعت و نقطه‌زنی بالاتر به صورت پوشش بر سطح گلوله و یا خان لوله تفنگ اعمال می‌شود. به دلیل مصرف بالای این ماده روش‌های مختلف ارزان قیمت در حال بررسی هستند. این مقاله مروری انواع روش‌های سنتز پودر نیتريد هگزاگونال با تاکید بر روش کربوترمال و به صورت مختصر سنتز اشکال دیگر نیتريد بور مانند کره‌های توخالی، نانو لوله‌ها، نانو ذرات و نانو ساختارهای دوبعدی را پوشش می‌دهد.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۵ اسفند ۱۳۹۷  
پذیرش: ۱۸ تیر ۱۳۹۸

### کلید واژه:

نیتريد بور هگزاگونال، سنتز کربوترمال، کاربرد هسته‌ای و پوشش گلوله

## ۱- مقدمه

آنجا که این روش برای سنتز فیلم مناسب نبود و کنترلش نیز سخت بود چندان مورد توجه قرار نگرفت. سنتز فشار پایین نیتريد بور از حدود ۲۵ سال پیش آغاز شده است ولی هنوز در مقایسه با درجه‌ی تولید الماس در سطح بسیار پایینی قرار دارد [۱].  
دو عنصر بور و نیتروژن همسایه‌های عنصر کربن در جدول

نیتريد بور ماده‌ای کاملاً مصنوعی و ساخته‌ی دست بشر است. این ماده در اوایل قرن ۱۹ کشف شده بود ولی در آن زمان به عنوان یک ماده‌ی تجاری تولید و مصرف نمی‌شد. تا نیمه دوم قرن بیستم که در سال ۱۹۵۷ به صورت موفقیت آمیز با استفاده از سنتز فشار بالا تولید شد ولی از



تناوبی می‌باشند، و به همین دلیل در ترکیبات خود تشابهات زیادی با ترکیبات کربن نشان می‌دهند، به عنوان مثال پیوند B-N در لایه آخر الکترونی خود دارای تعداد الکترون مساوی با C-C می‌باشند و نیز شعاع اتمی این دو اتم بسیار نزدیک به شعاع اتمی کربن است [۲]. عوامل مشابه دیگری از این قبیل سبب شباهت‌های ساختاری نیتريدبور و ترکیبات کربن می‌شود همان طوری که کربن در دو شکل گرافیت و الماس وجود دارد، نیتريد بور هم در دو شکل Cubic و Hexagonal یافت می‌شود. البته بررسی بسیار دقیق ساختارهای نیتريد بور و مطالعه خواص مختلف آن‌ها نشان می‌دهد که این ماده دارای ساختار کریستالی متفاوت می‌باشد که عبارتند از: (۱) هگزاگونال (۲) اورتورومبیک (۳) مکعبی. نیتريد بور ماده‌ای با خواص جالب توجه و کاربردی زیاد است و به همین دلیل امروزه استفاده از آن تا حد بسیار زیادی گسترش یافته است [۳].

این مقاله مروری تحقیقات اخیر در مورد خواص، کاربرد و به خصوص روش‌های سنتز نیتريد بور را برای فهم و درک بهتر افراد و همچنین تجمیع موضوع بگونه‌ای خلاصه سازماندهی می‌کند. هدف این پژوهش فراهم کردن یک دیدگاه کامل از کارهای انجام شده در این موضوع به شیوه خلاصه شده است.

## ۲- ساختارهای کریستالی و عیوب

### کریستالی نیتريد بور

یکی از ساختارهای بسیار متداول که نیتريدبور در دمای اتاق و فشار نرمال در این ساختار متبلور می‌شود ساختار کریستالی هگزاگونال است این ساختار یک ترکیب لایه‌ای است هم

الکترون با گرافیت و با لایه‌هایی مشابه لایه‌های کربنی گرافیت. ولی با اینکه گرافیت یک شبه فلز و رسانای الکتریسیته است، h-BN به عنوان یک عایق خوب مورد استفاده قرار می‌گیرد، علت این مطلب آن است که در h-BN پیوندی که میان اتم‌های N و B موجود در روی لایه‌ها و بین اوربیتال 2P خالی در B و  $2S^2$  پر در N تشکیل می‌شود، از پیوند موجود میان اتم‌های کربن در گرافیت قوی‌تر می‌باشد که دلیل آن وجود اندکی جاذبه یونی بین B و N در لایه حالت (در مقایسه با خصلت صد درصد کووالانسی پیوند C-C در گرافیت)، و این موضوع سبب می‌شود که الکترون‌های شرکت کننده در پیوند در گرافیت آزادی و تحرک بیشتری نسبت به الکترون‌های مشابه در نیتريدبور داشته باشند و موجب رسانایی الکتریکی گرافیت شوند [۴].

ساختار h-BN دارای سلول واحد آن شامل ۴ اتم می‌باشند که شامل ۲ اتم بور و ۲ اتم نیتروژن است. ترتیب انباشتگی لایه‌ها در آن ( $AA'AA'...$ ) بوده که از این لحاظ با ترتیب انباشتگی لایه‌های گرافیت ( $ABAB..$ ) متفاوت است بدین ترتیب که در لایه  $A'$ ، h-BN هم اتم‌های B مستقیماً روی اتم‌های N لایه پایین A و هم اتم‌های N لایه بالا مستقیماً روی اتم‌های B لایه پایین قرار می‌گیرند این در حالی است که در گرافیت تنها نصف اتم‌های کربن لایه بالا مستقیماً روی اتم‌های کربن لایه پایین قرار می‌گیرند.

ساختارهای دیگر نیتريدبور، که نسبت به ساختارهای معرفی شده متراکم تراند، بطور مستقیم و بدون کاتالیزور از فاز هگزاگونال تحت فشارهای ساکن و متحرک تهیه می‌شوند که این ساختارها عبارتند از CubicBN و Wurtzite BN که در شکل (۱) تصاویر این ساختارها نشان داده شده است [۵].



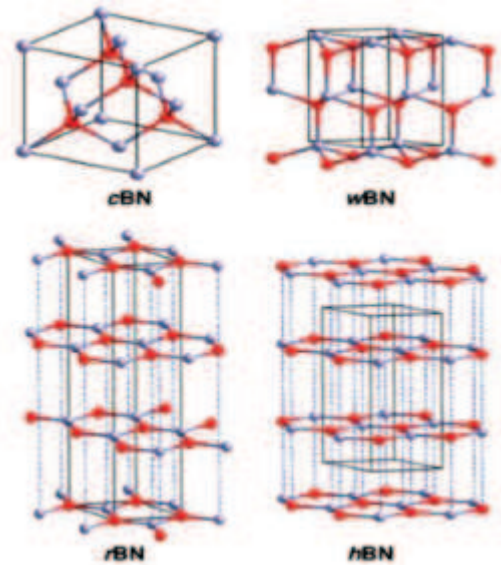
بسیار خوبی می‌دهد و این ویژگی، یکی از مشخصه‌های خیلی مهم و کاربردی h-BN می‌باشد. h-BN نسبت به عمل سینترینگ مقاوم است و معمولاً به روش HP (پرس گرم) و یا HIP (پرس همه جانبه گرم) فرم می‌پذیرد. ذکر این نکته لازم است که برخی از خواص h-BN برتری محسوس نسبت به خواص گرافیت دارند از جمله اینکه پایداریش در برابر اکسیداسیون تا دمای  $850^{\circ}\text{C}$  می‌باشد، در حالی که گرافیت فقط تا  $400^{\circ}\text{C}$  پایدار است، و به همین دلیل است از h-BN به عنوان پوشش گرافیت استفاده می‌شود همچنین h-BN در خلأ تا  $1400^{\circ}\text{C}$  و در اتمسفرهای کاهشی یا بی‌اثر تا  $1800^{\circ}\text{C}$  نیز پایدار است.

دیگر خاصیت برتر h-BN، خاصیت عایق الکتریسیته بودن آن است. گرافیت علاوه بر سیاه رنگ بودن، کدر ساز نیز می‌باشد ولی h-BN هم سفید رنگ است و هم انعطاف رنگ‌پذیری بالایی دارد یعنی به راحتی رنگ‌های مختلف را به خود می‌گیرد این ویژگی نیز در مثلاً تهیه پودرهای آرایشی کاربردهای مختلفی دارد.

c-BN با چگالی حدود  $3/45\text{g/cm}^3$ ، ساختاری شبیه ساختار الماس دارد و بسیاری از خواص آن همانند خواص الماس است. c-BN بعد از الماس به عنوان دومین ماده سخت شناخته می‌شود. و چون در مقابل ساییدگی و لغزش نیز مقاوم است، عمده‌ترین مورد مصرفش در ابزار برشی و ساینده‌ها است [7].

#### ۴- کاربرد نیتريد بور

نیتريد بور به علت خواص منحصر به فرد خود، امروزه دارای کاربردهای متعددی می‌باشد. این ماده با اینکه در بسیاری از



شکل ۱- انواع ساختارهای کریستالی نیتريد بور [۵]

وجود عیب در ساختمان‌های کریستالی از دیر باز یکی از مشکلات موجود بر سر راه تولید و استفاده مواد بلوری و کریستالی به شمار می‌رفت ولی اخیراً با ساخت تک کریستال‌های منظم و نیز به کارگیری روش‌های سنتز با کیفیت بالا مشکل عیوب تقریباً رفع شده است [۶]. انواع عیوب در ساختمان کریستالی را می‌توان بدین صورت بیان کرد: h-BN: ۱- عیوب نقطه‌ای تهی جایی ۲- عیوب نابجایی ۳- عیوب بین نشینی.

#### ۳- خواص نیتريد بور

نیتريد بور ماده‌ای کاملاً مصنوعی و سفید رنگ است. h-BN با چگالی حدود  $3/25\text{g/cm}^3$  دارای ساختاری شبیه به ساختار گرافیت است و به همین ترتیب خواص بسیار مشابهی هم با گرافیت از خود نشان می‌دهد، به صورتی که گاهی به آن، گرافیت سفید نیز می‌گویند. ساختار پهن و لایه لایه h-BN همانند گرافیت، به این ماده خواص روانسازی



۱۲- دستگاه‌های مکانیکی High-speed، ابزارهای برشی و ساینده‌ها: ابزارهای برشی و قطعات سایشی، مخصوصاً برای استفاده در مورد فلزات آهنی کم کربن از جنس c-BN ساخته می‌شوند. در این کاربرد، قطعات رفتاری مشابه رفتار قطعات الماس پلی کریستالی دارند ولی با این تفاوت که به راحتی و بدون خطر واکنش می‌توانند روی آهن و آلیاژهای کم کربن دیگر مورد استفاده قرار گیرند. ساینده‌ها موادی هستند که در برش، صاف کردن، پولیش کردن و پاک کردن سطوح یا به طور مستقیم در تغییر دیمانسیون مواد دیگر مورد استفاده می‌باشند.

۱۳- اکتشافات زمین شناسی، دریلینگ چاه‌های نفتی و برش مواد خیلی ترد مانند سرامیک‌های شیشه‌ای به خاطر خاصیت سوپر هارد بودن [۱۴-۱۳].

## ۵- انواع روش‌های سنتز پودر نیتريد بور

### ۵-۱- مسیر اوره

نیتريد بور به دلیل ساختار کوالانسی آن و نیاز به دمای بالا برای تولید بلطبع مصرف انرژی بالا، سنتز سخت و گران قیمتی دارد. بنابراین یک روش مطلوب برای تولید نیتريد بور به صورت ارزان قیمت، آلودگی کم و کیفیت بالا نیاز است. در سال‌های اخیر روش جدید برای سنتز این ماده با استفاده از اوره به عنوان منبع نیتروژن توجه زیادی را به خود جلب کرده است. این یک روش پخت شیمیایی به نام ((مسیر اوره)) است که کم هزینه و راحت است. تاکنون سرامیک‌های نیتريدی زیادی توسط روش مسیر اوره سنتز

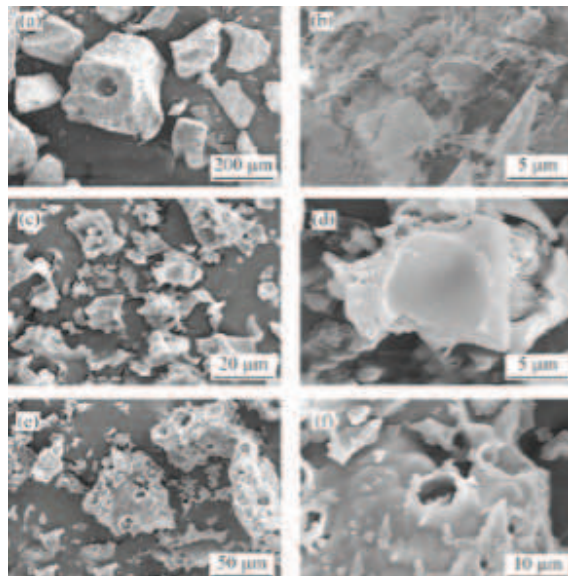
موارد مصرف به عنوان ماده جانشین و آلترناتیو کاربرد دارد، ولی در بعضی قسمت‌ها استفاده از آن ضروری و حیاتی می‌باشد. مثلاً در بعضی قطعات الکترونیکی که خاصیت عایق بودن نسبت به الکتروسیته و رسانایی گرمایی مد نظر است، بهترین ماده قابل استفاده، نیتريد بور، می‌باشد. همچنین اجزای مقاوم به سایش در دستگاه‌های مکانیکی و دینامیک حتماً باید از جنس نیتريد بور باشند و مثال‌های متعدد دیگر از این قبیل [۱۰-۸].

تعدادی از کاربردهای عمده نیتريد بور به شرح زیر است:

- ۱- سینک‌های گرمایی، قطعات الکترونیکی، فرم‌های سیم پیچ
- ۲- زیر پایه برای نصب قطعات الکترونیکی پر قدرت و پر چگالی در وسایل الکترونیکی [۱۱]
- ۳- عایق‌های قوس پلاسما
- ۴- بوت‌های ذوب و ریخته‌گری، جلد‌های محافظتی ترموکوپل‌ها و ظروف واکنش
- ۵- ویفرهای تغلیظ برم در پردازش نیمه‌هادی‌های سیلیکونی
- ۶- بسته‌بندی ریز مدارها [۱۲]
- ۷- پایه‌های فیکسچر برای کوره‌های دما بالا
- ۸- کاربردهای هسته‌ای به خاطر داشتن مقطع عرضی برای گرفتن نوترون
- ۹- لامپ‌های مایکروویو (چون نسبت به امواج مایکروویو شفاف است)
- ۱۰- روانسازی مواد مذاب، با پایین آوردن ویسکوزیته آنها
- ۱۱- عملیات اکستروژن آلومینیوم و شکل‌دهی سوپر پلاستیک‌ها و آلیاژها



با بررسی تصاویر SEM در شکل (۲) نسبت مولی ۳:۲ اوره به اسید بوریک کریستالیزاسیون بهتر و افزایش میزان تولید BN را نشان می‌دهد. همچنین دمای  $850^{\circ}\text{C}$  محصول با خلوص بالا، ساختار فشرده و شکل خوب را حاصل می‌کند.



