

- [12] 1 selbst ist gegen Bakterien und Pilze nur schwach wirksam. Wir danken Prof. T. Anke, Kaiserslautern, für diese Untersuchung.
- [13] Wir danken den Herren Dipl.-Biol. Christoph Hahn und Dr. Norbert Arnold für die freundliche Überlassung von *L. trachyspora*, die im Oktober 1998 auf Treibholz am Rißbach im Karwendel gesammelt wurde.
- [14] F. Oberwinkler, E. Horak, *Plant Syst. Evol.* **1979**, *131*, 157–164. Wir danken Prof. F. Oberwinkler, Tübingen, für die Anregung zu dieser Untersuchung.

Eine Sol-Gel-Route zur Synthese von B₄C**

Edwin Kroke,* Karl W. Völger, Alexander Klonczynski und Ralf Riedel

Der klassische oxidische Sol-Gel-Prozess auf der Grundlage der Hydrolyse von Alkoxiden oder Halogeniden ist in den vergangenen Jahrzehnten detailliert untersucht worden.^[1] Eine kontinuierlich und stark steigende Zahl von Publikationen zu diesem Thema zeigt, dass die Sol-Gel-Technik als Methode zur Herstellung oxidischer Materialien immer noch an Bedeutung gewinnt.^[2] Demgegenüber sind nur sehr wenige Berichte über nichtoxidische Sol-Gel-Systeme publiziert worden.^[3] Ein Sol-Gel-Weg zu B/(C)/N-Materialien wurde in den 80er Jahren von Paine und Narula et al. gefunden. Der Prozess beruht auf „Silazanolyse“ von *B*-Trichlorborazinen mit Hexa- (HMDS) oder Heptamethyldisilazan und wurde zur Herstellung von B/C/N-Xerogelen, Aerogelen und h-BN benutzt.^[4] Das Kristallisationsverhalten und die Oxidationsbeständigkeit der Produkte wurden untersucht.^[5] Molekulare Modellverbindungen wurden synthetisiert und strukturell charakterisiert.^[6] Die Ergebnisse dieser Arbeiten wurden in einem Übersichtsartikel zusammengefasst und mit klassischen Herstellungsverfahren für Bornitrid verglichen.^[7]

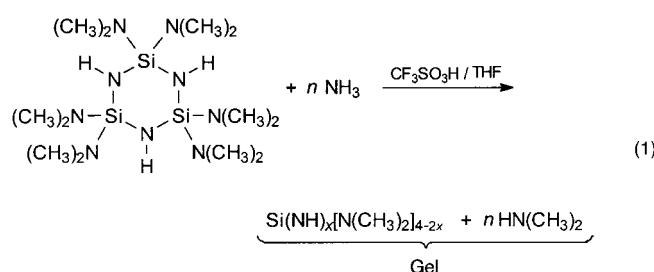
1997 wurde ein Sol-Gel-Prozess entdeckt, der auf Pyridinkatalysierten Umsetzungen von Chlorsilanen RSiCl₃ (R = H, Cl, Alkyl, Aryl) mit Bis(trimethylsilyl)carbodiimid basiert.^[8] Später wurde dieses Sol-Gel-System auf einige Dichlorsilane und funktionalisierte Chlorsilane übertragen.^[9] Daneben gelang es, monodisperse, sphärische Partikel,^[10] Si/C/N-Schichten und Membranen,^[11] Si/C/N-Formkörper und reines SiC-Pulver herzustellen.^[12] Es ist bemerkenswert, dass dieser Sol-Gel-Prozess bezüglich seiner Phänomenologie, einiger chemisch-physikalischer Charakteristika und spektroskopischer Eigenschaften den klassischen oxidischen Systemen analog ist.^[3, 13]

[*] Dr. E. Kroke, Dipl.-Ing. K. W. Völger, Dipl.-Ing. A. Klonczynski, Prof. Dr. R. Riedel
Technische Universität Darmstadt
FB 11, FG Disperse Feststoffe
Petersenstraße 23, 64287 Darmstadt (Deutschland)
Fax: (+49) 6151-166346
E-mail: kroke@hrzpub.tu-darmstadt.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG, Bonn), vom Fonds der Chemischen Industrie (FCI, Frankfurt) und von der der Bayer AG (Leverkusen) unterstützt. Wir danken Frau Dr. Florence Babonneau und Frau Dr. Christel Gervais (Université Paris) für die Festkörper-NMR-Untersuchungen.

