

تری فسفرو پنتا نیتريد (P_3N_5): معرفی، خواص، روش‌های سنتز و کاربردهامهدی نوروزی^{۱*}، زهرا حسنی^۲، سید علیرضا رضوان لیلان^۳

۱- استادیار، ۲ و ۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

*Email: M_Norouzi@mut.ac.ir

(تاریخ وصول: ۱۴۰۱/۰۴/۰۱، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۵/۱۲)

چکیده

ترکیبات نیتريدی از جمله ترکیبات مهم و پرکاربرد در زندگی بشر به حساب می‌آیند. پایداری بالای شیمیایی، حرارتی و مکانیکی ترکیبات نیتريد ناشی از اثر متقابل دو عامل یعنی پیوندهای بسیار محکم بین عناصر و وجود ساختارهای کووالانسی کاملاً متقاطع است. تری فسفرو پنتا نیتريد (P_3N_5) یک ترکیب نیتريدی مهم می‌باشد. از P_3N_5 سه ساختار آلفا، گاما و دلتا شناخته شده است که به ترتیب در فشارهای پایین تا بالا سنتز می‌شوند ولی بیشترین ساختار شناخته شده و مورد استفاده، آلفا تری فسفرو پنتا نیتريد ($\alpha-P_3N_5$) است. روش‌های سنتز P_3N_5 به‌طور کلی شامل آمونولیز ساده، تراکم حرارتی روش‌های رسوب بخار حرارتی، پلاسما و فتوشیمیایی است. P_3N_5 در زمینه‌های مختلف نظامی، الکترونیکی و مواد پیروتکنیک کاربرد دارد. در این مقاله، ابتدا یک معرفی از ترکیب P_3N_5 ارائه می‌گردد و در ادامه خواص فیزیکی - شیمیایی، داده‌های ترمودینامیکی، روش‌های سنتز و کاربردهای مهم P_3N_5 ارائه می‌شود.

واژه‌های کلیدی: تری فسفرو پنتا نیتريد (P_3N_5)، معرفی، خواص، روش‌های سنتز و کاربردها.Triphosphoro Pentanitride (P_3N_5): Introduction, Properties, Synthesis Methods and Applications

M. Norouzi*, Z. Hassani, S. A. Rezvan Leylan

Malek Ashtar University of Technology

(Received: 06/22/2022, Accepted: 08/03/2022)

Abstract

Nitride compounds are among the most important and widely used compounds in life. The high chemical, thermal and mechanical stability of nitride compounds is due to the interaction of two factors, such as very strong bonds between the elements and the existence of completely covalent structures. Triphosphorus pentanitride (P_3N_5) is an important nitride compound. Three structures of alpha, gamma and delta are known from Triphosphorus pentanitride, which are synthesized at low to high pressures, respectively, but the most well-known and used structure is alpha triphosphorous pentanitride. P_3N_5 synthesis methods generally include ammonolysis, thermal compaction, thermal vapor deposition, plasma and photochemical techniques. P_3N_5 is used in various military, electronic, and construction fields. In this article, first an introduction of P_3N_5 compound is presented and then physicochemical properties, thermodynamic data, synthesis methods and important applications of P_3N_5 is provided.

Keywords: Triphosphorus Pentaenitride (P_3N_5), Properties, Synthesis Methods and Applications.

۱- مقدمه

شکل ۱- طرح شماتیک ساختار سه بعدی P_3N_5 [۴].

از نظر شکل ظاهری P_3N_5 جامد سفید رنگی است که البته دلیل ناخالصی‌ها، اغلب رنگی به نظر می‌رسد. P_3N_5 دارای پایداری شیمیایی قابل ملاحظه‌ای است که در اکثر حلال‌های قطبی و غیر قطبی، نامحلول و در هوا تا دماهای بالاتر از $500^\circ C$ پایدار است [۳]. مقادیر گرمای تشکیل P_3N_5 ، بین 230 تا 352 کیلوکالری بر مول گزارش شده است [۵]. اما یک مقدار 340 کیلوکالری مول به نظر می‌رسد که قابل اطمینان‌تر است [۶]. خصوصیات کلی P_3N_5 در جدول (۱) ارائه شده است.

جدول ۱- مشخصات کلی ترکیب P_3N_5 [۶].

نام آیوپاک	تری فسفورو پنتا نیتريد
نام‌های دیگر	فسفروس (V) نیتريد، فسفروس نیتريد
فرمول شیمیایی	P_3N_5
جرم مولکولی	۱۶۲/۹۵۵ (گرم به مول)
شکل ظاهری	جامد سفید رنگ
چگالی	نوع آلفا 2.77 gr/cm^3
دمای جوش	$850^\circ C$
حلالیت در آب	نامحلول

بر اساس مطالعاتی که ملور و همکاران [۷] گزارش دادند، P_3N_5 دارای چگالی 2.51 g/cm^3 در دمای $18^\circ C$ ، حجم مولکولی 2.65 lit ، دمای تجزیه $910^\circ C$ ، بدون بو و مزه است. P_3N_5 از نظر شیمیایی در دماهای معمول غیر فعال است، اما در دمای بالا به‌عنوان یک ماده کاهنده قوی عمل می‌کند. تفکیک P_3N_5 به فسفر و نیتروژن از $760^\circ C$ در خلأ شروع می‌شود. در P_3N_5 در اسید نیتریک رقیق، اسید هیدروکلریک و قلیاها نامحلول است. خیلی کم در اسید نیتریک غلیظ و اسید سولفوریک رقیق تجزیه می‌شود [۸]. همچنین در مورد ساختار P_3N_5 چندین پلی مورف مختلف شناخته شده است. فرم آلفا ($\alpha\text{-}P_3N_5$) که در فشار اتمسفر تشکیل شده و در فشارهای حداکثر 6 گیگا پاسکال وجود دارد، در فشارهای بالاتر از 6 گیگا پاسکال به فرم گاما ($\gamma\text{-}P_3N_5$) تبدیل می‌شود. شیمی محاسباتی نشان می‌دهد که نوع سوم، دلتا ($\delta\text{-}P_3N_5$)، در فشار حدود 43 گیگا پاسکال با یک ساختار شبه کپانیت^۱ تشکیل خواهد شد. در جدول (۲) چگالی پلی مورف‌های مختلف P_3N_5 ارائه شده است [۹].

