

ОКСИД БОРА (III) В МАКРО- И НАНОСТРУКТУРАХ

Гурулев А.В.¹, Проскурина А.А.¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, e-mail: sanchezzzz98@gmail.com

Оксид бора занимает второе место после SiO₂ по масштабам использования в индустрии. Применяется в изготовлении топлива с высокой плотностью энергии, в производстве высокотехнологичного оборудования, такого как высокочастотные индукционные печи. Так же используется для производства стекол, литейных изделий и в продуктах, требующих устойчивости к высоким температурам. В статье приведены свойства оксида бора III (борный ангидрид) в макро- и наноструктурах. Представлены кристаллические решетки материала, описана зона Бриллюэна. Приведена сравнительная таблица характеристик борного ангидрида в макро и нано диапазонах. Из литературных данных получена зависимость изменения характеристик наноматериалов в сравнении с макроструктурами. При переходе от макро- до нано-состояния температура плавления увеличилась, при этом температура кипения наоборот, уменьшилась. Также изменилась плотность. Сравнивая размеры наноструктуры с размерами волны Де Бройля и длины свободного пробега можно предположить, что на изменение свойств оксида бора в наноструктуре оказывают как квантовые так и классические размерные эффекты. Кроме того, приведены методы получения нанопорошка оксида бора, такие как сонохимический подход, позволяющий получить нанопорошок размером в 4-5 нм, и механохимический метод, при помощи которого можно получить нанопорошок размером до 32 нм.

Ключевые слова: оксид бора, наноматериалы, размерные эффекты

BORON OXIDE (III) IN MACRO- AND NANOSTRUCTURES

Gurulev A.V.¹, Proskurina A.A.¹

¹National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: sanchezzzz98@gmail.com

Boron oxide is the second most widely used industry after SiO₂. It is used in the manufacture of fuels with high energy density, in such high-tech equipment as high-frequency induction furnaces. It is also used for the production of glass, foundry products and in products requiring high temperature resistance. The article presents the properties of boron oxide III (boric anhydride) in macro- and nanostructures. The crystal lattices of the material are presented, the Brillouin zone is described. Comparative table of boric anhydride in macro and nano ranges is given. Characteristics of changes in the characteristics of nanomaterials in comparison with macrostructures were obtained from the literature data. During the transition from the macro- to nano-state, the melting temperature increased, while at this boiling point, on the contrary, decreased. The density has also changed. Comparing the size of the nanostructure with the size of the De Broglie wave and the parameters of the free path, it can be assumed that the change in boron oxide in the nanostructure is affected by both quantum and classical size effects. In addition, methods of obtaining boron oxide nanopowder have been applied, such as a sonochemical approach, which makes it possible to obtain a nanopowder with a size of 4-5 nm, and a mechanochemical method, which can be used to obtain a nanopowder with a size of up to 32 nm.

Key words: boron oxide, nanomaterials, dimensional effects

Введение. Бор - один из наименее изученных элементов, которые могут применяться в качестве добавок в области полупроводников. Бор может быть использован в качестве присадки в топливе [1].

Замечательные свойства оксида бора позволяют использовать его нанопорошки в различных областях. Например, выдающиеся оптические свойства дают возможность его добавления при изготовлении боросиликатного стекла, обладающего высокой стойкостью к механическим и термическим воздействиям.

Анализ свойств оксида бора в микро- и наноструктурах. Нанопорошки бора - привлекательная перспектива для практических применений во многих областях, таких как термоэлектрическая преобразование энергии, высокоэнергетические материалы, высокотемпературные приборы и огнеупорные материалы. Все благодаря следующим свойствам: наибольшей объемной теплоте сгорания ($135,8 \text{ МДж/л}$) и третьей по величине гравиметрической теплоте сгорания ($58,5 \text{ МДж}\cdot\text{кг}^{-1}$) после водорода и бериллия. Обладает высокой температурой плавления [2].

Особенность бора в том, что имея дефицит валентных электронов (которых меньше, чем орбиталей), он не образует металлические связи, как это происходит обычно в металлах. В отличие от других элементов, бор соединяется ковалентными связями [3]. Благодаря этому он может образовывать оксид бора - кристаллическое или стеклообразное вещество с диэлектрическими свойствами [3].

