

NITRETO DE CARBONO (C₃N₄) SUPERDURO: A POSSIBILIDADE DE OBTENÇÃO¹

Guerold Sergueevitch Bobrovnitchii²

Ana Lúcia Diegues Skury³

Sérgio Neves Monteiro⁴

Rômulo Crespo Tardim⁵

Resumo

A possibilidade da obtenção do nitreto de carbono (C₃N₄) superduro com estruturas cúbica e tetraédrica que, provavelmente, tem dureza quase igual ao diamante foi justificada teoricamente através de cálculos quântico-mecânicos e dinâmico-moleculares. Este material pode ser obtido pela síntese sob altas pressões e altas temperaturas na região da sua estabilidade termodinâmica, ou pela síntese de filmes finos. Entretanto, os dados experimentais não confirmam a exigência prática para a obtenção deste material em sua forma volumétrica. Aliás, as propriedades do material obtido experimentalmente diferem significativamente dos valores indicados pelos cálculos. O objetivo do presente trabalho é consolidar os resultados publicados em relação à obtenção de amostras de C₃N₄ somente sob altas pressões e altas temperaturas, e estabelecer uma análise das causas que se contrapunham à síntese sucessiva do material e ao estabelecimento da estratégia de sua obtenção.

Palavras-chave: Alta pressão; Alta temperatura; Nitreto de carbono; Síntese.

SUPERHARD CARBON NITRIDE (C₃N₄): THE POSSIBILITY OF THE ATTAINMENT

Abstract

The possibility of the attainment of superhard carbon nitride (C₃N₄) with cubic and tetraedrical structures that, probably, have a hardness similar to diamond was theoretically justified through dynamic-molecular and quantic-mechanical calculations. This material can be gotten through the synthesis under high pressure and high temperature in its thermodynamic stability region, or through the synthesis of thin films. However, the experimental data do not confirm the practical requirement for the attainment of this material, in its volumetric form. By the way, the properties of the gotten material differ significantly from the values indicated by the theory. The objective of the present work is to consolidate the results published about the attainment of C₃N₄ samples under high pressure and high temperature, and to establish an analysis of the causes that hinder the successive synthesis of this material and the strategy of its attainment.

Key words: High pressure; High temperature; Carbon nitride; Synthesis.

¹ *Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.*

² *Professor Emérito do SMSD/LAMAV - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), Av. Alberto Lamego, 2000, Campos dos Goytacazes, RJ – Brasil. CEP 28013-600*

³ *Professora Associada do SMSD/LAMAV - (UENF)*

⁴ *Professor Titular do LAMAV – (UENF)*

⁵ *Graduando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais – (UENF)*

1 INTRODUÇÃO

A busca atual por novos materiais superduros, com a dureza próxima ou superior a do diamante, não é tão intensa assim como era há cinco anos atrás, mas ainda prossegue, por exemplo, para a obtenção do nitreto de carbono. Cálculos através de teorias mostram que existe a possibilidade da obtenção de nitreto de carbono superduro (C_3N_4) com estruturas cúbica e tetraédrica de dureza igual ou superior à do diamante.⁽¹⁻³⁾

Assim como o diamante ou o nitreto cúbico de boro, o C_3N_4 provavelmente pode ser obtido pela síntese através de altas pressões e altas temperaturas na sua região de estabilidade termodinâmica, ou pela síntese de filmes finos, utilizando fase vapor-gasosa contendo carbono e nitrogênio.

A maior parte dos trabalhos publicados sobre o C_3N_4 foi dedicada ao método de deposição de filmes finos de C-N. Em trabalhos de revisão, por exemplo⁽⁴⁻⁶⁾ foram apresentados dados sobre a estrutura do cristal de C_3N_4 , caráter das ligações químicas e propriedades físicas. Além de análises dos métodos de obtenção e das propriedades de filmes de C-N.

Porém, Masumoto,⁽⁶⁾ através da análise de resultados de muitas publicações sobre a obtenção de C_3N_4 , chegou à conclusão que apesar da teoria proposta por Teter,⁽¹⁾ onde foram apresentadas propriedades do C_3N_4 ideal, não existem dados convincentes realmente confiáveis sobre a obtenção do C_3N_4 cristalino com a estrutura específica. Muito provavelmente, em vários trabalhos, foi obtido o politipo sem ordenação que se assemelha ao diamante Lonsdaleite. Desse modo, esta revisão de dados não aponta a reais exigências da obtenção do C_3N_4 cristalino. Somente constata que os outros dados experimentais existentes diferem substancialmente dos dados da teoria para estruturas hipotéticas do C_3N_4 .

