ETH zürich

ETH Library

Hochdruck- und Hochtemperatur-Reaktionen von Boridcarbiden und Boridnitriden

Doctoral Thesis

Author(s):
Widmer, Daniel

Publication date:
2007

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-005412231

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

DISS ETH Nr. 17226

Hochdruck- und Hochtemperatur-Reaktionen von Boridcarbiden und Boridnitriden

Abhandlung
zur Erlangung des Titels

Doktor der Naturwissenschaften

der

Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

vorgelegt von

Daniel Widmer

Dipl. Chem. ETH
geboren am 10.06.1977
von Littau (LU) und Eschenbach (LU)

angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. R. Nesper, Referent
Prof. Dr. P. Ulmer, Korreferent
Prof. Dr. W. Steurer, Korreferent

2007

Zusammenfassung

Diamant ist noch immer das härteste bisher bekannte Material und hat gleichzeitig eine relativ geringe Dichte. Es gibt eine Reihe weiterer superharter Stoffe mit interessanten Eigenschaften. Das Ziel dieser Arbeit war die Herstellung neuer Verbindungen aus den leichten Elementen Li, Na, Mg, Ca, B, C und N. Synthesen dazu wurden bei hohen Temperaturen (bis 1600 °C) und hohem Druck (bis 15 GPa) durchgeführt. Es wurden folgende Verbindungen entdeckt: β-$Li_2B_6(Li_2O)_{0.25}$, CaB_2C_4 und CaB_2C_6.

Bei der Umsetzung des aus linearen Borketten bestehenden LiB_x unter 14 GPa und 1000 °C wurde eine Reaktion beobachtet. Das bisher beste Modell hat eine kubische Elementarzelle (a = 4.290(2) Å) und die Summenformel $Li_2B_6(Li_2O)_{0.25}$. Es besteht aus über Bor-Bor-Bindungen verknüpften B_6-Oktaedern und dazwischen eingelagerten Lithiumkationen und Sauerstoffanionen. Strukturell ist es ähnlich dem bekannten Li_2B_6. Erfolglos blieb dagegen der Versuch, LiB_x unter hohen Temperaturen mit hexagonalem BN zur Reaktion zu bringen und damit eine netzwerkartige Li/B/N-Verbindung zu erzielen.

Die Schichtverbindung LiBC erwies sich als sehr stabil: Sie liess sich weder in eine neue Modifikation drücken noch auf einfache Weise partiell deinterkalieren. Auch andere Alkali- oder Erdalkalikationen konnten bisher nicht eingebaut werden. In einigen Fällen traten bei der Synthese von LiBC Mikrorisse im Reaktionsgefäss (Niobampulle) auf, so dass während der Umsetzung Lithium erweichen konnte. Es entstand ein schwarzes Produkt mit der Zusammensetzung $Li_{0.32}BC$, welches ebenfalls hexagonale (B,C)-Schichten enthält.

Vom ähnlich aufgebauten MgB_2C_2 war bereits eine Phasenumwandlung bei 11 GPa bekannt. Bis zu einem Druck von 15 GPa konnte keine weitere Umwandlung beobachtet werden. Die Verbindung CaB_2C_2 liess sich unter Hochdruck ebenfalls nicht verändern. Der Einbau von Natrium zu einer Verbindung $Na_{2x}Ca_{1-x}B_2C_2$ war nicht erfolgreich.

Neue Phasen im System Ca/B/C wurden dagegen im Laufe der Optimierung der CaB_2C_2-Synthese gefunden. Bei Temperaturen ab 1500 °C wurde dieses abgebaut und

es entstanden hexagonale Schichtverbindungen mit tieferem Ca- und B-Anteil als im Ausgangsstoff. Sie haben die Summenformeln CaB_2C_4 und CaB_2C_6, wobei die genaue Anordnungen der Bor- und Kohlenstoffatome nicht vollständig geklärt werden konnte. Die Verteilung der Calciumkationen wurde diskutiert und erwies sich bei CaB_2C_6 als völlig fehlgeordnet. In CaB_2C_4 wurde gefunden, dass die Calcium-Kationen ekliptischen Stapelung auftreten.