شکل ۲- تصویر SEM محصولات با نسبت مولی مختلف اوره به اسید بوریک

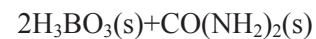
(a)(b) ۱:۲ - (c)(d) ۳:۲ - (e)(f) ۵:۲ [۱۸]

## ۲-۵- سنتز h-BN توسط خشک کردن پاششی و کلسینه - نیتریده کردن

در این روش اثر دمای نیتروژن دهی بر فاز، شکل و توزیع بر روی پودر h-BN مورد بررسی قرار گرفته است. h-BN سفید رنگ و دارای ساختار کریستالی شبیه گرافیت است که این شباهت باعث می‌شود تا محصولات دارای خصوصیات مکانیکی ضعیف باشند اما از لحاظ شیمیایی و پایداری حرارتی بسیار عالی عمل کنند [۱۶]. در این روش سنتز توسط واکنش  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  و  $\text{HBO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  در  $900^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی گراد برای ۲۰

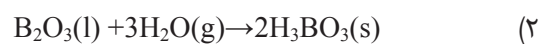
شده‌اند. مانند:  $[\text{۱۸}] \text{TiN} - \text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N} - \text{SiC}/\text{BN}$ . مواد اولیه مورد استفاده بوریک اسید ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) و اوره  $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$  می‌باشد که با نسبت‌های مختلف در بالمیل به همراه اتانول کامل مخلوط می‌شوند. سپس مخلوط‌های خشک شده در قایق‌های آلومینایی قرار گرفته و به مدت ۲ ساعت در کوره تیوبی و در دماهای مختلف در اتمسفر نیتروژن قرار می‌گیرند و سپس تا دمای محیط سرد می‌شود. سه مکانیزم ممکن برای سنتز BN با استفاده از اسید بوریک و اوره وجود دارد:

اولی: واکنش شیمیایی بین بوریک اسید و اوره



دومی: پلی اوره بورن تشکیل شده به وسیله واکنش بوریک اسید و اوره

سومی: اسید بوریک در ابتدا به  $\text{B}_2\text{O}_3$  تبدیل می‌شود و سپس با اوره در اتمسفر آمونیاک واکنش می‌دهد.

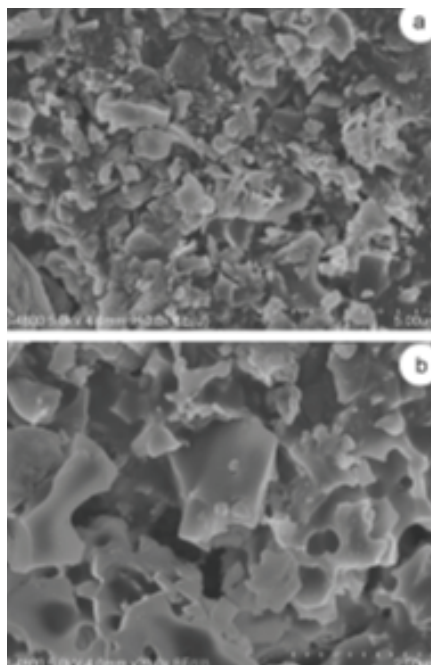


همه واکنش‌ها به طور همزمان در تولید نیتريدبور نقش دارند و واکنش اخیری اصلی است که نشان می‌دهد در مسیر اوره مهمترین مسئله واکنش گاز - مایع بین مایع  $\text{B}_2\text{O}_3$  حاصل از تجزیه اسید بوریک و گاز  $\text{NH}_3$  حاصل از اوره است. در نتیجه فرایند سنتز بستگی به دما، نسبت مولی مواد اولیه، اتمسفر واکنش، زمان و همچنین سرعت انتشار گاز آمونیاک دارد. با بررسی الگوپراش اشعه ایکس با افزایش دما پیک h-BN تیزتر می‌شود و پهنای وسیع حاکی از آمورف بودن محصول حاصل است.

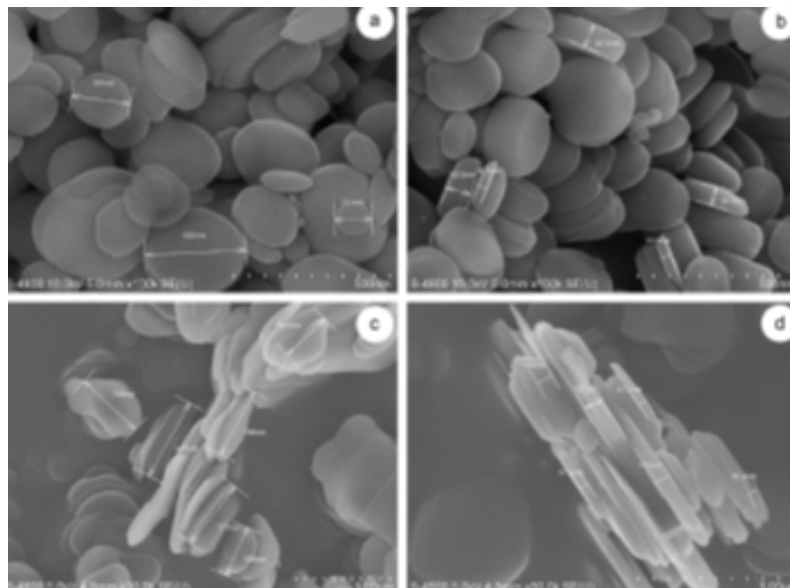


می‌گیرند. مقداری دیگر از پودرهای کلسینه شده با سرعت ۳۵۰ rpm برای ۲۴ ساعت بال میل می‌شوند. بعد از بال میل آنها در  $110^{\circ}\text{C}$  خشک شده و سپس در  $1400^{\circ}\text{C}$  برای ۳ ساعت در کوره‌ای با اتمسفر  $\text{N}_2$  نیتريده می‌شوند. استفاده از این روش، روش موفقیت آمیزی برای تولید پودر h\_BN با کریستالی شدن بالا در مقیاس صنعتی است. h\_BN تولید شده در این مطالعه خواص نوری و ساختار انتقالی را به صورت جزیی تامین می‌کند که این مسئله بر اساس تحقیقات طیف UV و PL به دست آمده است. شکل (۳) تصویر FESEM برای پودرهای اسپری خشک شده است که نشان می‌دهد کره‌ها به صورت توده‌ای با هم ترکیب نشده‌اند. این حالت معمولاً در روش تولید پودر به صورت اسپری خشک به وجود می‌آید. در این حالت ساختار پودرها به صورت تو خالی در نمی‌آید.

ساعت انجام شده است. h\_BN توسط حرارت دادن مواد میانی در  $1200^{\circ}\text{C}$ ،  $1300^{\circ}\text{C}$ ،  $1400^{\circ}\text{C}$  و  $1550^{\circ}\text{C}$  ۳ ساعت به دست می‌آید. مقدار مناسبی  $\text{HBO}_3$  و  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  در آب یونیزه حل می‌شوند تا محلول با درصد وزنی ۵۰ درصد به دست آید سپس این مواد به سمت نازل منتقل می‌شوند و با سرعت ۵۰۰ میلی لیتر بر ساعت در هوای  $250^{\circ}\text{C}$  اسپری خشک می‌شوند. مقدار مناسبی از پودر خشک شده را برداشته و با  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  با نسبت نیتروژن به بر ۲:۱ در بوتله‌ی آلومینایی قرار گرفته سپس در  $900^{\circ}\text{C}$  برای ۲۰ ساعت درون کوره قرار می‌گیرد تا کلسینه شود. برای بررسی تاثیر دمای نیتروژن دهی بر فاز، اندازه دانه و شکل محصولات مقداری از پودرهای کلسینه شده را در بوتله‌ی گرافیتی قرار داده و در دمای  $1200^{\circ}\text{C}$ ،  $1300^{\circ}\text{C}$ ،  $1400^{\circ}\text{C}$  و  $1550^{\circ}\text{C}$  برای ۳ ساعت در کوره‌ای با اتمسفر  $\text{N}_2$  قرار



شکل ۳- تصویر FESEM برای پودرهای اسپری خشک شده [۱۶]



شکل ۴- ذرات h-BN (a,b) کلسینه شده (c,d) نیتریده شده [۱۶]

کریستالی را بهبود می‌دهد و آن را از t-BN به h-BN تغییر می‌دهد.

### ۵-۳- سنتز h-BN با استفاده از $\text{NaN}_3$ و $\text{BBr}_3$

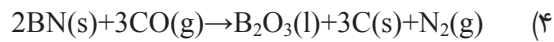
روش جدیدی از سنتز نیتريدپور به دست آمده که در آن فاز h-BN از ترکیب دو ماده‌ی  $\text{NaN}_3$  و  $\text{BBr}_3$  در دمای  $350^\circ\text{C}$  حاصل می‌شود. پودرهای نانو کریستال نیتريدپور از طریق این واکنش در اتوکلاو بنزن دار و بدون استفاده از حلال به دست می‌آیند [۲۰].

پودرهای  $\text{NaN}_3$  و  $\text{BBr}_3$  در تیوب کوارتز قرار داده می‌شود که این تیوب در اتوکلاو ضد زنگ فولادی در جو آرگون تعبیه شده است. بعد از انجام واکنش محصولات داخل تیوب چندین بار توسط آب مقطر و اتانول شسته می‌شوند تا ناخالصی‌ها از بین برود و محصولات نهایی در دمای  $60^\circ\text{C}$  به مدت ۱۲ ساعت خشک می‌شوند و نتیجه عمل پودرهای به رنگ زرد تیره می‌باشد. در هنگام واکنش،

شکل (۴) بیانگر ذرات‌های h-BN به دست آمده است که شکل آنها به صورت صفحه‌ای است و صفحات اتمی ( $002$ ) ساختار هگزاگونال نیتريدپور موازی با سطح صاف این صفحات است. با توجه به شکل FESEM پودرهای BN نیتريد شده در  $1550^\circ\text{C}$  و  $900^\circ\text{C}$  کلسینه شوند (شکل ۴ a و b) اندازه ذرات پودرهای کاملاً کریستالی شده حدود  $100$  تا  $400$  نانومتر در قطر و ضخامت  $30$  تا  $90$  نانومتر تخمین زده می‌شود. شکل c و d بیانگر پودرهای h-BN تولیدی در حالتی است که در  $1400^\circ\text{C}$  نیتريد شدند و پودرهای اولیه در  $900^\circ\text{C}$  بال میل و کلسینه شده‌اند که شکل آنها به صورت نامنظم و صفحه‌ای شکل است. قطر این پودرها  $0.5$  تا  $1/5$  میکرو متر و ضخامت  $50-150$  nm است. میانگین اندازه‌ی پودرهای BN نیتريد شده در  $1550^\circ\text{C}$ ، که پودر اولیه کلسینه شده در  $900^\circ\text{C}$ ، بسیار کوچک تر از حالتی است که پودرهای بال میل شده در  $900^\circ\text{C}$  را در  $1400^\circ\text{C}$  نیتريد شده که بیانگر آن است که بال میل ساختار



قرار می‌دهند. واکنش کلی تشکیل نیتريد بور به صورت زیر است که با کاهش وزن همراه است.



بخشی از  $\text{B}_2\text{O}_3$  تبخیر می‌شود، بخشی از کربن نیز به همراه گاز از سیستم خارج می‌شود. به این دلیل حدود ۱۰۰٪ میزان  $\text{B}_2\text{O}_3$  را اضافی می‌زنند.

بعد از عملیات حرارتی رنگ و ابعاد قرص‌ها تغییر می‌کند که نشان دهنده تشکیل BN می‌باشد. با توجه به آزمایشات نمونه تحت عملیات حرارتی در  $1500^\circ\text{C}$  و ۲ ساعت نگهداری حدود ۷۴ درصد کاهش وزن دارد ولی محصول حاصل ۱۰۰٪ نیتريد بور می‌باشد. در نمونه‌های متفاوت و دماهای زیر  $1500^\circ\text{C}$  و یا زمان‌های نگهداری کمتر با توجه به آنالیز XRD پیک‌های مختلف C واکنش نکرده،  $\text{B}_2\text{O}_3$ ،  $\text{H}_3\text{BO}_3$  و  $\text{B}_4\text{C}$  مشاهده می‌شود که وزن هریک از آن‌ها اندازه‌گیری شده و در شکل (۵) نشان داده شده است.

برای خالص‌سازی محصولات از روش شست و شو - اکسیداسیون - شست و شو استفاده می‌کنند. به این ترتیب که در مرحله اول پودر بعد از عملیات حرارتی را شست و شو می‌دهند تا  $\text{B}_2\text{O}_3$  واکنش نکرده از سیستم خارج شود. در مرحله دوم نمونه در دمای  $800^\circ\text{C}$  قرار می‌دهند که C واکنش نکرده بسوزد و از سیستم خارج شود.  $\text{B}_2\text{O}_3$  به  $\text{B}_4\text{C}$  اکسید می‌شود و نیتريد بور تغییری نمی‌کند. در مرحله سوم شست و شو انجام می‌شود و  $\text{B}_2\text{O}_3$  ایجاد شده دوباره از سیستم خارج می‌شود و فقط نیتريد بور خالص در سیستم باقی می‌ماند [۲۲].

به طور کلی می‌توان برای تشکیل نیتريد بور از مخلوط  $\text{B}_2\text{O}_3$ -C تحت گاز نیتروژن ۲ مکانیزم زیر را پیشنهاد کرد.

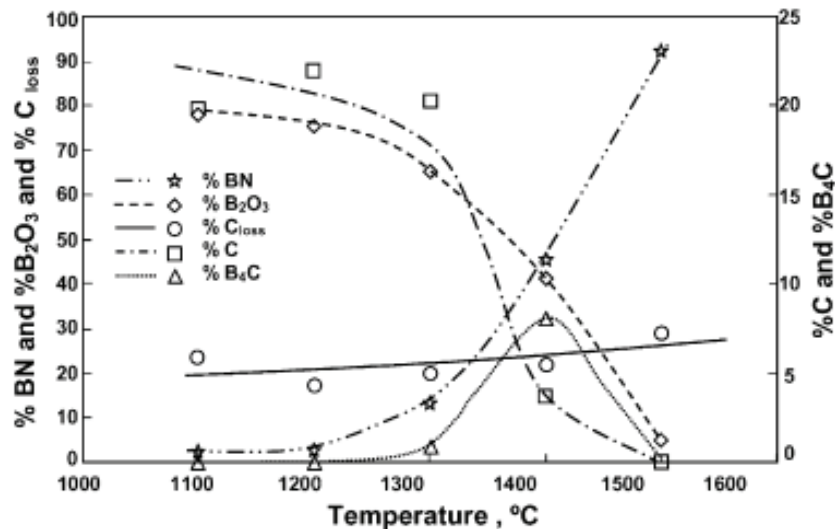
مقدار بسیاری از  $\text{N}_2$  حاصل می‌شود که با استفاده از فشار بالای اتوکلاو خطر انفجار تا حد زیادی کاسته می‌شود. نهایتاً سوپاپ اطمینان را به دقت باز می‌کنند تا گاز  $\text{N}_2$  از اتوکلاو به آرامی خارج شود.

بررسی تصاویر TEM نشان‌گر تأثیر حلال بنزن در مورفولوژی نانوکریستال‌های نیتريد بور است. پودرهای نیتريد بور که در واکنش بدون حلال بنزن حاصل شده‌اند، ذرات یکنواختی داشته و سایز دانه‌ای آنها بین ۵ تا ۲۰ نانومتر است ولی در واکنش بعدی، با استفاده از حلال بنزن، نمونه را در چهار مرحله بررسی می‌کنند:

- ۱- در ۱۲ ساعت اولیه، مخلوط سوزن‌ها و فلس‌های BN وجود دارد.
- ۲- در ۲۴ ساعت، سوزن‌ها و فلس‌ها و کره‌ها مشاهده می‌شوند.
- ۳- در ۳۶ ساعت، سوزن‌ها و فلس‌ها از بین رفته و نانو کره‌های با قطر ۶۰ نانومتر ایجاد می‌شوند.
- ۴- در ۷۲ ساعت، اندازه این گلوله‌های BN به ۲۰ تا ۵۰ نانومتر می‌رسد.
- ۵- مناسب‌ترین حالت در این واکنش برای تشکیل BN در دمای  $350^\circ\text{C}$  است (BN در دماهای زیر  $330^\circ\text{C}$  تشکیل نمی‌شود).

