

خواص، کاربرد و انواع روش‌های سنتز پودر نیترید بور

امیر صدری قویدل^{۱*}، مهری مشهدی^۲

^۱دانشگاه علم و صنعت، ^۲دانشگاه صنعتی مالک اشتر

* amirsghavidel@gmail.com

چکیده:

نیترید بور همگزاگونال 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 نیترید بور در قالب ریخته گری به عنوان یک روانساز دما بالا استفاده می‌شود. پودر نیترید بور همگزاگونال 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 ددههای اخیر به دلیل خواص منحصر به فرد آن و استفاده در مواد کامپوزیتی افزایش یافته است. نیترید بور باعث کاهش ضربی انبساط حرارتی و ضربی اصطکاک و افزایش هدایت حرارتی می‌شود. از نیترید بور همگزاگونال 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 افزاینده 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 نیترید همگزاگونال با تأکید بر روش کربوئرمال و به صورت مختصر سنتز اشکال دیگر نیترید بور مانند کره‌های توخالی، نانو لوله‌ها، نانو ذرات و نانو ساختارهای دوبعدی را پوشش می‌دهد.

اطلاعات مقاله:

دراخافت: ۵ اسفند ۱۳۹۷

پذیرش: ۱۸ تیر ۱۳۹۸

کلید واژه:

نیترید بور همگزاگونال، سنتز کربوئرمال، کاربرد هسته‌ای و پوشش گلوله

آنچه که این روش برای سنتز فیلم مناسب نبود و کنترل شنیز سخت بود چندان مورد توجه قرار نگرفت. سنتز فشار پایین نیترید 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

۱- مقدمه

نیترید 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



الکترون با گرافیت و با لایه‌های 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 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 C-C هالت (در مقایسه با خصلت صد درصد کووالانسی پیوند در گرافیت)، و این موضوع سبب می‌شود که الکترون‌های شرکت کننده در پیوند در گرافیت آزادی و تحرک بیشتری نسبت به الکترون‌های مشابه در نیتریدبور داشته باشند و موجب رسانایی الکتریکی گرافیت شوند.^[۴].

ساخтар h-BN دارای سلول واحد آن شامل^۴ اتم می‌باشد که شامل ۲ اتم بور و ۲ اتم نیتروژن است. ترتیب انباستگی لایه‌ها در آن (AA'AA') بوده که از این لحاظ با ترتیب انباستگی 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.

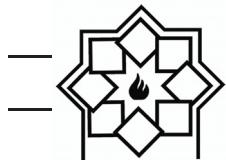
ساخтарهای دیگر نیتریدبور، که نسبت به ساخтарهای معرفی شده متراکم تراند، بطور مستقیم و بدون کاتالیزور از فاز هگزاگونال تحت فشارهای ساکن و متحرک تهیه می‌شوند که این ساخтарها عبارتند از Wortzite BN و CubicBN که در شکل (۱) تصاویر این ساخтарها نشان داده شده است.^[۵]

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 نیتریدبور و ترکیبات کربن می‌شود همان طوری که کربن در دو شکل گرافیت و Cubic و Hexagonal یافت می‌شود. البته بررسی بسیار دقیق ساختارهای نیتریدبور و مطالعه خواص مختلف آن‌ها نشان می‌دهد که این ماده دارای ساختار کریستالی متفاوت می‌باشد که عبارتند از: (۱) هگزاگونال (۲) اورتورومبیک (۳) مکعبی. نیتریدبور 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 نیتریدبور 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 نیترید بور

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



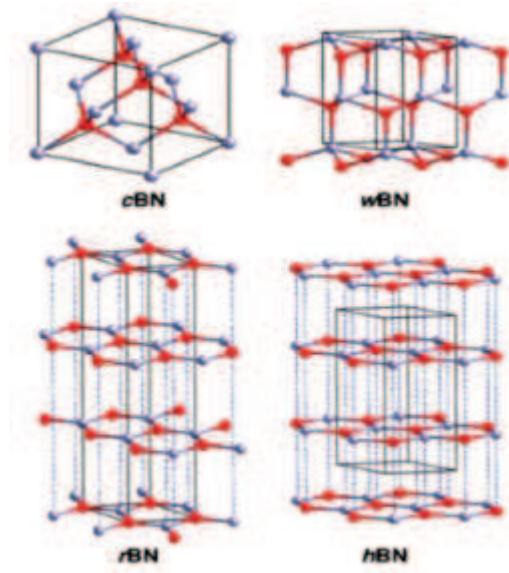
بسیار خوبی می‌دهد و این ویژگی، یکی از مشخصه‌های خیلی مهم و کاربردی h-BN می‌باشد. h-BN نسبت به عمل سیترینینگ مقاوم است و معمولاً به روش HP (پرس گرم) و یا HIP (پرس همه جانبه گرم) فرم می‌پذیرد. ذکر این نکته لازم است که برخی از خواص h-BN برتری محسوس نسبت به خواص گرافیت دارند از جمله اینکه پایداریش در برابر اکسیداسیون تا دمای 850°C می‌باشد، در حالی که گرافیت فقط تا 400°C پایدار است، و به همین دلیل است از h-BN به عنوان پوشش گرافیت استفاده می‌شود همچنین h-BN در خلاات 1400°C و در اتمسفرهای کاکتوسی یا بی‌اثر تا 1800°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 انعطاف‌رنگ‌پذیری 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 سایندها است.^[7]

۴- کاربرد نیترید بور

نیترید 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 نیترید بور^[5]

وجود عیوب 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^[6].

انواع عیوب در ساختمان کریستالی را می‌توان بدین صورت بیان کرد: ۱- عیوب نقطه‌ای تهی جایی ۲- عیوب نابجایی ۳- عیوب بین نشینی.

۳- خواص نیترید بور

نیترید 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 h-BN همانند گرافیت، به این ماده خواص روانسازی



- ۱۲- دستگاه‌های مکانیکی High-speed، ابزارهای برشی و سایندها: 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 پلی‌کریستالی دارند ولی با این تفاوت که به راحتی و بدون خطر واکنش می‌توانند روی آهن و آلیاژهای کم کربن دیگر مورد استفاده قرار گیرند. سایندها 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 [۱۳-۱۴].

۵- انواع روش‌های سنتز پودر نیترید بور

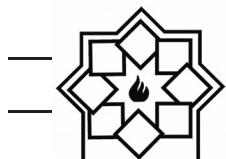
۱-۵- مسیر اوره

نیترید 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 نیترید بور به صورت ارزان قیمت، الودگی 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 نیتریدی زیادی توسط روش مسیر اوره سنتز

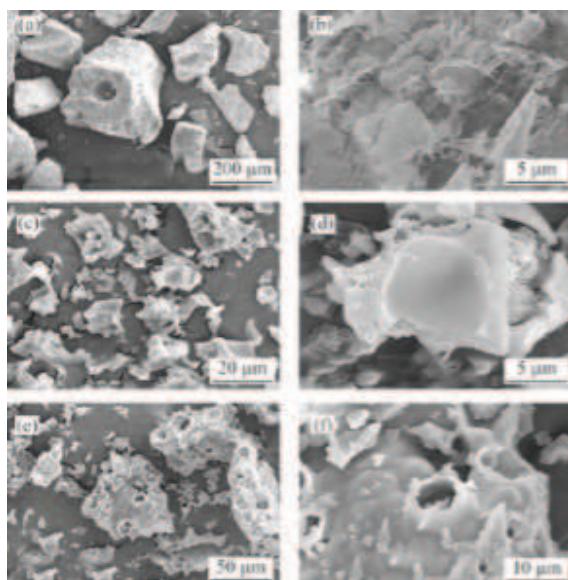
موارد مصرف به عنوان ماده جانشین و آلترناتیو کاربرد دارد، ولی در بعضی قسمت‌ها استفاده از آن ضروری و حیاتی می‌باشد. مثلاً در بعضی قطعات الکترونیکی که خاصیت عایق بودن نسبت به الکتریسیته و رسانایی گرمایی مد نظر است، بهترین ماده قابل استفاده، نیترید بور، می‌باشد. همچنین اجزای مقاوم به سایش در دستگاه‌های مکانیکی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

تعدادی از کاربردهای عمدۀ نیترید بور به شرح زیر است:

- ۱- سینک‌های گرمایی، قطعات الکترونیکی، فرم‌های سیم پیچ
- ۲- زیر پایه برای نصب قطعات الکترونیکی پرقدرت و پر چگالی در وسایل الکترونیکی [۱۱]
- ۳- عایق‌های قوس پلاسما
- ۴- بوته‌های ذوب و ریخته‌گری، جلد‌های محافظتی ترموکوپل‌ها و ظروف واکنش
- ۵- ویفرهای تغليظ 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 نوترن
- ۹- لامپ‌های مایکروویو (چون نسبت به امواج مایکروویو شفاف است)
- ۱۰- روانسازی مواد مذاب، با پایین آوردن ویسکوزیتۀ آنها
- ۱۱- عملیات اکستروژن الومینیوم 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°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
[۱۸] (a)-(b) - ۳:۲ (c)-(d) - ۵:۲ (e)-(f)

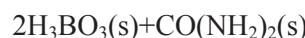
۲-۵- سنتز h-BN توسط خشک کردن پاششی و کلسینه - نیتریده کردن

در این روش اثر دمای نیتروژن دهی بر فاز، شکل و توزیع h-BN بر روی پودر h-BN مورد بررسی قرار گرفته است. 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 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{HBO}_3$ در 900°C درجه سانتی گراد برای

شده‌اند. مانند: $\text{TiN} - \text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N} - \text{SiC}/\text{BN}$ مواد اولیه مورد استفاده بوریک اسید (H_3BO_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 آلمینیایی 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:

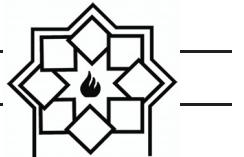
اولی: واکنش شیمیایی بین بوریک اسید و اوره

$$2\text{BN}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \quad (1)$$


دومی: پلی اوره بورن تشکیل شده به وسیله واکنش بوریک اسید و اوره سومی: اسید بوریک در ابتدا به B_2O_3 تبدیل می‌شود و سپس با اوره در اتمسفر امونیاک واکنش می‌دهد.

