

# NANOTUBES OF RHOMBOHEDRAL BORON CARBIDE, B<sub>4</sub>C

**A.I. Kharlamov, N.V. Kirillova, Kaverina S.N., Ushkalov L.N., Golovkova M.Ye.,  
Gubareni N.I., Fomenko V.V., Kazimirov V.P., Bondarenko M.E.**

Frantsevich Institute for problems of materials science Krjijanivskogo str., 3, Kyiv, 03142, Ukraine

Very recently hollow cylindrical nanostructures were detected by us in a powder-like product consisting of partly X-ray amorphous rhombohedral boron carbide, B<sub>4</sub>C, that was synthesized at low temperature of nanodispersed boron and carbon powders. It was established that the nanotubes and their molecular aggregates are present in powder-like B<sub>4</sub>C along with filamentous nanostructures and nanodispersed particles. Since the filamentous product principally might be formed of gas-phase reagents only, it has been supposed that the growth of the boron carbide nanostructures takes place on a local high temperature nanocentre, which appears due to the exoeffect of reaction between boron and carbon atoms. Despite the low initial equilibrium pressure of boron and, especially, carbon vapors the self acceleration of B<sub>4</sub>C formation reaction is realized as a result of the equilibrium shift during the linking of vaporous carbon and boron and uninterruptedly increasing the local warming up of the reagents owing to the reaction exoeffect. Consequently, in difference to the exo- during the endo processes the formation of filamentous crystals is not quite envisaged from the discussed point of view. However the most of endothermic processes are complex and multiple staged in which separate intermediate stages respecting exothermic reactions are considered as being no limiting. But, since the product at the endothermic processes are formed, as a rule, under, realizing of the very no limiting but exothermic reaction then its formation in the shape of filamentous nanostructures is quite possible. Obtaining of filamentous products at such endothermic processes as carbon thermal oxides reduction, on the other hand, can be an important argument in favor of the gas-phase but not solid-state-phase (heterphase) route of their realization. In particular, obtaining of rhombohedral boron carbide in the process of high temperature ( $\epsilon G = 0$  at 1556 °C) carbon thermal reduction of boron oxide



is realized, according to common consideration, following the route



in which, as it is seen an intermediate stage is also envisaged. This stage respects to the exothermic reaction of interaction between boron and carbon. When this route of reaction (1) realization is truthful, the product due to interaction between boron and carbon atoms could be formed in the

shape of filamentous crystals and in the shape of hollow B<sub>4</sub>C nanostructures as well. In heterogenous-heterphase processes, such as boron and carbon thermal oxide reduction [1, 2], the product inherits morphology of carbon reagent as a result, actually, the gas-transport reaction.

In this report results of rhombohedral boron carbide B<sub>4</sub>C nanotubes synthesis study are presented for the first time. Peculiarities of their formation under condition of boron oxide reduction reaction realization by carbon are discussed. The main feature of the carried out investigation consist in that as a reducing agent was used activated carbon filament (ACF) with nano- and mesopores (with specific surface area more 1042 m<sup>2</sup>/g) that facilitated to the creation of extremely large surface area of the inter phase contact in this heterphase reaction. Glassy B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which is always taken in the excess, saturates mesoporous ACF and, as if, totally wetting it. Thus a network formed of randomly oriented BO<sub>3</sub> groups coexists with the disordered carbon network.

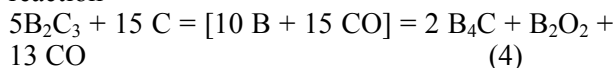
Through variation of initial reagents ratio, synthesis temperature, heating rate and duration of heating modes for obtaining of a monophase filament product were optimized. Structure of the polycrystal carbon filaments according observation by means of optical and electron (JEOL, Superprobe 733) microscopy significantly depends on its formation conditions. Carbon-boron filament, obtained at temperature 2000°C in the atmosphere of argon, though fall apart into large agglomerates of B<sub>4</sub>C particles (Fig. 1 c), but morphology of latter gives no doubts that, as their precursor has been ACF. Under milder synthesis condition carbon-boron filaments with strong bonded double refraction crystallites are formed what rather unusual is that. Diameter of such filaments is noticeably smaller than that of the initial ACF. However the most important is that one of highly oriented in transparent light) filaments consist of cylindrical hollow nanostructures diameter of which is no more than 15 nm (Fig. 1 c).

