文章编号：1000-5773(2010)01-0067-04

石墨相 C_3N_4 压致结构相变研究*

李雪飞[1,2]，马艳梅[2]，沈龙海[2]，张 剑[2]，类伟巍[2]，刘 伟[2]，邹广田[2]

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

摘要：将有机物三聚氰胺($C_3N_6H_6$)高温热解，得到了石墨相 C_3N_4(g-C_3N_4)。利用同步辐射 X 射线衍射和金刚石对顶砧(DAC)高压技术，在室温下对 g-C_3N_4 进行了结构变化研究。实验结果表明，在 16.57 GPa 压力范围内，g-C_3N_4 发生了压致结构相变，在 6.6 GPa 压力下，晶体结构由原来的石墨相转变为三斜相。使用 Birch-Murnagha 等温状态方程拟合出了样品的等温状态方程。

关键词：g-C_3N_4；结构相变；同步辐射；高压
中图分类号：O521.23 **文献标识码**：A

1 引 言

Cohen[1]等人从第一性原理出发，基于计算体弹性模量的经验公式，在理论上预言了 β-C_3N_4 晶体在硬度上相当于、甚至超过金刚石，引起了科研人员对碳-氮晶体的研究兴趣。由于在理论上预言这种材料具有高的硬度、较好的耐磨性能和低的摩擦系数，使之成为能够替代金刚石的首选材料，多年来，世界上许多研究小组采用不同的实验方法，试图制备出各种碳-氮晶体[2-7]。在这些方法中，绝大多数是制备纳米材料的方法，所获得的多为纳米颗粒和纳米粉末，且含氮量较低。由于所获得的碳-氮化合物均为纳米尺寸，难以测定其硬度，因而与理论值进行对比较困难。解决这一问题最直接的方法就是合成出足够大的碳-氮单晶，以准确测定其成分、结构和物性，为此，Teter[8]建议通过高温高压的方法合成出碳-氮晶体。

众所周知，金刚石和立方氮化硼都有相应化学成分的低压形态，即石墨和六方氮化硼，可以用来作为高压合成的初始材料，而自然界并不存在低压相的碳-氮化合物，因此，在考虑用高温高压方法合成碳-氮晶体之前，前驱物的选择是一个重大的难题。在我们的工作中也仿照金刚石和立方氮化硼的合成，首先要制备出石墨相的 C_3N_4，然后对样品进行原位高压同步辐射角度散射 X 射线衍射研究，分析了g-C_3N_4在高压下的压致结构相变，以进一步了解高压下该物质的性质，并为高温高压下合成新型超硬材料提供实验数据。

2 实验简介

实验所用的初始原料为分析纯(99.0%)三聚氰胺粉末，将三聚氰胺在真空管式炉中加热到 800 ℃，在真空炉管壁上收集到黄色粉末，图 1 为样品的 X 射线衍射图谱，由衍射峰位置确定出样品为 g-C_3N_4

* **收稿日期**：2008-12-12；**修回日期**：2009-03-30
基金项目：国家自然科学基金(50772043，50372023)；高校博士点基金(20070183175)；吉林省科技发展计划项目(20090536，20082112)；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，主要从事高压物理研究. E-mail：lixuefei_zr@163.com
通讯作者：张 剑(1977—)，男，博士，副教授，主要从事高压物理研究. E-mail：sirjianzhang@yahoo.com.cn

粉末[9]。原位高压同步辐射实验是在中国科学院高能物理研究所同步辐射高压站(BSRF)完成的。实验中使用的高压装置为Mao-Bell型金刚石对顶砧(DAC),金刚石砧面直径为 400 μm,高压密封垫为T301 不锈钢片,厚度约为 250 μm,预压压力为10 GPa,高压样品腔直径为 150 μm,用体积比为16∶3∶1的甲醇、乙醇和水的混合溶液作为传压介质,采用红宝石荧光 R_1 线标定压力,同步辐射 X 光光斑尺寸为 100 μm。实验中采用波长 $\lambda=0.062\,013\,5$ nm的单色同步辐射光源,应用角度散射 X 光粉末衍射测试样品的图谱。样品的衍射图像由快速扫描探测器记录,采谱时间为 450 s,采集的图像通过 FIT2D 软件积分和修正,从而得到正确的谱图,样品和 CCD 探测器的距离为 355.152 4 mm。