Оксид бора имеет гексагональную кристаллическую решетку (см. рис. 1).

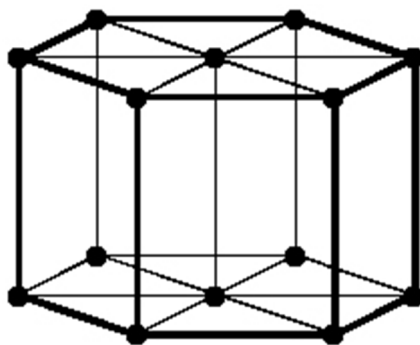


Рис. 1. Гексагональная кристаллическая решетка [4].

Гексагональный оксид бора состоит из атомов бора и кислорода, расположенных в сотовидной решетке (см. рис. 2).

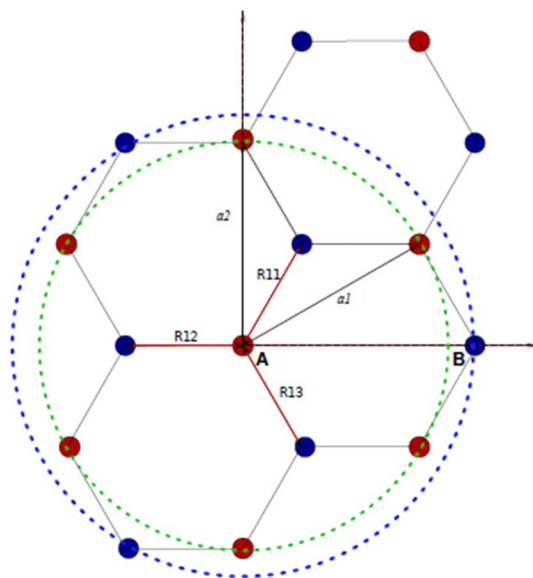


Рис. 2. Гексагональная решетка оксида бора, построенная из двух наложенных друг на друга треугольных подрешеток, А и В. Красный кружок обозначает вторых ближайших соседей центра атома, синий кружок третий ближайший [5].

Параметры прямой решетки оксида бора B_2O_3 : $a=0.43358$ нм, $c=0.83397$ нм [6].

Свойства материала принято исследовать в обратном пространстве. Для нахождения параметра обратной гексагональной решетки используем формулу:

$$\underline{a} = \frac{2 \cdot \square}{a}$$

где $\underline{a}$ - параметр обратной решетки, a - параметр прямой решетки.

Параметры обратной решетки: $\underline{a}=14.4914$ нм⁻¹, $\underline{c}=7.5341$ нм⁻¹.

Так как оксид бора имеет гексагональную кристаллическую решетку, обратная решетка будет представлять собой тоже гексагональную кристаллическую решетку.

Изображение зоны Бриллюэна для оксида бора показано на рисунке 3.

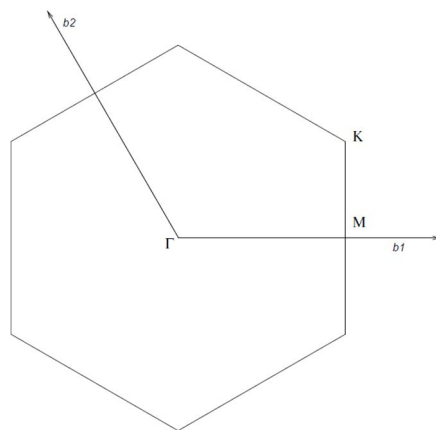


Рис. 3. Зона Бриллюэна гексагональной сингонии B_2O_3 [5].

где М и К - две точки симметрии, в декартовых координатах:

$$M = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \left(\frac{l}{2}, 0 \right) \quad K = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \left(\frac{l}{2}, \frac{l}{2\sqrt{3}} \right).$$

где М - центр прямоугольной грани, К - середина грани, соединяющей две прямоугольные грани.

При производстве материалов с использованием оксида бора важным фактором является размер частиц порошка. Чем меньше размер частиц, тем лучше будут свойства готового изделия. В таблице 1 приведены свойства оксида бора в макро- и наноструктурах.

Таблица 1.

