文章编号：1000-5773(2009)01-0071-04

氮化碳的高压同步辐射研究*

李雪飞[1,2]，张 剑[1]，刘 伟[1]，马红安[1]，崔启良[1]，邹广田[1]

(1. 吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春 130012；
2. 吉林师范大学教育技术与传播学院，吉林四平 136000)

摘要：采用金刚石对顶砧及原位同步辐射实验技术，对高温高压有机催化反应制备的氮化碳材料，进行了室温及直到 44 GPa 压力条件下的原位高压同步辐射 X 射线衍射研究，并用最小二乘法拟合了样品的 Murnaghan 型等温状态方程。结果表明，在室温及直到 44 GPa 压力条件下，石墨相 C_3N_4 和待定的正交相 CN 材料都是稳定的，没有发生明显的相变，推测正交相 CN 材料可能是原始材料三聚氰胺和三聚氰氯在高温高压条件下催化热解产生的某种高分子有机聚合物。

关键词：氮化碳；同步辐射；等温状态方程；体弹性模量
中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

20 世纪 90 年代以来，对于由轻元素碳、氮组成的二元化合物的研究，引起了众多科研工作者的广泛兴趣。这一研究热潮主要是由 Liu 与 Cohen 的一个理论预言[1]，即与 β-Si_3N_4 具有相似结构的饱和 CN 化合物 β-C_3N_4 的体模量接近、甚至超过金刚石，所推动的。随着研究的深入，人们逐渐发现了这些 CN 二元化合物在力学、化学、摩擦学、电子学、介电性等方面的优异性能和潜在的应用前景，进一步促进对其研究向更深更广的方面发展。

为了合成这些 CN 二元化合物，科学家们发展了众多制备技术和方法。已经发表的学术论文绝大部分集中在物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD)方面[2]。在合成体材料 C_3N_4 的诸多努力中可以发现，合适的前驱物与合适的制备技术几乎处于同样重要的地位，二者缺一不可。这给 C_3N_4 的制备增加了很大的难度。Wixom 采用冲击波压缩方法处理了高温热解的三聚氰胺-甲醛树脂及其四吡咯衍生物[3]。Sekine 等人采用四氰基乙烯与三嗪为前驱物进行了高温高压热解实验[4]。Montigaud 等人试图通过溶剂热合成途径制备 Graphite-C_3N_4[5]。Fahmy 等人在氨水中球磨纯石墨，报道称合成出了 β-C_3N_4 纳米晶[6]。Ma 等人在六面顶高温高压设备上，通过高压有机催化化学反应制备 C_3N_4 单相材料[7]。研究结果初步显示，通过高压化学反应制备碳氮材料是一种很有希望的实验技术。

2 实 验

本实验所研究的样品是采用高温高压有机催化反应制备的氮化碳材料。实验的初始样品是三聚氰

* **收稿日期**：2008-04-15；**修回日期**：2009-01-15
基金项目：国家自然科学基金(50772043，50372023，50334030)；国家重点基础研究发展计划(2001CB711201，2005CB724400)；吉林大学科研启动经费(419080103460)；高校博士点基金(20070183175)；教育部科学技术研究重点项目(03057)；吉林师范大学博士启动项目(2008004)
作者简介：李雪飞(1973—)，男，博士，副教授，主要研究方向为高压物理. E-mail：lixuefei_zr@163.com
通讯作者：张 剑(1977—)，男，博士，副教授，主要研究方向为高压物理. E-mail：sirjianzhang@yahoo.com.cn

胺($C_3N_6H_6$,99.9%,北京化工集团生产)和三聚氰氯($C_3N_3Cl_3$,99.0%,Fluka Chemical CO)晶体粉末。选用铁基合金作为催化剂,在 1200 ℃、6.0 GPa 的高温高压条件下合成。XPS 测试表明,所合成的样品主要由 C、N 两种元素构成;粉末 X 射线衍射测试表明,样品中除了含有由于 Fe 基催化剂引入的 $FeCl_2$、Fe_2N 等污染外,主要由石墨相 C_3N_4 和一种待定的正交相 CN 材料构成,其晶格常数为 $a=0.6508$ nm,$b=0.4597$ nm,$c=0.3459$ nm;FTIR 光谱测试表明,样品中主要含有 C—N、C ═ N、R—N—R、R_3N、CN 芳香杂环等特征基团。

高压原位同步辐射 X 射线衍射实验是采用美国 Brookhaven 国家实验室的国家同步辐射光源(NSLS)进行的。采用金刚石对顶砧(DAC)超高压装置产生直到 50 GPa 的高压,采用角散射模式,在实验中采用 CCD 接收屏作为 X 射线衍射信号的接收器,同步辐射单色 X 射线的波长为 $\lambda=0.040660$ nm。