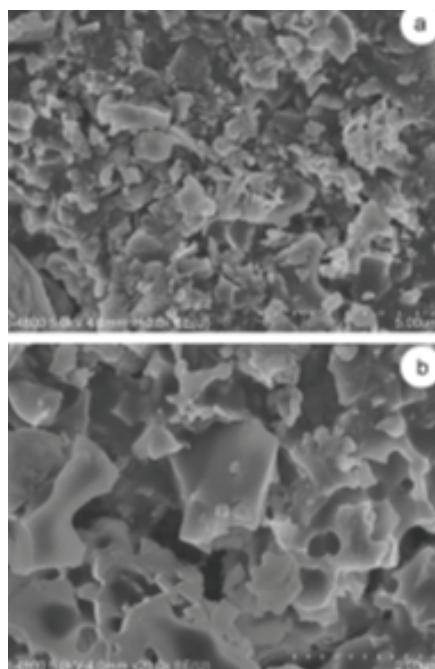


همه واکنش‌ها به طور همزمان در تولید نیتریدبور نقش دارند و واکنش اخرب اصلی است که نشان می‌دهد در مسیر اوره مهمترین مسئله واکنش گاز - مایع بین مایع B_2O_3 حاصل از تجزیه اسید بوریک و گاز NH_3 حاصل از اوره است. در نتیجه فرایند سنتز بستگی به دما، نسبت مولی مواد اولیه، اتمسفر واکنش، زمان و همچنین سرعت انتشار گاز امونیاک دارد. با بررسی الگوپراش اشعه ایکس با افزایش دما پیک h-BN تیزتر می‌شود و پهنای وسیع حاکی از آمورف بودن محصول حاصل است.

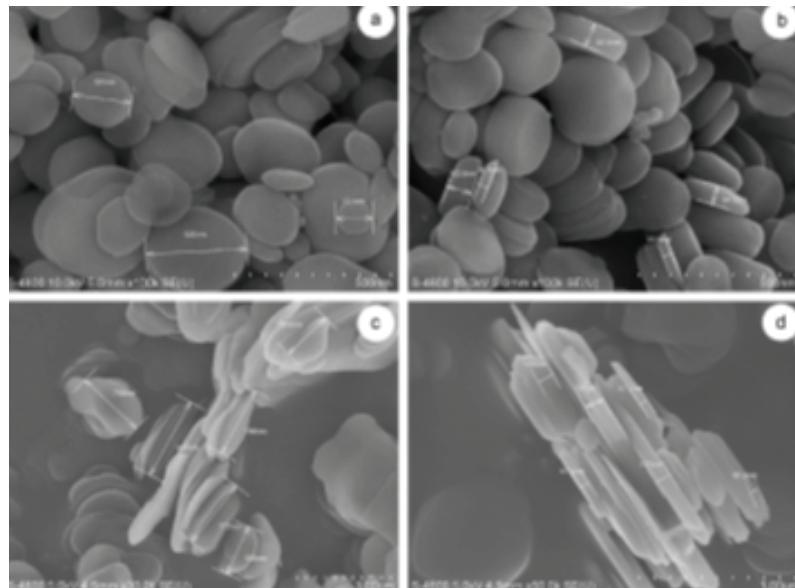
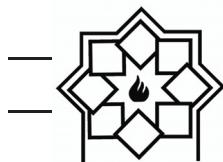


می‌گیرند. مقداری دیگر از پودر های کلسینه شده با سرعت ۳۵۰ rpm برای ۲۴ ساعت بال میل می‌شوند. بعد از بال میل آنها در ۱۱۰°C خشک شده و سپس در ۱۴۰۰°C برای ۳ ساعت در کوره‌ای با اتمسفر N₂ نیتریده می‌شوند. استفاده از این روش، روش موفقیت آمیزی برای تولید پودر h-BN با کربستالی شدن بالا در مقیاس صنعتی است. h-BN 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 ۱۲۰۰، ۱۳۰۰، ۱۴۰۰ و ۱۵۵۰°C ۳ ساعت به دست می‌آید. مقدار مناسبی HBO₃ و Na₂B₄O₇ 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 ۲۵۰°C اسپری خشک می‌شوند. مقدار مناسبی از پودر خشک شده را برداشته و با CO(NH₂)₂ با نسبت نیتروژن به بر ۱:۲ در بوته‌ی آلومینایی قرار گرفته سپس در ۹۰۰°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 بوته‌ی گرافیتی قرار داده و در دمای ۱۲۰۰، ۱۳۰۰، ۱۴۰۰ و ۱۵۵۰°C برای ۳ ساعت در کوره‌ای با اتمسفر N₂ 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 $t\text{-BN}$ به $h\text{-BN}$ تغییر می‌دهد.

۳-۵- سنتز h-BN با استفاده از NaN_3 و BBr_3

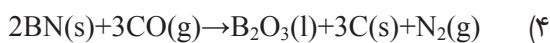
روش جدیدی از سنتز نیتریدبور به دست آمده که در آن فاز h-BN از ترکیب دو ماده NaN_3 و BBr_3 در دمای 350°C حاصل می‌شود. پودرهای نانوکریستال نیتریدبور از طریق این واکنش در اتوکلاو بنزن‌دار و بدون استفاده از حلول به دست می‌آیند [۲۰].

پودرهای NaN_3 و بنزن و BBr_3 در تیوب کوارتز قرار داده می‌شود که این تیوب در اتوکلاو ضد زنگ فولادی در جو آرگون تعییه 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°C به مدت ۱۲ ساعت خشک می‌شوند و نتیجه عمل پودرهای به رنگ زرد تیره می‌باشد. در هنگام واکنش،

شکل (۴) بیانگر ذرات‌های $h\text{-BN}$ به دست آمده است که شکل آنها به صورت صفحه‌ای است و صفحات اتمی (002) ساختار هگزاگونال نیتریدبور موازی با سطح صاف این صفحات است. با توجه به شکل FESEM پودرهای BN نیترید شده در 1550°C و 900°C کلسینه شوند (شکل ۴ a و b) اندازه ذرات پودرهای کاملاً کریستالی شده حدود ۱۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر در قطر و ضخامت ۳۰ تا ۹۰ نانومتر تخمین زده می‌شود. شکل c و d بیانگر پودرهای $h\text{-BN}$ تولیدی در حالتی است که در 1400°C نیتریده شدن و پودرهای اولیه در 900°C بال میل و کلسینه شده‌اند که شکل آنها به صورت نامنظم و صفحه‌ای شکل است. قطر این پودرها 0.5 تا 1.5 میکرومتر و ضخامت $50-150\text{ nm}$ است. میانگین اندازه‌ی پودرهای BN نیترید شده در 1550°C ، که پودر اولیه کلسینه شده در 900°C ، بسیار کوچک تر از حالتی است که پودرهای بال میل شده در 900°C را در 1400°C نیتریده شده که بیانگر آن است که بال میل ساختار



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



بخشی از B_2O_3 تبخیر می‌شود، بخشی از کربن نیز به همراه گاز از سیستم خارج می‌شود. به این دلیل حدود ۱۰۰٪ میزان B_2O_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°C و ۲ ساعت نگهداری حدود ۷۴ درصد کاهش وزن دارد ولی محصول حاصل ۱۰۰٪ نیتریدبور می‌باشد. در نمونه‌های متفاوت و دماهای زیر 1500°C و یا زمان‌های نگهداری کمتر با توجه به آنالیز XRD پیک‌های مختلف C واکنش نکرده، B_2O_3 و B_4C مشاهده می‌شود که وزن هریک از آن‌ها اندازه‌گیری شده و در شکل (۵) نشان داده شده است.

برای خالص سازی 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 B_2O_3 واکنش نکرده از سیستم خارج شود. در مرحله دوم نمونه در دمای 800°C قرار می‌دهند که C واکنش نکرده بسوزد و از سیستم خارج شود. B_4C به B_2O_3 واکنش نیترید می‌شود و نیتریدبور تغییری نمی‌کند. در مرحله سوم شست و شو انجام می‌شود و B_2O_3 ایجاد شده دوباره از سیستم خارج می‌شود و فقط نیتریدبور خالص در سیستم باقی می‌ماند [۲۲].

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

مقدار بسیاری از 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 N_2 از اتوکلاو به آرامی خارج شود.

بررسی تصاویر TEM نشان گر تأثیر حلال بنزن در مورفولوژی نانوکریستال‌های نیتریدبور است. پودرهای نیتریدبور 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.

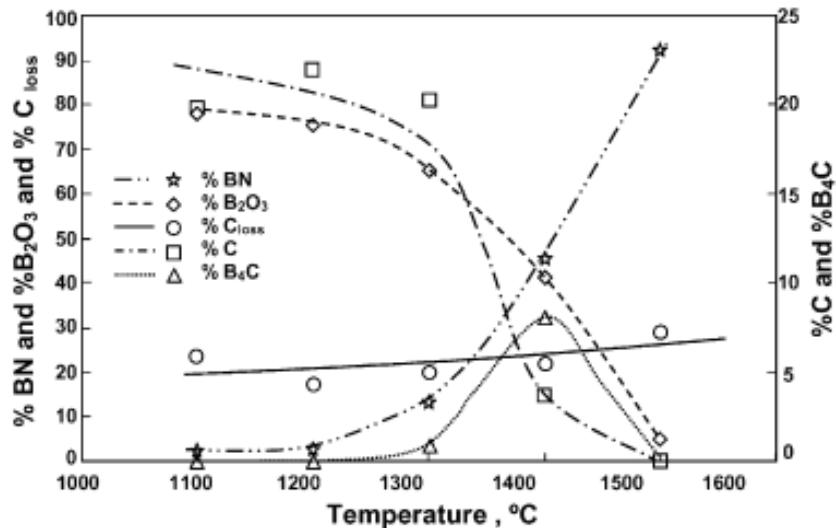
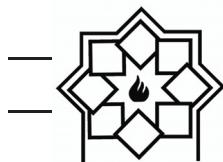
۳- در ۳۶ ساعت، سوزن‌ها و فلس‌ها از بین رفته و نانو کره‌های با قطر ۶۰ نانومتر ایجاد می‌شوند.

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°C است (BN در دماهای زیر 330°C تشکیل نمی‌شود).

۴-۵- روش کربوترمال

آیدوق و همکارانش [۲۱] برای تهیه نیترید بور از روش احیای کربوترمال با استفاده از B_2O_3 و کربن در حضور گاز نیتروژن استفاده کردند. مخلوط B_2O_3 و کربن را به صورت قرص در می‌آوردند. و در دماهای مختلف از 1100°C تا 1500°C و زمان‌های نگهداری مختلف تحت عملیات حرارتی



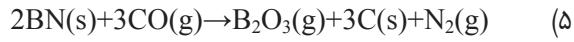
شکل ۵- مقدار مواد مختلف در محصول بر اساس دمای مختلف نگه داری در مدت زمان ۲ ساعت [۲۱]

نمونه هایی حاوی اکسید بور و کربن و مقدار متغیر از B_4C درصد وزنی سدیم کربنات تهیه می شوند. این نمونه ها تحت گاز نیتروژن داخل کوره تیوبی گذاشته می شوند و در دمای 1500°C و زمان ۳۰ دقیقه تحت عملیات حرارتی قرار می گیرند. نمونه های دیگری نیز با ۴۰ درصد وزنی افزودنی سدیم کربنات به مدت ۳۰-۶۰-۹۰-۱۲۰-۱۵۰-۱۸۰ دقیقه در دمای 1500°C عملیات حرارتی می شوند. با توجه به دیاگرام فازی اکسید بور و اکسید سدیم، بورات سدیم تشکیل می شود که در اسید شویی با HCl از سیستم خارج می گردد. برای خالص سازی محصول روش ۳ مرحله ای شست و شو - اکسیداسیون در 800°C - 800°C - شست و شو انجام می شود.