Pretende-se, portanto, no presente trabalho, consolidar os dados teóricos e experimentais dedicados à obtenção das amostras volumétricas de C_3N_4 , utilizando a síntese via altas pressões e temperaturas, e a análise das causas que dificultam o sucesso destes experimentos.

2 SÍNTESE VIA ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS

2.1 Causas que dificultam a síntese

Sem dúvida nenhuma, uma das principais causas de não se obter sucesso na síntese do C_3N_4 é a falta do conhecimento exato da região de estabilidade termodinâmica e, como consequência, a possibilidade de se utilizar valores reduzidos de pressão na síntese do C_3N_4 .⁽⁷⁾ Basta lembrar as tentativas de obtenção de diamante das décadas de 30 e 40, do século passado. Sem os cálculos teóricos que surgiram no ano de 1939, apesar da participação de cientistas tão famosos como Bridgman, P. W., não foram alcançados valores exatos dos p, T – parâmetros para a síntese de diamante. Além disso, o desenvolvimento do dispositivo capaz de gerar as pressões necessárias em volumes adequados também trás alguns problemas.

As pressões estáticas e dinâmicas de 4,0 GPa^(7,8-10) e 60,0 GPa⁽¹¹⁾ podem não ser compatíveis com os p, T – parâmetros necessários para a transformação de fase ou com a compressão da célula reativa^(12, 13) que deve conter materiais constituídos de C e

N. Maya e Badzian^(12,13) notaram o efeito negativo do hidrogênio, que por sua vez, tem que ser eliminado. Outro assunto cuja abordagem se faz necessária é que as pressões citadas podem ser geradas somente nas bigornas de diamante, as quais têm um volume extremamente pequeno da câmara de compressão.

Muitos pesquisadores apontam a dificuldade básica da síntese de C_3N_4 cristalino como sendo a barreira energética da sua formação.⁽¹⁴⁻¹⁶⁾ Stevens⁽¹⁴⁾ propõe a utilização de materiais que contém carbono com algumas ligações sp^3 , servindo como fatores atenuadores desta barreira. Mas as tentativas de introduzir estes materiais em células reativas com volume da câmara de compressão reduzido não levaram a resultados positivos.

É necessário notar que em conformidade com a síntese de diamantes, pode ser esperado que a síntese de C_3N_4 cristalino ocorrerá sob pressões relativamente baixas (7 a 9 GPa), por conta da utilização de catalisadores especiais.⁽¹⁷⁾

2.2 Síntese sob Alta Pressão

- Utilizando C-N-H:

Os primeiros trabalhos sobre a síntese de C_3N_4 sob alta pressão foram realizados com o auxílio da pirólise de ligações diferentes de C-N-H.^(8,9,11) Muitas substâncias com alto teor de nitrogênio foram aprovadas⁽¹²⁾ sem apresentação de cristais. Vale a pena analisar a publicação de He⁽¹⁸⁾ sobre a chamada síntese sucessiva de C_3N_4 .

A síntese chinesa foi realizada no dispositivo de alta pressão chamado "Belt" sob a pressão de 7,0 GPa e temperatura de 1400° C, usando 3-amino-1,2,4-treasin ($C_3H_4N_4$) em cápsula fechada de Mo. O meio comprimível foi feito de hBN, que garantiu a aplicação da pressão em condições quase hidrostáticas. O processo levou 10 minutos na presença de catalisadores variáveis comprimidos em uma configuração de discos com espessura de 0,5 mm e 4,0 mm de diâmetro. Como catalisadores foram utilizados pós de Co, Ni, Fe e a liga $Ni_{70}Mn_{25}Co_5$. Com a utilização da última liga, o material inicial ($C_3H_4N_4$) transformou-se sob a pressão de 7,0 GPa e temperatura de 1400° C em grãos pretos, similares ao grafite. Na superfície do compacto apareceu uma camada de Ni, na qual foi observada a presença de cristais de C_3N_4 . Os estudos de raio-X indicaram os 12 picos de α - C_3N_4 e β - C_3N_4 .