#### ۵-۴- روش کربوترمال

آیدوق و همکارانش [۲۱] برای تهیه نیتريد بور از روش احیای کربوترمال با استفاده از  $\text{B}_2\text{O}_3$  و کربن در حضور گاز نیتروژن استفاده کردند. مخلوط  $\text{B}_2\text{O}_3$  و کربن را به صورت قرص در می‌آوردند. و در دماهای مختلف از  $1100^\circ\text{C}$  تا  $1500^\circ\text{C}$  و زمان‌های نگهداری مختلف تحت عملیات حرارتی



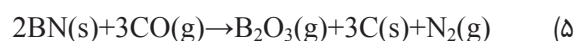
شکل ۵- مقدار مواد مختلف در محصول بر اساس دمای مختلف نگه داری در مدت زمان ۲ ساعت [۲۱]

نمونه‌هایی حاوی اکسید بور و کربن و مقدار متغیر از ۰ تا ۴۰ درصد وزنی سدیم کربنات تهیه می‌شوند. این نمونه‌ها تحت گاز نیتروژن داخل کوره تیوبی گذاشته می‌شوند و در دمای  $1500^{\circ}\text{C}$  و زمان ۳۰ دقیقه تحت عملیات حرارتی قرار می‌گیرند. نمونه‌های دیگری نیز با ۴۰ درصد وزنی افزودنی سدیم کربنات به مدت ۳۰-۶۰-۹۰-۱۲۰-۱۵۰-۱۸۰ دقیقه در دمای  $1500^{\circ}\text{C}$  عملیات حرارتی می‌شوند. با توجه به دیاگرام فازی اکسید بور و اکسید سدیم، بورات سدیم تشکیل می‌شود که در اسید شویی با HCl از سیستم خارج می‌گردد. برای خالص سازی محصول روش ۳ مرحله‌ای شست و شو - اکسیداسیون در  $800^{\circ}\text{C}$  - شست و شو انجام می‌شود.

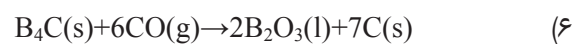
در شکل (۶) میزان نیتريد بور و کاربید بور تشکیل شده بر حسب مقدار سدیم کربونات افزوده شده برای نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای  $1500^{\circ}\text{C}$  و زمان ۳۰ دقیقه نشان داده شده است.

با توجه به شکل با افزودن سدیم کربنات فاز مطلوب نیتريد

۱- تبخیر اکسید بور مایع و واکنش آن با کربن و نیتروژن طبق واکنش زیر:



۲- تشکیل کاربید بور با واکنش کربن و اکسید بور در مناطقی که فشار نیتروژن برای تشکیل نیتريد بور کم است.



و در ادامه واکنش اکسید بور با کاربید بور و نیتروژن برای تشکیل نیتريد بور [۲۳].



#### ۵-۴-۱- استفاده از افزودنی $\text{Na}_2\text{CO}_3$

در تحقیقی توسط آکیلدز و همکارانش [۲۴] تاثیر  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  بر تشکیل نیتريد بور هگزگونال به روش کربوترمال با مواد اولیه اکسید بور و کربن و گاز نیتروژن مطالعه گردید و مشخص گردید که این افزودنی مقدار نیتريد بور تولید شده و اندازه ذره را بیشتر می‌کند.



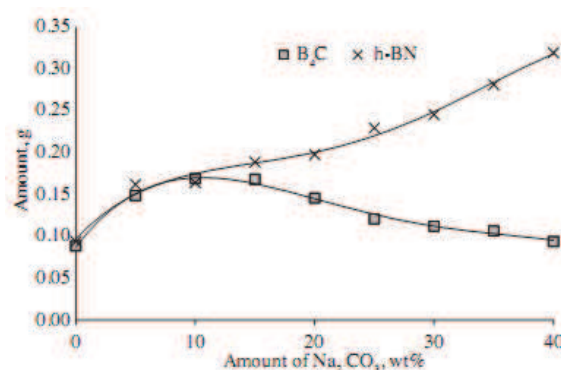
۷۴٪ بود زمانی که نمونه با افزودنی کربنات سدیم در  $1200^{\circ}\text{C}$  و اتمسفر آمونیاک تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. نقش افزودنی کربنات سدیم به این صورت پیشنهاد شده است که مذاب بورات سدیم ایجاد می‌شود و نیتريد بور از واکنش بورات و نیتروژن درون مذاب تشکیل می‌شود.

#### ۵-۴-۲- استفاده از افزودنی $\text{CaO}$ یا $\text{CaCO}_3$

در تحقیقی توسط اوزکنتر و همکارانش [۲۶] تاثیر افزودنی‌های  $\text{CaO}$  یا  $\text{CaCO}_3$  بر تشکیل کربوترمیک نیتريد بور از مخلوط اکسید بور و کربن در اتمسفر نیتروژن و دمای  $1500^{\circ}\text{C}$  بررسی شد. پیشنهاد شد که مکانیزم تشکیل نیتريد بور مربوط به مکانیزم یونی می‌باشد که شامل انحلال نیتروژن و تشکیل نیتريد بور از مذاب بورات کلسیم می‌باشد. مخلوط اکسید بور و کربن با مقدار متغیر افزودنی کلسیم کربنات یا کلسیم اکسید مخلوط می‌شوند. این بچ‌های آماده شده تحت عملیات حرارتی در دمای  $1500^{\circ}\text{C}$  و اتمسفر نیتروژن قرار می‌گیرند. اکسید بور مور استفاده از کلسیناسیون بوریک اسید در  $1000^{\circ}\text{C}$  و زمان ۱ ساعت به دست می‌آید و کلسیم اکسید استفاده شده از کلسیناسیون کلسیم کربنات در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  و به مدت ۱۵ ساعت به دست می‌آید. برای خالص سازی محصول روش ۳ مرحله‌ای شست و شو - اکسیداسیون در  $800^{\circ}\text{C}$  - شست و شو انجام می‌شود.

با توجه به آزمایشات مختلفی که انجام شد مقدار بهینه این افزودنی‌ها ۱۰ درصد وزنی محاسبه می‌شود. هر دو این افزودنی‌ها تاثیر مثبتی بر میزان نیتريد بور تشکیل شده نشان می‌دهند اما کلسیم کربنات عملکرد بهتری را نشان می‌دهد که احتمالاً به دلیل تخلخل بالای آن می‌باشد.

بور زیاد شده و مقدار کاربید بور نامطلوب کاهش می‌یابد. و این افزودنی مقدار بهینه‌ای را نشان نمی‌دهد. از طرفی نتایج نشان می‌دهد که کربنات سدیم سرعت تولید کربوترمیک نیتريد بور هگزاگونال را افزایش می‌دهد ولی از دست دادن اکسید بور و اکسید سدیم زیاد است که باعث می‌شود استفاده از آن در  $1500^{\circ}\text{C}$  غیر عملی باشد. در بررسی اندازه ذرات نیتريد بور تولید شده این نتیجه حاصل شد که هرچه میزان افزودنی و یا دما زیاد می‌شود اندازه ذرات نیز افزایش می‌یابد.

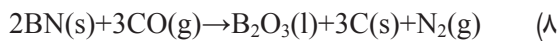


شکل ۶- میزان نیتريد بور و کاربید بور تشکیل شده بر حسب مقدار سدیم کربونات افزوده شده برای نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای  $1500^{\circ}\text{C}$  و زمان ۳۰ دقیقه [۲۴]

در تحقیق دیگری نیز که توسط چامورلو و همکارانش [۲۵] انجام شد تشکیل نیتريد بور هگزاگونال از مواد اولیه اوره و اسید بوریک و تاثیر افزودنی سدیم کربنات در اتمسفر نیتروژن، آمونیاک و آرگون در دماهای  $1200^{\circ}\text{C}$  -  $700^{\circ}\text{C}$  مورد مطالعه قرار گرفت. با افزودن سدیم کربنات اندازه ذرات و ضخامت کریستال نیتريد بور تشکیل شده از ۶۰ و ۵ نانومتر در  $700^{\circ}\text{C}$  به ۲۳۰ و ۱۹ نانومتر در در اتمسفر آمونیاک افزایش می‌یابد. بیشترین مقدار نیتريد بور به دست آمده



بر اساس نتایج آزمایشات تشکیل نیتريد بور فقط با واکنش کلی زیر تشکیل می‌شود.



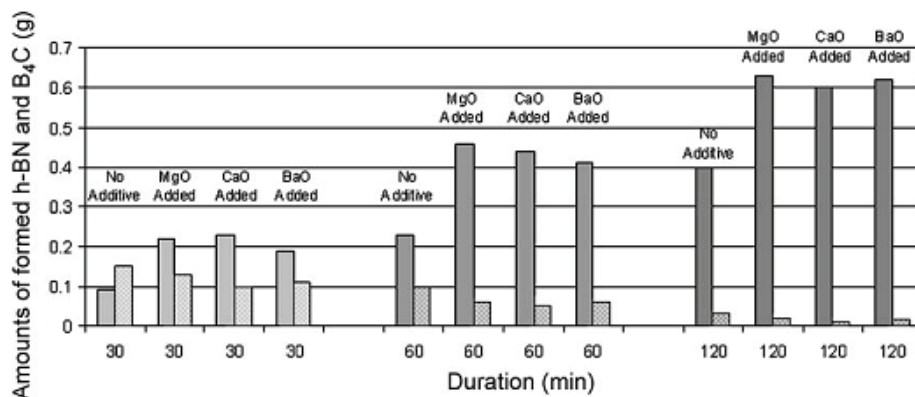
ولی در اثر افزودن اکسید کلسیم یا کربنات کلسیم علاوه بر واکنش بالا مکانیزم یونی نیز مقدار تشکیل نیتريد بور را زیاد می‌کند [۲۷].

### ۵-۴-۳- استفاده از افزودنی MgO

تاثیر اکسید منیزیم بر تشکیل کربوترمال نیتريد بور توسط چامورلو و همکارانش [۲۹] مورد بررسی قرار گرفت. هدف از افزودن اکسید منیزیم حذف تشکیل کربید بور و افزایش میزان نیتريد بور است.

مخلوطی از اکسید بور و کربن تهیه شده و با ۱۰ درصد وزنی اکسید منیزیم مخلوط می‌شوند. این مخلوط در دمای  $1500^\circ\text{C}$  و زمان نگهداری ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه تحت عملیات حرارتی قرار می‌گیرند.

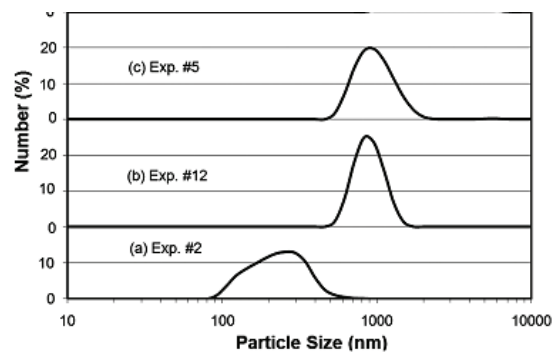
در شکل (۸) میزان نیتريد بور و کربید بور تشکیل شده برای نمونه‌های مختلف با مدت زمان نگهداری متفاوت مشاهده می‌شود که مشخص است برای همه نمونه‌ها میزان نیتريد بور تشکیل شده با افزودنی بیشتر از بدون افزودنی است.



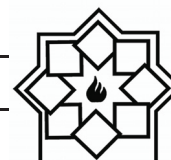
شکل ۸- مقدار نیتريد بور و کربید بور تشکیل شده برای افزودنی‌های مختلف در زمان‌های متفاوت [۲۹]

مکانیزمی که برای تاثیر افزودنی پیشنهاد شده است این است که از اکسید بور و اکسید کلسیم ناشی از کلسیناسیون کلسیک کربنات مذاب کلسیم بورات تشکیل می‌شود و گاز نیتروژن درون این مذاب حل شده و از طریق واکنش با بورات موجود در مذاب نیتريد بور حاصل می‌شود که به مکانیزم یونی معروف است.

به طور کلی هر دو افزودنی باعث افزایش تشکیل نیتريد بور و اندازه ذرات نیتريد بور می‌شوند همان طور که در شکل (۷) مشاهده می‌شود.



شکل ۷- توزیع اندازه ذرات نیتريد بور (a) مخلوط اکسید بور و کربن (b) مخلوط اکسید بور و کربن و کلسیم اکسید (c) مخلوط اکسید بور و کربن و کلسیم کربنات عملیات حرارتی شده در دمای  $1500^\circ\text{C}$  و اتمسفر نیتروژن [۲۶]



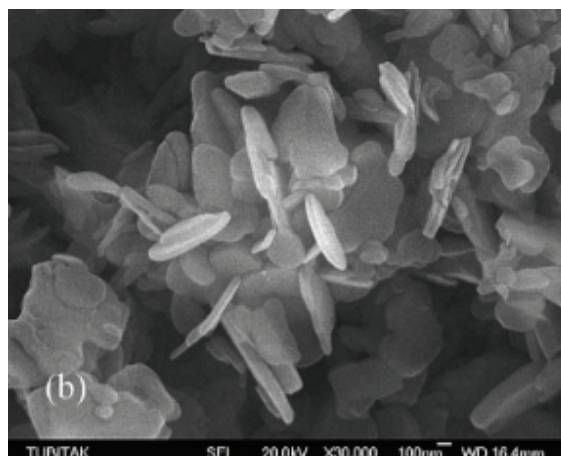
#### ۵-۴-۴- استفاده از افزودنی BaO

تأثير اكسيد باريم بر تشكيل كربوترمال نيتريد بور توسط چامورلو و همكارانش [۲۹] مورد بررسی قرار گرفت. هدف افزایش میزان نیتريد بور تشكيل شده و افزایش اندازه دانه و بلورينگی بهتر نیتريد بور به دليل به دست آوردن خاصیت روانسازي بهتر و پايداری حرارتی بالاتر است.

مخلوطی از اكسيد بور و كربن تهیه شده و با ۱۰ درصد وزنی كربنات باريم مخلوط می‌شوند. این مخلوط در دمای  $1500^{\circ}\text{C}$  و زمان نگهداری ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه تحت عملیات حرارتی قرار می‌گیرند. برای تخلیص نیتريد بور سنتز شده از روش سه مرحله‌ای شست‌وشو\_ اكسيداسيون-شست‌وشو استفاده می‌شود. در مرحله اول ودر اسيد كلريك، بورات باريم از سیستم خارج می‌شود. در مرحله بعدی اكسيداسيون در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  و به مدت ۱۵ ساعت انجام می‌گیرد که كربن باقی مانده می‌سوزد و کاربرد بور به اكسيد بور تبدیل می‌شود و در مرحله آخر شست‌وشو اكسيد بور از سیستم بیرون می‌رود.

در شکل (۸) میزان نیتريد بور و کاربرد بور تشكيل شده برای نمونه‌های مختلف با مدت زمان نگه‌داری متفاوت مشاهده می‌شود. هر چه زمان نگهداری بیشتر می‌شود ویا از افزودنی استفاده می‌گردد میزان نیتريد بور تشكيل شده زیاد می‌شود. در آنالیز XRD مشخص گردید که پیک  $\text{H}_3\text{BO}_3$  در نمونه‌های حاوی افزودنی به دليل مصرف بالای اكسيد بور کم است.