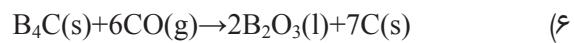
در شکل (۶) میزان نیترید بور و کاربید بور تشکیل شده بر حسب مقدار سدیم کربونات افزوده شده برای نمونه های عملیات حرارتی شده در دمای 1500°C و زمان ۳۰ دقیقه نشان داده شده است.

با توجه به شکل با افزودن سدیم کربنات فاز مطلوب نیترید

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 نیترید بور کم است.



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



۴-۵- استفاده از افزودنی

در تحقیقی توسط آکیلندز و همکاراش [۲۴] تاثیر Na_2CO_3 بر تشکیل نیترید بور هگزاگونال به روش کربوتermal با مواد اولیه اکسید بور و کربن و گاز نیتروژن مطالعه گردید و مشخص گردید که این افزودنی مقدار نیترید بور تولید شده و اندازه ذره را بیشتر می کند.

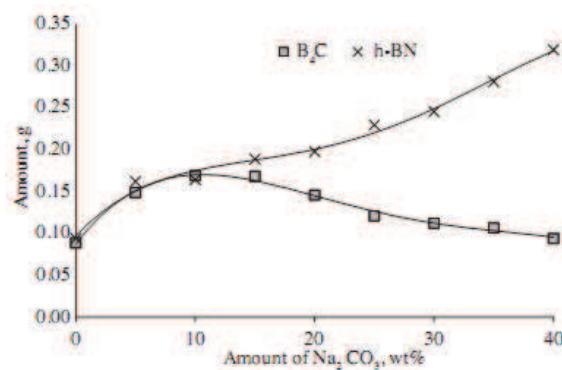


بور زیاد شده و مقدار کاربید بور نامطلوب کاهش می‌یابد. و این افزودنی مقدار بهینه‌ای را نشان نمی‌دهد. از طرفی نتایج نشان می‌دهد که کربنات سدیم سرعت تولید کربوترمیک نیترید بور هگزاگونال را افزایش می‌دهد ولی از دست دادن اکسید بور و اکسید سدیم زیاد است که باعث می‌شود استفاده از آن در 1500°C غیرعملی باشد. در بررسی اندازه ذرات نیترید بور تولید شده این نتیجه حاصل شد که هرچه میزان افزودنی و یا دما زیاد می‌شود اندازه ذرات نیز افزایش می‌یابند.

۴-۵-۲- استفاده از افزودنی CaO یا CaCO_3

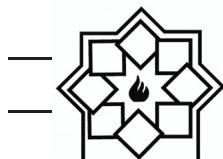
در تحقیقی توسط اوزکتر و همکارانش [۲۶] تاثیر افزودنی‌های CaCO_3 یا CaO بر تشکیل کربوترمیک نیترید بور از مخلوط اکسید بور و کربن در اتمسفر نیتروژن و دمای 1500°C بررسی شد. پیشنهاد شد که مکانیزم تشکیل نیترید بور مربوط به مکانیزم یونی می‌باشد که شامل انحلال نیتروژن و تشکیل نیترید بور از مذاب بورات کلسیم می‌باشد. مخلوط اکسید بور و کربن با مقدار متغیر افزودنی کلسیم کربنات یا کلسیم اکسید مخلوط می‌شوند. این بجای آماده شده تحت عملیات حرارتی در دمای 1500°C و اتمسفر نیتروژن قرار می‌گیرند. اکسید بور مور استفاده از کلسینیاسیون بوریک اسید در 1000°C و زمان ۱ ساعت به دست می‌آید و کلسیم اکسید استفاده شده از کلسینیاسیون کلسیم کربنات در دمای 1000°C و به مدت ۱۵ ساعت به دست می‌آید. برای خالص سازی محصول روش ۳ مرحله‌ای شست و شو – اکسیداسیون در 800°C – شست و شو انجام می‌شود.

با توجه به آزمایشات مختلفی که انجام شد مقدار بهینه این افزودنی‌ها 10 درصد وزنی محاسبه می‌شود. هر دو این افزودنی‌ها تاثیر مثبتی بر میزان نیترید بور تشکیل شده نشان می‌دهند اما کلسیم کربنات عملکرد بهتری را نشان می‌دهد که احتمالاً به دلیل تخلخل بالای آن می‌باشد.

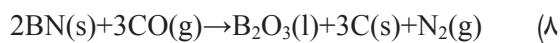


شکل ۶- میزان نیترید بور و کاربید بور تشکیل شده بر حسب مقدار سدیم کربونات افزوده شده برای نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای 1500°C و زمان ۳۰ دقیقه [۲۶]

در تحقیق دیگری نیز که توسط چامولو و همکارانش [۲۵] انجام شد تشکیل نیترید بور هگزاگونال از مواد اولیه اوره و اسید بوریک و تاثیر افزودنی سدیم کربنات در اتمسفر نیتروژن، آمونیاک و آرگون در دماهای $700^{\circ}-1200^{\circ}\text{C}$ مطالعه گرفت. با افزودن سدیم کربنات اندازه ذرات و ضخامت کریستال نیترید بور تشکیل شده از 60 و 5 نانومتر در 700°C به 230 و 19 نانومتر در در اتمسفر آمونیاک افزایش می‌یابد. بیشترین مقدار نیترید بور به دست آمده



بر اساس نتایج آزمایشات تشکیل نیترید 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 نیترید بور را زیاد می‌کند [۲۷].

۳-۴-۵ استفاده از افزودنی MgO

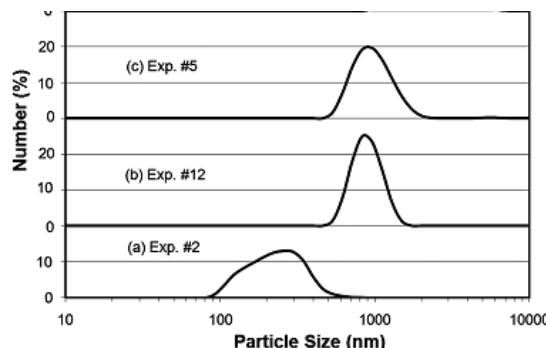
تأثیر اکسید منیزیوم بر تشکیل کربوترمال نیترید بور توسط چامورلو و همکارانش [۲۹] مورد بررسی قرار گرفت. هدف از افزودن اکسید منیزیوم حذف تشکیل کاربید بور و افزایش میزان نیترید بور است.

مخلطی از اکسید بور و کربن تهیه شده و با ۱۰ درصد وزنی اکسید منیزیوم مخلوط می‌شوند. این مخلوط در دمای 1500°C و زمان نگهداری ۳۰ تا 120 دقیقه تحت عملیات حرارتی قرار می‌گیرند.

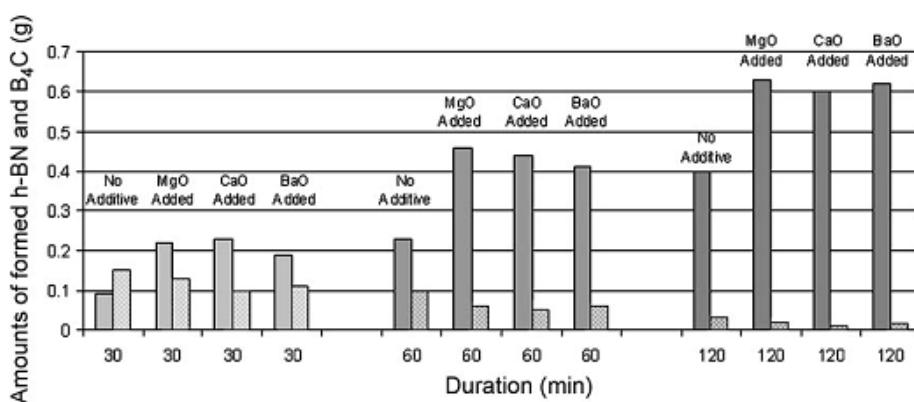
در شکل (۸) میزان نیترید بور و کاربید بور تشکیل شده برای نمونه‌های مختلف با مدت زمان نگهداری متفاوت مشاهده می‌شود که مشخص است برای همه نمونه‌ها میزان نیترید بور تشکیل شده با افزودنی بیشتر از بدون افزودنی است.

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 نیترید بور حاصل می‌شود که به مکانیزم یونی معروف است.

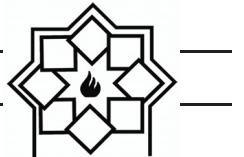
به طور کلی هر دو افزودنی باعث افزایش تشکیل نیترید بور و اندازه ذرات نیترید بور می‌شوند همان طور که در شکل (۷) مشاهده می‌شود.



شکل ۷- توزیع اندازه ذرات نیترید 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°C و اتمسفر نیتروژن [۲۶]



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



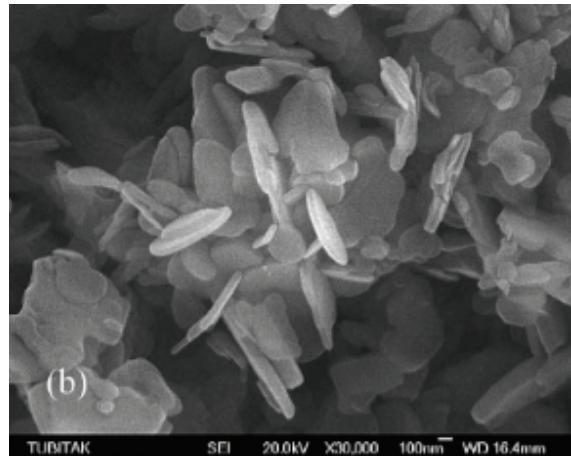
۴-۴-۵- استفاده از افزودنی BaO

تاثیر اکسید باریم بر تشکیل کربوترمال نیترید بور توسط چامورلو و همکارانش [۲۹] مورد بررسی قرار گرفت. هدف افزایش میزان نیترید بور تشکیل شده و افزایش اندازه دانه و بلورینگی بهتر نیترید بور به دلیل به دست آوردن خاصیت روانسازی بهتر و پایداری حرارتی بالاتر است.