Zahlreiche Versuche zur Herstellung von Gele aus Chlorsilanen und HMDS oder anderen Silazanen waren nicht erfolgreich.^[14] Auch sind für Carbide und Nitride von anderen Elementen außer Silicium sowie weitere nichtoxidische Materialien wie Sulfide, Selenide, Boride etc. nur sehr wenige Sol-Gel-Prozesse bekannt.^[3] In der Regel entstehen bei den Versuchen zur Synthese nichtoxidischer Gele feste Niederschläge.

Das erste Beispiel für einen auf einer Ammonolyse-Reaktion basierenden Sol-Gel-Prozess wurde von Bradley et al. entdeckt. Ausgehend von einem Dialkylamin-substituierten cyclischen Trisilan wurden Si/(C)/N-Gele erhalten [Gl. (1)].^[15]



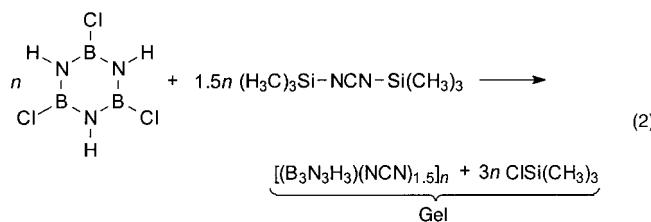
B/C/N-Materialien sind aus verschiedenen Gründen von Interesse. Neue graphitartige ternäre Phasen dieser Elemente sollten Werkstoffe sein, die die Eigenschaften von Graphit und h-BN kombinieren.^[16] In ähnlicher Weise sind für sp³-hybridisierte B/C/N-Materialien Eigenschaften zu erwarten, die zwischen denjenigen von Diamant und c-BN liegen.^[17]

Borcarbid (B₄C) ist ein extrem hartes Material mit diamantähnlichen mechanischen Eigenschaften.^[18] Es wird industriell durch carbothermische Reduktion von B₂O₃ in Lichtbogenöfen hergestellt. Dichte Werkstoffe werden entweder durch druckloses Sintern oder Heißpressen bei 2100–2250 °C hergestellt. B₄C wird für Schutzschilde gegen Geschosse, Düsentriebwerke, Dichtungen und für Schleif- und Schneidwerkzeuge verwendet. Der natürlich vorkommende Anteil am ¹⁰B-Isotop zusammen mit der chemischen Beständigkeit und Stabilität gegen Bestrahlung macht B₄C nützlich für Anwendungen als Neutronenabsorber. Wegen der Fähigkeit, eine elektromotorische Kraft (EMK) zu liefern, die sich mit der Temperatur erhöht, wurde B₄C für Anwendungen zur Stromerzeugung sowie für Hochtemperaturthermoelemente getestet.^[18]

Bei unseren Arbeiten zur Synthese neuer ternärer B/C/N-Phasen haben wir Reaktionen von BCl₃ und *B*-Trichlorborazin mit Bis(trimethylsilyl)carbodiimid untersucht. Es stellte sich heraus, dass BCl₃ feste, unlösliche und nicht schmelzbare Produkte liefert, die je nach Reaktionsbedingungen entweder Chlorreste oder signifikante Mengen an Silicium enthalten. Dagegen gaben Umsetzungen von *B*-Trichlorborazin (B₃N₃Cl₃) mit Bis(trimethylsilyl)carbodiimid in THF, Toluol oder auch ganz ohne Lösungsmittel nichtoxidische Gele. Die nach Alterung und Trocknung hergestellten Xerogele enthalten nur geringe Mengen an Chlor-, Silicium- oder Sauerstoffverunreinigungen.