In addition to the nanotubes filaments comprise their molecular aggregates or perhaps novel morphologies (Fig. 2) that are relevant to boron carbide only. It is worth noticing that nanostructures with similar morphologies were detected by us earlier in boron carbide synthesized of gaseous boron and carbon. The tops boron carbides nanotubes, as can be seen in many images

(Fig. 2b) do not contain any, in particular, metal containing inclusions. It is to be noted that X-ray patterns of highly oriented B<sub>4</sub>C filament (Fig. 1) significantly differs from those of powder-like B<sub>4</sub>C. Mechanisms of nanostructures and polycrystalline B<sub>4</sub>C particles formation at the same process is likely to be drastically different that leads to exposition of different the growth planes. It is reasonable here to note that effect of rather noticeable texturing of powder-like substances had been developed by us [3] earlier by means only of high intensity dispergation of their polycrystalline particles. It is undoubtedly that such original results require unordinary imagination not only of filamentous boron carbide formation mechanism but

also of nucleation and growth of their hollow nanostructures.

It is likely that filamentous B<sub>4</sub>C crystals are formed not at stage (3) but as a result of reaction



in which substances, as if formed at stage (3), are not intermediate but are in composition of an active complex. At the start moment of the reduction process C – C and B – O bonds breaking with CO eliminating is accompanied with the formation of new B – B bonds in glassy B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structure. Filaments noticeably decrease in diameter when shrunk due to lessening of carbon content in them and shortening of bonds length in the glassy frame.

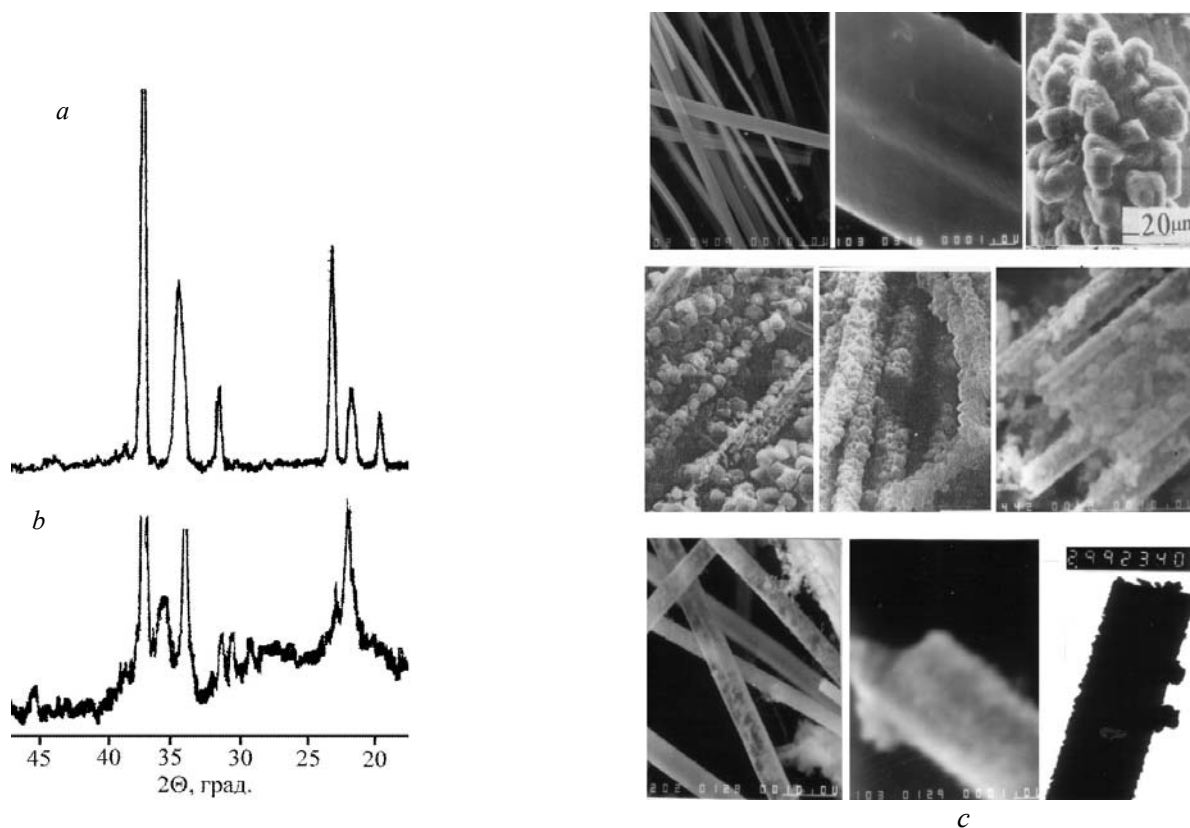


Fig.1 X-ray patterns of polycrystalline (a) and filamentous (b) boron carbide and also SEM of initial ACF, B<sub>4</sub>C samples with different morphology (c).