Сравнительный анализ свойств оксида бора макро и наноструктурах

Свойства	Макроструктура оксида бора В ₂ О ₃	Наноструктура оксида бора (нанопорошок) В ₂ О ₃ 20 нм
Цвет	бесцветная стекловидная масса	белое кристаллическое вещество
Температура плавления, °	450 [7]	510 [9]
Температура кипения, °	2100 [7]	1860 [9]
Плотность, г/см ³	2,56 [7]	2,46 [9]
Твердость по Виккерсу, ГПа	16 [8]	16 [8]
Растворимость в воде (при 25°), г/л	40 [7]	36[9]

Как следует из таблицы 1, при переходе от макро- до нано-состояния температура плавления увеличилась на 60 °, при этом температура кипения наоборот, уменьшилась на 240 °, что составляет 13% и 11,4% от изначальных соответственно. Также изменилась плотность, с 2,56 г/см³ на 2,46 г/см³, то есть на 3,9%. Кроме того, изменилась растворимость в воде, а именно уменьшилась на 10%.

Растворимость - это способность вещества образовывать гомогенные смеси с дисперсным распределением компонентов (растворы); определяется в граммах, полностью растворенных

в литре вещества при определенной температуре [10]. Оксид бора по принятой классификации относится к хорошо растворимым веществам (растворимость больше 10 г/л). Так как необходимо сравнить со значением растворимости нанопорошка при 25°С, а известна растворимость макроструктуры при 20 и 100°С [7], то использовался метод интерполяции для получения растворимости при 25°С. Таким образом, растворимость оксида бора в воде с уменьшением размеров частиц уменьшилась на 10%.

Наибольшее значение на изменение свойств оксида бора в наноструктуре оказывают квантовые размерные эффекты. Из сравнения размеров частицы нанопорошка (20 нм) с длиной волны Де Бройля для полупроводников $\lambda_B = 10-100$ нм можно сделать вывод, что квантовые размерные эффекты могут оказывать существенное влияние, поскольку размер наночастицы приближается к меньшему размеру длины волны Де Бройля. К этому же выводу мы приходим, исходя из сравнения температур плавления макро- и наноструктур, т.к. она выросла по сравнению с макроструктурой, а также твердость осталась неизменной.

Не следует исключать влияние классических размерных эффектов. К влиянию классических размерных эффектов относится уменьшение температуры кипения, кроме того, сказывается также влияние приповерхностной зоны.

Применение. Оксидные соединения являются веществами, не проводящими электричество. Однако некоторые соединения, в том числе оксид бора, имея особую фазовую структуру, могут использоваться в твердых оксидных электродах топливных элементов и системах генерации кислорода [9].

Нанопорошок оксида бора применяется в нейтронно-захватной терапии раковых клеток, получении водорода из воды, а также топлива с высокой плотностью энергии. В основном используются для изготовления изоляторов плазменной дуги, материалов для высокочастотных индукционных печей, полупроводниковых твердофазных примесей, материалов конструкции атомных реакторов, в качестве термоядерного реагента при разложении силикатов, добавки в жаропрочную стеклянную посуду, огнеупорные краски и в качестве присадки к смазочным материалам, применяемым при высоких температурах.

Нанопорошок чистого оксида бора необходим для производства некоторых типов стекол, включая оптические и телескопические линзы с высоким показателем преломления и низкими рассеивающими свойствами [11], прочные медицинские стекла (ампулы) и стеклокерамические композиты. Известно, что по оптическим свойствам комплексные соединения, образованные оксидом бора с прочими оксидами, превосходят другие оптические материалы для передачи информации. Были проведены многочисленные исследования по способам изготовления специальных стекол из оксида бора и изучены их оптические и другие свойства. И в этих исследованиях особую роль играли стекла именно с

нанопорошковым ангидридом бора. В процессе производства некоторых нанокompозитов и стекол для различных оптических волокон используются наночастицы оксида бора и боросиликатные соединения. И в зависимости от соотношения концентраций этих компонентов стекла приобретают наилучшие свойства [9].

Общие преимущества использования B_2O_3 в составе стекла заключаются в снижении температуры плавления, повышенном термическом сопротивлении и механической прочности, а также повышенной водной, химической стойкости. А высокая структурная стабильность при радиационном облучении оксида бора и других его соединений [12, 13] обуславливает его применение в космической промышленности [9].