Considerando que os autores realizaram a síntese de maneira correta sob pressões e temperaturas relativamente baixas, isto significa que todo sucesso está relacionado com o catalisador. Mas não fica claro o papel da inclusões de H, e por isso, os autores podem ter obtido um material composto, e não o C_3N_4 puro.

Dymont e Ma^(19,20) comentam sobre a possibilidade da obtenção de C_3N_4 também sob altas pressões de 7,0 GPa, utilizando como fonte para C-N-H, materiais obtidos pelos processos de eletrólise da solução de acetileno em amoníaco líquido e pirólise da melanina. Os cristais obtidos, cujas dimensões não foram reveladas, têm a rede hexagonal com os parâmetros $a = 0,665$ nm e $c = 0,482$ nm.

- Utilizando as substâncias químicas de N com C:

A quantidade de substâncias químicas somente compostas de C e N é bastante grande e, em conformidade com Zefirov,⁽²¹⁾ atinge mais de 30 unidades, sendo que a maioria dessas substâncias foi obtida somente nos últimos 40 anos. O teor de N nelas varia entre 10 e 87%.

Lamentavelmente, substâncias com teor de N acima de 50% são explosivas. Isto dificulta a sua utilização como matéria-prima para a síntese sob altas pressões e altas temperaturas. Mesmo assim, já foi proposta a utilização de C_9N_{12} e C_3N_{12} .⁽²²⁾ Sem mencionar que a maioria das substâncias de C-N é instável até sob pequenos aquecimentos, e para tal é indicado o uso de altas pressões.

Badding, Maya e Sekine^(10,12,23) utilizaram para a síntese, tetracianoetileno (C_6N_4) e $C_{18}N_{12}$ que possuem 40% de N. Mas, em conformidade com os resultados obtidos, a pressão de 5,0 GPa foi insuficiente e sob a temperatura de 1400° C ocorreu uma perda no teor de N de até 17,8%. Aumentando a pressão até 42 GPa,⁽¹⁰⁾ foi possível diminuir essa perda de N para 2%.

Para que o baixo teor de N para a formação de C_3N_4 pudesse ser aceito, foi proposta a adição de, por exemplo, óxidos de lítio.⁽⁷⁾

O material respectivo para a síntese sob alta pressão é o diciano (ceanogeno) C_2N_2 , cujo diagrama de fases para pressões de até 20 GPa foi apresentado em publicações anteriores.⁽¹⁴⁾ É necessário levar em conta que algumas substâncias de N-C se polimerizam sob alta pressão: para o C_6N_4 basta estar acima de 14 GPa⁽¹⁰⁾ e para o C_2N_2 , acima de 10 GPa.⁽²⁴⁾

Porém, durante a polimerização, é formada uma estrutura paracianogênica de anéis unidos de pirisina.⁽²⁵⁾ Só não é claro se tal estrutura facilita a transformação da rede hexagonal do C_3N_4 em cúbica.

Krall e Hoffman⁽²⁶⁾ observaram o modelo hipotético da obtenção da ligação polimérica C_3N_4 , que sob pressão, pode sofrer a transformação polimórfica em estrutura cúbica de C_3N_4 cristalino. Os autores especulam a possibilidade de um método de síntese do C_3N_4 a partir do produto polimérico inicial, considerando-se pressões de até 16 GPa. O produto final é um pó de cor escura com alta quantidade de Si e pequeno teor de N. Essas pesquisas mostraram que o produto final depende fortemente das condições em que acontece a reação, e por isso é difícil controlar o teor de N em C-N polímeros. Apesar de tudo isto, eles ainda afirmam que o desenvolvimento da síntese de C_3N_4 polimérico está no caminho certo, e que tal material, provavelmente, é o material de partida para a síntese de C_3N_4 cristalino.

- Utilizando material C-N amorfo:

Uma tentativa da síntese de cristais de C_3N_4 sob pressões e a partir de C-N amorfo foi feita por Burdina.⁽²⁷⁾ O material de partida foi preparado em forma de sanduíche de duas placas de Si revestidas por filmes de $CN_x-C_3N_{4,2}$. No resultado da síntese sob a pressão de 7,0 GPa sob 550° C, durante 2 horas, foram obtidos microcristais de CN com dimensões de 30 nm, e teor de 40% de N. Avaliar se o produto se tratava de C_3N_4 foi impossível.