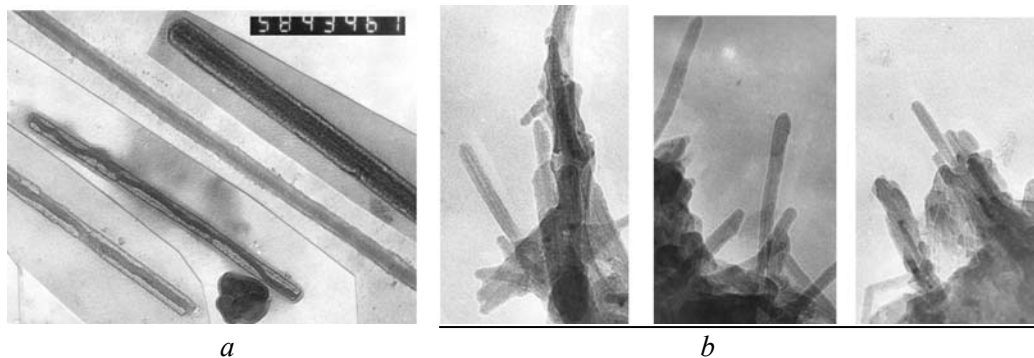


Fig.2. TEM images of nanotubes (a) and their molecular agglomerates (b).

## НАНОТРУБКИ РОМБОЭДРИЧЕСКОГО КАРБИДА БОРА, В<sub>4</sub>С

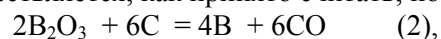
Харламов А.И., Кириллова Н.В., Каверина С.В., Ушкалов Л.Н., Головкова М.Е.,  
Губарени Н.И., Фоменко В.В., Казимиров В.П., Бондаренко М.Э.  
Институт проблем материаловедения им.Францевича НАН Украины,  
ул.Кржижановского, 3, Киев, 03142 Украина

Совсем недавно нами были обнаружены полые цилиндрические наноструктуры в порошкообразном продукте, состоящем из частично рентгеноаморфного ромбоэдрического карбида бора В<sub>4</sub>С, низкотемпературный синтез которого был осуществлен из нанодисперсных порошков бора и углерода. Было установлено, что нанотрубки и их молекулярные агрегаты присутствуют в порошкообразном В<sub>4</sub>С наряду с нитевидными наноструктурами и нанодисперсными частицами. Поскольку нитевидный продукт в принципе может формироваться только из газофазных реагентов, было высказано предположение, что рост наноструктур карбида бора осуществляется на локальном высокотемпературном наноцентре, который создается за счет экзо-эффекта реакции между атомами бора и углерода. Несмотря на низкое начальное равновесное давление паров бора и, особенно, углерода самоускорение реакции образования В<sub>4</sub>С осуществляется в результате смещения равновесия при связывании парообразных бора и углерода и непрерывно возрастающего локального разогрева реагентов за счет экзо-эффекта реакции. Следовательно, в отличие от экзо-, в эндо-процессах формирование нитевидных кристаллов с рассматриваемых представлений, как бы, не предусматривается. Однако большинство эндотермических процессов являются сложными и многостадийными, в которых отдельные промежуточные стадии, отвечающие экзотермическим реакциям, рассматриваются как нелимитирующие. Но поскольку продукт в эндотермических процессах образуется, как правило, при осуществлении именно нелимитирующей, но экзо-термической реакции, то формирование его в виде нитевидных наноструктур является вполне возможным. Получение нитевидного продукта в таких эндотермических процессах, как углетермическое восстановление оксидов, может быть, с другой стороны, важным аргументом в пользу газофазного, а не твердофазного (или гетерофазного) маршрута их осуществления. В частности, получение ромбоэдрического карбида бора в процессе

высокотемпературного ( $\Delta_f G = 0$  при 1556°С) углетермического восстановления оксида бора



осуществляется, как принято считать, по схеме



в которой, как видно, также предусматривается промежуточная стадия (3), отвечающая экзотермической реакции взаимодействия между бором и углеродом. При справедливости такого маршрута осуществления реакции (1) продукт за счет взаимодействия между атомами бора и углерода, может формироваться в виде нитевидных кристаллов, в том числе, и в форме полых наноструктур В<sub>4</sub>С. В гетерогенно-гетерофазных процессах, таких как бор- и углетермическое восстановление оксидов [1,2], продукт наследует морфологию углеродного реагента в результате осуществления, по сути, газотранспортной реакции.