امروزه در شیمی مواد معدنی، ترکیب تری فسفورو پنتا نیتريد (P_3N_5) و مواد شیمیایی مرتبط با آن‌ها، مورد توجه محققانی قرار گرفته است که به دنبال مواد پلیمری مقاوم در دمای بالا هستند. تلاش برای تولید پلیمرهای پایدار در دمای بالا، تحقیقات زیادی را برای جایگزینی سامانه‌های پلیمری آلی ناپایدار کربنی با دما توسط ساختارهای معدنی حاوی بور، سیلیسیوم یا فسفر با اکسیژن و نیتروژن به خود اختصاص داده است [۱].

تاکنون فقط چند صد نیتريد شناخته شده است، هر چند برای اکسیژن (عنصر همسایه نیتروژن) بیش از ده هزار اکسید شناخته شده است. علی‌رغم این تعداد نسبتاً کم، نیتريدها شامل برخی ترکیبات بسیار مفید هستند، همچون:

- سیلیسیوم نیتريد (Si_3N_4)
- آلومینیوم نیتريد (AlN)
- بور نیتريد (BN)

پایداری زیاد ترکیبات نیتريد که به‌عنوان سرامیک با کارایی بالا نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند تا حدودی به دلیل قدرت بالا پیوندهای بین عناصر تشکیل دهنده است. دومین عامل مهم، وجود ساختارهای کاملاً متقاطع در حالت جامد است. هنگامی که اختلاف الکترونگاتیویته بین عناصر تشکیل دهنده کم باشد، پیوندهای ناهمگن با درجه بالایی از خاصیت کووالانسی شکل می‌گیرند. پایداری بالای شیمیایی، حرارتی و مکانیکی ترکیبات نیتريد مانند نیتريد سیلیسیوم یا نیتريد بور ناشی از اثر متقابل این دو عامل یعنی پیوندهای بسیار محکم بین عناصر و وجود ساختارهای کووالانسی کاملاً متقاطع است. نیتريدهای غیر فلزی دوتایی مانند BN، Si_3N_4 و P_3N_5 تنها نیتريدهای غیر فلزی هستند که تاکنون مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱].

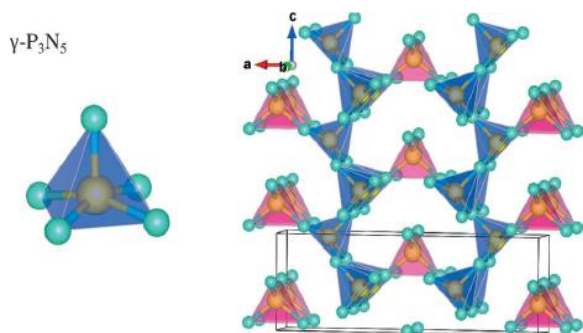
۲- خواص تری فسفورو پنتانیتريد (P_3N_5)

مطالعات انجام شده در مورد سنتز و خواص P_3N_5 توسط بریچلب و همکاران [۲ و ۳] با واکنش نیتريد منیزیم با فسفر پنتا کلرید شروع شد. از آن زمان تاکنون مطالعات فراوانی در زمینه سنتز P_3N_5 انجام شده است.

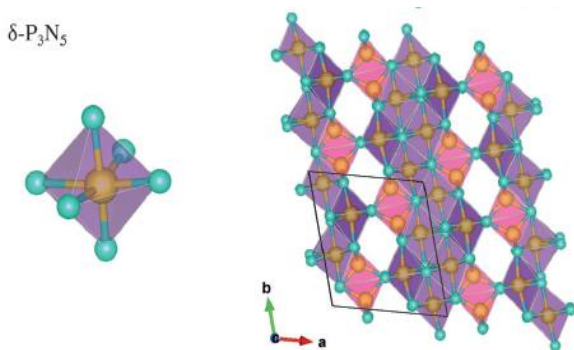
تری فسفورو پنتانیتريد یک ترکیب معدنی با فرمول شیمیایی P_3N_5 است. نیتروژن ظاهراً می‌تواند با فسفر در هر نسبت استوکیومتری تا P_3N_5 ترکیب شود که بیانگر ترکیبی کاملاً تعریف شده از احتمالاً بالاترین مقدار نیتروژن است. این ماده که فقط فسفر و نیتروژن دارد، به‌عنوان یک نیتريد دوتایی طبقه‌بندی می‌شود [۴]. در شکل (۱) طرح شماتیک سه بعدی از P_3N_5 ارائه شده است.

جدول ۲- چگالی آمورف های مختلف P_3N_5 [۹].

چگالی	پلی مورف
۲/۷۷	α - P_3N_5
۳/۶۵	β - P_3N_5
۴/۰۲	γ - P_3N_5



شکل ۳- شماتیک سه بعدی γ - P_3N_5 شامل اشتراک گوشه (قرمز روشن) و اهرام چهار هسته ای PN_5 (آبی). اتم های فسفر و نیتروژن به ترتیب به رنگ زرد و آبی نشان داده شده اند [۱۰].



شکل ۴- شماتیک سه بعدی δ - P_3N_5 حاوی اکتاهدرا ل PN_6 (بنفش) است. اتم های فسفر و نیتروژن به ترتیب به رنگ زرد و آبی نشان داده شده اند [۱۰].

۳- داده های ترمودینامیکی نری فسفر و پنتانیتريد

به دست آوردن داده های ترمودینامیکی ترکیبات مختلف در شناخت، سنتز و کاربرد ترکیبات نقش مهمی را ایفاء می کند. در مورد ترکیب P_3N_5 ، داده های کافی برای محاسبه ترمودینامیک تشکیل مولکول PN در دسترس است اما برای سایر نیتريد های شناخته شده، $(PN)_n$ ، P_4N_5 و P_3N_5 به طور کامل در دسترس نیست [۵ و ۱۱]. کری و همکاران [۱۲] ثابت های مولکولی بخار PN را به روش طیفسنجی، اندازه گیری کردند و نشان دادند که بخار دو اتمی است مک کالوم و همکاران [۱۳] از ثابت های چرخشی و ارتعاشی گزارش شده توسط کری و همکاران برای محاسبه توابع ترمودینامیکی برای مولکول PN در محدوده ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ K استفاده کردند. آن ها برای محاسبه ثابت تعادل برای واکنش، از ثابت های پذیرفته شده فسفر و نیتروژن استفاده کردند:

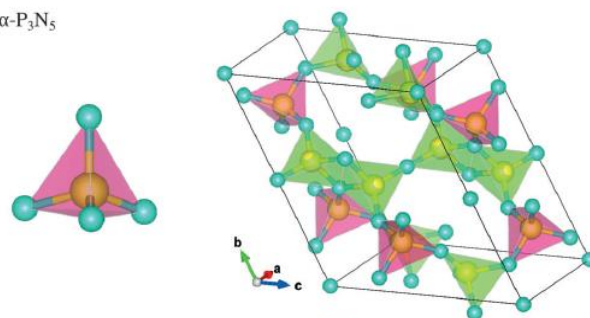


در محدوده ۱۰۷۳ تا ۱۲۷۳ K، گرمای واکنش ۲۳۰۰- کالری بر مول محاسبه شد، اما مک کالوم و لیفر خاطرنشان کردند که تنها تغییر چند دهم یک ولت الکترون در مقدار انرژی تفکیک بخار PN ، به

آلفا نری فسفر و پنتا نیتريد α - P_3N_5 از یک شبکه پیوندی کووالانسی تتراهدرال ساخته شده است [۸]. در ساختار α - P_3N_5 زنجیره های تک زوویر^۱ به موازات [110] و [110] اتفاق می افتند که در آن تتراهدرال (PN_4) به طور متناوب از طریق لبه و گوشه اشتراک گذاری شده متصل می شوند. این زنجیره های تک زوویر از طریق تتراهدرال PN_4 اضافی به اشتراک گذاری ورتکس^۲ [۱۰] با هم مرتبط هستند. اتصال لبه چهار گوش در یک فاصله متقابل حدود ۲۵۰ پیکومتر تعیین شده است. در شکل (۲) شماتیک ساختار سه بعدی از α - P_3N_5 نمایش داده شده است. فرم سوم از پلی مورف های P_3N_5 که از نظر چگالی و فشار بالاتر از فرم های آلفا و گاما است فرم دلتا است. ساختار اصلی δ - P_3N_5 به طور دقیق به دست نیامده است اما طبق گزارش کرول و همکاران [۱۰]، δ - P_3N_5 ساختاری شبیه کیانیت دارد که در آن اکتاهدرا ل یا PN_6 نیز یافت می شود. در شکل (۴) شماتیک سه بعدی از ساختار δ - P_3N_5 نشان داده شده است.

گاما نری فسفر و پنتا نیتريد γ - P_3N_5 یک پلی مورف فشار بالا است. در ساختار پلی مورف γ - P_3N_5 واحدهای تتراهدرال PN_4 و واحدهای چهار ضلعی تترا گونال-هرمی^۳ PN_5 شناسایی شده است. اصطلاح فشار بالا شامل یک ساختار سه بعدی پلیمری شبکه ای از واحدهای وابسته به تتراهدرال PN_4 و واحدهای PN_5 تتراگونال-هرمی است. چگالی γ - P_3N_5 ۳۲٪ بیشتر از چگالی α - P_3N_5 است. در شکل (۳) شماتیک سه بعدی از ساختار γ - P_3N_5 نشان داده شده است.

α - P_3N_5



شکل ۲- شماتیک ساختار سه بعدی α - P_3N_5 که مبتنی بر اشتراک گوشه (قرمز روشن) و اشتراک لبه (سبز) تتراهدرال PN_4 است. اتم های فسفر و نیتروژن به ترتیب به رنگ زرد و آبی نشان داده شده اند [۱۰].

- 1- Zweier
2- Vertex
3- Tetragonal-pyramidal

۴-۱- سنتز به کمک عناصر سازنده

بر اساس کتابچه راهنمای جمیلین [۱۶]، اولین سنتز P_3N_5 از عناصر سازنده در قوس الکتریکی انجام شده است. P_3N_5 را می‌توان در یک فرآیند حرارتی که در آن فسفر آزاد شده از تجزیه حرارتی به‌طور مستقیم با نیتروژن فعال (تحت تأثیر تخلیه الکتریکی یا قوس فشار قوی) واکنش می‌دهد، تولید نمود.

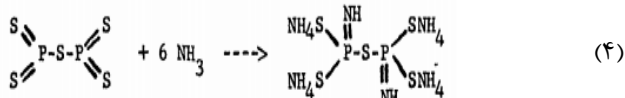
سنتز مستقیم P_3N_5 از عناصر آن توسط مولدنهاور و دورسام [۱۷] و [۱۸] تحت تأثیر تخلیه الکتریکی در ۴۰۰۰ تا ۱۵۰۰۰ ولت انجام شد. داده‌های تجربی نشان داد که نسبت اتمی فسفر به نیتروژن موجود در محصول، در حدود یک به یک است. این نشان می‌دهد که جزء اصلی، محصول PN یا پلیمر آن $(PN)_n$ است. این محصول با گرم کردن در خلأ به P_3N_5 تبدیل شد. هنگامی که یک مخلوط گازی فسفر و نیتروژن در معرض رشته تنگستن گرم شده با حداقل دمای $1500^\circ C$ قرار گرفت، مقدار قابل توجهی از P_3N_5 تشکیل شد. میزان تشکیل P_3N_5 در یک قوس با فشار بالا که دمای آن حداقل $4000^\circ C$ است تقریباً ۱۰ برابر میزان تشکیل در حضور یک رشته تنگستن در دمای $1750^\circ C$ بود. با این حال، سنتز توسط قوس فشار بالا به دلیل نیاز به انرژی زیاد، نمی‌تواند یک روند عملیاتی باشد.

۴-۲- آمونولیز

هر ترکیب شیمیایی که با یک مولکول آمونیاک یا یک آمین واکنش نشان دهد و باعث افزودن یک گروه آمینه (NH) شود به این واکنش آمونولیز گفته می‌شود. آمونولیز، فرآیند تشکیل آمین‌ها به‌عنوان عوامل آمین‌کننده، آمونیاک یا آمین‌های اولیه و ثانویه است. از جمله روش‌های سنتز P_3N_5 ، آمونولیز ترکیبات شامل گوگرد همچون P_4S_3 ، P_4S_7 و $P_{4S_{10}}$ است [۱۹].

از واکنش مواد شیمیایی حاوی فسفر با ترکیبات آمونیاک یا نیتریل نیز P_3N_5 تولید می‌شود. در این واکنش‌ها، سولفیدهای فسفر P_4S_{10} ، P_4S_7 و P_4S_3 و کلرید فسفر PCl_3 و PCl_5 ، کلرید فسفونیتریلیک $PNCl_2$ ، فسفام PN_2H و فسفونیتریل آمید $PN(NH_2)_2$ به‌عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار می‌گیرند. محصول در سه شکل P_3N_5 ، P_4N_6 و $(PN)_n$ به‌دست می‌آید [۲۰].