Оксид бора применяется в производстве стекловолокна. Стекловолокно представляет собой волокна или нити, изготовленные из стекла или его производных, но благодаря сложному процессу производства приобретает уникальные свойства, нехарактерные для обычного стекла. Стекловолокно не разбивается при ударе, легко гнется, не деформируясь и не разрушаясь. Используется для изготовления стройматериалов, а также различных высокотехнологичных и прочных легких конструкций. Боросодержащее стекловолокно содержит 5-6 масс.% оксида бора. Прочность на разрыв составляет 3100-3800 МПа, модуль упругости 76-78 ГПа [15].

Также используется при производстве полупроводниковых материалов (в качестве легирующей примеси) и литейных изделий, например, стали, которые требуют устойчивости к высоким температурам, истиранию и коррозии.

Оксид бора участвует при синтезе многих соединений бора. Уникальный потенциал и свойства наноразмерного оксида бора в этих процессах являются предметом пристального внимания инженерных и академических кругов. В частности, оксид бора может использоваться при одной из двух стадий для получения нанопорошков бора механохимическим методом [13].

Спрессованные нанопорошки высокой чистоты используются при создании мишеней для распыления физическим и химическим способом осаждения из паровой фазы, включая простое термическое, электронно-лучевое, низкотемпературное (для органических веществ), послойное атомное осаждение и химическое осаждение металло-органики из паровой фазы. Кроме того, оксид бора является катализатором синтеза органических соединений [9].

Ещё одно интересное применение описывается в работе [14]. Полученные химическим способом ультрадисперсные алмазы (УДА) используют в технологиях производства гальванических покрытий, в компактированных изделиях, алмазных полировальных пастах и прочих композиционных материалах. Однако свойства конечного продукта могут варьироваться благодаря их сильной зависимости от введенных тем или иным способом

примесей. По большей части, свойства меняются в отрицательную сторону. И одним из методов их стабилизации является введение стеклообразующих оксидов, а именно наноразмерного V_2O_5 . Он замедляет окисление, а также уменьшает степень графитизации алмазов, что позволяет повысить температуру для компактирования.

Получение. Сонохимический синтез - это процесс, который использует принципы сонохимии, чтобы заставить молекулы подвергаться химической реакции с применением мощного ультразвукового излучения (20 кГц – 10 МГц). Сонохимия создает горячие точки, которые могут достигать очень высоких температур (5000–25000K), давление более 1000 атмосфер, а скорости нагрева и охлаждения могут превышать 10-11 К/с. Ультразвук высокой интенсивности производит химические и физические эффекты, которые можно использовать для производства или модификации широкого спектра наноструктурированных материалов. Принцип, который вызывает модификацию наноструктур в сонохимическом процессе, - это акустическая кавитация [16]. Пример установки сонохимического синтеза вы можете увидеть на рисунке 4.

С жидкостями, содержащими твердые частицы, подобные явления могут возникать при воздействии ультразвука. Когда кавитация возникает около протяженной твердой поверхности, схлопывание полости становится несферическим и приводит к выбросу высокоскоростных струй жидкости на поверхность. Эти струи и связанные с ними ударные волны могут повредить сильно нагретую поверхность. Суспензии жидкого порошка вызывают столкновения частиц с высокой скоростью. Эти столкновения могут изменить морфологию поверхности, состав и реакционную способность [17].



Рис. 4 - Пример сонохимической установки. [18]

В механохимическом синтезе тепло не используется для химических реакций, что делает его очень подходящим для производства керамики, которая окисляется или разрушается при высокой температуре (например, карбидов и силикатов). Исходные реагенты помещаются в высокоэнергетическую мельницу, где происходят химические изменения, вызванные механическим воздействием в условиях высокой нагрузки и скорости деформации в точках контакта между измельчающими средами. Из-за необходимости выдерживать эти суровые условия, метод подходит только для производства небольших объемов материалов (несколько сотен граммов порошка) [1].

Механохимия радикально отличается от традиционных способов растворения, нагревания и перемешивания химикатов в растворе. Поскольку механохимия устраняет необходимость во многих растворителях, она может помочь сделать многие химические процессы, используемые в промышленности, более экологически безопасными.

Пластическая деформация твердого тела обычно приводит не только к изменению формы твердого тела, но и к накоплению в нем дефектов, изменяющих физико-химические свойства, в том числе реакционную способность. Накопление дефектов используют в химии для ускорения реакций с участием твердых веществ, снижения температуры процессов и других путей интенсификации химических реакций в твердой фазе.