В настоящем сообщении будут впервые представлены результаты изучения синтеза нанотрубок ромбоэдрического карбида бора В<sub>4</sub>С и обсуждены особенности их формирования в условиях осуществления реакции восстановления оксида бора углеродом.

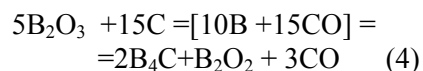
Главная особенность проводимого исследования состоит в том, что в качестве восстановителя использовано активированное углеродное волокно (АУВ) с нано- и мезопорами (с удельной поверхностью более 1040 м<sup>2</sup>/г), что способствовало созданию чрезвычайно большой поверхности межфазного контакта в данной гетерофазной реакции. Стеклообразный В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, который берется всегда в избытке, пропитывает мезопористое АУВ и, как бы, полностью его смачивает. Образующаяся сетка из беспорядочно ориентированных групп ВО<sub>3</sub>, следовательно, сосуществует с неупорядоченной углеродной сеткой

Посредством варьирования соотношения исходных реагентов, температуры синтеза, скорости нагрева и продолжительности термовыдержки были оптимизированы режимы получения

однофазного волокноподобного продукта. Структура поликристаллического карбидного волокна согласно наблюдениям посредством оптической и электронной (JEOL, Superprobe 733) микроскопии существенно зависят от условий его формирования. Карбидоборное волокно, полученное при температуре 2000°C в среде аргона, хотя и распадается на крупные агломераты из частиц В<sub>4</sub>С (рис.1с), однако морфология последних не оставляет сомнения в том, что их прекурсором является АУВ. При более мягких условиях синтеза формируются карбидоборные волокна, в которых двупреломляющие кристаллики достаточно прочно взаимосвязаны (рис.1с). Диаметр таких волокон, и это достаточно необычно, заметно меньше диаметра исходного АУВ. Однако наиболее выжным является то, что одно из высокоориентированных (в проходящем свете) волокон состоит из цилиндрических полых наноструктур, диаметр которых не более 15нм (рис.2а). Наряду с нанотрубками волокно содержит их молекулярные агрегаты, а возможно и новые морфологии (рис.2б), характерные только для карбида бора. Отметим, что наноструктуры с подобной морфологией были обнаружены нами ранее в карбиде бора, синтезированном из паробразных бора и углерода. Вершины нанотрубок из карбида бора, как видно на многих микроизображениях (рис.2в), не содержат какие-либо, в частности, металлсодержащие включения. Важно отметить, что рентгенограмма высокоориентированного волокна В<sub>4</sub>С (рис.1а) заметно отличается от рентгенограммы порошкообразного В<sub>4</sub>С (рис.1в). Механизмы образования наноструктур и поликристаллических частиц В<sub>4</sub>С в одном и том же процесс, вероятно, существенно разные, что приводит к

экспонированию разных плоскостей роста. Уместно здесь отметить, что эффект достаточно заметного текстурирования порошкообразных веществ создавался нами ранее [3] только за счет высокоинтенсивного диспергирования их поликристаллических частиц.

Несомненно, столь оригинальные результаты требуют неординарных представлений о механизмах не только образования нитевидного карбида бора, но и зарождения и роста его полых наноструктур. Возможно, что нитевидные кристаллы В<sub>4</sub>С образуются не на стадии (3), а в результате реакции



в которой вещества, якобы образуемые на стадии (2), не являются промежуточными, а входят только в состав активированного комплекса. В начальный момент восстановления разрушение связей С-С и В-О с удалением СО сопровождается образованием новых связей В-В в стекловидной структуре В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>. Волокно за счет уменьшения в нем содержания углерода и сокращения длин связей в стекловидном каркасе сжимается, заметно уменьшаясь в диаметре.

#### Литература

1. Харламов А.И., Кириллова Н.В., Фоменко В.В., Зайцева З.А. // Докл.НАН Украины. - 2002. -№1. - С.110-116.
2. Kharlamov A. I., Kirillova N.V., Fomenko V.V. et. al. // Inorganic materials.-2003. -**39**, №3. -P.260-265
3. Ayub I, Su D., Willinger M, Kharlamov A. et. al. // Phys. Chem. Chem. Phys. -2003. - **5**. -P.970-978.