3 结果与讨论

图 1 是样品在 1.44～43.70 GPa 高压下的原位同步辐射 X 射线衍射谱。在 $p=1.44$ GPa 的衍射谱中,可将观测到的强衍射峰分别指认为:(1) 来自石墨相 C_3N_4 的衍射,在图中标记为 g(002)、g(210)、g(203);(2) 来自正交相 CN 材料的衍射,在图中标记为 o(111)、o(020)、o(221)、o(212);括号中的数字为衍射峰所对应的米勒指数。此外,还检测到来自 Fe_2N 的衍射峰,在图中用方块标记;来自高压封垫材料的衍射峰,在图中用圆点标记。

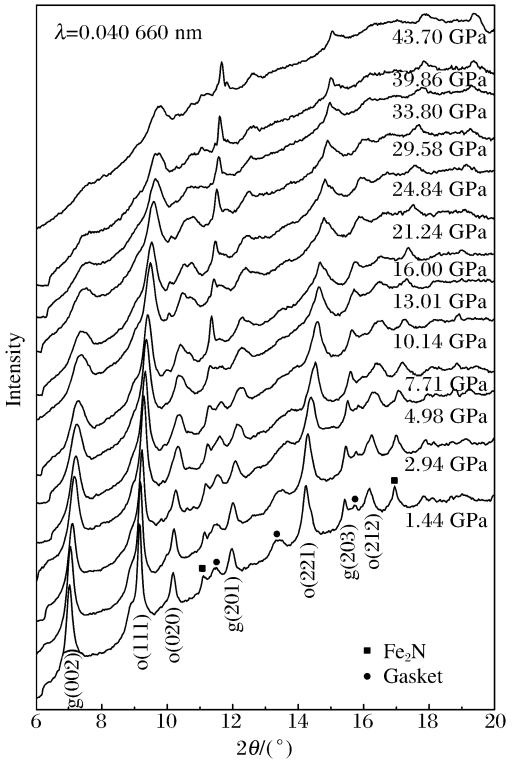


图 1 样品的高压原位同步辐射 X 射线衍射谱

Fig. 1 The *in-situ* synchrotron radiation X-ray diffraction patterns of the sample under high pressures

随着压力的升高,来自石墨相 C_3N_4 及待定正交相 CN 材料的衍射峰均发生展宽和强度降低的现象。当压力 $p>29.58$ GPa 以后,来自石墨相 C_3N_4 的衍射峰已经几乎不可分辨了。当压力 p 达到 43.70 GPa时,来自正交相 CN 材料的衍射峰也只剩下较强的 o(111)、o(221)还明显可见,但由于衍射峰较宽,对其真实峰位的确定存在一定难度。在整个压力范围内,没有观测到显著的来自新相的衍射峰出现,因此,我们初步判断,两相样品均未发生相变,在常温及直到 44 GPa 的高压条件下是稳定的。

采用 Materials Studio 软件的 Reflex 模块对 CN 材料的同步辐射 X 射线衍射谱进行指标化,可以得到材料的晶格常数、原胞体积随压力的变化关系,通过最小二乘法拟合,最终得到两种 CN 材料的 Murnaghan 形式等温状态方程。

图 2 是石墨相 C_3N_4 等温状态方程的拟合结果。此时 Murnaghan 方程可以表示为

$$V=V_0\cdot[B_0/(B'_0\cdot p+B_0)]^{(1/B'_0)}$$

式中:V_0 为 $p=0$ GPa 时的原胞体积,B_0 为 $p=0$ GPa 时的体弹性模量,B'_0 为 $p=0$ GPa 时的体弹性模量对于压力的一阶导数。可见,拟合曲线和实验数据点在误差范围内对应得比较好。石墨相 C_3N_4 在 $p=0$ GPa时的体弹性模量为 $B_0=(163\pm14)$GPa,表明石墨相 C_3N_4 是一种比较容易压缩的材料;它在 $p=0$ GPa 时的体弹性模量对于压力的一阶导数 $B'_0=5.5\pm0.8$,符合大多数无机材料 B'_0 处于 4～6 之间的一般性规律;它在 $p=0$ GPa 时的原胞体积 $V_0=(0.1309\pm0.0003)\text{nm}^3$,与标准粉末 X 射线衍射数据库中的数据(PDF # 871526)符合得非常好,表明拟合结果是可信的。

如图 3 所示,正交相 CN 在 $p=0$ GPa 时的体弹性模量为 $B_0=(47.4\pm0.4)$GPa,表明这种正交相 CN 是一种非常容易压缩的材料;它在 $p=0$ GPa 时的体弹性模量对于压力的一阶导数 $B'_0=13.5\pm0.9$,表明其体弹性模量随着压力的增加而显著变大。

综合分析这两个参数的拟合结果,可以合理推测:这种待定正交相 CN 材料很可能是原始材料三聚氰胺和酰氯氰脲在高温高压条件下生成的某种高分子有机聚合物,具有疏松、易于压缩的空间结构。