Die FT-IR- und Raman-Spektren der Produkte zeigten deutlich das Vorliegen der Carbodiimidgruppe mit ihren charakteristischen Schwingungen bei 2180 und 1530 cm⁻¹.^[19] Daneben wurden die zu erwartenden Banden für N-H- und B-N-Bindungen beobachtet. Nur sehr schwache Schwingungsbanden treten für die C-H- und Si-CH₃-Gruppen bei 2980 bzw. 1250 cm⁻¹ auf. Dies stimmt gut mit den Elementaranalysen überein (Tabelle 1), die belegen, dass nur geringe Mengen an Si(CH₃)₃-Endgruppen im Polymer verblieben sind.

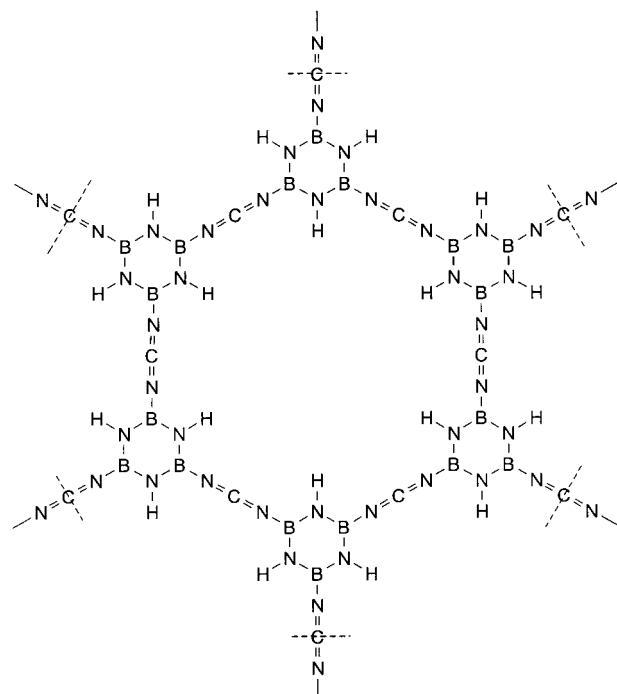
Eine idealisierte Reaktionsgleichung beschreibt Gleichung (2). In Schema 1 ist die für das Polymer vorgeschlagene



Struktur abgebildet. Röntgenbeugungsuntersuchungen bestätigen, dass die Xerogele amorph sind. Das Festkörper-¹¹B-NMR-Spektrum des Xerogels zeigt eine breite Absorptionsbande bei $\delta = 15$, welche dreifach N-koordinierten Boratomen zugeordnet wurde, wobei zwei der Stickstoffatome aus den Borazinringen selbst und jeweils eins von einer Carbodiimidgruppe stammt.

Stickstoff-Adsorptionsmessungen, die nach dem Brunauer-Emmett-Teller(BET)-Modell ausgewertet wurden, ergaben für die Xerogele eine spezifische Oberfläche von 85 m²g⁻¹. Dieses Ergebnis liegt deutlich unter den von Bradley et al. gemessenen Werten von 500–1000 m²g⁻¹ für Si-N-Xerogele. Ähnlich hohe spezifische Oberflächen sind auch typisch für viele oxidische Xerogele.

Die Xerogele wurden in trockenem Argon mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 100 °C h⁻¹ pyrolysiert. Thermo-gravimetrie(TGA)-MS-Untersuchungen deuteten auf zwei Hauptkeramisierungsstufen: Bei 200–300 °C entweicht hauptsächlich Methan was einen Gewichtsverlust von ca. 10% zu Folge hat. Ein weiterer Masseverlust von ca. 40% tritt zwischen 600 und 1000 °C infolge der Freisetzung von größeren Mengen an Stickstoff und Methan auf. Diese Abspaltungsreaktionen spiegeln sich erwartungsgemäß auch in der Elementaranalyse des bei 1200 °C erhaltenen Pyrolysat wider (siehe Tabelle 1). Die Zusammensetzung dieses



Schema 1. Idealisierte Struktur des Carbodiimid-Borazin-Polymernetzes der B/C/N-Gele.

amorphen Produktes liegt sehr nahe an B₄CN₄, welche sowohl auf der BN-C- als auch auf der B₄C-N-Verbindungslinie im ternären B/C/N-Elementsystem liegt (Abbildung 1). Der Kohlenstoffgehalt dieser Substanz ist niedrig, insbesondere wenn man ihn mit den in zahlreichen Studien untersuchten und aus molekularen und polymeren Vorstufen hergestellten B/C/N-Materialien vergleicht.