Es wurde eine Vielzahl von thermischen Umsetzungsversuchen mit $Ca_3(BN_2)_2$ und potentiellen Reaktionspartnern getestet. Dabei wurden keine neuen Verbindungen gefunden. Ebenso wurde bei der Umsetzung von NaC_2N_3 mit verschiedenen Substanzen zwar teilweise eine Reaktion beobachtet, aber es wurde keine neue Verbindung gefasst. Die verwandte Verbindung $Ca_{10}(BN_2)_4(CBN)_2$ veränderte ihre Struktur unter Hochdruck nicht; es kam zu keiner Vernetzung der mehratomigen Anionen.

Amorphe Si/B/N/C-Keramiken verschiedener Zusammensetzungen wurden auf ihre Beständigkeit bei hoher Temperatur resp. unter hohem Druck untersucht. Bei 2000 ℃ resp. bei 10 GPa und 1000 ℃ wurde die kinetische Hemmung überwunden und kristallisierten die thermodynamisch stabileren, binären Phasen aus. Um welche es sich handelte, wurde aufgrund der angewendeten Methode und der Summenformel der Keramik bestimmt. Nicht die thermodynamische Stabilität, sondern kinetische Vorgänge, welche die nächste Umgebung der Atome in der amorphen Keramik betreffen, spielen die entscheidende Rolle.

Abstract

Diamond still is the hardest known material and has a relatively low density, but there exists also a large number of other superhard substances with interesting properties. The goal of this work was the synthesis of novel materials made of the light elements lithium, sodium, magnesium, calcium, boron, carbon, and nitrogen at high temperatures (up to 1600 ℃) and high pressures (up to 15 GPa). The following compounds were discovered: β-$Li_2B_6(Li_2O)_{0.25}$, CaB_2C_4, and CaB_2C_6.

LiB_x consists of linear boron chains; at 14 GPa and 1000 ℃ a new compound is formed. The best model so far has a cubic unit cell (a = 4.290(2) Å) and the formula $Li_2B_6(Li_2O)_{0.25}$. In a framework of B_6-octahedra, linked by boron-boron-bonds, lithium cations and oxygen anions are embedded. A similar structure is known from Li_2B_6. Attempts to react LiB_x with hexagonal boron nitride at high temperatures to build a Li/B/N-network were not successful.

The layered structure of LiBC proved to be very stable: It was neither possible to obtain a new modification by pressing nor to achieve partial lithium deintercalation lithium in a simple way. Other alkaline or earth alkaline cations could not be inserted between the layers. During the synthesis of LiBC in some cases lithium could escape through micro cracks in the niobium ampoule and a black product with the approximate composition $Li_{0.32}BC$ and likewise hexagonal (B,C)-layers was found.

MgB_2C_2, a compound with similar structure, is known to undergo a phase transition at 11 GPa. Up to 15 GPa no further transition was established. Also, for CaB_2C_2 no phase transition under high pressure was observed. Adding sodium to the synthesis of CaB_2C_2 for obtaining a compound $Na_{2x}Ca_{1-x}B_2C_2$ did not lead to the desired products.

During the optimization of the CaB_2C_2 synthesis new phases in the system Ca/B/C were produced. Thermal decomposition at 1500 ℃ and higher temperatures resulted in hexagonal layered compounds with a lower calcium and boron ratio compared to the starting substance. Their compositions are CaB_2C_4 and CaB_2C_6 with a not yet completely resolved constitution of the boron and carbon atoms in the layers. The distribution

of the calcium cations was discussed: In CaB_2C_4 it proved to be arranged ecliptic, in CaB_2C_6 disorder was found.

A multitude of thermal reactions of $Ca_3(BN_2)_2$ with various potential reactants were tested, but no new compound was found. Reactions of NaC_2N_3 with different substances led only to already known products. The related compound $Ca_{10}(BN_2)_4(CBN)_2$ was not undergoing any transitions under high pressure; the anions did not cross-link.

Amorphous Si/B/N/C ceramic samples were treated with high temperature and high pressure to analyze their resistance towards high temperatures und high pressures. At 2000 ℃ and normal pressure as well as at 1000 ℃ and 10 GPa the kinetic barrier was overcome and a part of the substance crystallized in the thermodynamic more stable binary phases. The composition of the samples and the applied method of conversion determined the products. Not the thermodynamic stability of the phases but kinetic processes concerning the surroundings of the atoms in the amorphous matrix were the important factors.