با توجه به تصویر SEM نیتريد بورهای تشكيل شده درشت‌تر از نیتريد بورهای بدون افزودنی هستند.

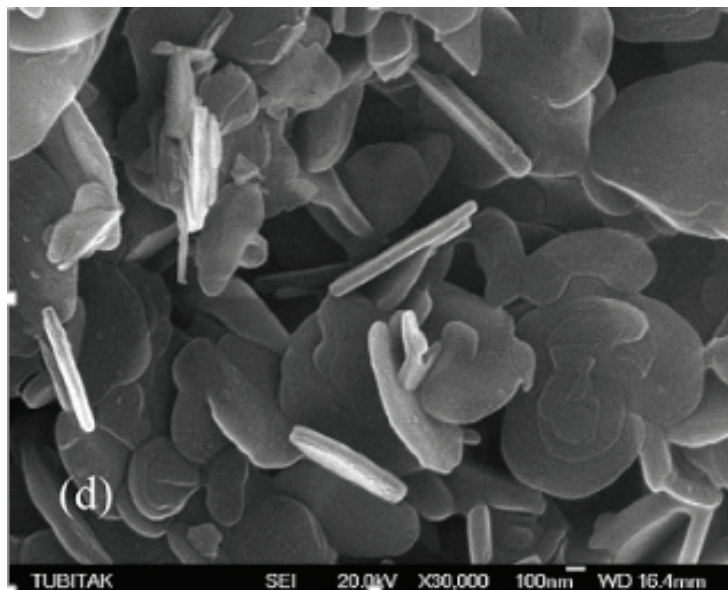


شکل ۹- تصویر SEM نیتريد بور با استفاده از افزودنی اكسيد منيزيوم [۲۹]

می‌توان نتیجه گرفت افزودن اكسيد قليایی خاکی سرعت واکنش را زیاد کرده و از دست رفتن كربن را کاهش می‌دهد. با آنالیز XRD مشخص گردید که فاز  $\text{MgB}_2\text{O}_5$  به عنوان یک فاز بوراتی به دليل واکنش  $\text{B}_2\text{O}_3$  و  $\text{MgO}$  کریستاله شده است که بعد از شست و شو در  $\text{HCl}$  کامل از بین می‌رود. تصویر SEM نیتريد بور با افزودنی اكسيد منيزوم در شکل (۹) مشاهده می‌شود.

۲ راه ممکن است که باعث شود افزودنی باعث بهبود تشكيل نیتريد بور هگزاگونال می‌شود:

- ۱- راحتی دسترسی نیتروژن به مخلوط واکنش. قرص‌های تولید شده با افزودنی متخلخل‌تر از نمونه‌های بدون افزودنی هستند، بنابراین نفوذ نیتروژن راحت انجام می‌شود.
- ۲- تشكيل نیتريد بور در یک مذاب اكسیدی که نیتروژن در آن حل می‌شود اتفاق می‌افتد که به مکانیزم یونی معروف است.



شکل ۱۰- تصویر SEM نیتريد بور با استفاده از افزودنی باریوم اکسید [۲۹]

است. که در شکل (۱۱) مشاهده می‌شود.

به طور کلی افزایش کربونات پتاسیوم باعث افزایش بلورینگی نیتريد بور می‌شود که از افزایش شدت پیک XRD قابل استناد است. در شکل (۱۲) توزیع اندازه ذرات نیتريد بور آمده است که نشان می‌دهد با افزایش کربونات پتاسیوم اندازه ذرات افزایش یافته و توزیع اندازه ذرات نیز وسیع‌تر می‌شود.

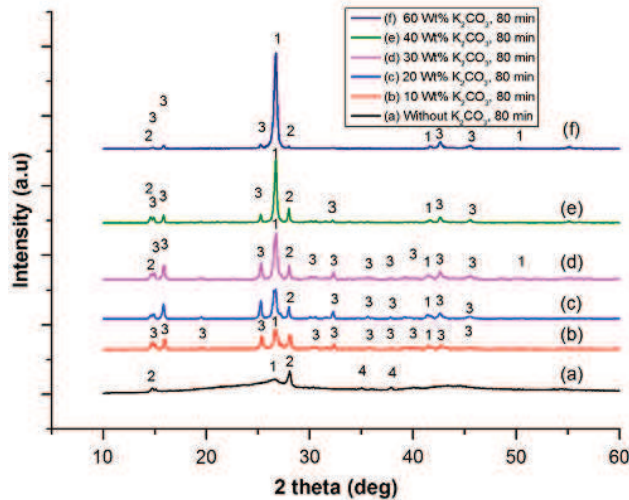
انتظار می‌رود کربونات پتاسیوم به اکسید پتاسیوم تجزیه شده و با اکسید بور مذاب بورات پتاسیوم تشکیل دهند. در هنگام سریع سرد کردن به صورت فاز آمورف در می‌آیند. در مقادیر کمتر از ۳۰ درصد وزنی افزودنی، فازهای اکسید بور و بوراتی و بالای ۳۰ درصد وزنی افزودنی فقط فازهای بوراتی در حین سرد کردن تشکیل می‌شوند. با افزودن کربونات پتاسیوم تبخیر مذاب پتاسیوم بوراتی افزایش می‌یابد.

#### ۵-۴-۵- استفاده از افزودنی $K_2CO_3$

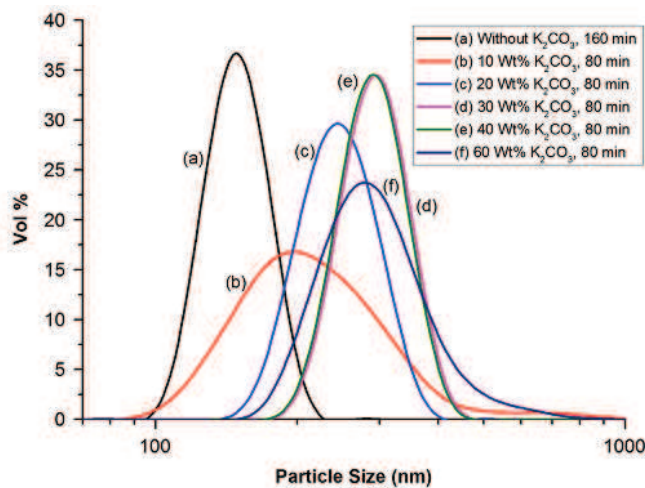
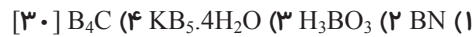
در تحقیقی که توسط چامورلو و همکارانش [۳۰] انجام شد تاثیر افزودنی کربونات پتاسیوم بر سنتز نیتريد بور به روش کربوترمال بررسی شد.

مواد اولیه مورد استفاده اکسید بور و کربن بودند که با کربونات پتاسیوم به مقدار متغیر ۰ تا ۶۰ درصد وزنی مخلوط شدند و در دمای  $1400^{\circ}C$  و زمان ۴۰-۸۰ دقیقه تحت گاز نیتروژن عملیات حرارتی شدند.

پیک اسید بوریک در XRD مشاهده شد که به دلیل هیدراتاسیون اکسید بور در حین آماده سازی نمونه است. با بررسی XRD نمونه‌ها مشخص شد که با افزایش میزان کربونات پتاسیوم مقدار نیتريد بور محصول نیز افزایش می‌یابد و می‌توان نتیجه گرفت که میزان بهینه افزودنی حدود ۳۰ درصد وزنی می‌باشد. بدون افزودنی پیک‌های نیتريد بور پهن هستند که نشانگر ساختار با کریستالیتی کم



شکل ۱۱ - XRD نمونه‌های مختلف بعد از عملیات حرارتی با درصد افزودنی کربونات پتاسیوم مختلف



شکل ۱۲ - توزیع اندازه ذرات نیتريد بور با میزان افزودنی کربونات پتاسیوم مختلف

این امر به دلیل تبخیر سریع مذاب بورات پتاسیوم است [۳۱].

#### ۵-۴-۶- نقش $\text{B}_4\text{C}$ در تشکیل کربوترمیک نیتريد بور

در سنتز نیتريد بور به روش کربوترمال اگر دما از  $1500^\circ\text{C}$  پایین باشد و یا زمان نگه داری در این دما کمتر از ۲ ساعت باشد امکان تشکیل کاربید بور افزایش می‌یابد. در تحقیقی

در مکانیزم یونی تشکیل نیتريد بور می‌توان از واکنش‌های بورات و یون نیتروژن در مذاب توسط واکنش‌های زیر پیشنهاد کرد.



مقدار نیتريد بور همگراگونال تشکیل شده تا ۴۰ درصد وزنی کربونات پتاسیوم افزودنی زیاد می‌شود و سپس کم می‌شود که



توسط چامورلو و همکارانش [۳۲] نقش کاربید بور در تشکیل نیتريد بور مورد بررسی قرار گرفت. مخلوطی از کربن و اکسید بور در دمای  $1500^{\circ}\text{C}$  و اتمسفر آرگون تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند تا کاربید بور تهیه شود.  $\text{B}_4\text{C}$  تولید شده با اکسید بور مخلوط شده و در دمای  $1500^{\circ}\text{C}$  و مدت زمان ۳ ساعت تحت اتمسفر نیتروژن عملیات حرارتی شد. طبق واکنش زیر:

(۱۱)



مشخص گردید که این مخلوط به طور کامل به نیتريد بور تبدیل نمی‌شود و میزان تشکیل نیتريد بور از این واکنش کمتر از واکنش اصلی تشکیل آن توسط اکسید بور و کربن است. پس می‌توان نتیجه گرفت کاربید بور فاز میانی ضروری برای تشکیل نیتريد بور نیست و تشکیل کاربید بور باعث کاهش سرعت تشکیل نیتريد بور می‌شود. یک نکته مهم در احیای کربوترمال این است که اکسید بور به مقدار زیادی تبخیر می‌شود و به صورت گاز B و BO در می‌آید و با افزایش زمان این تبخیر زیادتر می‌شود. افزایش سرعت تشکیل نیتريد بور باعث کاهش از دست رفتن اکسید بور می‌شود.

#### ۵-۴-۷- مقایسه نقش افزودنی‌های مورد استفاده در روش سنتز کربوترمال

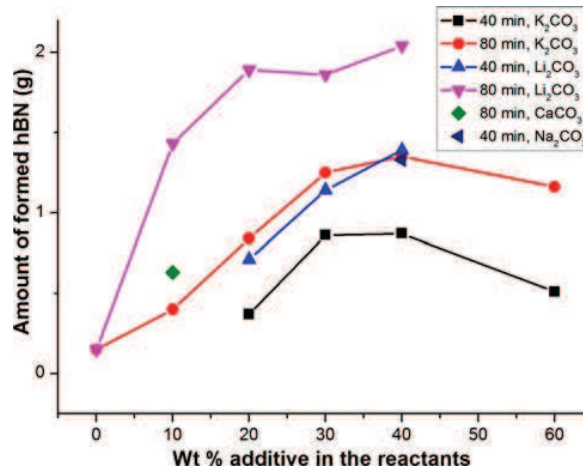
در مقاله چارلو [۳۴] به بررسی مقایسه تأثیرات افزودنی‌های کربونات لیتیوم، سدیم، پتاسیوم و کلسیوم بر تشکیل کربوترمال نیتريد بور هگزآگونال پرداخته شده است. مخلوط اکسید بور و کربن به همراه میزان مختلف از افزودنی‌های متفاوت در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  و در زمان‌های ۱۶۰-۴۰ دقیقه عملیات حرارتی شدند.

مقدار کمی h-BN تشکیل شده در ۴۰ و ۸۰ دقیقه با استفاده از میزان مختلف از افزودنی‌ها در شکل (۱۳) نشان داده شده است. مقدار h-BN تشکیل شده با افزودن کربونات لیتیوم در هر دو زمان ۸۰ و ۴۰ دقیقه بیشتر از افزودنی کربونات پتاسیوم است. مقدار h-BN تشکیل شده با افزودنی کربونات لیتیوم در ۴۰ دقیقه تقریباً برابر با مقدار h-BN تشکیل شده با افزودنی کربونات پتاسیوم در ۸۰ دقیقه است. ۱۰٪ افزودنی  $\text{CaCO}_3$  در مطالعات قبلی [۲۶] به عنوان مقدار بهینه انتخاب شده بود که منجر به تشکیل h-BN کمتر در مقایسه با h-BN تولید شده زمانی که مقدار بهینه  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (۳۰٪) استفاده شود. علاوه بر این اثر افزودنی کربونات کلسیوم بسیار کمتر از کربونات لیتیوم دیده می‌شود. تأثیر  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  با تأثیر  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  و  $\text{K}_2\text{CO}_3$  با انجام آزمایش و استفاده ۴۰٪  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  مقایسه شد. مشاهده شد که در اثر افزودن کربونات سدیم و یا کربونات لیتیوم در ۴۰ دقیقه میزان یکسان نیتريد بور تشکیل می‌شود. این مقدار حدود ۵۰٪ بیشتر از h-BN تشکیل شده در ۴۰ دقیقه با ۴۰٪ افزودنی  $\text{K}_2\text{CO}_3$  می‌باشد. برای به دست آوردن اطلاعات دقیق‌تر در مورد توزیع اندازه ذرات، پودر h-BN به دست آمده در زمان‌های مختلف با افزودن کاتالیزورهای مختلف با آنالیز PSA در شکل (۱۴) نشان داده شده است. اندازه ذرات متوسط پودر h-BN به دست آمده در ۱۶۰ دقیقه از مخلوط بدون افزودنی ۱۵۰ nm بود. هنگامی که ۱۰٪  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  افزوده می‌شود در شرایط یکسان، اندازه ذرات ۳۴۶ nm می‌شود. آزمایشات برای ۸۰، ۱۲۰ و ۱۶۰ دقیقه با ۱۰٪ کربونات لیتیوم، متوسط اندازه ذرات نیتريد بور به ترتیب ۲۶۱-۲۹۰-۳۴۶ nm نشان می‌دهد (شکل b-۱۴). در آزمایش‌هایی برای ۴۰ دقیقه با ۴۰٪ کربونات لیتیوم، سدیم و

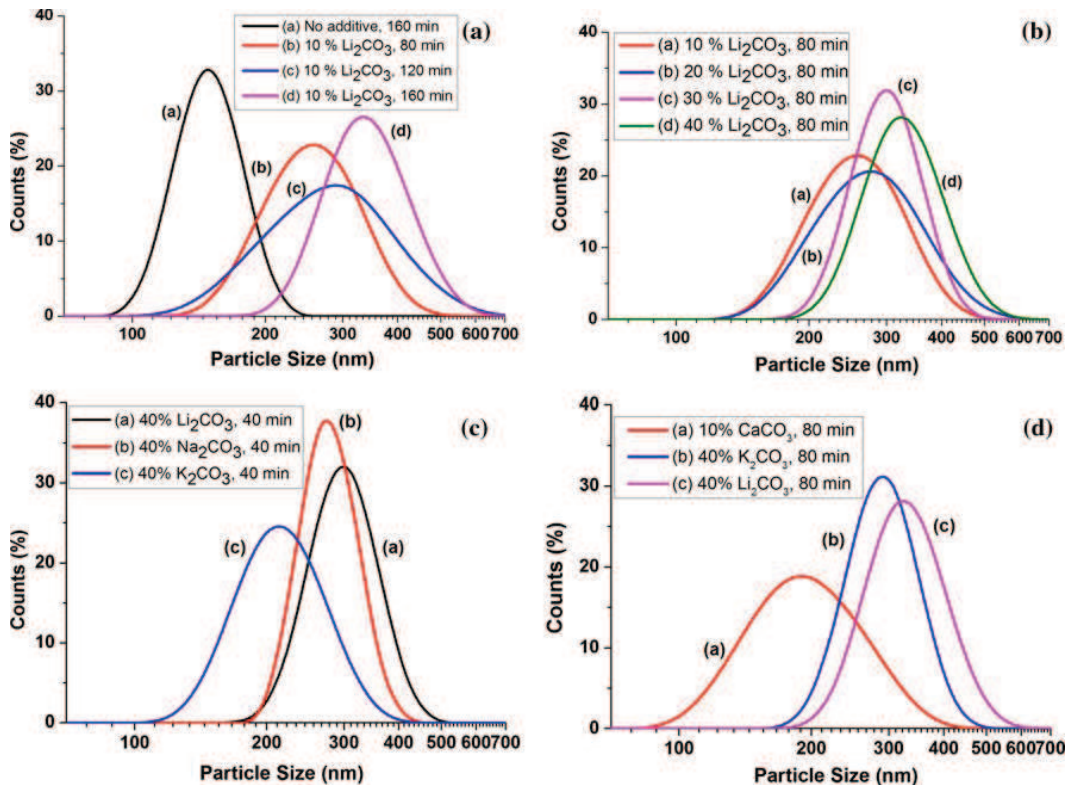


می‌دهد که کربونات لیتیم برای افزایش اندازه ذرات نیتريد بور  
تأثير بیشتری از کربونات سدیم و پتاسیم دارد.