In der Regel wurden BC_xN-Phasen mit $x \leq 2$, z.B. BC₂N, BC₃N oder BC₄N, beschrieben.^[18–20]

Bei Lagerung des amorphen B₄CN₄(Si_{0.2}) bei 2000 °C bilden sich Stickstoff sowie in geringe Mengen an flüchtigen Siliciumverbindungen; man erhält reines, kristallines B₄C (siehe Tabelle 1 und Abbildung 1), was durch TGA, Röntgenbeugung (XRD) und Elementaranalysen belegt wurde. Eine detaillierte Untersuchung des

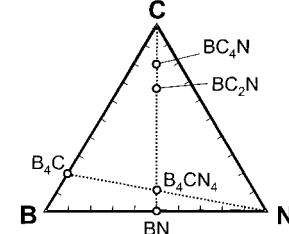


Abbildung 1. Diagramm zur Verdeutlichung der Elementzusammensetzungen im ternären B/C/N-System. Das bei 1200 °C erhaltene amorphe Produkt hat nahezu die Zusammensetzung B₄CN₄ und liegt damit auf dem Schnittpunkt der C-BN- und B₄C-N-Verbindungslinien.

Tabelle 1. Ergebnisse der Elementaranalysen [Gew.-%] für das Xerogel sowie die amorphen und kristallinen Pyrolyseprodukte. Die Messungen wurden durchgeführt vom Analytischen Labor Pascher (Remagen-Bandorf).

Produkt	B	C	N	Si	H	O	Cl	Σ	Summenformel
Xerogel (150 °C/10 ⁻² Torr/1 h)	19.5	19.1	49.5	5.4	3.8	1.2	0.3	98.8	BC _{0.88} N _{1.96} Si _{0.11} H _{2.09} O _{0.04} (BCN ₂ H ₂)
amorphes Produkt (1200 °C/Ar/2 h)	34.9	8.9	49.7	4.7	< 0.3	1.8	< 0.1	< 100.4	BC _{0.23} N _{1.1} Si _{0.05} H _{0.09} O _{0.03} (B ₄ CN ₄)
kristallines Produkt (2000 °C/He/4 h)	78.3	21.0	n.b. ^[a]	99.3	BC _{0.24} (B ₄ C _{0.97}) (B ₄ C)				

[a] n.b. = nicht bestimmt.

Pyrolyse und Kristallisierungsprozessen wird an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Wir haben hier über erste Ergebnisse zur Sol-Gel-Synthese von B/C/N-Polymeren berichtet. Die Xerogele sind nahezu frei von Sauerstoff, Chlor und Silicium, was bemerkenswert ist, da üblicherweise bei ähnlichen Umsetzungen signifikante Mengen an Cl- und $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen in die durch Polykondensationsreaktionen gebildeten dreidimensionalen Netze eingeschlossen werden. Die Pyrolyse der Xerogele bei 1200 °C liefert ein amorphes Material der ungefähren Zusammensetzung B_4CN_4 . Diese Substanz könnte eine interessante Vorstufe für Hochdruck-/Hochtemperatur-Experimente zur Synthese neuer graphitartiger kristalliner B/C/N-Phasen oder solcher mit sp^3 -hybridisierten Zentren sein. Bei 2000 °C kann das Xerogel in reines B_4C umgewandelt werden.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Inertgas im Handschuhkasten und/oder mittels Schlenk-Technik durchgeführt. *B*-Trichlorborazin^[21] und Bis(trimethylsilyl)carbodiimid^[22] wurden wie beschrieben synthetisiert.

In einem typischen Experiment wurden 0.5 g frisch sublimiertes *B*-Trichlorborazin in 1 mL wasserfreiem Toluol gelöst und 1.24 mL Bis(trimethylsilyl)carbodiimid zugegeben. Die klare Lösung wurde auf 45 °C erwärmt. Nach 0.5 h wurde der Kolbeninhalt milchig trüb, und nach 16 h hatte sich ein Gel gebildet. Nach einer Alterungszeit von 30 d bei 45 °C, die nicht von nennenswerter Synärese (Kontraktion) begleitet war, wurde das Gel bei 150 °C/10⁻² Torr im Vakuum getrocknet. Analoge Umsetzungen mit der zehnfachen Menge an Edukten wurden ebenfalls durchgeführt.