مخلوطی از اکسید بور و کربن تهیه شده و با ۱۰ درصد وزنی کربنات باریم مخلوط می‌شوند. این مخلوط در دمای 1500°C و زمان نگهداری ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه تحت عملیات حرارتی قرار می‌گیرند. برای تخلیص نیترید بور سنتز شده از روش سه مرحله‌ای شستشو_اکسیداسیون_شستشو استفاده می‌شود. در مرحله اول و در اسید کلریک، بورات باریم از سیستم خارج می‌شود. در مرحله بعدی اکسیداسیون در دمای 800°C و به مدت ۱۵ ساعت انجام می‌گیرد که کربن باقی مانده می‌سوزد و کاربیدبور به اکسید بور تبدیل می‌شود و در مرحله آخر شستشو_اکسید بور از سیستم بیرون می‌رود.

در شکل (۸) میزان نیترید بور و کاربید بور تشکیل شده برای نمونه‌های مختلف با مدت زمان نگهداری متفاوت مشاهده می‌شود. هر چه زمان نگهداری بیشتر می‌شود و یا از افزودنی استفاده می‌گردد میزان نیترید بور تشکیل شده زیاد می‌شود. در آنالیز XRD مشخص گردید که پیک H_3BO_3 در نمونه‌های حاوی افزودنی به دلیل مصرف بالای اکسید بور کم است.

با توجه به تصویر SEM نیترید بورهای تشکیل شده درشت‌تر از نیترید بورهای بدون افزودنی هستند.

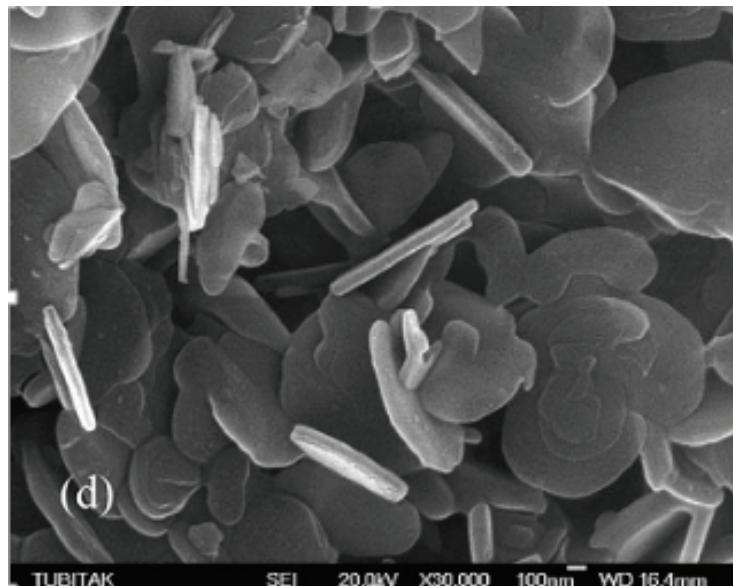
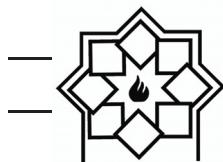


شکل ۹- تصویر SEM نیترید بور با استفاده از افزودنی اکسید منیزیوم [۲۹]

می‌توان نتیجه گرفت افزودن اکسید قلیایی خاکی سرعت واکنش را زیاد کرده و از دست رفتن کربن را کاهش می‌دهد. با آنالیز XRD مشخص گردید که فاز MgB_2O_5 به عنوان یک فاز بوراتی به دلیل واکنش MgO و B_2O_3 و HCl کامل از کریستاله شده است که بعد از شست و شو در HCl بین می‌رود. تصویر SEM نیترید بور با افزودنی اکسید منیزیوم در شکل (۹) مشاهده می‌شود.

۲ راه ممکن است که باعث شود افزودنی باعث بهبود تشکیل نیترید بور هگزاگونال می‌شود:

- راحتی دسترسی نیتروژن به مخلوط واکنش. قرص‌های تولید شده با افزودنی متخلخل تر از نمونه‌های بدون افزودنی هستند، بنابراین نفوذ نیتروژن راحت انجام می‌شود.
- تشکیل نیترید بور در یک مذاب اکسیدی که نیتروژن در آن حل می‌شود اتفاق می‌افتد که به مکانیزم یونی معروف است.



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

است. که در شکل (۱۱) مشاهده می‌شود.

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

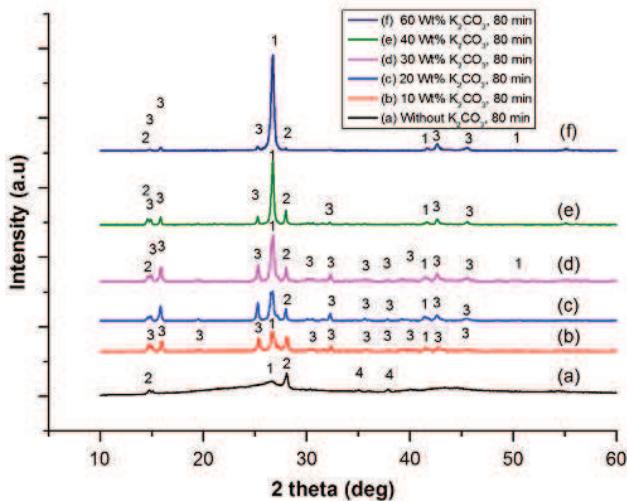
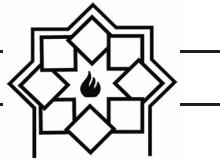
انتظار می‌رود کربونات پتاسیوم به اکسید پتاسیوم تجزیه شده و با اکسید بور مذاب بورات پتاسیوم تشکیل دهنده. در هنگام سریع سرد کردن به صورت فاز آمورف در می‌آیند. در مقادیر کمتر از ۳۰ درصد وزنی افزودنی، فازهای اکسید بور و بوراتی و بالای ۳۰ درصد وزنی افزودنی فقط فازهای بوراتی در حین سرد کردن تشکیل می‌شوند.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

۴-۵-۵- استفاده از افزودنی K_2CO_3

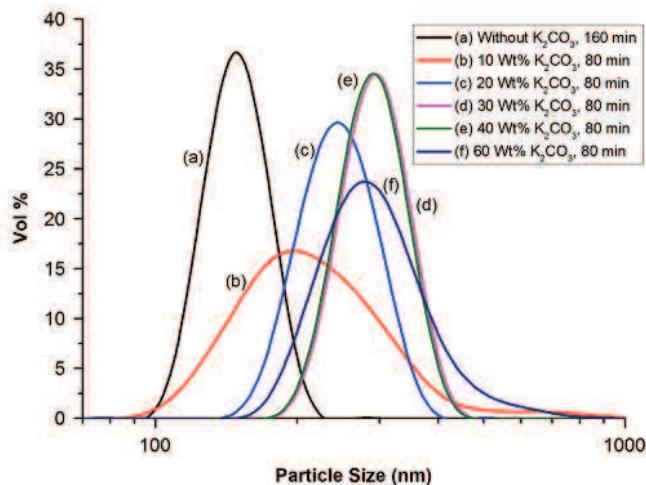
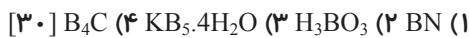
در تحقیقی که توسط چامورلو و همکارانش [۳۰] انجام شد تاثیر افزودنی کربونات پتاسیوم بر سنتز نیترید بور به روش کربوتermal بررسی شد.

مواد اولیه مورد استفاده اکسید بور و کربن بودند که با کربونات پتاسیوم به مقدار متغیر ۰-۶۰ درصد وزنی مخلوط شدند و در دمای ۱۴۰۰°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 نیترید بور محصول نیز افزایش می‌یابد و می‌توان نتیجه گرفت که میزان بهینه افزودنی حدود ۳۰ درصد وزنی می‌باشد. بدون افزودنی پیک‌های نیترید بور پهنه 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 نیترید بور با میزان افزودنی کربونات پتاسیوم مختلف

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

۴-۵-۶- نقش B_4C در تشكيل کربوترميك نیترید بور

در سنتز نیترید بور به روش کربوترمال اگر دما از 1500°C پایین باشد و یا زمان نگه داری در این دما کمتر از ۲ ساعت باشد امکان تشكيل کاربید بور افزایش می‌یابد. در تحقیقی

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



مقدار نیترید بور هگزاگونال تشكيل شده تا 40° درصد وزنی کربونات پتاسیوم افزودنی زیاد می‌شود و سپس کم می‌شود که



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 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. ۱۰٪ افزودنی 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 K_2CO_3 (۳۰٪) استفاده شود. علاوه بر این اثر افزودنی کربونات کلسیوم بسیار کمتر از کربونات لیتیوم دیده می‌شود. تاثیر Na_2CO_3 با تأثیر ۴۰٪ K_2CO_3 و Li_2CO_3 با انجام آزمایش و استفاده Na_2CO_3 مقایسه شد. مشاهده شد که در اثر افزودن کربونات سدیوم و یا کربونات لیتیوم در ۴۰ دقیقه میزان یکسان نیتریدبور تشکیل می‌شود. این مقدار حدود ۵۰٪ بیشتر از h-BN تشکیل شده در ۴۰ دقیقه با ۴۰٪ افزودنی K_2CO_3 می‌باشد. برای به دست آوردن اطلاعات دقیق‌تر در مورد توزیع اندازه ذرات، پودر h-BN به دست آمده در زمان‌های مختلف با افودن کاتالیزورهای مختلف با آنالیز PSA در شکل (۱۴) نشان داده شده است. اندازه ذرات متوسط پودر h-BN به دست آمده در ۱۶ دقیقه از مخلوط بدون افزودنی ۱۵۰ nm بود. هنگامی که ۱۰٪ Li_2CO_3 افزوده می‌شود در شرایط یکسان، اندازه ذرات ۳۴۶ nm می‌شود. آزمایشات برای ۱۲۰، ۸۰ و ۱۶۰ دقیقه با ۱۰٪ کربونات لیتیوم، متوسط اندازه ذرات نیتریدبور به ترتیب ۳۹۰–۲۶۱ nm نشان می‌دهد (شکل ۱۴-۶). در آزمایش‌هایی برای ۴۰ دقیقه با ۴۰٪ کربونات لیتیوم، سدیوم و

توسط چامورلو و همکارانش [۳۲] نقش کاربید بور در تشکیل نیترید بور مورد بررسی قرار گرفت. مخلوطی از کربن و اکسید بور در دمای ۱۵۰۰°C و اتمسفر آرگون تحت عملیات حرارتی قرار گرفته تا کاربید بور تهیه شود. B_4C تولید شده با اکسید بور مخلوط شده و در دمای ۱۵۰۰°C و مدت زمان ۳ ساعت تحت اتمسفر نیتروژن عملیات حرارتی شد.

طبق واکنش زیر:

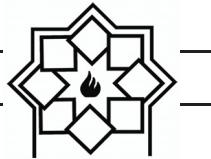
(۱۱)



مشخص گردید که این مخلوط به طور کامل به نیترید بور تبدیل نمی‌شود و میزان تشکیل نیترید 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 نیترید بور نیست و تشکیل کاربید بور باعث کاهش سرعت تشکیل نیترید 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 نیترید بور باعث کاهش از دست رفتن اکسید بور می‌شود.