یکی از روش‌های مهم سنتز P_3N_5 ، استفاده از فسفرو پنتا سولفید و آمونیاک به‌عنوان مواد اولیه است. همان‌طور که توسط استوک و همکاران [۲۰] گزارش شد، فسفرو پنتا سولفید برای اولین بار با آمونیاک در دمای $20^\circ C$ برای تولید $P_2S_5 \cdot (NH_3)_6$ واکنش نشان داد.



میزان قابل توجهی ارزش تعادل را تغییر می‌دهد. داگلاس [۲] نشان داد که انرژی تفکیک PN احتمالاً به جای $7/373 eV$ گزارش شده توسط مک کالوم و لیفر، $9/756 eV$ است. ابهامات موجود در داده‌های بنیادین، اعتبار پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده P_3N_5 را مخدوش می‌نماید و نیاز به مطالعات بنیادی بیشتر را نشان می‌دهد. مور و همکاران [۸] رابطه‌ای تجربی را برای ثابت تعادل واکنش تجزیه طبق معادله (۲) نشان دادند.

$$P_3N_5 \rightleftharpoons 3P_4(vap) + 10N \quad (2)$$

از نظر گرمای واکنش و دما، فرض بر این است که مواد درگیر در معادله (۲) همگی گاز ایده‌آل هستند. از آنجایی که مواد فوق بسته به شرایط واکنش، از رفتار ایده‌آل انحراف چشمگیری دارند، استفاده از این رابطه منجر به خطای بزرگی خواهد شد. مور و روزن [۱۴] به‌طور تجربی فرضیه وجود تعادل را با توجه به واکنش (۳) توجیه کردند.

$$(PN)_n \rightleftharpoons n PN \quad (3)$$

نتایج این مطالعه نشان داد که بخار PN اولین محصول واکنش در سنتز P_3N_5 از عناصر آن است و تشکیل جامد پلیمریزه $(PN)_n$ یا نیتریدهای بالاتر، شامل واکنش‌های بخار PN است.

مور و وتروف [۸] گرمای تشکیل $(PN)_n$ را با استفاده از گرمای احتراق و گرمای پلیمریزاسیون به ترتیب ۲۱ و 45 - کالری بر مول محاسبه کردند.

ماده تولید شده در فرآیندهای سنتز P_3N_5 ، ترکیبی از فرم‌های $(PN)_n$ ، P_4N_6 و P_3N_5 بود. میزان $(PN)_n$ معمولاً بیش از ۶۰ درصد بود. فشار بخار $(PN)_n$ در دمای زیر $440^\circ C$ بسیار پایین است. در دمای بین $440^\circ C$ تا $800^\circ C$ ، $(PN)_n$ به آرامی بخار می‌شود و اگر در این دما حفظ شود به عناصر تجزیه می‌شود. به همین دلیل فشار بخار $(PN)_n$ در دمای حدود $800^\circ C$ قابل اندازه‌گیری نیست. هر دو P_3N_5 و P_4N_6 را می‌توان در دمای حداکثر $950^\circ C$ تفکیک کرد [۱۵].

۴- روش‌های سنتز آلفا تری فسفرو پنتا نیتريد

مطالعات انجام شده در مورد سنتز و خواص ترکیب P_3N_5 برای اولین بار توسط بریجلب و همکاران [۲] و [۱۱] با واکنش نیتريد منیزیم با فسفرو پنتا کلرید شروع شد. به‌طور معمول، P_3N_5 توسط روش‌های مختلف مانند واکنش عناصر سازنده، واکنش بین ترکیبات حاوی فسفر (هالوزن یا عاری از هالوزن) و حاوی نیتروژن (NH_3 یا N_2) در دمای بالا (حدود $800^\circ C$) سنتز می‌شود. برای به‌دست آوردن P_3N_5 از عناصر سازنده آن، طبق مطالعات متعدد نیاز به دمای بالا و همچنین حضور یک کاتالیزور است [۱۵].

به‌طور کلی روش‌های سنتز P_3N_5 شامل آمونولیز ساده^۱، تراکم حرارتی^۲، رسوب شیمیایی بخار^۳ در فشار کم، پلاسما و فوتوشیمیایی و... است.

- 1- Ammonolysis
- 2- Thermal compression
- 3- Chemical Vapour deposition

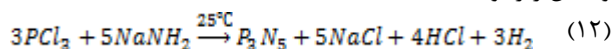
طبق معادله (۱۱)، وجود NH_4I هنگام تجزیه $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{I}$ برای تشکیل P_3N_5 ضروری است زیرا هنگام استفاده از NH_4I فرم تشکیل شده از P_3N_5 به صورت آلفا بوده و اگر به جای I از Cl استفاده شود، فرم تشکیل شده مخلوطی از آمورف‌های مختلف P_3N_5 است. بر طبق معادله (۱۱)، آلفا تری فسفرو پنتا نیتريد تولید شده به صورت یک پودر قهوه‌ای مایل به خاکستری میکرو کریستال ایجاد می‌شود که در حلال‌های معمول و همچنین در اسیدهای داغ و محلول‌های قلیایی نامحلول است.

۴-۴- پلاسما فشار پایین

بر اساس مطالعه ویلس و همکاران [۳۱] یک روش برای سنتز P_3N_5 واکنش فسفین با نیتروژن فعال در افتراگلا^۲ است که موجب تولید $\text{P}_3\text{N}_5\text{-xHy}$ با بازده بالا شد. مشخص شد که اگر واکنش فسفین با نیتروژن در یک قوس الکتریکی شدید باشد، آمورف $\text{P}_3\text{N}_5\text{-xHy}$ حاصل می‌شود. این ماده حاوی مقداری هیدروژن است که تنها با آنالینگ^۳ در خلأ در دمای بالاتر از 700°C می‌توان آن را حذف کرد. در مطالعه‌ای توسط وپرک و همکاران [۶] سنتز دو آمورف آلفا فسفرو نیتريد و $\text{P}_3\text{N}_5\text{-xHy}$ به روش پلاسما فشار پایین^۴ و رسوب بخار شیمیایی^۵ انجام شد.

