Synthese und strukturelle Charakterisierung ternärer kristalliner B/C/N-Phasen

Vom Fachbereich Materialwissenschaft
der Technischen Universität Darmstadt
zur
Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte

Dissertation

von
Diplom-Mineraloge Jeffrey P. Nicolich
aus Hartford, Connecticut, U.S.A.

Berichterstatter:	Prof. Dr. Ralf Riedel
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. Gerhard Brey (Universität Frankfurt)
Drittgutachter:	Prof. Dr. Hugo Ortner
Tag der Einreichung:	5.1.2000
Tag der Mündlichen Prüfung:	15.2.2000

Darmstadt 2000
D17

Forschungsberichte Neue Materialien aus dem Fachgebiet
Disperse Feststoffe TU Darmstadt

Band 10

Jeffrey Nicolich

Synthese und strukturelle Charakterisierung ternärer kristalliner B/C/N-Phasen

D 17 (Diss. TU Darmstadt)

Shaker Verlag
Aachen 2000

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Nicolich, Jeffrey:
Synthese und strukturelle Charakterisierung ternärer kristalliner B/C/N-Phasen / Jeffrey Nicolich. - Als Ms. gedr. - Aachen : Shaker, 2000
(Forschungsberichte Neue Materialien aus dem Fachgebiet Disperse Feststoffe TU Darmstadt ; Bd. 10)
Zugl.: Darmstadt, Techn. Univ., Diss., 2000
ISBN 3-8265-7366-8

Copyright Shaker Verlag 2000
Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISBN 3-8265-7366-8
ISSN 1434-503X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen
Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9
Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Ralf Riedel gilt mein besonderer Dank für die Annahme als Doktorand, die interessante Themenstellung und für die Betreuung und Begutachtung dieser Arbeit.
Herrn Prof. Dr. Gerhard Brey bin ich zu großem Dank verpflichtet für die Möglichkeit, einen Teil meiner Forschung in seinem Institut zu tätigen, sowie seine stete Diskussionsbereitschaft und nicht zuletzt für die Erstellung des Zweitgutachtens.
Herrn Prof. Dr. Hugo Ortner danke ich für die Erstellung des Drittgutachtens.
Den Herrn Doktoren E. Kroke und A. Zerr danke ich für die zahlreichen Diskussionen und Anregungen, die sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.
Herrn Thomas Kautz und Daniel Röhnert danke ich für die Hilfestellung bei der Durchführung der Hochdruckexperimente an der Belt-Apparatur.
Die TEM-Experten Dr. F. Hofer, Dr. A. Kleebe und Dr. G. Miehe waren für den analytischen Beleg der Ergebnisse von großer Hilfe.
Frau S. Reichert und Frau C. Fasel sind für die thermischen Analysen herzlichst gedankt.
Prof. Dr. W. Jägermann und E. Golusda danke ich für die XPS-Messungen.
Frau Dr. F. Babonneau und Frau Dr. C. Gervais (beide Université Pierre et Marie Curie, Paris) danke ich für die angefertigten Festkörper-NMR-Messungen.
Herzlichen Dank auch an Frau Litzius für die Ramanspektren.
Dr. J. Bill und D. Sauter (beide MPI Stuttgart) sind für ihre Kooperation und Diskussionsbereitschaft gedankt.
Schließlich möchte ich mich bei allen Kollegen und Kolleginnen bedanken, die durch ihre Hilfsbereitschaft und konstruktive Zusammenarbeit zum Fortschritt dieser Arbeit beigetragen haben.

Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
Å	Ångström, 10^{-9} m
AES	Auger-Elektronen Spektroskopie
ARE	Activated Reactive Evaporation
c-BN	kubisches Bornitrid
CVD	chemische Gasphasenablagerung
DTG	Differentielle Thermogravimetrie
ECR	Elektron Zyklotron Resonanz
EDX	energiedispersive Röntgenanalyse
ESCA	Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (= XPS)
ESI	Electron Spectroscopic Imaging
eV	Elektronenvolt
FT-IR	Fourier-Transform Infrarotspektroskopie
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPa	10^9 Pascal
h-BN	hexagonales Bornitrid
HRTEM	hochauflösendes Transmissionselektronenmikroskopie
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IR	Infrarot, Infrarotspektroskopie
KPa	10^3 Pascal
MPa	10^6 Pascal
MS	Massenspektrometer, Massenspektrum
n.b.	nicht bestimmt
PACVD	plasmagestützte chemische Gasphasenablagerung
PDF	Powder Diffraction File
PVD	pysikalische Gasphasenablagerung
REM	Rasterelektronenmikroskop, Rasterelektronenmikroskopie
STA	Simultane Thermoanalyse
T	Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskop, Transmissionselektronenmikroskopie

TGA	Thermogravimetrische Analyse
t.P.	turbostratische Phase
Wm	Wattmeter
XES	Röntgenemissionsspektroskopie
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
λ	Wellenlänge
μ	Absorptionskoeffizient
ρ	Dichte