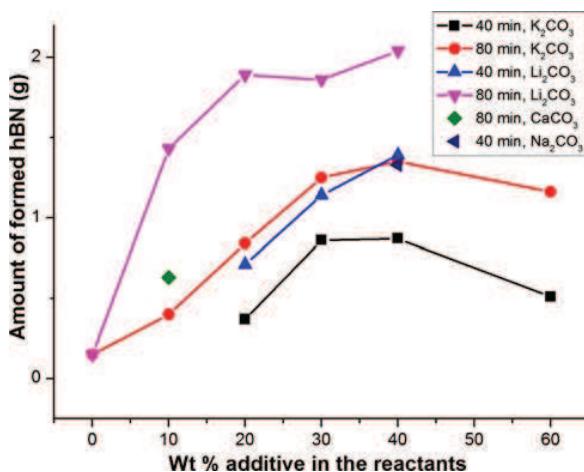
۷-۴-۵- مقایسه نقش افزودنی‌های مورد استفاده در روش سنتز کربوترمال

در مقاله چارلو [۳۴] به بررسی مقایسه تاثیرات افزودنی‌های کربونات لیتیوم، سدیم، پتاسیوم و کلسیوم بر تشکیل کربوترمال نیترید بور هنگرآگونال پرداخته شده است. مخلوط اکسید بور و کربن به همراه میزان مختلف از افزودنی‌های متفاوت در دمای ۱۴۰۰°C و در زمان‌های ۴۰–۱۶۰ دقیقه عملیات حرارتی شدند.

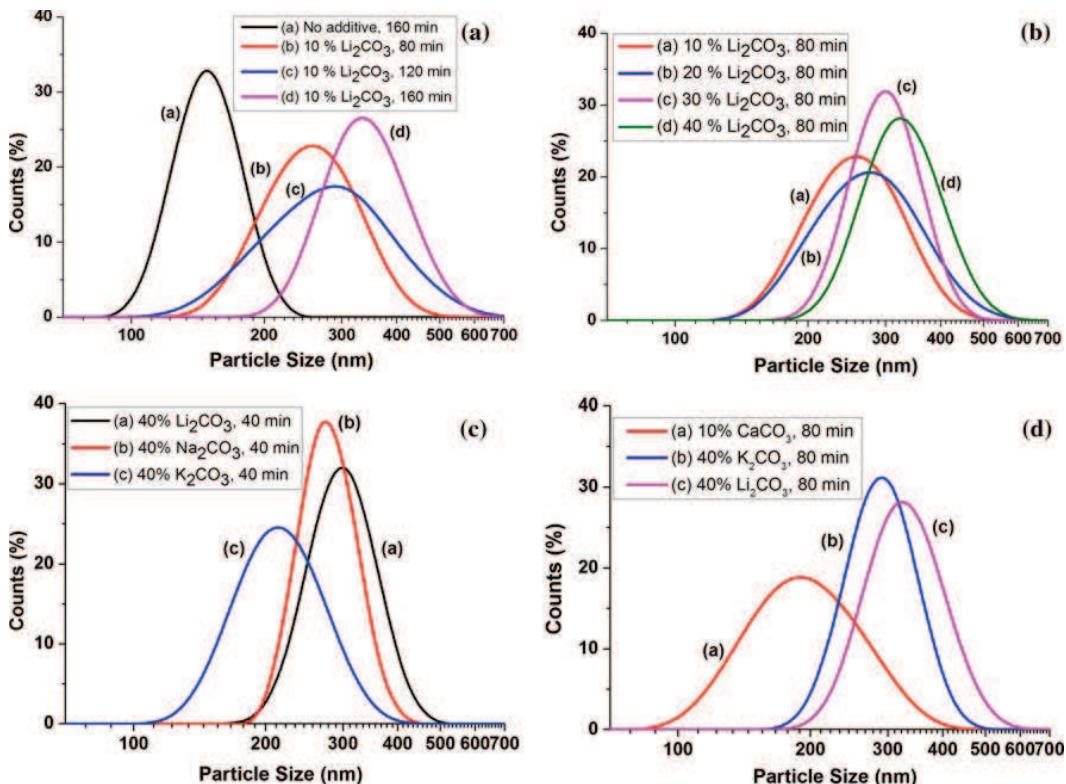


می‌دهد که کربونات لیتیوم برای افزایش اندازه ذرات نیترید بور تاثیر بیشتری از کربونات سدیوم و پتاسیوم دارد.

پتاسیوم مشخص می‌شود که کربونات لیتیوم تاثیر بیشتری به رشد ذرات h-BN دارد (شکل c-14). (شکل c-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 نیترید بور به دست آمده (a) مخلوط بدون افزودنی در ۶۰ دقیقه مخلوط شامل ۱۰٪ Li_2CO_3 در ۸۰ دقیقه (b) Li_2CO_3 ۱۰-۴۰٪ در ۸۰ دقیقه (c) Li_2CO_3 ۱۰٪ در ۴۰ دقیقه (d) Li_2CO_3 ۱۰٪ K_2CO_3 ۴۰٪ Na_2CO_3 یا K_2CO_3 ۴۰٪ $CaCO_3$ یا K_2CO_3 ۴۰٪ Ca_2CO_3 [۳۴]



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

جدول ۱- اندازه دانه و پارامتر شبکه پودر نیترید بور هگزاگونال در حضور نمک های مختلف [۳۵]

نامک	پارامتر شبکه (A ⁰)	اندازه دانه (nm)
Li ₂ O	a = 2/500	26
LiCl	a = 2/500	22
LiNO ₃	a = 2/500	24
	d = 3/304	
	d = 3/319	
	d = 3/351	

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

٦- 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 فتوالکتریک و کاربردهای بیوتکنولوژی داشته باشند [۳۶].

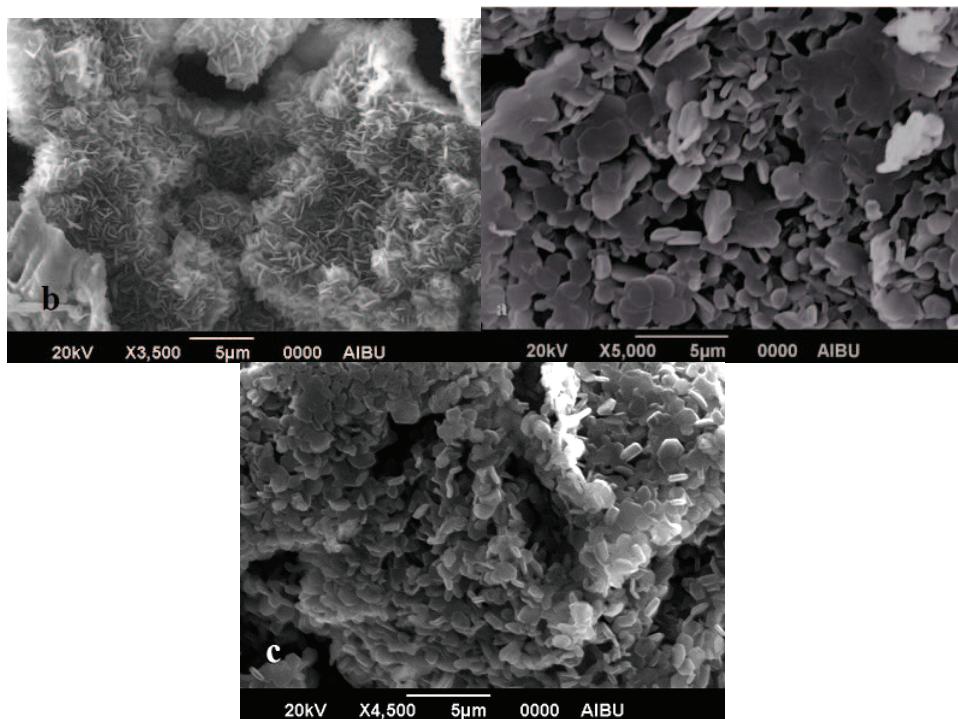
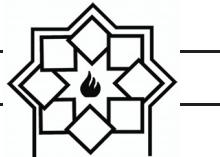
هگزاجونال در حضور نمک لیتیوم

اگر چه روش‌های مختلفی برای تولید h-BN وجود دارد، در درجه حرارت بالا (≤ 1500 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 اکسید بور برای افزایش واکنش با آمونیاک افزایش می‌باید [۳۵].

اوره و نمک لیتیم LiNO_3 یا LiClO_2 در هاون قرار می‌گیرند، مخلوط ۲ ساعت در 200°C پیش حرارت می‌بینند. محصول به دست آمده دوبار در هاون ساییده شده سپس با سرعت $5^\circ\text{C}/\text{min}$ تا دمای 1100°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 100°C قرار می‌گیرد. افزودن نمک کربناتیتی، h-BN ، را زیاد می‌کند.

برای غلیه بر مشکل ضریب نفوذ پایین جامد معدنی، h-BN در مقیاس صنعتی در دمای بالای 1500°C تولید می‌شود. ولی استفاده از نمک این دما را پایین می‌آورد. تشکیل Li_2O با تجزیه نمک‌های لیتیوم (LiNO_3 و LiCl) باعث کاهش دمای تشکیل h-BN با افزایش اکسید بور و تعامل آمونیاک می‌شود. اضافه کردن نمک لیتیوم در حدود ۲۰٪ وزنی به مخلوط بور اکسید اوره باعث افزایش واکنش شد و باعث افزایش بلورینگی h-BN می‌شود.

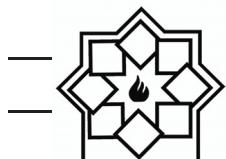
در جدول (۱) پارامترهای شبکه و اندازه دانه پودر h-BN تولید شده در حضور نمک‌های مختلف قابل مشاهده است.

شکل ۱۵- تصاویر SEM نمونه‌های h-BN در ۱۱۰۰°C در حضور (a) Li₂O (b) LiCl (c) LiNO₃

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 جمع آوری 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 خلاً ای در ۷۰°C برای ۶ ساعت و با این روش ساده پودر h-BN در ۴۵۰°C تولید می‌شود.

با تولید پودرهای BN به این روش محصولات شامل ۳۰ تا ۴۰ درصد کره‌های تو خالی و ۱۰ درصد نانوتیوب‌های 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.