پتاسیم مشخص می‌شود که کربونات لیتیم تاثیر بیشتری به  
رشد ذرات h-BN دارد (شکل c-14). (شکل d-14) نشان



شکل ۱۳ - مقدار کمی h-BN تشکیل شده در ۸۰ و ۴۰ دقیقه با مقدار افزودنی مختلف [۳۴]



شکل ۱۴ - توزیع اندازه ذرات نیتريد بور به دست آمده (a) مخلوط بدون افزودنی در ۱۶۰ دقیقه مخلوط شامل ۱۰٪  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  در ۱۶۰-۸۰ دقیقه (b) ۴۰-۱۰٪  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  در ۸۰ دقیقه (c) ۴۰٪  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  یا  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  یا  $\text{K}_2\text{CO}_3$  در ۴۰ دقیقه (d) ۱۰٪  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  یا  $\text{Ca}_2\text{CO}_3$  یا  $\text{K}_2\text{CO}_3$  در ۸۰ دقیقه [۳۴]



که پارامترهای شبکه h-BN در کارت ICDD شماره ۳۴-۴۲۱ به صورت ( $a = ۲/۵۰۴$  و  $c = ۶/۶۵۶$  و  $d = ۳/۳۲۸$ ) است.

جدول ۱- اندازه دانه و پارامتر شبکه پودر نیتريد بور  
هگزاگونال در حضور نمک‌های مختلف [۳۵]

نمک لیتیم	پارامتر شبکه ( $A^{\circ}$ )	اندازه دانه (nm)
$Li_2O$	$a = ۲/۵۰۰$ $c = ۶/۶۱۲$ $d = ۳/۳۰۴$	۲۶
$LiCl$	$a = ۲/۵۰۴$ $c = ۶/۶۳۳$ $d = ۳/۳۱۹$	۲۲
$LiNO_3$	$a = ۲/۵۰۸$ $c = ۶/۷۰۰$ $d = ۳/۳۵۱$	۲۴

در شکل (۱۵)، تصاویر SEM مربوط به پودرهای مختلف مشاهده می‌شود. در حضور  $Li_2O$  صفحات همگن دیسکی شکل حاصل می‌شود. ولی در حضور  $LiCl$  و  $LiNO_3$  نیتريد بور حاصل به صورت آگلومره و منظم به دست می‌آید. تفاوت مورفولوژی h-BN ممکن است احتمالاً ناشی از استفاده از آنیون‌های مختلف باشد.

## ۶- تولید پودر توخالی BN

کره‌های تو خالی به خاطر خصوصیات ویژه‌ای چون وزن کم، ظرفیت بالا و مساحت ویژه‌ی بالا توجه محققان را برای تولیدشان به سمت خود جلب کرده‌اند که این ویژگی‌ها باعث می‌شود کاربردهایی به عنوان کاتالوژیر، نسوزهای شیمیایی، وسایل فوتوالکتریک و کاربردهای بیوتکنولوژی داشته باشند [۳۶].

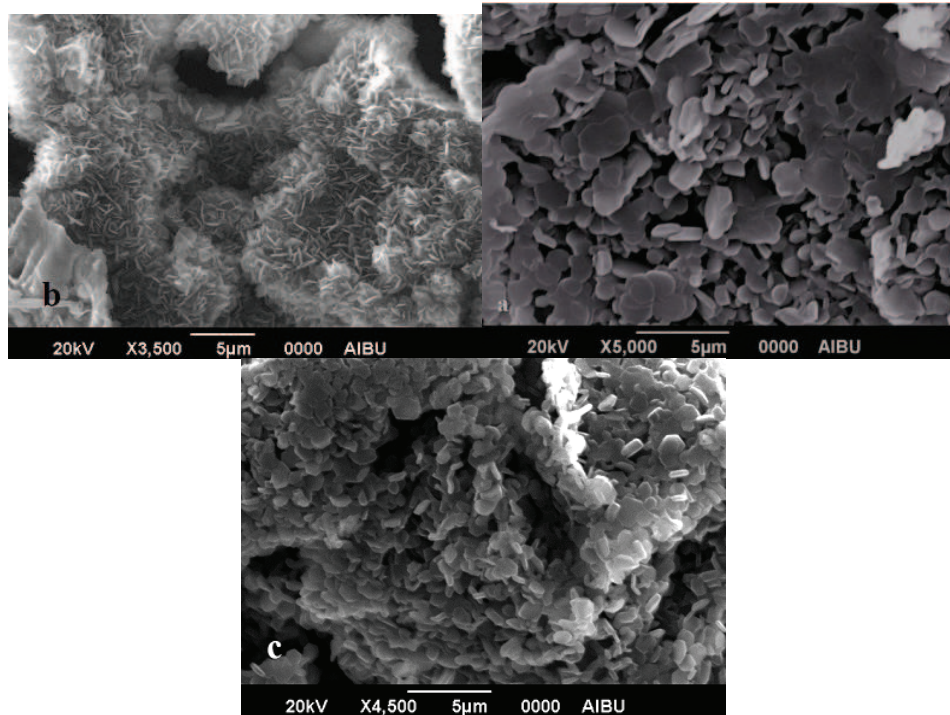
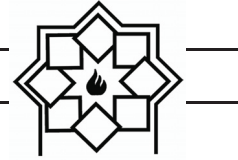
## ۵-۵-۵- سنتز دما پایین نیتريد بور هگزاگونال در حضور نمک لیتیم

اگر چه روش‌های مختلفی برای تولید h-BN وجود دارد، در درجه حرارت بالا ( $\leq ۱۵۰۰$  درجه سانتیگراد) واکنش‌های سنتز حالت جامد به دلیل نیاز به دمای پایین در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. استفاده از نمک‌های فلزی مانع تشکیل یک ذوب همگن از اکسید بور می‌شود. به عبارت دیگر، سطح سطح اکسید بور برای افزایش واکنش با آمونیاک افزایش می‌یابد [۳۵].

$B_2O_3$ ، اوره و نمک لیتیم ( $Li_2O$  یا  $LiCl$  یا  $LiNO_3$ ) در هاون قرار می‌گیرند، مخلوط ۲ ساعت در  $۲۰۰^{\circ}C$  پیش حرارت می‌بیند. محصول به دست آمده دوبار در هاون ساییده شده سپس با سرعت  $۵^{\circ}C/min$  تا دمای  $۱۱۰۰^{\circ}C$  در کوره تیوبی و اتمسفر نیتروژن به مدت ۲ ساعت قرار می‌گیرد. محصول حاصل بعد از سرد شدن تا دمای محیط در ۱۰٪ HCl شست و شو شده و سپس در خشک کن در  $۱۰۰^{\circ}C$  قرار می‌گیرد. افزودن نمک کریستالینی h-BN را زیاد می‌کند.

برای غلبه بر مشکل ضریب نفوذ پایین جامد معدنی، h-BN در مقیاس صنعتی در دمای بالای  $۱۵۰۰^{\circ}C$  تولید می‌شود. ولی استفاده از نمک این دما را پایین می‌آورد. تشکیل  $Li_2O$  با تجزیه نمک‌های لیتیم ( $LiCl$  و  $LiNO_3$ ) باعث کاهش دمای تشکیل h-BN با افزایش اکسید بور و تعامل آمونیاک می‌شود. اضافه کردن نمک لیتیم در حدود ۲۰٪ وزنی به مخلوط بور اکسید اوره باعث افزایش واکنش شد و باعث افزایش بلورینگی h-BN می‌شود.

در جدول (۱) پارامترهای شبکه و اندازه دانه پودر h-BN تولید شده در حضور نمک‌های مختلف قابل مشاهده است.



شکل ۱۵- تصاویر SEM نمونه‌های h-BN در  $1100^{\circ}\text{C}$  در حضور (a)  $\text{Li}_2\text{O}$  (b)  $\text{LiCl}$  (c)  $\text{LiNO}_3$  [۳۵]

نگه‌داشته شده بعد از خروج محفظه از کوره، محفظه به صورت طبیعی تا دمای اتاق خنک می‌شود. پودر جامد سفید رنگ در داخل محفظه به وجود آمده که جمع‌آوری می‌شود و محفظه چندین بار با اتانول و آب مقطر شستشو شده تا همه‌ی محصولات از آن زدوده شوند، در نهایت محصولات تصفیه می‌شوند و خشک می‌شوند در خلأ ای در  $70^{\circ}\text{C}$  برای ۶ ساعت و با این روش ساده پودر h-BN در  $450^{\circ}\text{C}$  تولید می‌شود.

با تولید پودرهای BN به این روش محصولات شامل ۳۰ تا ۴۰ درصد کره‌های تو خالی و ۱۰ درصد نانوتیوپ‌های BN می‌شود. با توجه به سطح ویژه‌ی محصولات، این محصولات قادرند تا به عنوان کاتالیزور استفاده شوند. به هر حال پایداری دمای بالا این محصولات را برای استفاده در محیط‌های دمای بالا مفید می‌کند.

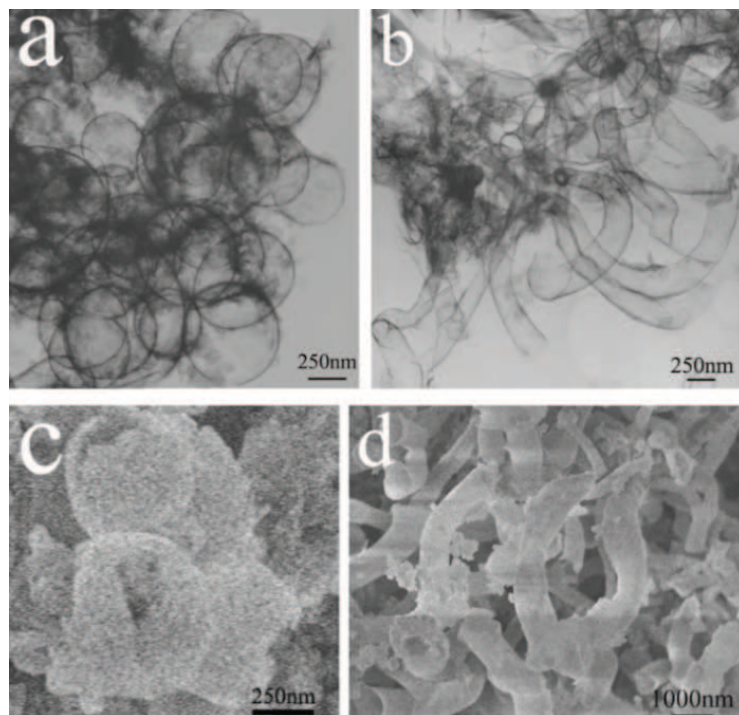
ذرات h-BN شامل کره‌های تو خالی و نانوتیوپ‌ها توسط سدیم، fluoroborate و سدیم azide در  $450^{\circ}\text{C}$  برای ۲۰ ساعت زینتر می‌شوند. بر اساس روش BET سطح مخصوص محصولات بدست می‌آید که بیانگر این است که هیدروژن داخل محفظه (کاتالیزور) به مصرف رسیده است. برای تولید h-BN روش‌های گوناگون سنتز گزارش شده است. به عنوان مثال می‌توان به CVD، بال میل و پیرولیز اشاره کرد. در این روش به صورت ساده کردن کره‌های تو خالی BN در  $450^{\circ}\text{C}$  برای ۲۰ ساعت تولید شده‌اند که واکنش اصلی برای تشکیل آنها در  $300^{\circ}\text{C}$  است:

$\text{NaBF}_4$  و  $\text{NaN}_3$  در محفظه‌ی فولاد زنگ نزن با حجم بیست میلی لیتر مخلوط شده‌اند سپس محفظه بسته شده و در درون کوره‌ی الکتریکی قرار داده شد. حال دمای کوره را تا  $450^{\circ}\text{C}$  بالا برده و به مدت بیست ساعت در این دما

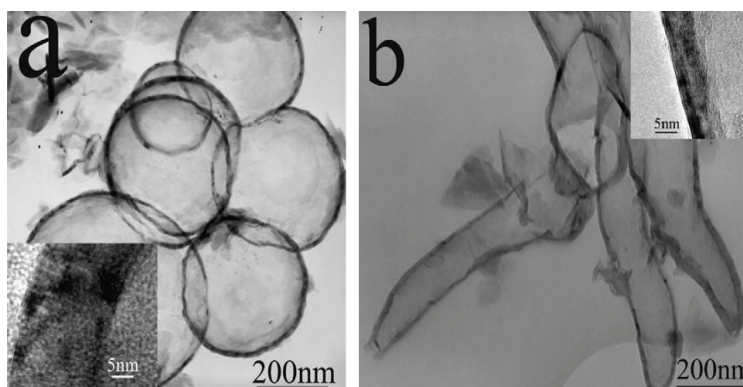
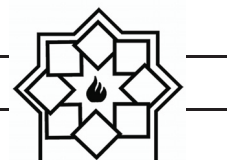


کره‌های تو خالی BN خوب کریستالی شده و نانو تیوپ‌ها (یک سر بسته) که در  $300^{\circ}\text{C}$  تولید شده‌اند را نشان می‌دهد. نانو تیوپ‌های نیتريدبور بدون کاتالیزور در دمای پایین سنتز نمی‌شوند یعنی زیر  $300^{\circ}\text{C}$  واکنشی اتفاق نمی‌افتد. هم‌چنین تسلیم کره‌های تو خالی نیتريدبور با افزایش دما افزایش می‌یابد اما وقتی رنج دما بین  $450^{\circ}\text{C}$  تا  $600^{\circ}\text{C}$  است افزایش تسلیم مشاهده نمی‌شود که این نتیجه بر اساس بررسی تصاویر SEM و TEM بدست آمده است. ساختارهای کره‌های تو خالی و نانو تیوپ‌ها با واکنش‌های مختلفی تولید می‌شوند. تنوع زمان (۱۰ تا ۲۰ ساعت) و فشار (با توجه به مقدار  $\text{NaN}_3$ ) تاثیر بر روی شکل نهایی محصولات دارد که می‌تواند نانو تیوپ یا کره تو خالی بدست آید.