۴-۵- سنتز تری فسفرو پنتا نیتريد در دمای اتاق

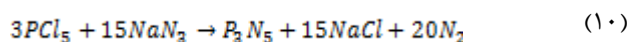
در مطالعه‌ای، P_3N_5 به صورت کره‌های توخالی در دمای اتاق طبق واکنش زیر تولید شد [۳۲].



آزمایش در یک گلاو باکس خشک با جریان آرگون انجام شد. NaNH_2 (0.02 مول) به بوته چینی اضافه و سپس PCl_3 (0.12 مول) در دمای اتاق و فشار اتمسفر نرمال به درون بوته ریخته شد. در فشار اتمسفری، با اضافه شدن PCl_3 واکنش آغاز شد. محصول تولید شده چندین بار با آب مقطر و اتانول خالص شسته شد تا ناخالصی‌ها از بین برود. محصول نهایی به مدت ۴ ساعت در دمای 60°C خشک شد. بر اساس نتایج میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) قطر کره‌های سنتز شده بین ۸۰ تا ۱۵۰ نانومتر بود.

در این مطالعه، سازوکار تشکیل کره‌های توخالی P_3N_5 ارائه شده است. واکنش گرمایی شدید دمای محلی در نزدیکی سطح را بالا می‌برد و تبخیر PCl_3 منجر به تشکیل قطرات کوچک زیاد می‌شود. سپس این واکنش می‌تواند در سطح قطرات PCl_3 در جو NaNH_2 رخ دهد که می‌تواند منجر به تشکیل پوسته P_3N_5 در اطراف هسته PCl_3 شود. با واکنش بیشتر قطرات PCl_3 با NaNH_2 ، پوسته ضخیم‌تر می‌شود. در

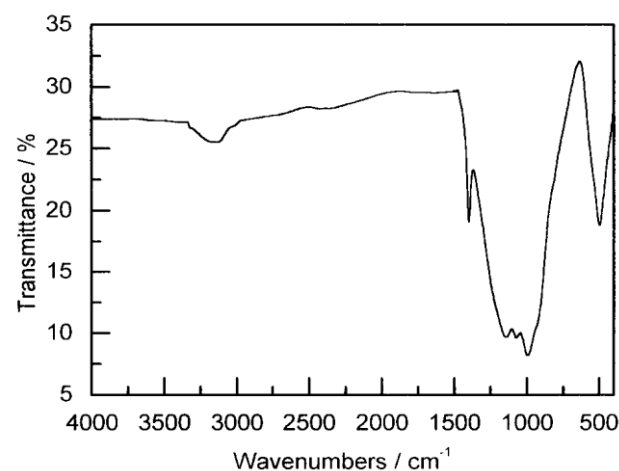
واکنش مربوط به سنتز P_3N_5 در این مطالعه به صورت معادله (۱۰) ارائه شد.



تمام مراحل این آزمایش در یک گلاو باکس^۱ خشک به همراه گاز N_2 انجام شد. PCl_5 (0.05 مول) و NaN_3 (0.25 مول) در یک اتوکلاو از جنس تیتانیوم با ظرفیت ۵۰ میلی لیتر قرار داده شد. اتوکلاو به مدت ۱۵ ساعت در 250°C نگهداری شد و سپس به طور طبیعی به دمای اتاق سرد شد. محصول به دست آمده چندین بار با دی سولفید کربن، بنزن، الکل مطلق و آب مقطر شسته شده و به مدت ۴ ساعت در خلأ در 100°C خشک شد [۲۹].

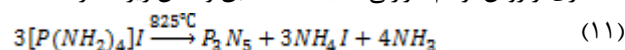
در طیف فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS) محصول P_3N_5 ، کمیت قله‌ها تأیید کرد که نسبت اتمی فسفر به کربن ۳:۴.۹۱ است. هیچ قله کلر و سدیم در طیف XPS مشاهده نشد [۲۹].

در طیف مادون قرمز (IR) محصول P_3N_5 (شکل (۵))، باندهای جذب در 1150 ، 900 و 1400 cm^{-1} نشان دهنده وجود باندهای یگانه و دوگانه فسفر- نیتريد است. این نتیجه، همراه با داده‌های XPS تأیید کردند که نمونه حاصل شده P_3N_5 است. جذب ضعیف در 3500 cm^{-1} مشاهده شد که به ارتعاش O-H مولکول آب نسبت داده شد زیرا هیدروژن در واکنش وجود ندارد و باند N-H نمی‌تواند تشکیل شود. مورفولوژی نمونه با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) به صورت شبیه پوسته مشخص شد.



شکل ۵- طیف IR تری فسفرو پنتا نیتريد [۲۹].

در مطالعه‌ای توسط هارتسمن و همکاران [۳۰]، آلفا تری فسفرو پنتا نیتريد تک فازي از روش تراکم حرارتی $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{I}$ طبق واکنش زیر سنتز شد:



2- Afterglow

3- Annealing

4- Low Pressure Plasma

5- Low Pressure Plasma Chemical Vapour Deposition

1- Glovebox

۵-۳- رسانای یونی

رساناهای یونی^۲ حالت جامد برای تعدادی کاربردها از جمله در حوزه‌های ذخیره انرژی مانند باتری، سلول سوختی و فناوری‌های حسگرها بسیار مهم هستند. الکترولیت‌های جامد لیتیوم برای تولید باتری‌های لیتیوم حالت جامد مورد توجه زیادی هستند. در باتری‌های لیتیومی، یون Li ارتباط الکتریکی بین دو الکترود را برقرار می‌نماید و در دو الکترود تبادل الکترون انجام می‌دهد. برای حصول پایداری و یکنواختی در خروجی باتری و همچنین برای محافظت الکترودها و عوامل دیگر، علاوه بر نمک لیتیم، مواد دیگری نیز به الکترولیت اضافه می‌شود. از این مواد تحت عنوان افزودنی‌ها^۳ یاد می‌شود. این مواد کمتر از ۵ درصد از کل محلول الکترولیت را تشکیل می‌دهند اما همین مقدار کم نقش حیاتی در عملکرد باتری داشته و عدم وجود آن‌ها موجب از کار افتادن سریع باتری می‌شود.