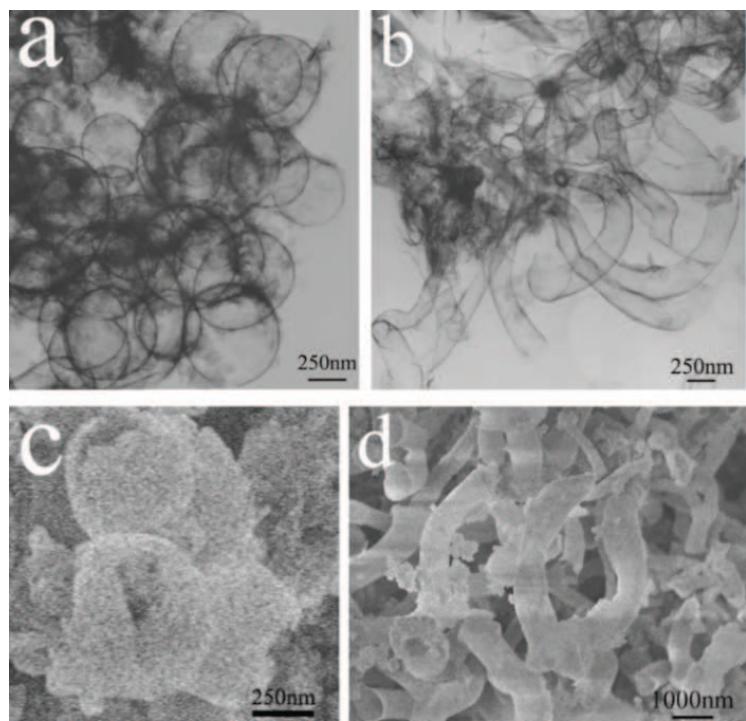
ذرات h-BN شامل کره‌های تو خالی و نانوتیوب‌ها توسط سدیم، azide و سدیم fluoroborate در ۴۵۰°C برای ۲۰ ساعت زینتر می‌شوند. بر اساس روش BET سطح مخصوص محصولات بدست می‌آید که بیانگر این است که هیدروژن داخل محفظه (کاتالیزور) به مصرف رسیده است. برای تولید h-BN روش‌های گوناگون سنتز گزارش شده است. به عنوان مثال می‌توان به CVD، بال میل و پیروولیز اشاره کرد. در این روش به صورت ساده کردن کره‌های تو خالی BN در ۴۵۰°C برای ۲۰ ساعت تولید شده‌اند که واکنش اصلی برای تشکیل آنها در ۳۰۰°C است: $\text{NaBF}_4 + \text{NaN}_3 \rightarrow \text{Na}_3\text{BF}_3 + \text{N}_2 + \text{NaF}$. 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 ۴۵۰°C بالا برد و به مدت بیست ساعت در این دما



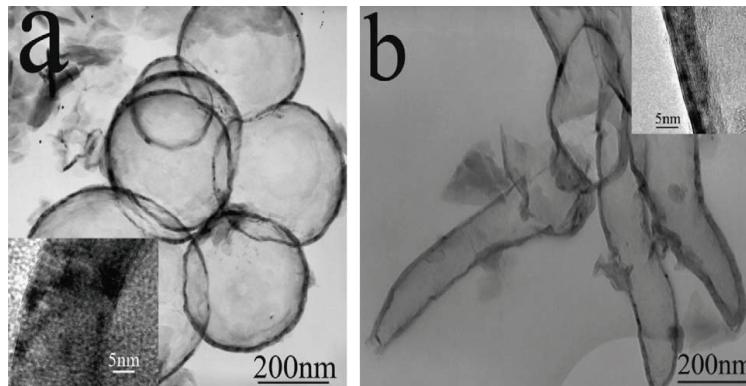
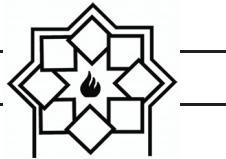
کره‌های تو خالی BN خوب کریستالی شده و نانو تیوب‌ها (یک سر بسته) که در 300°C تولید شده‌اند را نشان می‌دهد. نانو تیوب‌های نیتریدبور بدون کاتالیزور در دمای پایین سنتز نمی‌شوند یعنی زیر 300°C واکنشی اتفاق نمی‌افتد. هم‌چنین تسلیم کرده‌های تو خالی نیتریدبور با افزایش دما افزایش می‌یابد اما وقتی رنج دما بین 450°C تا 600°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 تیوب‌ها با واکنش‌های مختلفی تولید می‌شوند. تنوع زمان (۱۰ تا ۲۰ ساعت) و فشار (با توجه به مقدار NaN_3) تاثیر بر روی شکل نهایی محصولات دارد که می‌تواند نانو تیوب یا کره تو خالی بدست آید.

استفاده از روش سنتز در دمای پایین ممکن است مکان‌هایی را برای سنتز سایر اجزای نیتریدی تولید کند که به این دلیل از دمای بالا استفاده شده است.

تصویر (۱۴) بیانگر محصولات تولیدی به این روش است. شکل (a-۱۶) تصویر TEM کرده‌هاست که رنج قطر آنها بین $400-700\text{nm}$ و ضخامت آنها بین $10-15\text{nm}$ است. شکل (b-۱۶) نشان می‌دهد مقدار کم نانو تیوب‌ها را (حدود ۱۰ درصد با میانگین قطر $150-300\text{nm}$) و ضخامت دیواره 15nm . شکل (c-۱۶) تصویر SEM که بیانگر این است که اکثر سطح دارای ترک است. شکل (d-۱۶) تصویر SEM است. نشان می‌دهد که اکثر نانو تیوب‌ها 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) کردهای تولیدی به این روش [۳۶]



شکل ۱۷ - تصویر HRTEM و TEM برای کره‌های تو خالی خوب کریستالی شده و نانو تیوب‌ها (یکسر بسته)
که در 300°C [۳۶]

تمام تجهیزات در کوره‌ای با محفظه‌ی آرگون قرار داده شده‌اند. مقدار 0.2 mol NaNH_2 در بوته قرار داده شده و سپس 0.2 mol BBr_3 به آن در دمای اتاق اضافه می‌شود. بلافارسله بعد از اضافه کردن 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°C و به مدت ۴ ساعت خشک می‌شوند.

شکل (۱۸) نشان می‌دهد که بلافارسله بعد از اضافه کردن BBr_3 این ماده به صورت بخار با قطرات ریز در آمده و این قطرات با NaNH_2 واکنش داده و باعث می‌شود تا این قطرات را در بر بگیرد. پس از آن واکنش انجام شده و کره‌های نیتریدبور به صورت تو خالی حاصل می‌شوند. در این روش کره‌های تو خالی h-BN با قطر $80\text{--}300\text{ nm}$ در دمای اتاق تولید می‌شوند. شکل (۱۹) تصاویر a و b وجود اختلاف رنگ بین لبه‌ی 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 $80\text{--}300\text{ nm}$ و ضخامت $10\text{--}20\text{ nm}$ هستند.

در آزمایشگاه با افزایش دما واکنش‌های زیر اتفاق می‌افتد.

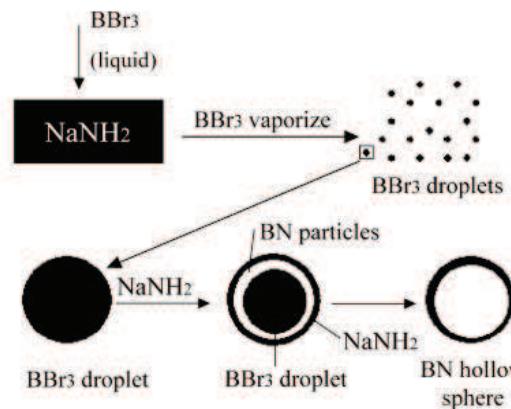
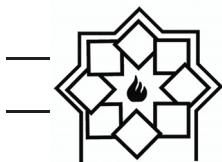


انرژی آزاد گیبس و آنتالپی برای واکنش یک به ترتیب $-944/78$ و $-781/23$ - کیلو ژول بر مول است که نشان می‌دهد این واکنش خود به خودی در دمای 450°C است.

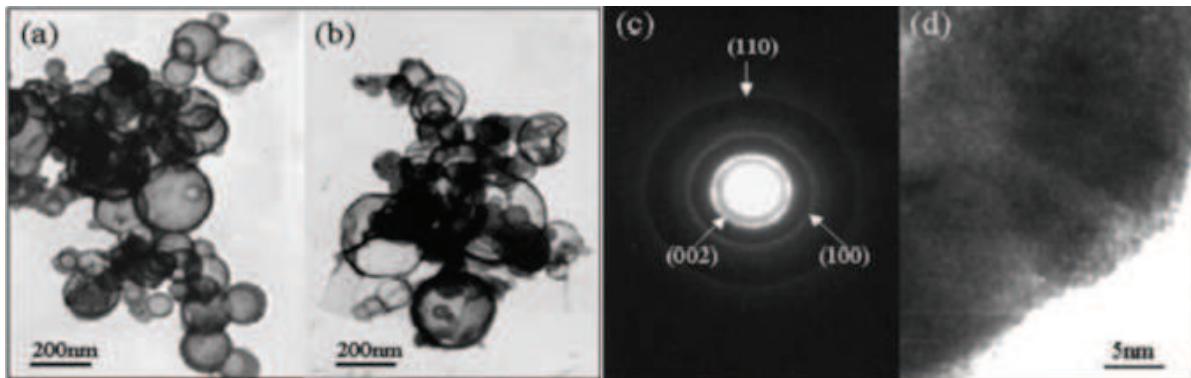
از روش دیگری نیز برای تهیه این نوع نیترید بور استفاده شد. در سال‌های اخیر توجه زیادی به مواد با مورفولوژی خاص انجام شده است. در این بین کره‌های تو خالی با مقیاس نانو در رنج‌های زیادی استفاده می‌شوند چرا که دارای دانسیته پایین، سطح مخصوص بالا و خواص نوری جالبی هستند [۳۷].