Механохимическим методом производят деструкцию полимеров, синтез интерметаллидов и ферритов, получают аморфные сплавы, активируют порошковые материалы [19].

Заключение. В ходе написания статьи был проведен сравнительный анализ свойств оксида бора в макро- и наноструктурах.

Очевидно, что обработка более массивных, объемных частиц оксида бора требует высоких температур плавления и спекания, а также специального оборудования, что не очень выгодно производителям. Таким образом, изготовление наноразмерного B_2O_3 является необходимым и полезным процессом, а исследование свойств и сравнение макро- и наноструктуры в данной работе достаточно значимы.

Список литературы:

1. Ali Seifolazadeh, Samaneh Mohammadi. Synthesis and characterization of nanoboron powders prepared with mechanochemical reaction between B_2O_3 and Mg powders / Malek-Ashtar University of Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Tehran, P.O. Box 15875-1774, Islamic Republic of Iran, 2015;
2. Bellott BJ, Noh W, Nuzzo RG, Girolami GS. Nanoenergetic materials: boron nanoparticles from the pyrolysis of decaborane and their functionalization. Chem Commun (Camb). 2009 Jun 14;(22): 3214-5;
3. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. - Т.1. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. - С. 193-198;
4. А.Д. Толстой, Р.В. Лесовик. Пособие Материаловедение. М: Издательство ассоциации строительных вузов, 2009;
5. Paul Giraud: Study of the Electronic Structure of hexagonal Boron Oxide on Metals Substrates, San Sebastian, Spain, 2012 - 20-21 с;
6. Michael L. Drummond, Vincent Meunier, Bobby G. Sumpter: Structure and Stability of Small Boron and Boron Oxide Clusters, 2007 - 4 с;
7. Свойства вещества: бора оксид // Химия и токсикология: 2002-2020. [Электронный ресурс]. URL: <http://chemister.ru/Database/properties.php?dbid=1&id=394> (дата обращения: 12.11.2020);
8. V. A. Mukhanov, O. O. Kurakevich, V. L. Solozhenko: On the Hardness of Boron (III) Oxide, Université Paris Nord, Villetaneuse, France, 2008;
9. Boron Oxide Nanoparticles / Nanopowder // American Elements, The advanced materials manufacturer: 1998-2020. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.americanelements.com/boron-oxide-nanoparticles-nanopowder-1303-86-2> (дата обращения: 3.11.2020);
10. <https://bigenc.ru/chemistry/text/3494708>
11. El-Alaily N.A., Mohamed R.M. Effect of irradiation on some optical properties and density of lithium borate glass. Materials Science and Engineering: B, 98, 2003, 193-203;
12. Ramachandran R, Jung D, Bernier NA, Logan JK, Waddington MA, Spokoyny AM. Sonochemical Synthesis of Small Boron Oxide Nanoparticles. Inorg Chem. 2018; 57(14):8037-8041;
13. Mirzayev et al. Thermophysical behavior of nano boron trioxide under high intense electron beam irradiation. Advanced Physical Research: Vol.1, No.2, 2019, pp.63-69;
14. Г.А. Чиганова, Ф.И. Высотин. Влияние модифицирования борным ангидридом на графитизацию наноалмазов. М.: Перспективные материалы, №6, 2012 – с. 70-74;
15. Гутников С.И., Лазоряк Б.И., Селезнев А.Н. Стекланные волокна. Учебное пособие. М: МГУ им. Ломоносова, 2010;
16. А. Е. Баранчиков, В. К. Иванов, Ю. Д. Третьяков. Сонохимический синтез неорганических материалов. М: Успехи химии, 76:2, 2007. - с. 147-168;
17. Sonochemistry // Wikipedia: 2001-2020. [Электронный ресурс]. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Sonochemistry> (дата обращения: 3.11.2020);
18. Сонохимия // hielscher: 2012-2020. [Электронный ресурс]. URL: http://www.ultrazvuc.ru/processe/processes_area_id/1/processes_id/7 (дата обращения: 5.11.2020);
19. Механохимия // Википедия: 2001-2020. [Электронный ресурс]. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Механохимия> (дата обращения: 3.11.2020).