در میان کلاس نیتريد‌های لیتیم دو و سه جزئی، Li₃N بالاترین میزان هدایت یون لیتیم را در حدود ده به توان منفی ۳ واحد عکس اهم سانتی‌متر در سانتی‌متر دارد. با این حال، ولتاژ تجزیه Li₃N نسبتاً مقدار کم ۰/۴۴ ولت در دمای اتاق است و با افزایش دما به سرعت کاهش می‌یابد. بنابراین کاربرد نیتريد لیتیم باینری به‌عنوان افزودنی الکترولیت حالت جامد در دماهای بالا محدود است. به‌منظور حل این مشکل، چندین نیتريد لیتیم سه گانه مورد بررسی قرار گرفته و هدایت یون لیتیم آن‌ها اندازه‌گیری شده است [۳۸-۳۶]. واکنش Li₃N و P₃N₅ با نسبت‌های استوکیومتری ۱:۱ و ۱:۷ منجر به تولید LiPN₂ و Li₇PN₄ در دماهای ۶۲۰ و ۸۰۰ °C شده است.

لیتیوم تری فسفرو پنتا نیتريد و همچنین LiPN₂ و Li₇PN₄ نماینده گروه جدیدی از رساناهای یون لیتیم هستند. رسانایی ویژه LiPN₂ و Li₇PN₄ قابل مقایسه با سایر نیتريد‌های لیتیم سه‌قلو است [۱ و ۳۹].

۵-۴- مواد میکرو متخلخل

به‌طور کلی موادی که در ساختارشان حاوی حفره و منفذ هستند به‌عنوان مواد متخلخل تعریف می‌شوند. مواد میکرومتخلخل حاوی منافذ با قطر کمتر از ۲ نانومتر است. نمونه‌هایی از مواد میکرومتخلخل زئولیت‌ها و چارچوب‌های فلزی - آلی است. جایگزینی سیلیسیوم و/یا آلومینیوم در زئولیت توسط عناصر دیگر مانند B، P، Ge، Ga، As، Sb، Ti و ... امکان تنظیم خصوصیات خاص را برای به دلیل کاربردهای خاص فراهم کرده است، که در این حالت اصطلاحاً به آن‌ها چارچوب‌های شبه زئولیت گفته می‌شود. مشابه ترکیبات زئولیت، چارچوب‌های شبه زئولیت نیز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند از جمله استفاده در مواد میکرومتخلخل از روش‌های سنتز چارچوب‌های

این فرآیند قطرات PCl₃ ممکن است به‌عنوان یک الگوی با پوسته‌های P₃N₅ که در نزدیکی رابط مایع - جامد شکل گرفته‌اند، ایجاد شود [۳۲].

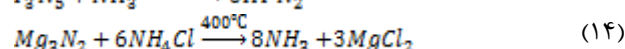
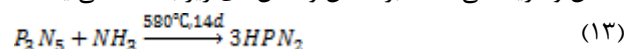
۵-۵- کاربردهای تری فسفرو پنتا نیتريد

P₃N₅ یک نیتريد باینری حاصل از عناصر نیتروژن و فسفر است. پایداری بالای ترکیبات نیتريد که تا حدودی به دلیل قدرت پیوند بین عناصر تشکیل دهنده و همچنین وجود ساختارهای کاملاً متقاطع در حالت جامد است. P₃N₅ به دلیل همین پایداری زیاد، کاربردهایی در صنایع مختلفی همچون ساخت و ساز، الکترونیک و نظامی و ... دارد.

۵-۱- ایمايد تری فسفرو پنتا نیتريد

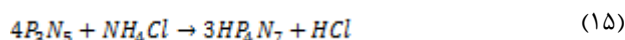
ترکیباتی که ساختارهای چهارچوبی چهارگوشه‌ای را تشکیل می‌دهند هم از نظر علمی و هم از نظر کاربردی از اهمیت بالایی برخوردار هستند. کاربرد برجسته این مواد به‌عنوان جاذب و کاتالیزور است. از جمله ساختارهای تتراهدرا ل چهارچوبی، ایمايد‌های P₃N₅ هستند که با توجه به ساختار آن کاربردهای متنوعی دارند [۳۳].

تری فسفرو پنتا نیتريد ایمايد HPN₂ و HP₄N₇ از آمونولیز ترکیب خالص و کریستالی P₃N₅ بر اساس واکنش‌های زیر به‌دست می‌آید:



واکنش در یک آمپول کوارتز انجام می‌شود و آمونیاک مورد استفاده برای این واکنش درجا از واکنش Mg₃N₂ با NH₄Cl تولید می‌شود [۳۳].

دومینیک بومن و همکاران، روش جدید سنتز HP₄N₇ پلی مورف در شرایط فشار بالا / دمای بالا از P₃N₅ و NH₄Cl در ۶ GPa و دمای ۸۰۰ تا ۱۳۰۰ °C به‌صورت زیر مشخص نمودند [۳۴ و ۳۵].



۵-۲- مواد پرکننده

مواد پرکننده^۱ سرامیکی نیتريدی به دلیل خواص مکانیکی عالی به‌ویژه استحکام خمشی بالا، مقاومت در برابر شوک حرارتی عالی و سختی بالا نسبت به سرامیک‌های اکسیدی بهتر هستند. برای ساخت مواد سرامیکی جدید مهندسی بر پایه فسفرو نیتريد‌ها، سعی شده است پیوند P-N را که معمولاً در دماهای بالاتر از ۱۰۰۰ °C شکسته می‌شود با وارد کردن عناصری مانند سیلیسیوم، آلومینیوم یا بور پایدار نمایند. بر همین اساس SiPN₃ از واکنش بین هگزاکلرو-ان-سیلیل فسفینیوم با آمونیاک در دمای ۷۸- تا ۸۰۰ °C به مدت ۱۲ ساعت تهیه شد [۳۶].

2- Ionic Conductors
3- Additive

1- Sintering Additives

دانشمندان سرعت سوزش نمونه‌های بر پایه P_3N_5 /نیترات پتاسیم دو مرتبه بزرگ‌تر از نمونه‌هایی است که بر پایه فسفر قرمز/نیترات پتاسیم تولید شده است. دوم اینکه، فسفین بسیار سمی و قابل اشتعال تولید نمی‌شود. سوم اینکه، در برابر اصطکاک مقاوم است. بر این اساس P_3N_5 برای استفاده با طیف وسیعی از اکسید کننده‌ها از جمله کلرات، پرکلرات‌ها و نیترات‌ها بی‌خطر است و بر خلاف فسفر قرمز، دیگر نیازی به افزودن مقادیر زیادی از پرکننده‌های محافظ مانند گرافیت در فرمولاسیون نیست [۴۰].