در این روش تولید کره‌های تو خالی نیتریدبور توسط واکنش $\text{BN} + \text{NaBr} + 2\text{HBr} \rightarrow \text{BBr}_3 + \text{NaNH}_2$ 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 لبهٔ تاریک و مرکز نمونه [۳۷]



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

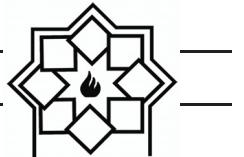
در حضور اسید بوریک سنتز می‌شود. استفاده از اسید بوریک برای سرد شوندگی خشک است. با پیرولیز و عملیات حرارتی بعدی می‌توان پودر BN را تولید نمود. جذب نیتروژن نشان می‌دهد که پودر نیتریدبور کوچک است و دارای مساحت سطح بالایی است. ژل Resorcinol-formaldehyde (RF) با بوریک اسید (B) توسط پلیمر متراکم Resorcinol (R) [خلوص ۹۹ درصد $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$] با [C] زیتر می‌شوند. با ۳۶ درصد پایداری متانول (HCHO) زیتر 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 گرستال نیترید بور

۱-۷-۱ روشن سل ژل

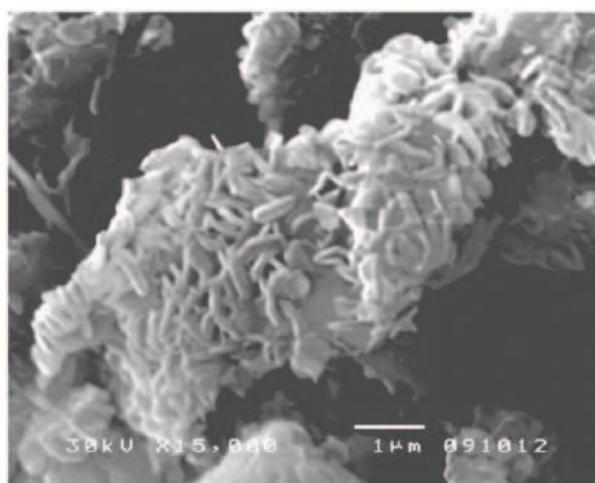
اخیراً با توجه به خواص خوب مکانیکی h_{BN} در حد نانو توجه زیادی برای تولید آن‌ها در حد نانو انجام شده است چرا که این بعد باعث کاهش دمای زینتر و کاهش انرژی مصرفی می‌شود و در نتیجه کاهش هزینه‌های تولیدی را در پی دارد. هم‌چنین تحقیق دربارهٔ روش‌های جدید برای بدست آوردن انرژی‌های برگشت‌پذیر در حال انجام است [۳۹].

در این روش پودر h_{BN} توسط سل-ژل تراکمی از واکنش



حفره‌ها (SMBSO) و حجم ریز حفره‌ها (V_{mic}) برای نمونه‌ها به صورت هم دما اندازه‌گیری شده است. تولید h_BN به صورت موقتی آمیزی توسط فرآیند سل-ژل در حضور اسید بوریک انجام شد که این روش برای تولید نیتریدبور در مقیاس صنعتی روش موثر و خوبی محسوب می‌شود.

شکل (۱۸) تصویر SEM مواد h_BN بدست آمده در $1500^{\circ}C$ را نشان می‌دهد. این مواد به صورت توده‌ای به هم چسبیده و شامل کریستال‌های صفحه‌ای شکل و نامنظم هستند که ابعاد کریستال‌ها در حدود $350\text{--}600\text{ nm}$ و ضخامت آنها در حدود 50 nm است. به هر حال میانگین اندازه‌ی کریستال‌های محاسبه شده از فرمول شرر 24 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 درجه سانتی گراد [۳۹]

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

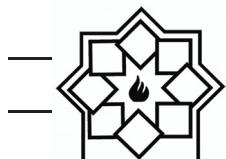
شده و تی متابول در طول مراحل این آزمایش استفاده شده است. اسید بوریک درون تیوب‌های شیشه‌ای ریخته شده و به مدت ۴۸ ساعت در $25^{\circ}C$ و ۲۴ ساعت در $50^{\circ}C$ و ۶ ساعت در $85^{\circ}C$ قرار داده شده است.

ژل RF در تی بوتانول قرار داده می‌شود تا محتویات مایع را از درون ژل خارج کند. کامپوزیت کربن Cryogels/boric acid در کوره‌های معمولی در $800^{\circ}C$ با جریان گاز نیتروژن آماده شده است، بعد از پیرولیز کوره به صورت مقطعی تا دمای اناق سرد می‌شود سپس قطعات در $1400^{\circ}C$ و 1500 برای یک ساعت در اتمسفر نیتروژنی آنیل می‌شوند.

جذب و تراوش هم دمای N_2 برای نمونه‌های نیتریدبور در $196^{\circ}C$ اندازه‌گیری می‌شود. مساحت سطح مخصوص (SBET) توزیع سایز حفره‌ها، مساحت سطح خارجی ریز

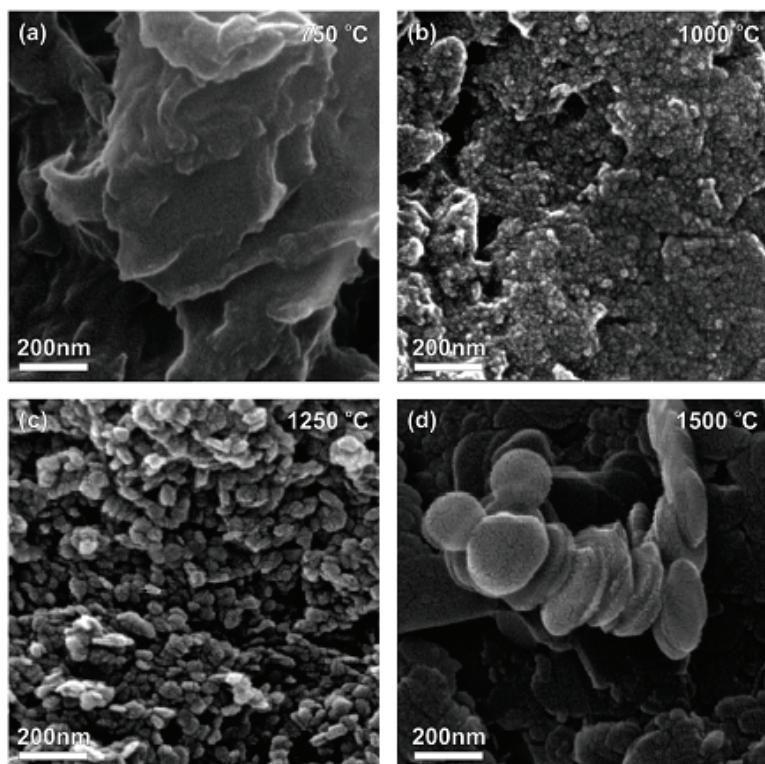
۲-۷- سنتز با استفاده از اسید بوریک و اوره

نیترید بور نانوساختار هگزاگونال (h-BN) دارای ویژگی‌های

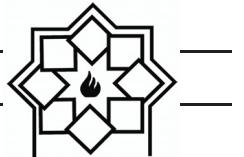


متنوع مانند لومنسانس عمیق UV و راندمان انتشار میدان توجه زیادی را به خود جلب کرده است. این پتانسیل بسیار بالایی برای استفاده گستره در فن آوری پیشرفته دارد [۴۱]. اسید بوریک (H_3BO_3) و اوره ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) با نسبت ۱ به ۵ مخلوط شده و در آب مقطر حل می‌شوند. پودر به دست آمده ابتدا در 750°C و اتمسفر N_2 به مدت ۱۶ ساعت با سرعت $4^\circ\text{C}/\text{min}$ حرارت دهی می‌شود. سپس پودر به دست آمده در دمای 1650°C در اتمسفر محیط به مدت ۲ ساعت و سرعت $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 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°C در هوا خشک می‌شود. و تا دماهای

در این روش پودر نیترید 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 نیترید بور در مقیاس بزرگ استفاده شود. شکل (۲۱-a) نشان می‌دهد که پودر اولیه آکلومره و متشکل از بلورهای نا منظم و ورقهای است. افزایش دما باعث تغییر مورfolوژی پودرها به ویژه (۲۱-d) یعنی 1500°C می‌شود.



شکل ۲۱- تصاویر FESEM پودر h-BN کلسینه شده در دماهای مختلف (a) 750°C (b) 1000°C (c) 1250°C (d) 1500°C



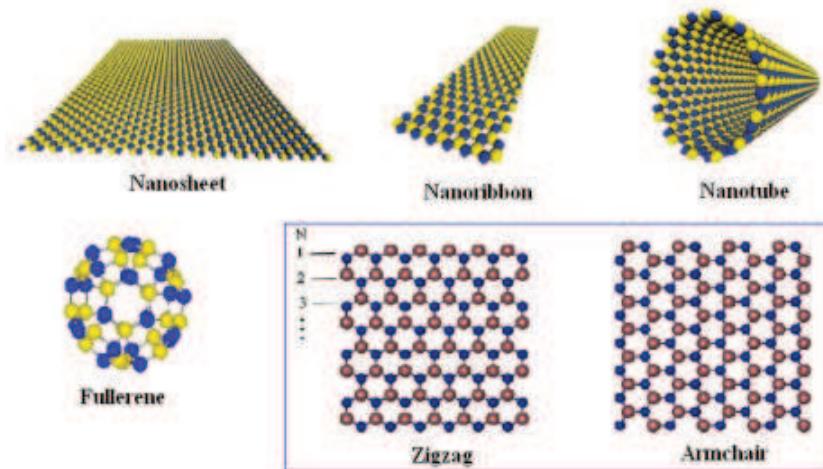
لایه‌های اندک ناموفق عمل کرده است. این امر اندکی مربوط به برهم‌کنش‌های قوی لب به لب بین صفحات نیترید بور (تشکیل پیوند شیمیایی به عنوان پل بین اتم‌های لایه‌های مجاور هم) است. در واقع انرژی سیستم از طریق کاهش پیوندهای آزاد در لبه‌ها و افزایش پل‌ها، کاهش می‌یابد؛ بنابراین، تشکیل نیترید بور چند لایه‌ای سبب 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 و اندازه‌ی 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 مالیم آسیاب کردن ساقمه‌ای مرطوب برای تولید نانوصفحات نیترید بور از پودر آن، به روش نیروهای برشی مالیم و تحت اتمسفر نیتروژن، مورد استفاده قرار گرفته است [۴۴].

۸- انواع روش‌های سنتز نانوساختارهای نیترید بور دو بعدی

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

۱-۸- ورقه ورقه‌ای شدن مکانیکی

تکنیک جداسازی صفحات نیترید 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 نیترید بور قرار گرفته روی لایه Si/SiO₂ به وسیله‌ی یک نوارچسب، پوسته پوسته شده که به وسیله‌ی میکروسکوپ نوری ساده قابل تشخیص است [۴۳]. نانوصفحات 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



شکل ۲۲- مدل‌های ساختاری بدون بعد، تک بعد و دو بعدی نانو ساختارهای نیتریدبور [۴۲]



نقاط انتهایی سطح نیترید 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 نیترید بور می‌شود، تهیه شدند [۴۷].