In einem ähnlichen Experiment wurden 3.9 g *B*-Trichlorborazin und 9.5 mL Bis(trimethylsilyl)carbodiimid in 50 mL wasserfreiem THF gelöst. Nachdem die Lösung für 2.5 h zum Sieden erhitzt worden war, verfestigte sich der Kolbeninhalt schlagartig unter Bildung eines monolithischen, farblosen Gelkörpers. Das Gel wurde bei 140 °C/10⁻² mbar/2.5 h und 190 °C/10⁻² mbar/0.5 h getrocknet. Wegen der kurzen Alterungszeit enthielt dieses Xerogel noch signifikante Mengen an Chlor (4.75 Gew.-%) und Silicium (6.3 Gew.-%).

Weitere Umsetzungen wurden mit 0.5–5 g *B*-Trichlorborazin in 5–10 mL Toluol oder in einem Überschuss von Bis(trimethylsilyl)carbodiimid durchgeführt. Dabei betrug die Reaktionstemperatur in der Regel 45 °C. Die Mischungen bildeten in Abhängigkeit von der Konzentration der Edukte Gele nach 1–3 d. Nach einer Alterungszeit von 2–40 d wurden auch diese Gele bei 150 °C/10⁻² Torr getrocknet.

Die Xerogele wurden in Quarz-Schlenk-Rohren unter Argon bei 400, 600, 800, 1000 und 1200 °C 2 h pyrolysiert (Aufheizgeschwindigkeit 100 K h⁻¹). Die Auslagerungsversuche bei 1600 und 1800 °C in Ar und bei 2000 °C in He wurden in einem Graphitofen durchgeführt. Bis 1200 °C wurde mit 600 K h⁻¹ aufgeheizt, danach mit 300 K h⁻¹; die Haltezeiten bei den angegebenen Temperaturen betrugen jeweils 4 h.

Die Ausbeute der Xerogele bezogen auf die Menge an *B*-Trichlorborazin und die idealisierte Struktur in Schema 1 betrug 110–125 %, was auf Trimethylsilyl-Endgruppen zurückzuführen ist. Die bei 1200 °C erhaltenen, amorphe B/C/N-Phase fiel in 58–61 % Ausbeute bezogen auf das Xerogel an. Basierend auf dieser Zwischenstufe wurden bei 2000 °C 56 % Borcarbid erhalten.

Die Xerogele und Pyrolyserivate wurden FT-IR- (Perkin-Elmer FTIR 1750, KBr-Presslinge), Raman- (Bruker IFS 55) und ¹¹B-NMR-spektroskopisch (Bruker MSL 400, externer Standard $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$, 128.28 MHz) sowie durch Stickstoff-Adsorptionsmessungen (Quantachrome Autosorb-3B), Elementaranalysen (siehe Tabelle 1), XRD (STOE-STADI-P-Diffraktometer, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$) und TGA-MS (Netzsch STA 429, gekoppelt mit einem Balzers-QMG-420-Massenspektrometer) charakterisiert.

Eingegangen am 4. Dezember 2000 [Z16208]

[1] a) C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, San Diego, 1990; b) *Sol-Gel Science and Technology* (Hrsg.: M. A.

Aergerter, M. Jafelicci, Jr., D. F. Souza, E. D. Zanotto), World Scientific, Singapore, 1989; c) *Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses* (Hrsg.: R. Reisfeld, C. K. Jorgensen), Springer, Berlin, 1992; d) *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes* (Hrsg.: L. C. Klein), Noyes, Park Ridge, 1988; e) R. Corriu, D. Leclercq, *Angew. Chem. 1996*, 108, 1524; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 1420.