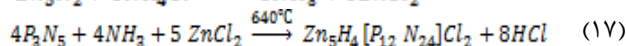
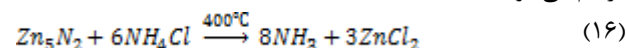
۵-۷- مواد اطفای حریق

نمک‌های حاوی فسفر و نیتروژن، مانند آمونیوم دی هیدروژن فسفات $(NH_4H_2PO_4)$ ، از دیرباز برای اطفای آتش مؤثر بوده‌اند. در جستجوی ترکیبات جدید حاوی فسفر که به‌عنوان جایگزین عوامل هالوژنی موجود استفاده شوند، وجود دو عنصر فعال در مهار شعله (فسفر و نیتروژن) که ممکن است به‌صورت هم‌افزایی رفتار کنند) ضروری است. از این رو نیتريد‌های فسفر یا فسفازن‌ها به ویژه در جلوگیری یا خاموش کردن شعله مورد توجه قرار گرفته‌اند [۴۱ و ۴۲].

۴-۶- نتیجه‌گیری

تری فسفرو پنتا نیتريد به‌عنوان یک ترکیب نیتريدی دوتایی از ترکیبات منبع فسفر و ترکیبات منبع نیتروژن به روش‌های مختلف تهیه شده است. این ترکیب دارای پایداری حرارتی بسیار بالایی است. از جمله روش‌های سنتز P_3N_5 ، آمونولیز ساده، تراکم حرارتی و پلاسما فشار پایین و ... است که هر کدام مزیت‌ها و معایب خود را دارد. روش آمونولیز از جمله روش‌های قدیمی سنتز P_3N_5 است. مشکلات عمده در سنتز P_3N_5 شامل دمای فرآیندی بالا و شرایط فیزیکی پیچیده است. P_3N_5 دارای کاربردهایی به‌عنوان رنگدانه، مواد میکرومتخلخل، مواد پرکننده، نیمه‌هادی‌ها، پیروتکنیک، مواد اطفای حریق است.

شبه زئولیت، سنتز سودالیت‌های P-N از جمله سودالیت حاوی فلز روی است. سنتز چارچوب شبه زئولیت با تولید درجا آمونیاک از واکنش بین Zn_3N_2 با آمونیوم کلرید و آمونولیز فشار بالای P_3N_5 فراهم می‌شود [۲۸].



۵-۵- رنگدانه

سودالیت P-N با فرمول کلی $M_5H_4[P_{12}N_{24}]Cl_2$ (M: انواع فلزات) از ویژگی‌های قابل توجهی برخوردار است. به‌ویژه اینکه این سودالیت‌ها از نظر حرارتی تا حدود $800^\circ C$ (در جو غیر اکسید کننده) پایدار هستند و نسبت به تمام حلال‌های متداول و همچنین اسیدهای گرم و قلیاها بی‌اثر هستند. برخی از سودالیت‌های PN به شدت رنگی (آبی (Co, Ni)، قهوه‌ای (Fe)، سبز تیره (Cr)) هستند که نشان می‌دهد ممکن است به‌عنوان رنگ دانه‌ها استفاده شود. به‌دست آوردن سودالیت P-N روش‌های متفاوتی دارد که از جمله آن سنتز به وسیله P_3N_5 است [۲۸ و ۳۳].

۵-۶- مواد پیروتکنیک

ایمنی همراه با قدرت و اثربخشی یکی از مهم‌ترین اهداف در تولید ابزار پیروتکنیکی است. در یک تحقیق دانشمندان لهستانی P_3N_5 را به‌عنوان یک جایگزین ایمن و بسیار قدرتمند برای فرمولاسیون‌های مهم بر پایه فسفر قرمز معرفی کردند. فسفر قرمز نقش برجسته‌ای در برنامه‌های نظامی دارد. یک دود مبهم ساز، ابری هوایی است که به سرعت بین یک مشاهده‌گر و یک هدف قرار می‌گیرد. برجسته‌ترین منبع برای مبهم سازهای پیروتکنیکی، فسفر قرمز پودری است ولی با انتشار کاملاً نا امن و سوزش نسبتاً کند موجب آزاد شدن احتمالی فسفین سمی نیز می‌شود [۴۰].

دانشمندان سه مزیت اصلی P_3N_5 نسبت به فسفر قرمز را گزارش دادند. در مرحله اول، P_3N_5 سریع سوزانده می‌شود. طبق مطالعات

مراجع

- [1] Schnick, W. "Solid-state Chemistry with Nonmetal Nitrides"; Angew. Chem., Int. Ed. Eng. 1993, 32, 806-818.
- [2] Douglas, A. "Analysis of the $^2\pi-^2\Sigma$ Bands of the N_2^+ Molecular"; Astrophys. J. 1953, 117, 380.
- [3] Uy, O. M.; Kohl, F. J.; Carlson, K. D. "Dissociation Energy of PN and Other Thermodynamic Properties for the Vaporization of P_3N_5 "; J. Phys. Chem. 1968, 72, 1611-1616.
- [4] Allcock, H. "Phosphorus-Nitrogen Compounds: Cyclic, Linear, and High Polymeric Systems"; Elsevier, 2012, 45-48.
- [5] Huffman, E; Tarbuton, G; Elmore, Smith, G; Rountree, J. "Crystalline Phosphorous Pentanitride P_3N_5 "; J. Am. Chem. Soc. 1957, 79, 1765-1766.
- [6] Vepřek, S; Brunner, Z; Schärli, J. "Preparation and Properties of Amorphous Phosphorus Nitride Prepared in a Low-Pressure Plasma"; Philos. Mag. B. 1981, 43, 527-547.
- [7] Mellor, J. "Inorganic and Theoretical Chemistry"; LXI. 1931, 36, 36-38.
- [8] Sullivan, J. M. "Ammoniated Phosphonitric Amides, Imides and Nitrides. I. The Equilibrium $4NH_3(g) + 2P(r) = 2PN_2H(s) + 5H_2(g)$ "; Inorg Chem. 1976, 15, 1055-1059.