استفاده از روش سنتز در دمای پایین ممکن است مکان‌هایی را برای سنتز سایر اجزای نیتريدی تولید کند که به این دلیل از دمای بالا استفاده شده است. تصویر (۱۴) بیانگر محصولات تولیدی به این روش است. شکل (۱۶-a) تصویر TEM کره‌هاست که رنج قطر آنها بین  $400\text{--}700\text{nm}$  و ضخامت آنها بین  $10\text{--}15\text{nm}$  است. شکل (۱۶-b) نشان می‌دهد مقدار کم نانو تیوپ‌ها را (حدود ۱۰ درصد با میانگین قطر  $150\text{--}300\text{nm}$  و ضخامت دیواره  $5\text{--}15\text{nm}$ ). شکل (۱۶-c) تصویر SEM که بیانگر این است که اکثر سطح دارای ترک است. شکل (۱۶-d) تصویر SEM است. نشان می‌دهد که اکثر نانو تیوپ‌ها از یک سو به هم متصل‌اند ولی برخی از آنها دارای انتهای باز هستند. شکل (۱۷-a و b) تصویر TEM و HRTEM برای



شکل ۱۶- تصاویر TEM (a-b) و SEM (c-d) کره‌های تولیدی به این روش [۳۶]



شکل ۱۷- تصویر TEM و HRTEM برای کره‌های تو خالی BN خوب کریستالی شده و نانو تیوپ‌ها (یکسر بسته) که در  $300^{\circ}\text{C}$  [۳۶]

تمام تجهیزات در کوره‌ای با محفظه‌ی آرگون قرار داده شده‌اند. مقدار  $0.2\%$  مول  $\text{NaNH}_2$  در بوتله قرار داده شده و سپس  $0.2\%$  مول  $\text{BBr}_3$  به آن در دمای اتاق اضافه می‌شود. بلافاصله بعد از اضافه کردن  $\text{BBr}_3$  واکنش انجام می‌شود و محصولات حاصل می‌شوند. سپس محصولات خارج شده و محفظه با آب مقطر و اتانول خالص برای چندین بار شسته می‌شود تا خلوص محصولات افزایش یابد سپس محصولات در خلا و در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  و به مدت ۴ ساعت خشک می‌شوند.

شکل (۱۸) نشان می‌دهد که بلافاصله بعد از اضافه کردن  $\text{BBr}_3$  این ماده به صورت بخار با قطرات ریز در آمده و این قطرات با  $\text{NaNH}_2$  واکنش داده و باعث می‌شود تا  $\text{NaNH}_2$  این قطرات را در بر بگیرد. پس از آن واکنش انجام شده و کره‌های نیتريدبور به صورت توخالی حاصل می‌شوند.

در این روش کره‌های توخالی h\_BN با قطر  $80-300\text{nm}$  در دمای اتاق تولید می‌شوند. شکل (۱۹) تصاویر a و b وجود اختلاف رنگ بین لایه‌ی تاریک و مرکز نمونه را نشان می‌دهد که این موضوع تو خالی بودن ذرات را اثبات می‌کند. همچنین مشخص می‌شود که کره‌ها دارای رنج قطر  $80-300\text{nm}$  و ضخامت  $10-20\text{nm}$  هستند.

در آزمایشگاه با افزایش دما واکنش‌های زیر اتفاق می‌افتد.

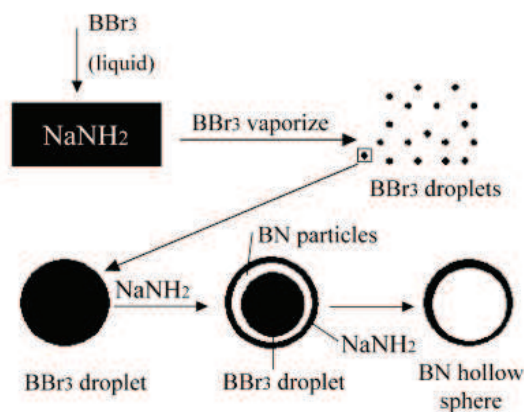


انرژی آزاد گیبس و آنتالپی برای واکنش یک به ترتیب  $-944/78$  و  $-781/23$  کیلو ژول بر مول است که نشان می‌دهد این واکنش خود به خودی در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  است.

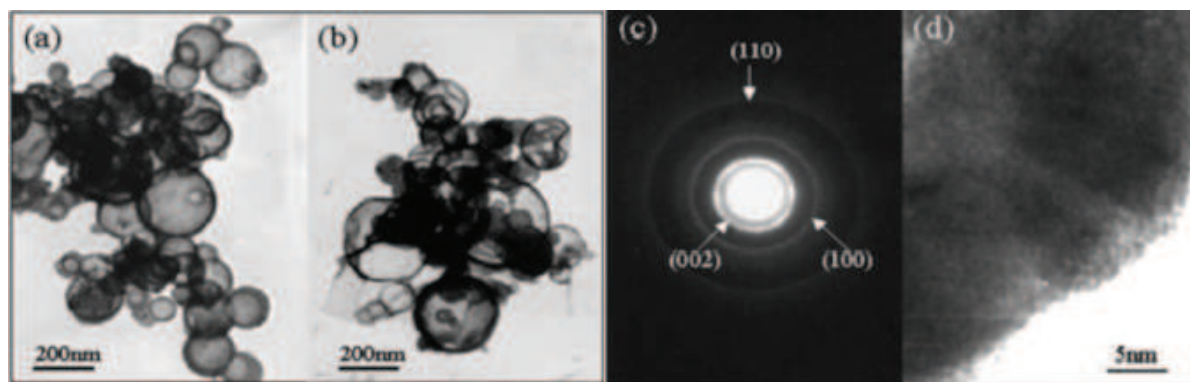
از روش دیگری نیز برای تهیه این نوع نیتريد بور استفاده شد. در سال‌های اخیر توجه زیادی به مواد با مورفولوژی خاص انجام شده است. در این بین کره‌های تو خالی با مقیاس نانو در رنج‌های زیادی استفاده می‌شوند چرا که دارای دانسیته پایین، سطح مخصوص بالا و خواص نوری جالبی هستند [۳۷].

در این روش تولید کره‌های تو خالی نیتريدبور توسط واکنش  $\text{BBr}_3$  و  $\text{NaNH}_2$  که در دمای اتاق سنتز می‌شوند تولید می‌شود. فرآیند کلی انجام شده در دمای اتاق به صورت زیر است:





شکل ۱۸- وجود اختلاف رنگ بین لبه ی تاریک و مرکز نمونه [۳۷]



شکل ۱۹- وجود اختلاف رنگ بین لبه ی تاریک و مرکز نمونه [۳۷]

در حضور اسید بوریک سنتز می‌شود. استفاده از اسید بوریک برای سرد شونندگی خشک است. با پیرولیز و عملیات حرارتی بعدی می‌توان پودر BN را تولید نمود. جذب نیتروژن نشان می‌دهد که پودر نیتريدبور کوچک است و دارای مساحت سطح بالایی است. ژل Resorcinol-formaldehyde (RF) با بوریک اسید (B) توسط پلیمر متراکم Resorcinol (R) [خلوص ۹۹ درصد]  $C_6H_4(OH)_2$  با [Formaldehyde] با ۳۶ درصد پایداری متانول (HCHO)] زینتر می‌شوند. (C) سدیم کربنات ( $Na_2CO_3$ ) به عنوان کاتالیزور اصلی استفاده شده است و همچنین از بوریک اسید و آب یونیزه

## ۷- سنتز پودر نانو کرسنال نیتريد بور

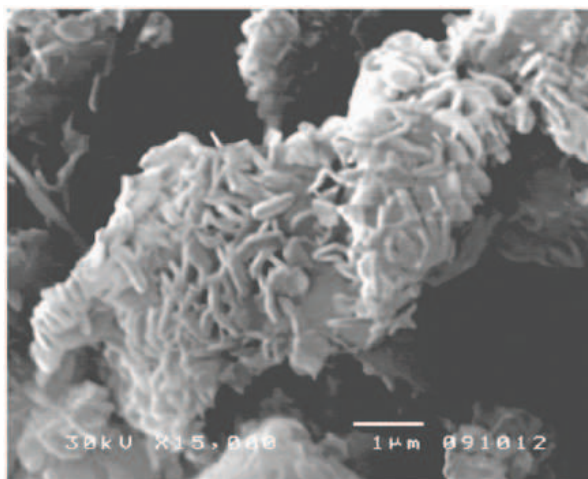
### ۷-۱-۷ روش سل ژل

اخیرا با توجه به خواص خوب مکانیکی h-BN در حد نانو توجه زیادی برای تولید آن‌ها در حد نانو انجام شده است چرا که این ابعاد باعث کاهش دمای زینتر و کاهش انرژی مصرفی می‌شود و در نتیجه کاهش هزینه‌های تولیدی را در پی دارد. هم چنین تحقیق درباره‌ی روش‌های جدید برای بدست آوردن انرژی‌های برگشت پذیر در حال انجام است [۳۹]. در این روش پودر h-BN توسط سل-ژل تراکمی از واکنش



حفره‌ها (SMBSO) و حجم ریز حفره‌ها (Vmic) برای نمونه‌ها به صورت هم‌دما اندازه‌گیری شده است. تولید h-BN به صورت موفقیت‌آمیزی توسط فرآیند سل-ژل در حضور اسید بوریک انجام شد که این روش برای تولید نیتريدبور در مقیاس صنعتی روش موثر و خوبی محسوب می‌شود.

شکل (۱۸) تصویر SEM مواد h-BN بدست آمده در  $1500^{\circ}\text{C}$  را نشان می‌دهد. این مواد به صورت توده‌ای به هم چسبیده و شامل کریستال‌های صفحه‌ای شکل و نامنظم هستند که ابعاد کریستال‌ها در حدود ۳۵۰-۶۰۰ nm و ضخامت آنها در حدود ۵۰ nm است. به هر حال میانگین اندازه‌ی کریستال‌های محاسبه شده از فرمول شرر ۲۴ nm است که بیانگر این است که کریستال‌های BN کوچکتر از آن هستند که در این تصویر SEM دیده شوند.



شکل ۲۰- تصویر SEM مواد h-BN بدست آمده در  $1500^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد [۳۹]

منحصر به فرد حرارتی، الکتریکی، اپتیکی، شیمیایی و مکانیکی مانند هدایت حرارتی بالا، روانکاری، سختی، نفوذ شیمیایی، قابلیت جذب هیدروژن، ثابت کم دی‌الکتریک است. علاوه بر این، h-BN به تازگی به دلیل ویژگی‌های

شده و تی متانول در طول مراحل این آزمایش استفاده شده است. اسید بوریک درون تیوب‌های شیشه‌ای ریخته شده و به مدت ۴۸ ساعت در  $25^{\circ}\text{C}$  و ۲۴ ساعت در  $50^{\circ}\text{C}$  و ۹۶ ساعت در  $85^{\circ}\text{C}$  قرار داده شده است.

ژل RF در تی بوتانول قرار داده می‌شود تا محتویات مایع را از درون ژل خارج کند. کامپوزیت کربن Cryogels/boric acid توسط پیرولیز Cryogels در کوره‌های معمولی در  $800^{\circ}\text{C}$  با جریان گاز نیتروژن آماده شده است، بعد از پیرولیز کوره به صورت مقطعی تا دمای اتاق سرد می‌شود سپس قطعات در  $1400^{\circ}\text{C}$  و  $1500^{\circ}\text{C}$  برای یک ساعت در اتمسفر نیتروژنی آنیل می‌شوند. جذب و تراوش هم‌دمای  $\text{N}_2$  برای نمونه‌های نیتريدبور در  $196^{\circ}\text{C}$  اندازه‌گیری می‌شود. مساحت سطح مخصوص (SBET) توزیع سایز حفره‌ها، مساحت سطح خارجی ریز

## ۲-۷- سنتز با استفاده از اسید بوریک و اوره

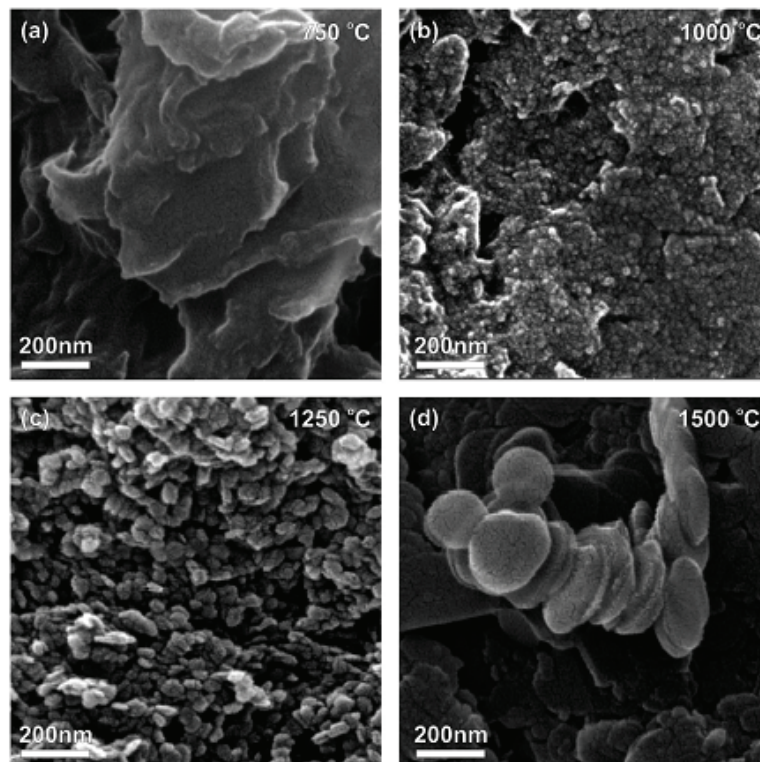
نیتريد بور نانوساختار هگزاگونال (h-BN) دارای ویژگی‌های



متنوع مانند لومناناس عمیق UV و راندمان انتشار میدان توجه زیادی را به خود جلب کرده است. این پتانسیل بسیار بالایی برای استفاده گسترده در فن آوری پیشرفته دارد [۴۱].

اسید بوریک ( $H_3BO_3$ ) و اوره ( $CO(NH_2)_2$ ) با نسبت ۱ به ۵ مخلوط شده و در آب مقطر حل می‌شوند. پودر به دست آمده ابتدا در  $750^\circ C$  و اتمسفر  $N_2$  به مدت ۱۶ ساعت با سرعت  $4^\circ C/min$  حرارت دهی می‌شود. سپس پودر به دست آمده در دمای  $1650^\circ C$  در اتمسفر محیط به مدت ۲ ساعت و سرعت  $1^\circ C/min$  کلسینه می‌شود. بعد از سرد کردن پودر تا دمای اتاق پودر ۵ بار (۳ بار در آب و ۲ بار در اتانول) سانتری فیوژ می‌شود تا تمام ناخالصی‌ها حذف گردد. سپس پودر در  $70^\circ C$  در هوا خشک می‌شود. و تا دماهای

در این روش پودر نیتريد بور با استفاده از مواد ارزان قیمت تولید می‌شود. همانطور که از تصاویر FESEM مشخص است دما نقش مهمی را در تولید پودر و هم‌چنین کاهش نقص در نانو کریستال بازی می‌کند. این روش ساده و موثر می‌تواند برای تهیه نیتريد بور در مقیاس بزرگ استفاده شود. شکل (۲۱- a) نشان می‌دهد که پودر اولیه آگلومره و متشکل از بلورهای نا منظم و ورقه‌ای است. افزایش دما باعث تغییر مورفولوژی پودرها به ویژه (۲۱- d) یعنی  $1500^\circ C$  می‌شود.