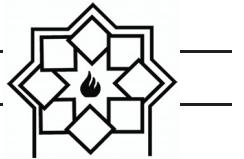
۳-۸- نشست بخار به روش شیمیایی (CVD)

روش‌های نشست برای چند دهه جهت رشد همبافته فیلم‌های نازک نیترید بور به کار برده شده است. برای مثال، تخریب حرارتی و واکنش آمونیاک با تری کلرید بور (BCl_3) در دمای $1450\text{--}2300^\circ\text{C}$ ، سبب نشست روکش نیترید بور روی سطح مورد نظر شد. همچنین، آمونیاک و دیبوران (B_2H_6) به عنوان پیش ماده برای نشست فیلم‌های نازک نیترید بور آمورف (ضخامت کمتر از 600 nm) روی سطح سیلیکون (Si) یا فلزی مانند تانتالوم (Ta)، مولیبدن (Mo) و ژرمانیوم (Ge) در گستره دما $1000\text{--}1400^\circ\text{C}$ مورد استفاده قرار گرفت. در حال حاضر، رشد هم باقته فیلم‌های نازک نیترید بور، شامل به کارگیری BCl_3 - BF_3 - NH_3 ، NH_3 - B_2H_6 - NH_3 و یا پیروولیز تک پیش ماده‌ها نظیر بورازین ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$)، تری کلروبورازین ($\text{B}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$) یا هگزاکلروبورازین ($\text{B}_3\text{N}_3\text{Cl}_{10}$) 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 باقته برای تهیه نانوساختارهای دو بعدی نیترید بور گزارش شده است. در بیشتر حالت‌ها، لایه‌های نیترید بور روی سطح رشد می‌کنند؛ با این وجود، تعدادی از روش‌های بدون

۲-۸- ورقه‌ای شدن شیمیایی

تهیه نانوصفحات تک لایه‌ای یا چند لایه‌ای با تعداد لایه‌های اندک از نیترید 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 نیترید بور، حللاهای مختلفی در این زمینه به کار می‌رود. برای مثال، حلال بسیار قطبی N-N دی متیل فرمامید (DMF) جهت تسهیل ورقه‌ای شدن به دلیل برهم‌کنش‌های قوی بین DMF قطبی و سطح نیترید بور مورد استفاده قرار گرفته است؛ به گونه‌ای که اغلب نانوصفحات حاصل شده ضخامتی بین $2\text{--}10\text{ nm}$ از خود نشان دادند [۴۶]. همچنین، نانوصفحات مذکور قابلیت پخش مناسب در حللاهای نظیر کلروفرم و DMF از خود نشان دادند. در روشی دیگر، می‌توان پودر نیترید 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 نیترید بور می‌شود. هم چنین، از متان سولفونیک اسید (MSA) نیز برای جداسازی لایه‌های نیترید 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 نیترید بور در لبه‌ها به دلیل جذب کاتیون‌های Na^+ یا K^+ روی



نانوپولکها و پودرهای نیترید بور تحت شکست مکانیکی قرار می‌گیرد تا صفحات نیترید 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 نیتریدبور به عنوان ماده کامپوزیتی قابل استفاده نیستند، اگرچه نیتریدبور 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 نیتریدبور هگزاگونال کاربرد کمی را برای تقویت کننده‌ها فراهم می‌کند. قابلیت اطمینان پذیری c-BN در دماهای بالا و نیاز به استفاده از تکنولوژی فشاربالا 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. نیتریدبور 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 دو بعدی است. با این وجود رشد قابل کنترل با کیفیت بالا نیتریدبور

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 ۱۳۰۰–۱۰۰۰°C یک کوره تیوبی افقی تحت جریان NH₃، نانوصفحات رشد یافته در جهت عمودی روی سطح Si/SiO₂، با اندازه و مورفولوژی‌های مختلف (وابسته به دماست) به دست خواهند آمد. با افزایش دما از ۱۰۰۰°C به ۱۲۰۰°C نانوصفحات در عرض بیشتر رشد کرده و در دما ۱۳۰۰°C شاخه‌دار شدن نانوصفحات روی سطح سبب تشکیل ساختار سه‌بعدی خاصی می‌شود. ضخامت لایه‌ها عموماً کمتر از ۴ nm بوده و نانوصفحات رشد یافته در دماهای بالاتر، کربستالینیته بهتری از خود نشان می‌دهند [۵۰].

۴-۸- واکنش‌های جانشینی

در یک واکنش جانشینی، یک اتم یا یک گروه عاملی در ترکیبی شیمیایی با اتم یا گروهی دیگر جایگزین می‌شود. در برخی از مطالعات، پودر B₂O₃ در بوته گرافیتی باز قرار گرفته و با اکسید مولیبدن (MoO₃) به عنوان عامل پیش برنده، و سپس با صفحات گرافن پوشش داده شد. بوته برای ۳۰ دقیقه و در دما ۱۶۵۰°C در معرض جریان N₂ قرار گرفت. پس از آن، محصول از بستر صفحات گرافنی جمع آوری شده و در جریان هوا به مدت ۳۰ دقیقه تا دما ۶۵۰°C حرارت داده شد تا لایه‌های کربنی باقیمانده حذف شده و نیترید بور خالص به دست آید [۵۲].

۵-۸- تابش الکترونی با انرژی بالا

تولید تک لایه‌های نیترید بور با تابش الکترونی پرتوان کنترل شده با استفاده از فرآیند کاتد پرانی لایه‌به لایه 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°C محصول با خلوص بالا، ساختار فشرده و مورفولوژی مطلوب را حاصل می‌کند.

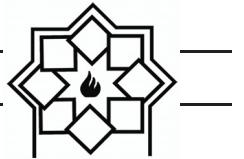
- سنتز h-BN توسط اسپری درایینگ و کلسانینه - نیتریده کردن روش موفقیت آمیزی برای تولید پودر h-BN با کریستالی شدن بالا در مقیاس صنعتی است.
- روش جدیدی از سنتز BN بدست آمده که در آن فاز- h-BN از ترکیب دو ماده‌ی NaN_3 و BBr_3 در دمای 350°C حاصل می‌شود. پودرهای نانوکریستال BN از طریق این واکنش در اتوکلاو بنزن‌دار و بدون استفاده از حلal به دست می‌آیند.
- روش احیای کربوترمال با استفاده از B_2O_3 و کربن در حضور گاز نیتروژن انجام می‌شود و در دمای 1500°C نیترید بور خالص حاصل می‌شود. ولی مشکل این روش راندومان پایین آن می‌باشد.
- برای افزایش مقدار نیترید بور تولید شده به روش احیای کربوترمال از افزودنی‌های مختلف از جمله اکسید کلسیم و کربونات کلسیم استفاده کرده‌اند که میزان 10° درصد افزودنی اکسید کلسیم بهینه می‌باشد.
- افزودن سدیم کربنات در روش احیا کربوترمال فاز مطلوب نیترید بور زیاد کرده و مقدار کاربرد بور نامطلوب کاهش می‌دهد. از طرفی نتایج نشان می‌دهد که کربنات سدیم سرعت تولید کربوترمیک نیترید بور هگزاگونال را افزایش می‌دهد ولی از دست دادن اکسید بور و اکسید سدیم زیاد است که باعث می‌شود استفاده از آن در 1500°C غیرعملی باشد. بیشترین مقدار نیترید بور به

۲بعدی یک چالش بزرگ به حساب می‌آید. روش تراش مکانیکی^۱ ساده‌ترین راه برای سنتز ورقه‌های نانو نیتریدبور 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 ۲بعدی الکترونیکی وجود دارد. رسوب شیمیایی بخار (CVD)، یک روش امیدوار کننده برای غلبه بر این محدودیت‌ها است. یکی از معایب اصلی سنتز نیتریدبور قیمت بالای آن بسته به خلوص آن می‌باشد. گرچه نیتریدبور هدایت حرارتی بالایی مانند نیترید آلمینیوم دارد، ویسکوزیته آن هنگام پر کردن شدیداً افزایش می‌یابد که بنابراین کاربرد آن را محدود می‌کند[۵۶].

۱۰- نتیجه‌گیری

- نیترید بور هگزاگونال یک ماده سرامیکی چند منظوره است که دارای خواص استثنایی و کاربردهای گستردۀ 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 خان‌لوله تفنگ‌های سبک است که به عنوان کاهنده اصطکاک و انحراف و افزاینده سرعت و نقطه‌زنی بالاتر به صورت پوشش بر سطح گلوله و یا خان‌لوله تفنگ اعمال می‌شود.
- یکی از روش‌های ارزان قیمت برای سنتز نیترید بور هگزاگونال روش کم هزینه و دما پایین به نام مسیره

^۱ mechanical exfoliation method



برای تولیدشان به سمت خود جلب کردند که این ویژگی‌ها باعث می‌شود کاربردهایی به عنوان کاتالیزور، دیرگذازهای شیمیایی، وسایل فتوالکتریک و کاربردهای بیوتکنولوژی داشته باشند.

- با تولید پودرهای BN با استفاده از NaN_3 و NaBF_4 مخصوصات شامل ۳۰ تا ۴۰ درصد کره‌های تو خالی و ۱۰ درصد نانوتیوب‌های BN می‌شود. با توجه به سطح ویژه‌ی مخصوصات، این مخصوصات قادرند تا به عنوان کاتالیزور استفاده شوند. به هر حال پایداری دمای بالا این مخصوصات را برای استفاده در محیط‌های دمای بالا مفید می‌کند.
- کره‌های تو خالی BN توسط واکنش BBr_3 و NaNH_2 که در دمای اتاق سنتز می‌شوند دارای قطر $80\text{--}300\text{ nm}$ هستند.
- روش‌های متعددی جهت سنتز نانوساختارهای نیترید بور دو بعدی 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

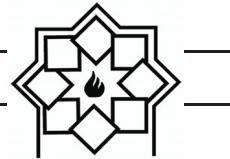
- [1] P, PalmeroPaola. "Structural ceramic nanocomposites: a review of properties and powders' synthesis methods." *Nanomaterials* 5.2 -2015.
- [2] M. Monteiro, S. Neves, "Cubic boron nitride competing with diamond as a superhard engineering material—an overview." *Journal of Materials Research and Technology* 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 120°C و اتمسفر آمونیاک تحت عملیات حرارتی قرار گرفت.

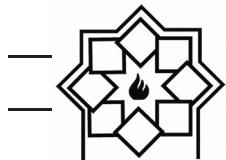
- افزودن اکسید قلیایی خاکی اکسید باریم و اکسید منیزوم سرعت واکنش تولید نیترید بور را زیاد کرده و از دست رفتن کربن را کاهش می‌دهد.
- به طور کلی افزایش کربونات پتاسیوم باعث افزایش بلورینگی نیترید بور می‌شود و اندازه ذرات افزایش یافته و توزیع اندازه ذرات نیز وسیع تر می‌شود. مقدار نیترید بور هگزاگونال تشکیل شده تا ۴۰ درصد وزنی کربونات پتاسیوم افزودنی زیاد می‌شود و سپس کم می‌شود که این امر به دلیل تبخر 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 h-BN 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 نیترید 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 نیتریدبور افزودنی کربونات لیتیوم برای افزایش اندازه ذرات نیتریدبور به ترتیب تاثیر بیشتری از کربونات سدیوم 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. Aydoğdu, 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". Nekeri, 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 Na₂CO₃ 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 CaCO₃ 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.
- Raman signatures." *Small* 7.4 (2011): 465-468.
- [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.