- [9] Tolhurst, M.; Braun, C.; Boyko, D.; Schnick, W.; Moewes, A. "Experiment-Driven Modeling of Crystalline Phosphorus Nitride P₃N₅: Wide-Ranging Implications from a Unique Structure"; Chem. 2016, 22, 10475-10483.
- [10] Baumann, D.; Sedlmaier, S. J.; Schnick, W. "An Unprecedented AB₂ Tetrahedra Network Structure Type in a High-Pressure Phase of Phosphorus Oxonitride (PON)"; Angew. 2012, 51, 4707-4709.
- [11] Borisov, E. V.; Nifant'ev, E. "Phosphorus Nitrides"; Russ. Chem. Rev. 1977, 46, 842.
- [12] Curry, J.; Herzberg, L.; Herzberg, G. "Spektroskopischer Nachweis and Struktur Des PN-Moleküls"; Zeitschrift. Für. Physik. 1933, 86, 348-366.
- [13] McCallum, K. J.; Leifer, E. "The Thermodynamic Properties of the PN Molecule"; J. Chem. Phys. 1940, 8, 505-505.
- [14] Huffman, E.; Tarbutton, G.; Elmore, K.; Cate, W. E. "Synthesis of Phosphorus Nitrides"; J. Am. Chem. Soc. 1954, 76, 6239-6243.
- [15] Sowerby, D.; Audrieth, L. "Inorganic Polymerization Reactions: I. Condensation Polymerization"; J. Chem. Educ. 1960, 37, 2.
- [16] Iddles, H.; Low, A.; Hart, R. "Determination of Carbonyl Compounds by Means of 2,4-Dinitrophenylhydrazine"; Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 1939, 11, 102-103.
- [17] Moldenhauer, W.; Dörsam, H. "Über Die Vereinigung Von Phosphor und Stickstoff Unter Dem Einflusse Elektrischer Entladungen"; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1926, 59, 926-931.
- [18] Strutt, R. J. "Bakerian Lecture: A Chemically Active Modification of Nitrogen, Produced by the Electric Discharge"; Proc. of the Royal Society of London, Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1911, 85, 219-229.
- [19] Stevenson, A. C. "Ammonolysis"; Ind. Eng. Chem. Res. 1948, 40, 1584-1589.
- [20] Stevenson, D.; Yost, D. M. "The Thermodynamic Properties of Phosphorus, Phosphine, and Some Phosphorus Halides"; J. Chem. Phys. 1941, 9, 403-408.
- [21] Stock, A.; Hoffmann, B. "Die Einwirkung Von Ammoniak Auf Phosphorpentasulfid and Der Phosphorstickstoff, P₃N₅"; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1903, 36, 314-319.
- [22] Behrens, H.; Huber, L. "Zur Kenntnis Des Verhaltens Von Nichtmetallchalkogeniden Gegenüber Flüssigem Ammoniak IV Das Verhalten Von Tetraphosphor-Pentasulfid Gegenüber Flüssigem Ammoniak"; Chem. Ber. 1959, 92, 2252-2257.
- [23] Kinzel, K. "Das Verhalten Von Tetraphosphor-heptasulfid Gegenüber Flüssigem Ammoniak"; Barth, 1959, 56, 236-256.
- [24] Stock, A.; Grüneberg, H. "Über Den Phosphorstickstoff"; Berichte. Der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1907, 40, 2573-2578.
- [25] Hong, K. C. "Synthesis of Phosphorus Nitride Related High Analysis Fertilizers"; 1962, 36, 56-61.
- [26] Gilmour, R.; "Phosphorus Compounds"; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chem. Tech. 2000, 1-57.
- [27] Moore, R. D. "Organic Nitrogen Compounds"; US Patent 2261002, 1941.
- [28] Schnick, W.; Horstmann, S.; Schmidpeter, A. "Synthesis and Crystal Structure of the First Tetraaminophosphonium Salt P (NH₂)₄ I⁺"; Angew. Chem., Int. Ed. Eng. 1994, 33, 785-786.
- [29] Meng, Z.; Peng, Y.; Yang, Z.; Qian, Y. "Synthesis and Characterization of Amorphous Phosphorus Nitride"; Chem. Lett. 2000, 29, 1252-1253.
- [30] Horstmann, S.; Irran, E.; Schnick, W. "Synthesis and Crystal Structure of Phosphorus (v) Nitride α-P₃N₅"; Angew. Chem., Int. Ed. Eng. 1997, 36, 1873-1875.
- [31] Wiles, D.; Winkler, C. "The Reaction of Active Nitrogen with Phosphine"; The J. of Phys. Chem. 1957, 61, 902-903.
- [32] Chen, L.; Gu, Y.; Shi, L.; Yang, Z.; Ma, J.; Qian, Y. "Room Temperature Route to Phosphorus Nitride Hollow Spheres"; Inorg. Chem. Commun. 2004, 7, 643-645.
- [33] Schnick, W.; Lücke, J. "Zn₇ [P₁₂N₂₄] Cl₂—A Sodalite with a Phosphorus–Nitrogen Framework"; Angew. Chem., Int. Ed. Eng. 1992, 31, 213-215.
- [34] Baumann, D.; Schnick, W. "High-Pressure Polymorph of Phosphorus Nitride Imide HP₄N₇ Representing a New Framework Topology"; Inorg. Chem. 2014, 53, 7977-7982.
- [35] Guo, Q.; Yang, Q.; Zhu, L.; Yi, C.; Xie, Y. "Large-scale Synthesis of Amorphous Phosphorus Nitride Imide Nanotubes with High Luminescent Properties"; J. Mater. Res. 2005, 20, 325-330.
- [36] Mazdiasni, K. S.; Cooke, C. "Synthesis, Characterization, and Consolidation of Si₃N₄ Obtained from Ammonolysis of SiCl₄"; J. Am. Ceram. Soc. 1973, 56, 628-633.
- [37] Marchuk, A.; Wendl, S.; Imamovic, N.; Tambornino, F.; Wiecher, D.; Schmidt, J.; Schnick, W. "Nontypical Luminescence Properties and Structural Relation of Ba₃P₅N₁₀X: Eu²⁺ (X= Cl, I): Nitridophosphate Halides with Zeolite-like Structure"; Chem. Mater. 2015, 27, 6432-6441.
- [38] Lee, R. R. "Development of High Thermal Conductivity Aluminum Nitride Ceramic"; J. Am. Ceram. Soc. 1991, 74, 2242-2249.
- [39] Schnick, W.; Luecke, J. "Lithium Ion Conductivity of LiPN₂ and Li₂PN₄"; Solid State Ion. 1990, 38, 271-273.
- [40] Koch, E. C.; Cudziło, S. "Safer Pyrotechnic Obscurants Based on Phosphorus (V) Nitride"; Angew. Chem., Int. Ed. 2016, 55, 15439-15442.
- [41] Allen, C. W. "The Use of Phosphazenes as Fire Resistant Materials"; J. Fire Sci. 1993, 11, 320-328.