شکل ۲۱- تصاویر FESEM پودر h-BN کلسینه شده در دماهای مختلف در (a)  $750^\circ C$  (b)  $1000^\circ C$  (c)  $1250^\circ C$  (d)  $1500^\circ C$  [۴۱]



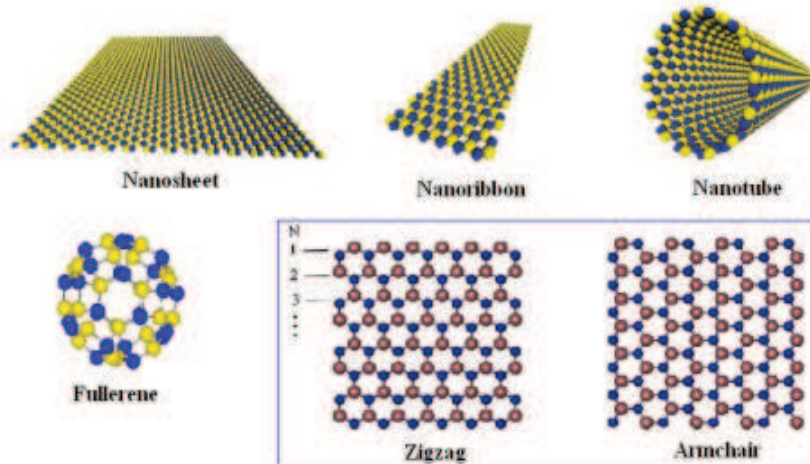
## ۸- انواع روش‌های سنتز نانوساختارهای نیتريد بور دو بعدی

روش‌های متعددی جهت سنتز نانوساختارهای نیتريد بور دوبعدی مورد استفاده قرار گرفته است. در این قسمت، این روش‌ها مورد بحث قرار خواهند گرفت [۴۲].

### ۸-۱- ورقه ورقه‌ای شدن مکانیکی

تکنیک جداسازی صفحات نیتريد بور به روش مکانیکی، از اولین روش‌های مورد استفاده در این زمینه محسوب می‌شود و با نام‌های دیگری نظیر پوسته پوسته شدن مکانیکی یا گسستگی (شکافتن) مکانیکی نیز شناخته شده است. در این روش، لایه‌های نیتريد بور قرار گرفته روی لایه  $\text{Si/SiO}_2$ ، به وسیله‌ی یک نوارچسب، پوسته پوسته شده که به وسیله‌ی میکروسکوپ نوری ساده قابل تشخیص است [۴۳]. نانوصفات تهیه شده با این روش، دارای ضخامت و اندازه مطلوبی بوده و جهت کاربرد در مطالعات مختلف مناسب هستند. با این وجود، برخلاف گرافن، این روش در تمیز دادن و جداسازی تک لایه‌ای یا چندلایه‌ای با تعداد

لایه‌های اندک ناموفق عمل کرده است. این امر اندکی مربوط به برهم‌کنش‌های قوی لب به لب بین صفحات نیتريد بور (تشکیل پیوند شیمیایی به عنوان پل بین اتم‌های لایه‌های مجاور هم) است. در واقع انرژی سیستم از طریق کاهش پیوندهای آزاد در لبه‌ها و افزایش پل‌ها، کاهش می‌یابد؛ بنابراین، تشکیل نیتريد بور چند لایه‌ای سبب پایداری کل سیستم می‌شود. روش دیگر در فرآیند ورقه‌ای شدن مکانیکی، به کارگیری نیروهای برشی به جای استفاده از نیروهای کششی مستقیم (پوسته پوسته کردن) است. در واقع، در طی روش پوسته پوسته کردن، نیروهای کششی منجر به شکست آسان نیروهای ضعیف واندوالسی بین لایه‌های مجاور شده و ساختار داخل صفحه‌ای با هیبریداسیون اتمی  $sp^2$  را دست نخورده نگه می‌دارد. یک نیروی برشی می‌تواند اثر مشابهی داشته باشد. در سال‌های اخیر فرآیند ملایم آسیاب کردن ساچمه‌ای مرطوب برای تولید نانوصفات نیتريد بور از پودر آن، به روش نیروهای برشی ملایم و تحت اتمسفر نیتروژن، مورد استفاده قرار گرفته است [۴۴].



شکل ۲۲- مدل‌های ساختاری بدون بعد، تک بعد و دو بعدی نانوساختارهای نیتريد بور [۴۲]



## ۸-۲- ورقه‌ای شدن شیمیایی

تهیه نانوصفحات تک لایه‌ای یا چند لایه‌ای با تعداد لایه‌های اندک از نیتريد بور کریستالی به کمک روش مشتق شده از روش محلول شیمیایی برای اولین بار در سال ۲۰۰۸ انجام پذیرفت. در راستای افزایش در تشکیل نانوصفحات ورقه‌ای شده نیتريد بور، حلال‌های مختلفی در این زمینه به کار می‌رود. برای مثال، حلال بسیار قطبی N، N-دی متیل فرمامید (DMF) جهت تسهیل ورقه‌ای شدن به دلیل برهم کنش‌های قوی بین DMF قطبی و سطح نیتريد بور مورد استفاده قرار گرفته است؛ به گونه‌ای که اغلب نانوصفحات حاصل شده ضخامتی بین ۱۰-۲۰ nm از خود نشان دادند [۴۶]. همچنین، نانوصفحات مذکور قابلیت پخش مناسب در حلال‌هایی نظیر کلروفرم و DMF از خود نشان دادند. در روشی دیگر، می‌توان پودر نیتريد بور را با یک باز لوئیس عامل دار نمود. بازهای لوئیس، مانند مولکول‌های آمین با زنجیره‌های بلند آب گریز یا آب دوست قادر به تشکیل کمپلکس با اتم‌های بور با اوربیتال خالی هستند. تشکیل چنین کمپلکسی سبب تسهیل ورقه‌ای شدن ساختار لایه‌ای نیتريد بور می‌شود. هم چنین، از متان سولفونیک اسید (MSA) نیز برای جداسازی لایه‌های نیتريد بور استفاده شده است. دافعه ایجاد شده بین لایه‌ها که ناشی از پروتونه شدن در لبه و سطح نانوصفحات است، سبب ورقه‌ای شدن نانوصفحات می‌شود. اخیراً، هیدروکسیدهای مذاب نظیر هیدروکسید سدیم (NaOH) و هیدروکسید پتاسیم (KOH) جهت تأمین هدف مذکور به کار برده شدند. در نتیجه‌ی آن، نانوصفحات پیچ خورده نیتريد بور در لبه‌ها به دلیل جذب کاتیون‌های  $Na^+$  یا  $K^+$  روی

نقاط انتهایی سطح نیتريد بور و ورود آنیون‌ها و کاتیون‌ها به فضای بین لایه‌ها و جذب آنیون‌ها ( $OH^-$ ) روی سطح خمیده شده مثبت که سبب پیچ خوردگی ادامه‌دار لایه نیتريد بور می‌شود، تهیه شدند [۴۷].

## ۸-۳- نشست بخار به روش شیمیایی (CVD)

روش‌های نشست برای چند دهه جهت رشد همبافته فیلم‌های نازک نیتريد بور به کار برده شده است. برای مثال، تخریب حرارتی و واکنش آمونیاک با تری کلرید بور ( $BCl_3$ ) در دمای  $2300-1450^\circ C$ ، سبب نشست روکش نیتريد بور روی سطح مورد نظر شد. همچنین، آمونیاک و دی بوران ( $B_2H_6$ ) به عنوان پیش ماده برای نشست فیلم‌های نازک نیتريد بور آمورف (ضخامت کمتر از  $600\text{ nm}$ ) روی سطوح سیلیکون (Si) یا فلزی مانند تانتالوم (Ta)، مولیبدن (Mo) و ژرمانیوم (Ge) در گستره دما  $1000-600^\circ C$  مورد استفاده قرار گرفت. در حال حاضر، رشد هم بافته فیلم‌های نازک نیتريد بور، شامل به کارگیری پیش ماده‌های شیمیایی مختلف مانند  $BF_3-NH_3$ ،  $BCl_3-NH_3$ ،  $B_2H_6-NH_3$  و یا پیرولیز تک پیش ماده‌ها نظیر بورازین ( $B_3N_3H_6$ )، تری کلروبورازین ( $B_3N_3H_3Cl_3$ ) یا هگزاکلروبورازین ( $B_3N_3Cl_6$ ) است. یکی از سطوح فلزی جهت تهیه تک لایه h-BN مطلوب که مطالعات زیادی روی آن انجام شده است [۴۹].

سیستم‌های متعددی جهت انجام CVD به صورت غیرهم بافته برای تهیه نانوساختارهای دوبعدی نیتريد بور گزارش شده است. در بیشتر حالت‌ها، لایه‌های نیتريد بور روی سطح رشد می‌کنند؛ با این وجود، تعدادی از روش‌های بدون



نانوپولک‌ها و پودرهای نیتريد بور تحت شکست مکانیکی قرار می‌گیرد تا صفحات نیتريد بور با تعداد لایه‌های کاهش یافته به دست آید. سپس، لایه‌ها در جهت تشکیل لایه‌های نازک‌تر و تک لایه، تحت تابش پرتو الکترونی شدید قرار می‌گیرد. در این فرآیند، پرتو الکترون تابشی با قطر نانومتری کوچک، روی نمونه متمرکز شده و شدت پرتو روی مقدار بالا تنظیم می‌شود [۵۳].

## ۹- چالش‌ها، محدودیت‌های موجود و چشم انداز

از نظر مواد کامپوزیتی هیچ یک از ساختارهای نیتريد بور به عنوان ماده کامپوزیتی قابل استفاده نیستند، اگرچه نیتريد بور هگزاگونال به عنوان لایه میانی نازک در الیاف و بین لایه‌ها در کامپوزیت‌های لایه ای به عنوان یک روان کننده جامد استفاده می‌شود. استحکام کم، سختی نیتريد بور هگزاگونال کاربرد کمی را برای تقویت کننده‌ها فراهم می‌کند. قابلیت اطمینان پذیری c-BN در دماهای بالا و نیاز به استفاده از تکنولوژی فشار بالا برای تولید محصولات به این معنی است که c-BN به عنوان یک ماتریس کامپوزیتی مورد بررسی قرار نگرفته است [۵۴].

به لحاظ ساختارهای منحصر به فرد و خواص جذاب و همچنین کاربردهای بالقوه آنها، مواد دو بعدی (2D) اخیراً توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. نیتريد بور هگزاگونال ۲ بعدی (2D h-BN) یک عایق با پایداری حرارتی عالی، خواص الکتریکی و نوری منحصر به فرد و باندگپ ۵/۹۷ یک کاندیدای مناسب برای ترکیب با دیگر مواد دوبعدی است. با این وجود رشد قابل کنترل با کیفیت بالا نیتريد بور

استفاده از سطح نیز وجود دارد. در روش نشست بخار شیمیایی حرارتی با استفاده از پیش ماده‌های جامد (پودرهای B, MgO و FeO) و حرارت‌دهی تا دما  $1300^{\circ}\text{C}$ – $1000^{\circ}\text{C}$  در یک کوره تیوبی افقی تحت جریان  $\text{NH}_3$ ، نانوصفحات رشد یافته در جهت عمودی روی سطح  $\text{Si/SiO}_2$ ، با اندازه و مورفولوژی‌های مختلف (وابسته به دمای سنتز) به دست خواهند آمد. با افزایش دما از  $1000^{\circ}\text{C}$  به  $1200^{\circ}\text{C}$ ، نانوصفحات در عرض بیشتر رشد کرده و در دمای  $1300^{\circ}\text{C}$  شاخه‌دار شدن نانوصفحات روی سطح سبب تشکیل ساختار سه‌بعدی خاصی می‌شود. ضخامت لایه‌ها عموماً کمتر از ۴nm بوده و نانوصفحات رشد یافته در دماهای بالاتر، کریستالینیتته بهتری از خود نشان می‌دهند [۵۰].

## ۸-۴- واکنش‌های جانیشینی

در یک واکنش جانیشینی، یک اتم یا یک گروه عاملی در ترکیبی شیمیایی با اتم یا گروهی دیگر جایگزین می‌شود. در برخی از مطالعات، پودر  $\text{B}_2\text{O}_3$  در بوتله گرافیتی باز قرار گرفته و با اکسید مولیبدن ( $\text{MoO}_3$ ) به عنوان عامل پیش برنده، و سپس با صفحات گرافن پوشش داده شد. بوتله برای ۳۰ دقیقه و در دمای  $1650^{\circ}\text{C}$  در معرض جریان  $\text{N}_2$  قرار گرفت. پس از آن، محصول از بستر صفحات گرافنی جمع‌آوری شده و در جریان هوا به مدت ۳۰ دقیقه تا دمای  $650^{\circ}\text{C}$  حرارت داده شد تا لایه‌های کربنی باقی‌مانده حذف شده و نیتريد بور خالص به دست آید [۵۲].

## ۸-۵- تابش الکترونی با انرژی بالا

تولید تک لایه‌های نیتريد بور با تابش الکترونی پرتوان کنترل شده با استفاده از فرآیند کاتد پرانی لایه‌به‌لایه درون دستگاه TEM قابل دستیابی خواهد بود. در ابتدا،



اوره است که مواد اولیه مورد استفاده اسید بوریک و اوره می‌باشند. و از طرفی دمای  $850^{\circ}\text{C}$  محصول با خلوص بالا، ساختار فشرده و مورفولوژی مطلوب را حاصل می‌کند.

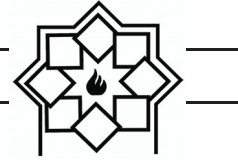
- سنتز h\_BN توسط اسپری درآیینگ و کلسینه - نیتریده کردن روش موفقیت آمیزی برای تولید پودر h\_BN با کریستالی شدن بالا در مقیاس صنعتی است.
- روش جدیدی از سنتز BN بدست آمده که در آن فاز h-BN از ترکیب دو ماده‌ی  $\text{NaN}_3$  و  $\text{BBr}_3$  در دمای  $350^{\circ}\text{C}$  حاصل می‌شود. پودرهای نانوکریستال BN از طریق این واکنش در اتوکلاو بنزن‌دار و بدون استفاده از حلال به دست می‌آیند.
- روش احیای کربوترمال با استفاده از  $\text{B}_2\text{O}_3$  و کربن در حضور گاز نیتروژن انجام می‌شود و در دمای  $1500^{\circ}\text{C}$  نیتريد بور خالص حاصل می‌شود. ولی مشکل این روش راندومان پایین آن می‌باشد.
- برای افزایش مقدار نیتريد بور تولید شده به روش احیای کربوترمال از افزودنی‌های مختلف از جمله اکسید کلسیم و کربونات کلسیم استفاده کرده‌اند که میزان ۱۰ درصد افزودنی اکسید کلسیم بهینه می‌باشد.
- افزودن سدیم کربنات در روش احیا کربوترمال فاز مطلوب نیتريد بور زیاد کرده و مقدار کاربرد بور نامطلوب کاهش می‌دهد. از طرفی نتایج نشان می‌دهد که کربنات سدیم سرعت تولید کربوترمیک نیتريد بور هگزاگونال را افزایش می‌دهد ولی از دست دادن اکسید بور و اکسید سدیم زیاد است که باعث می‌شود استفاده از آن در  $1500^{\circ}\text{C}$  غیرعملی باشد. بیشترین مقدار نیتريد بور به

۲ بعدی یک چالش بزرگ به حساب می‌آید. روش تراش مکانیکی<sup>۱</sup> ساده‌ترین راه برای سنتز ورقه‌های نانو نیتريدبور است، با این حال اندازه پولک‌های محدود، کاربرد آن‌ها در دستگاه‌های بزرگ را متوقف می‌کند [۵۵]. با این حال، هنوز هم یک چالش برای به دست آوردن فیلم hBN در مقیاس بزرگ و با کیفیت بالا برای دستگاه‌های واقعی ۲ بعدی الکترونیکی وجود دارد. رسوب شیمیایی بخار (CVD)، یک روش امیدوار کننده برای غلبه بر این محدودیت‌ها است. یکی از معایب اصلی سنتز نیتريدبور قیمت بالای آن بسته به خلوص آن می‌باشد. گرچه نیتريدبور هدایت حرارتی بالایی مانند نیتريد آلومینیوم دارد، ویسکوزیته آن هنگام پر کردن شدیداً افزایش می‌یابد که بنابراین کاربرد آن را محدود می‌کند [۵۶].