- [2] Nach einer Online-Datenbankrecherche in *Chemical Abstracts* ist die Zahl der Publikationen zur Sol-Gel-Chemie von 1300 im Jahre 1993 auf etwa 2600 im Jahre 1998 angestiegen.
- [3] „Novel Sol-Gel Routes to Non-Oxide Ceramics“: E. Kroke, *Proc. 9th CIMTEC World Ceramics Congress, Part C* (Hrsg.: P. Vincenzini), Techna Srl, Faenza, 1999, S. 123.
- [4] a) C. K. Narula, R. Schaeffer, A. Datye, R. T. Paine, *Inorg. Chem. 1989*, 28, 4053; b) R. T. Paine, C. K. Narula, R. Schaeffer, A. Datye, *Chem. Mater. 1989*, 1, 486; c) T. T. Borek, X. Qui, L. M. Rayfuse, A. Datye, R. T. Paine, L. F. Allard, *J. Am. Ceram. Soc. 1991*, 74, 2587; d) D. A. Lindquist, T. T. Borek, S. J. Kramer, C. K. Narula, G. Johnston, R. Schaeffer, D. M. Smith, R. T. Paine, *J. Am. Ceram. Soc. 1990*, 73, 757.
- [5] C. K. Narula, R. Schaeffer, A. Datye, T. T. Borek, B. M. Rapko, R. T. Paine, *Chem. Mater. 1990*, 2, 384.
- [6] C. K. Narula, D. A. Lindquist, M.-M. Fan, T. T. Borek, E. N. Duesler, A. K. Datye, R. Schaeffer, R. T. Paine, *Chem. Mater. 1990*, 2, 377.
- [7] R. T. Paine, C. K. Narula, *Chem. Rev. 1990*, 90, 73.
- [8] a) A. O. Gabriel, R. Riedel, *Angew. Chem. 1997*, 109, 371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 384; b) A. O. Gabriel, R. Riedel, S. Storck, W. F. Maier, *Appl. Organomet. Chem. 1997*, 11, 833.
- [9] a) E. Kroke, A. O. Gabriel, D. S. Kim, R. Riedel, *Organosilicon Chemistry IV* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim, 2000, S. 812; b) K. W. Völger, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 1998.
- [10] Y.-L. Li, E. Kroke, A. Klonczynski, R. Riedel, *Adv. Mater. 2000*, 12, 956.
- [11] a) A. O. Gabriel, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 1998; b) Y. Iwamoto, K. W. Völger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] a) E. Kroke, A. O. Gabriel, R. Riedel, *Werkstoffwoche '98*, Vol. 7, Wiley-VCH, Weinheim, 1999, S. 297; b) R. Riedel, A. O. Gabriel, *Adv. Mater. 1999*, 11, 207; c) K. W. Völger, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 1998.
- [13] R. Riedel, E. Kroke, A. Greiner, A. O. Gabriel, L. Ruwisch, J. Nicolich, P. Kroll, *Chem. Mater. 1998*, 10, 2964.
- [14] a) A. O. Gabriel, E. Kroke, R. Riedel, unveröffentlichte Ergebnisse; b) J. S. Bradley, persönliche Mitteilung; c) R. T. Paine, persönliche Mitteilung.
- [15] R. Rovai, C. W. Lehmann, J. S. Bradley, *Angew. Chem. 1999*, 111, 2073; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38, 2036.
- [16] M. Kawaguchi, *Adv. Mater. 1997*, 9, 615.
- [17] R. Riedel, *Adv. Mater. 1994*, 6, 549.
- [18] *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing* (Hrsg.: A. W. Weimer), Chapman & Hall, London, 1997.
- [19] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1988.
- [20] Siehe z.B.: a) H. Nozaki, S. Itoh, *J. Phys. Chem. Solids 1996*, 57, 41; b) R. Riedel, J. Bill, G. Passing, *Adv. Mater. 1991*, 3, 551; c) M. Kawaguchi, T. Kawashima, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1993*, 1133; d) V. L. Solozhenko, V. Z. Turkevich, T. Sato, *J. Am. Ceram. Soc. 1997*, 80, 3229.
- [21] H. Nöth, H. Sachdev, H., Z. *Naturforsch. B 1997*, 52, 1345.
- [22] I. A. Vostokov, Y. I. Dergunov, *Zh. Obshch. Khim. 1977*, 47, 1769.