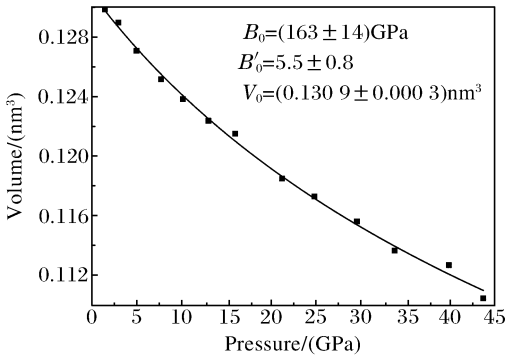


图 2　石墨相 C_3N_4 的等温状态方程

Fig. 2　The isothermal equation of state of graphitic C_3N_4

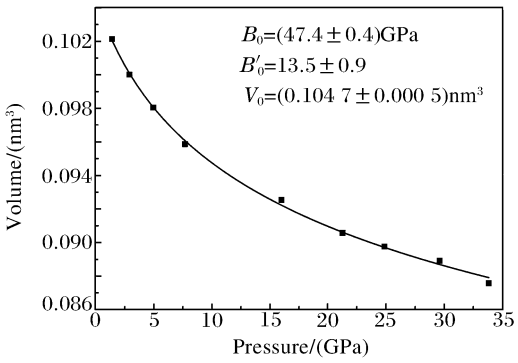


图 3　正交相 CN 材料的等温状态方程

Fig. 3　The isothermal equation of state of the postulated orthogonal CN phase

4　结　论

在 1 200 ℃、6.0 GPa 高温高压条件下,对以 Fe 基合金为催化剂合成的 CN 化合物,进行了高压原位同步辐射 X 射线衍射研究。结果表明,在常温及直到 44 GPa 压力条件下,石墨相 C_3N_4 和待定的正交相 CN 材料均未发生明显的相变,由此推断,制备致密相 CN 化合物时,高温技术与合适的催化剂是必不可少的。采用 Murnaghan 方程对两相的 p-V 数据进行了最小二乘法拟合,得到的石墨相 C_3N_4 的零压体弹性模量及其一阶压力导数分别为 $B_0=(163\pm14)$GPa,$B'_0=5.5\pm0.8$;待定的正交相 CN 材料的零压体弹性模量及其一阶压力导数分别为 $B_0=(47.4\pm0.4)$GPa,$B'_0=13.5\pm0.9$,据此我们推测它可能是原始材料三聚氰胺和酰氯氰脲在高温高压条件下生成的某种高分子有机聚合物。

References:

[1] Liu A Y, Cohen M L. Prediction of New Low Compressibility Solids [J]. Science, 1989, 245: 841-842.

[2] Stephen M, Juan M M. A Review of the Preparation of Carbon Nitride Films [J]. Diam Relat Mater, 1999, 8: 1809-1830.

[3] Wixom M R. Chemical Preparation and Shock Wave Compression of Carbon Nitride Precursors [J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73: 1973.

[4] Sekine T, Kanda H, Bando Y, et al. A Graphitic Carbon Nitride [J]. J Mater Sci Lett, 1990, 9: 1376-1378.

[5] Montigaud H, Tanguy B, Demazeau G, et al. Graphitic Form of C_3N_4 through the Solvothermal Route [J]. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series Ⅱ B-Mechanics-Physics-Chemistry-Astronomy, 1997, 325(4): 229-234.

[6] Fahmy Y, Shen T D, Tucker D A, et al. Possible Evidence for the Stabilization of β-Carbon Nitride by High-Energy Ball Milling [J]. J Mater Res, 1999, 14: 2488-2491.

[7] Ma H A, Jia X P, Chen L X, et al. High-Pressure Pyrolysis Study of $C_3N_3H_6$: A Route to Preparing Bulk C_3N_4 [J]. J Phys: Condens Matter, 2002, 14: 11269-11273.

Synchrotron Radiation X-Ray Diffraction of Carbon Nitride under High Pressure

LI Xue-Fei[1,2], ZHANG Jian[1], LIU Wei[1], MA Hong-An[1],
CUI Qi-Liang[1], ZOU Guang-Tian[1]

(1. *National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130012, *China*;
2. *College of Education Technology and Media Information, Jilin Normal University, Siping* 136000, *China*)

Abstract: *In situ* synchrotron radiation X-ray diffaction studies under high pressures and room temperature on the CN samples produced under 1 200 ℃ and 6.0 GPa have been carried out via the diamond anvil cell (DAC) technique. The results show that at room temperature and up to 44 GPa, both graphitic C_3N_4 and the unidentified orthogonal CN phase are stable. p-V data of both the two materials have been fitted to Murnaghan equation of state by using the least square method.

Key words: carbon nitride; synchrotron X-ray diffraction; isothermal equation of state; bulk modulus