## ۱۰- نتیجه‌گیری

- نیتريد بور هگزاگونال یک ماده سرامیکی چند منظوره است که دارای خواص استثنایی و کاربردهای گسترده در صنایع می‌باشد. به دلیل مصرف بالای این ماده روش‌های مختلف ارزان قیمت در حال بررسی هستند.
- یکی از کاربردهای این ماده در صنایع نظامی در بحث گلوله و خان لوله تفنگ‌های سبک است که به عنوان کاهنده اصطکاک و انحراف و افزایش سرعت و نقطه‌زنی بالاتر به صورت پوشش بر سطح گلوله و یا خان لوله تفنگ اعمال می‌شود.
- یکی از روش‌های ارزان قیمت برای سنتز نیتريد بور هگزاگونال روش کم هزینه و دما پایین به نام مسیره

<sup>1</sup> mechanical exfoliation method



برای تولیدشان به سمت خود جلب کرده‌اند که این ویژگی‌ها باعث می‌شود کاربردهایی به عنوان کاتالیزور، دیرگدازهای شیمیایی، وسایل فوتو الکتریک و کاربردهای بیوتکنولوژی داشته باشند.

- با تولید پودرهای BN با استفاده از  $\text{NaBF}_4$  و  $\text{NaN}_3$  محصولات شامل ۳۰ تا ۴۰ درصد کره‌های تو خالی و ۱۰ درصد نانوتیوپ‌های BN می‌شود. با توجه به سطح ویژه‌ی محصولات، این محصولات قادرند تا به عنوان کاتالیزور استفاده شوند. به هر حال پایداری دمایی بالا این محصولات را برای استفاده در محیط‌های دمایی بالا مفید می‌کند.

- کره‌های تو خالی BN توسط واکنش  $\text{BBR}_3$  و  $\text{NaNH}_2$  که در دمای اتاق سنتز می‌شوند دارای قطر ۸۰-۳۰۰ nm هستند.

- روش‌های متعددی جهت سنتز نانوساختارهای نیتريد بور دوبعدی مورد استفاده قرار گرفته است از جمله ورقه ورقه‌ای شدن مکانیکی، ورقه‌ای شدن شیمیایی، نشست بخار به روش شیمیایی (CVD)، واکنش‌های جانشینی، تابش الکترونی با انرژی بالا.

## مراجع

- [1] P, PalmeroPaola. "Structural ceramic nanocomposites: a review of properties and powders' synthesis methods." *Nanomaterials* 5.2-2015.
- [2] M. Monteiro, S. Neves, "Cubic boron nitride competing with diamond as a superhard engineering material—an overview." *Journal of Materials Research and Technology* 2.1-2013.
- [3] J. Eichler, Jens, and C. Lesniak. "Boron nitride (BN) and BN composites for high-temperature applications." *Journal*

دست آمده ۷۴٪ بود زمانی که نمونه با افزودنی کربنات سدیم در  $1200^\circ\text{C}$  و اتمسفر آمونیاک تحت عملیات حرارتی قرار گرفت.

- افزودن اکسید قلیایی حاکی اکسید باریوم و اکسید منیزوم سرعت واکنش تولید نیتريد بور را زیاد کرده و از دست رفتن کربن را کاهش می‌دهد.

- به طور کلی افزایش کربونات پتاسیوم باعث افزایش بلورینگی نیتريد بور می‌شود و اندازه ذرات افزایش یافته و توزیع اندازه ذرات نیز وسیع تر می‌شود. مقدار نیتريد بور هگزاگونال تشکیل شده تا ۴۰ درصد وزنی کربونات پتاسیوم افزودنی زیاد می‌شود و سپس کم می‌شود که این امر به دلیل تبخیر سریع مذاب بورات پتاسیوم است.

- در روش سنتز کربوترمال، مقدار h-BN تشکیل شده با افزودن کربونات لیتیوم در هردو زمان ۸۰ و ۴۰ دقیقه بیشتر از افزودنی کربونات پتاسیوم است. مقدار h-BN تشکیل شده با افزودنی کربونات لیتیوم در ۴۰ دقیقه تقریباً برابر با مقدار h-BN تشکیل شده با افزودنی کربونات پتاسیوم در ۸۰ دقیقه است.

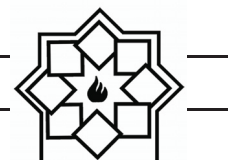
- واکنش‌های سنتز حالت جامد برای تهیه نیتريد بور به دلیل نیاز به دمای پایین در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. استفاده از نمک‌های فلزی مانع تشکیل یک ذوب همگن از اکسید بور می‌شود.

- در روش کربوترمال سنتز نیتريد بور افزودنی کربونات لیتیوم برای افزایش اندازه ذرات نیتريد بور به ترتیب تاثیر بیشتری از کربونات سدیم و پتاسیوم دارد.

- کره‌های تو خالی به خاطر خصوصیات ویژه‌ای چون وزن کم، ظرفیت بالا و مساحت ویژه‌ی بالا توجه محققان را



- of Materials Science & Technology 31.6 -2015.
- [14] W. Wang, L. Jingang,. "Electrical properties and applications of graphene, hexagonal boron nitride (h-BN), and graphene/h-BN heterostructures." *Materials Today Physics* 2 -2017.
- [15] de Rosset, S. William., and S. Jonathan ,Montgomery. Examination of a Wear-Reducing Muzzle Device. No. ARL-TR-6557. ARMY RESEARCH LAB ABERDEEN PROVING GROUND MD, 2013.
- [16] J. M. Martin,. "Friction of hexagonal boron nitride in various environments." *Tribology transactions* 35.3 -1992.
- [17] S. Sliney, A. Harold. "Solid lubricant materials for high temperatures—a review." *Tribology International* 15.5 -1982.
- [18] Li, Duan,. "Low-cost preparation of boron nitride ceramic powders." *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 27.3 -2012.
- [19] M. Shi, Xiaoliang. "Fabrication and characterization of hexagonal boron nitride powder by spray drying and calcining–nitriding technology." *Journal of Solid State Chemistry* 181.9 -2008.
- [20] Chen, C. Luyang. "Low-temperature synthesis and benzene-thermal growth of nanocrystalline boron nitride." *Journal of crystal growth* 273.3-4 -2005.
- [21] A. Aydođdu, and N. Sevinç. "Carbothermic formation of boron nitride." *Journal of the European Ceramic Society* 23.16 -2003.
- [22] Y. Zhou, B. Chengyun,. "Semiconductor/ boron nitride composites: synthesis, properties, and photocatalysis applications." *Applied Catalysis B: Environmental* -2018.
- [23] Lipp, Alfred, Karl A. Schwetz, and Klaus Hunold. "Hexagonal boron nitride: fabrication, properties and applications." *Journal of the European Ceramic Society* 5.1 -1989.
- [24] K. AKYILDIZ, K. UĞUR, and N. of the European Ceramic Society 28.5-2008.
- [4] M. Mukasyan, S. Alexander. "Combustion synthesis of boron nitride ceramics: fundamentals and applications." *Nitride Ceramics: Combustion Synthesis, Properties and Applications* -2015.
- [5] S. Kawaguchi, Masayuki, S. Kuroda, and Y. Muramatsu. "Electronic structure and intercalation chemistry of graphite-like layered material with a composition of BC6N." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69.5-6 -2008.
- [6] M. Kuruc, T. Vopát, and J. Peterka. "Surface roughness of poly-crystalline cubic boron nitride after rotary ultrasonic machining." *Procedia Engineering* 100 -2015.
- [7] M. I Petrescu,. and M. Gabriela Balint. "Structure and properties modifications in boron nitride. Part I: Direct polymorphic transformations mechanisms." *UPB Sci. Bull., Series B* 69.1 -2007.
- [8] F. Engler, K. Martin,. "Hexagonal boron nitride (hBN): applications from metallurgy to cosmetics." *CFI. Ceramic forum international*. Vol. 84. No. 12. Göller, -2007.
- [9] Y. Yu, K. Yuanlie, "Preparation and potential application of boron nitride nanocups." *Materials letters* 80 -2012.
- [10] A. Duan, Y. Xiaoming,. "Review on the properties of hexagonal boron nitride matrix composite ceramics." *Journal of the European Ceramic Society* 36.15 -2016.
- [11] P. X Feng,. and M. Sajjad. "Few-atomic-layer boron nitride sheets syntheses and applications for semiconductor diodes." *Materials Letters* 89 -2012.
- [12] T. Paine, T. Robert., and K. Chaitanya. Narula. "Synthetic routes to boron nitride." *Chemical Reviews* 90.1 -1990.
- [13] K. Jiang, X. Xiang-Fen. "Recent progress on fabrications and applications of boron nitride nanomaterials: a review." *Journal*



- carbothermic reduction reaction." International Journal of Applied Ceramic Technology 15.1 -2018.
- [34] C. Çamurlu, H. Erdem, A. Gençer, and B.Becer. "Comparative catalytic study on the carbothermic formation of hexagonal boron nitride with Li, Na, K and Ca carbonates." Journal of materials science 49.1 -2014.
- [35] A. Budak, Erhan. "Low temperature synthesis of hexagonal boron nitride by solid state reaction in the presence of lithium salts." Ceramics International 44.11 -2018.
- [36] S. Sun, V. Changhui. "A facile route to prepare boron nitride hollow particles at 450° C." Journal of Crystal Growth 311.14 -2009.
- [37] X. Chen, K. Luyang. "A room-temperature approach to boron nitride hollow spheres." Solid state communications 130.8 -2004.
- [38] E. Matović, Z. Branko. "Synthesis and characterization of nanocrystalline hexagonal boron nitride powders: XRD and luminescence properties." Ceramics International 42.15 -2016.
- [39] B. Matovic, B. Babic, A. Devecerski, M. Radovic, A. Minovic, M. Miljkovic, S. Boskovic "New synthetic route for nanocrystalline boron nitride powder" Materials letters 65-2011.
- [40] L. Chkhartishvili. "Morphology model for nano-powdered boron nitride lubricants." Cont 2nd Int Conf "Nanotechnology". Neker, Tbilisi. 2012.
- [41] E. Matović, Z. Branko. "Synthesis and characterization of nanocrystalline hexagonal boron nitride powders: XRD and luminescence properties." Ceramics International 42.15 -2016.
- [42] N. Ferreira, T. Hilário. "A novel synthesis route to produce boron nitride nanotubes for bioapplications." Journal of biomaterials and nanobiotechnology 2.04 -2011.
- [43] S. Gorbachev, V. Roman. "Hunting for monolayer boron nitride: optical and SEVİNÇ. "Effect of sodium carbonate on carbothermic formation of hexagonal boron nitride." Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences 35.3 -2011.
- [25] C, Camurlu, H. Erdem. "Effect of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> on hexagonal boron nitride prepared from urea and boric acid." Ceramics International 37.6 -2011.
- [26] Ozkenter, A. Arda, H. Erdem Çamurlu, and N. Sevinc. "EFFECTS AND ROLES OF CaCO<sub>3</sub> AND CaO IN THE CARBOTHERMIC FORMATION OF h-BN." Journal of Ceramic Processing Research 13.5 -2012.
- [27] C. Çamurlu, H. Erdem, N. Sevinç, and Y.Topkaya. "Effect of calcium carbonate addition on carbothermic formation of hexagonal boron nitride." Journal of the European Ceramic Society 28.3 -2008.
- [28] L. Kakiage, L. Masaki, T. Shoji, and H. Kobayashi. "Low- temperature carbothermal nitridation of boron oxide induced by networked carbon structure." Journal of the Ceramic Society of Japan 124.1 -2016.
- [29] C. Çamurlu, H. Erdem, Y. Topkaya, and N. Sevinç. "Catalytic effect of alkaline earth oxides on carbothermic formation of hexagonal boron nitride." Ceramics International 35.6 -2009.
- [30] C. Çamurlu, H. Erdem, "Catalytic effect of potassium carbonate on carbothermic production of hexagonal boron nitride." Ceramics International 39.8 -2013.
- [31] A. Budak, Erhan, and Ç. Bozkurt. "Synthesis of hexagonal boron nitride with the presence of representative metals." Physica B: Condensed Matter 405.22 -2010.
- [32] C. Çamurlu, H. E., N. Sevinç, and Y.Topkaya. "Role of boron carbide in carbothermic formation of hexagonal boron nitride." Journal of materials science 41.15-2006.
- [33] Ahmed, Y. Momtaz, A. Zak. "Thermal properties and formation mechanism of h-BN nanoneedles synthesized via



- [54] A. Nagakubo. "Elasticity and hardness of nano-polycrystalline boron nitrides: The apparent Hall-Petch effect." *Applied Physics Letters* 105.8 -2014.
- [55] X. Wang, A. Haolin. "Recent progress in synthesis of two-dimensional hexagonal boron nitride." *Journal of Semiconductors* 38.3 -2017.
- [56] L. Aditya. "A review on insulation materials for energy conservation in buildings." *Renewable and sustainable energy reviews* 73 -2017.
- [44] X. Yao, X. Yagang. "Large-scale production of two-dimensional nanosheets." *Journal of Materials Chemistry* 22.27 -2012.
- [45] H. Arenal, Raul, X. Blase, and A. Loiseau. "Boron-nitride and boron-carbonitride nanotubes: synthesis, characterization and theory." *Advances in Physics* 59.2 -2010.
- [46] X. Han, W. Qiang,. "Structure of chemically derived mono-and few-atomic-layer boron nitride sheets." *Applied Physics Letters* 93.22 -2008.
- [47] M. Salehirad, and M. Alavi Nikje. "Synthesis and characterization of exfoliated polystyrene grafted hexagonal boron nitride nanosheets and their potential application in heat transfer nanofluids." *Iranian Polymer Journal* 26.6 -2017.
- [48] A. Rasaki, S. Abolaji. "Synthesis and application of nano-structured metal nitrides and carbides: A review." *Progress in Solid State Chemistry* 50 -2018.
- [49] M. Rand, J. Myron., and James F. Roberts. "Preparation and properties of thin film boron nitride." *Journal of the Electrochemical Society* 115.4 -1968.
- [50] A. Pakdel. "Boron nitride nanosheet coatings with controllable water repellency." *Acs Nano* 5.8 -2011.
- [51] P. da Silva, M. Wellington . "Synthesis of boron nitride nanostructures from catalyst of iron compounds via thermal chemical vapor deposition technique." *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 89 -2017.
- [52] J. Haskins, T. Justin. "Control of thermal and electronic transport in defect-engineered graphene nanoribbons." *ACS nano* 5.5 -2011.
- [53] D. Meyer, C. Jannik "Selective sputtering and atomic resolution imaging of atomically thin boron nitride membranes." *Nano letters* 9.7 -2009.