Khabashesku e Xiao^(28,29) mostram que qualquer tentativa de aplicar altas pressões para a síntese de C_3N_4 está acompanhada pela perda de N e pela transformação do restante em grafite, principalmente amorfo.

Como a perda de N influencia o processamento e a obtenção do produto desejado, é indicado que se anule esta perda através da hermetização da câmara de compressão ou célula reativa. A última pode ser feita em forma de ampolas ou cápsulas de material metálico com alta resistência térmica, como o Mo ou o Nb.

É necessário complementar que em nenhum dos trabalhos publicados nesta área, foram feitas tentativas da utilização de pós ativados ou nanopós, obtidos através

de moagem de alta energia. As altas energias superficiais, provavelmente, vão diminuir os valores das pressões da síntese e as perdas de N durante o processamento.

- Utilizando C_3N_4 com estrutura hexagonal, h- C_3N_4 :

O sucesso da síntese do C_3N_4 , em maior parte, depende da escolha do material inicial à base de C-N. Até o momento foram obtidos: h- C_3N_4 semelhante ao grafite, materiais amorfos grafiticos, e “compaundos” semelhantes ao grafite. O comprimento da ligação C-N é igual a 0,138 nm e a distância entre os planos é de 0,32 nm. Isto mostra a provável semelhança da transformação de ligações sp^2 em sp^3 , como acontece nas transformações de grafite em diamante. Em conformidade com os dados publicados por Teter,⁽¹⁾ a pressão de transformação quase grafitica de h- C_3N_4 para C_3N_4 cúbico será de 12 GPa.

3 CONCLUSÕES

- Até o momento, faltam dados exatos e confiáveis sobre a síntese de C_3N_4 cristalico. Entretanto, os dados publicados apontam que a síntese do material em questão será realizada no futuro.
- O caminho que parece mais provável é a síntese da fase sólida através de altas pressões e altas temperaturas. Aliás, para a diminuição da barreira energética, e conseqüente diminuição da pressão de trabalho até valores coerentes com a realidade industrial, é necessária a utilização de métodos catalíticos. Junto com o desenvolvimento de catalisadores otimizados, é necessário elaborar matérias-primas para a síntese e também otimizar os métodos para a preservação da quantidade necessária de N na célula reativa.

REFERÊNCIAS

- 1 TETER, D. M.; HEMLEY, R. J., **Low-compressibility carbon nitrides**. Science, v. 271, n. 5245, p. 53-55, 1996.
- 2 LUI, A. Y.; WENTZCOVICH, R. M., **Stability of carbon nitride solids**. Phys. Rev. B., v. 50, n. 14, p. 10362-10365, 1994.
- 3 COHEN, M. L., **Novel materials from theory**. Nature, v. 338, n. 6213, p. 291-292, 1989.
- 4 VEPREK, S., **The search for novel superhard materials**. J. Vac Sci. Technol., v. 8, n. 17, p. 2401-2420, 1999.
- 5 MAHL, S.; MENDEZ, J. M., **A review of preparation of carbon nitride films**. Ibid., v. 8, n. 10, p. 1809-1830, 1999.
- 6 MATSUMOTO, S., et al. **Of the validity of the formation of crystalline carbon nitride, C_3N_4 . Diamond and related materials**, v. 8, n. 7, p. 1175-1182, 1999.
- 7 NESTING, D. C.; BADDING, J. V. **High-pressure synthesis of sp^2 -bonded carbon nitrides**, Chem. Mater., v. 8, n. 7, p. 1535-1539, 1996.
- 8 KOMATSU, T.; SAMEJIMA, M. **Preparation of carbon nitride C_2N by shock-wave compression of poly (aminomethineimine)**, J. Mater. Chem., v. 8, n. 1, p. 193-196, 1998.