Inhaltsverzeichnis

1 Zusammenfassung 1

2 Einleitung 4

3 Literaturübersicht 7

3.1 Kohlenstoff und Bornitrid 7

3.1.1 Kristalline Modifikationen des Kohlenstoffs 7

3.1.2 Bornitrid 8

3.2 Borcarbonitrid 9

3.2.1 Theoretische Berechnungen 9

3.2.2 Drucklose Darstellung ternärer B/C/N Phasen 10

3.2.3 Hochdrucksynthesen von Borcarbonitrid 20

4 Experimentelle Durchführung 25

4.1 Verwendete Borane 25

4.2 Darstellung von Bis(trimethylsilyl)carbodiimid 25

4.3 Darstellung des $B(CN)_2(N{=}C{=}N)SiMe_3$, P3 25

4.4 Elementaranalysen 26

4.5 Vernetzung und Pyrolysen 27

4.6 Auslagerung bis 2200 °C 27

4.7 Hochdruckexperimente in einer Belt-Apparatur 28

4.8 Hochdruckexperimente mit Diamant-Hochdruckzellen 31

4.9 Simultane Thermoanalyse 32

4.10 Infrarot-Spektroskopie 32

4.11 NMR-Spektroskopie 32

4.12 Raman-Spektroskopie 33

4.13 Röntgenpulverdiffraktometrie 33

4.13.1 Verwendete Geräte 33

4.13.2 Weitwinkelbeugung 34

4.13.3 Phasenidentifikation 34

4.13.4 Quantitative röntgenographische Phasenanalyse 35

4.14 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) 37

4.15 Transmissionselektronenmikroskopie / EELS 38

4.16 Rasterelektronenmikroskopie 39

5 Ergebnisse und Diskussion ... 40

5.1 B/C/N aus Aminboranen ... 40

5.1.1 Polymerbildung – Vernetzung – Pyrolyse ... 40

5.1.1.1 Pyrolyse von Piperazin-Boran, **P1** ... 40

5.1.1.2 Pyrolyse von Pyridin-Boran, **P2** ... 41

5.1.2 Chemische Analyse ... 43

5.1.3 Röntgendiffraktometrie, Transmissionselektronenmikroskopie ... 43

5.1.4 Röntgenweitwinkelbeugung ... 45

5.1.5 Thermoanalyse bis 1500 °C ... 46

5.2 Umsetzung von Bortrichlorid mit Bis(trimethylsilyl)carbodiimid ... 46

5.2.1 Darstellung von Bis(trimethylsilyl)carbodiimid ... 47

5.2.2 Synthese des B/C/N-Polymers ... 47

5.2.2.1 Schwingungsspektroskopie ... 49

5.2.2.2 Pyrolyse von $B(CN)_2(NCN)(SiMe_3)$ ... 53

5.2.2.3 Thermoanalyse von $B(CN)_2(NCN)(SiMe_3)$ bis 1200 °C ... 56

5.2.2.4 Festkörper NMR ... 57

5.3 Hochtemperatur-Thermogravimetrie der Pyrolysate ... 60

5.3.1 Hochtemperaturverhalten von Pyrolysat P1 ... 60

5.3.2 Hochtemperaturverhalten von Pyrolysat P2 ... 61

5.3.3 Hochtemperaturverhalten von Pyrolysat P3 ... 62

5.3.4 Diskussion ... 63

5.4 Oxidationsverhalten der Pyrolysate ... 64

5.5 Isotherme Auslagerungen ... 65

5.5.1 Auslagerung bis 1600 °C ... 65

5.5.1.1 Pyrolysat **P1** ... 65

5.5.1.2 Pyrolysat **P2** ... 66

5.5.1.3 Pyrolysat **P3** ... 68

5.5.2 Auslagerung bis 1800 °C ... 71

5.5.2.1 Pyrolysat **P1** ... 71

5.5.2.2 Pyrolysat **P2** ... 72

5.5.2.3 Pyrolysat **P3** ... 73

5.5.3 Auslagerung bis 2000 °C ... 74

5.5.3.1 Pyrolysat **P1** ... 74

5.5.3.2 Pyrolysat **P2** ... 78

5.5.3.3 Pyrolysat **P3** 81
5.5.4 Auslagerung bis 2200 °C 84
5.5.4.1 Pyrolysat **P1** 84
5.5.4.2 Pyrolysat **P2** 85
5.5.4.3 Pyrolysat **P3** 87
5.5.5 Diskussion 88
5.6 Synthese von graphitartigem Borcarbonitrid, BC_2N, unter Hochdruckbedingungen 93
5.6.1 HP/HT-Synthese mit P2 (FFM1) 95
5.6.2 HP/HT-Synthese von g-BC_2N mit P1 (FFM2) 96
5.6.3 Änderung der Temperatur, Zeit und Kapselmaterial (FFM3) 101
5.6.4 Verkürzung der Haltezeit (FFM4) 109
5.6.5 Erniedrigung der Synthesetemperatur (FFM5) 110
5.6.6 Erniedrigung des Synthesedrucks (FFM6) 111
5.6.7 Verlängerung der Haltezeit bei 1500 °C mit Ta-Kapsel (FFM7) 113
5.6.8 Synthese von g-BC_2N mit P3 (FFM8) 114
5.6.9 Erhöhung der Synthesetemperatur auf 1600 °C, Material: P3 (FFM9) 116
5.6.10 Erhöhte Synthesetemperatur (1600 °C) mit P1 (FFM10) 118
5.6.11 Verlängerung der Haltezeit mit Pyrophyllitkapsel (FFM11) 119
5.6.12 Diskussion 123
5.6.12.1 Kristallisation von g-BC_2N 124
5.6.12.2 Kristallstruktur von g-BC_2N 125
5.7 Hochdruckexperimente bis 25 GPa 129
5.8 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) 137
6 Ausblick 144
7 Literaturverzeichnis 145