- 9 KOMATSU, T. **Attempted preparation of diamond-like carbon nitride by explosive shock compression of poly (methineimine)**. *Ibid.*, v. 8, n. 11, p. 2475-2478, 1998.
- 10 BADDING, J. V.; PARKER L. J.; NESTING, D. C., **High pressure synthesis of metastable materials**. *J. Solid State Chem.*, v. 117, p. 229-235, 1995.
- 11 WIXOM, M. R. **Chemical preparation and shock wave compression of carbon nitride precursors**. *J. Amer. Ceram. Soc.*, v. 73, n. 7, p. 1973-1978, 1990.
- 12 MAYA, L; COLE, D. R.; HAGAMAN, E. W. **Carbon-nitrogen pyrolyzates: attempted preparation of carbon nitride**. *Ibid.* v. 74, n. 7, p. 1686-1688, 1991.
- 13 BADZIAN, A.; BADZIAN, T. **High pressure crystal phase of carbon nitride**. *Diamond Relat. Mater.*, v. 5, n. 9, p. 1051-1052, 1996.
- 14 STEVENS, A. J.; KOGA, T.; AGEE, C. B., et al. **Stability of carbon nitride materials at high pressure and temperature**. *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 118, n. 44, p. 10900-10901, 1996.
- 15 LU, T. R.; CHEN, L. C.; CHEN, K. H. et al. **Sputtering process of carbon nitride films by using a novel bio-molecular C-N containing target**. *Thin Solid Films*, v. 332, n. 1, p. 74-79, 1998.
- 16 LU, Q.; CAO, C.-B.; ZHANG, J.-T. et al. **The composition and structures of covalent carbon nitride solids synthesized by solvothermal method**. *Ibid.*, v. 372, n. 3, 4, p. 469-475, 2003.
- 17 BEAVER, S.; VOHRA, Y. K. **High pressure-high temperature studies of precursors used in the synthesis of C₃N₄**. *J. of High Pressure Sci. Technol.*, v. 7, p. 992-994, 1998.
- 18 HE, D. W.; ZHANG, F. X.; ZHANG, X. Y. et al. **Synthesis of C₃N₄ crystals under high pressure and high temperature**. *Sci. China. A.*, v. 41, n. 4, p. 405-410, 1998.
- 19 DYMONT, V. P.; NEKRASHEVICH, E. M.; STYARCHENKO, I. M. **Initial description of a bulk crystalline carbon-nitride phase**. *Solid State Commun.* v. 111, n. 8, p. 443-446, 1999.
- 20 MA, H. A.; JIA, J. P.; CHEN, L. X. et al. **High-pressure pyrolysis study of C₃N₆H₆: a route to preparing bulk C₃N₄**. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 14, n. 44, p. 11269-11273, 2002.
- 21 ZEFIROV, N. C.; MAKHONSKOV, V. I. **Sucessos da química de permitilos**. *J. Chem.*, v. 49, n. 4, p. 637-678, 1980 (em russo).
- 22 ODINTSOV, V. V.; PEPEKIN, V. I. **Avaliação das condições da estabilidade termodinâmica e as perspectivas da síntese do nitreto de carbono covalente**. *DAN USSR*, v. 343, n. 2, p. 210-213, 1995 (em russo).
- 23 SEKINE, T.; KANDA, H.; BANDO, Y. et al. **A graphitic carbon nitride**. *J. Mater. Sci. Lett.*, v. 9, p. 1376-1378, 1990.
- 24 YOO, C. S.; NIKOL, M. **Kinetics of a pressure-induced polymerization reaction of cyanogens**. *J. Phys. Chem.* V. 90, p. 6726-6736, 1986.
- 25 VEPREK, S.; WEIDMANN, Y.; GLATZ, F. **Plasma chemical vapor deposition and properties of hard C₃N₄ thin films**. *J. Vac. Sci. Technol. A.* v. 13, n. 6, p. 2915-2919, 1995.
- 26 KROLL, P.; HOFFMANN, R. **Theoretical tracing of a novel route from molecular precursors through polymers to dense, hard C₃N₄ solids**. *J. Amer. Chem. Soc.* v. 121, n. 19, p. 4696-4703, 1999.

- 27 BURDINA, K. P.; ZOROV, N. V.; KRAVCHENKO, O. V. et al. **Synthesis of crystalline carbon nitride**. Mendeleev Commun. n. 6, p. 207-208, 2000, (em russo).
- 28 KHABASHESKU, V. N.; ZIMMERMAN, J. L.; MARGRAVE, J. L. **Powder synthesis and characterization of amorphous carbon nitride**. Chem. Mater., v. 12, n. 11, p. 3264-3270, 2000.
- 29 XIAO, X. C.; LI, Y. W.; JIANG, W. H. et al. **Effects of heat treatment on amorphous carbon nitride prepared by reactive magnetron sputtering**. J. Phys. Chem. Solids, v. 61, n. 6, p. 915-917, 2000.