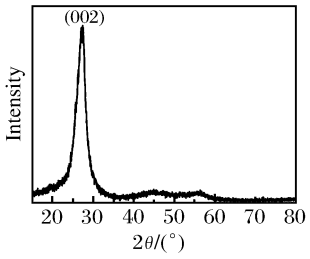


图 1 常压下 g-C_3N_4 的 X 射线衍射谱图

Fig. 1 XRD pattern of g-C_3N_4 at ambient conditions

3 结果与讨论

图 2 为 g-C_3N_4 在 1.92～16.57 GPa 压力范围内的原位同步辐射 X 射线衍射图谱。从图中能够看到各衍射峰的强度和位置随着压力增加而发生变化,衍射峰的位置向高角度方向移动,说明样品的 d 值在减小,体积在压缩。在 $p=1.92$ 和 3.55 GPa的衍射谱中观察到的强衍射峰来自石墨相 C_3N_4,在图中标记为 g(002),随着压力的升高,g(002)衍射峰逐渐加宽,同时强度减弱,当压力达到 6.60 GPa 时,观察到有新的衍射峰出现,这说明原来样品的石墨相在压力的作用下已经破坏,同时有一个新相形成,这个相变压力点和 g-C_3N_4 高压电学的测量结果是一致的[10]。根据 6.60 GPa 压力下的衍射图谱,使用 Materials Studio 软件中的 Reflex 模块对实验数据进行指标化,可以很好地将新相指标化为三斜结构(Triclinic),对应的 4 个衍射峰标记为 Tr(001)、Tr(010)、Tr($\bar{1}\,\bar{1}$ 1)、Tr(101)。

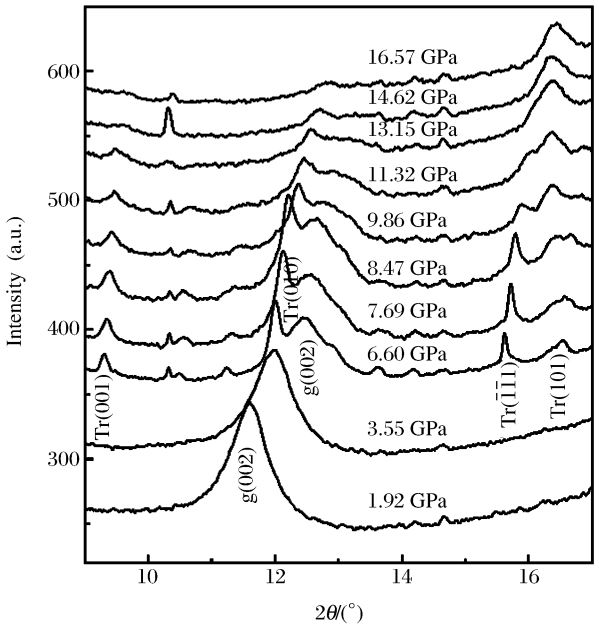


图 2 g-C_3N_4 不同压力下原位同步辐射 X 射线衍射谱

Fig. 2 *In situ* synchrotron radiation X-ray diffraction pattern of g-C_3N_4 at different pressure

图 3 为 C_3N_4 各晶面间距随压力的变化关系,从图中可以看出,样品各晶面间距在 6.6 GPa 压力处发生了突变,并有新峰出现,表明在这个压力点处样品的晶体结构发生了压致结构相变。从 6.6 GPa 压力开始,各晶面间距随着压力基本上是线性变化,并且变化率也明显减小,这表明样品从 6.6 GPa 到最高压力点保持其稳定的三斜结构。

采用 Materials Studio 软件的 Reflex 模块对 C_3N_4 材料的同步辐射 X 射线衍射谱进行指标化,得到材料的晶格常数和原胞的体积随着压力的变化关系,通过最小二乘法拟合,最终得到 C_3N_4 的 Birch-Murnagha 等温状态方程。我们选择的 Birch-Murnagha 方程数学表达式为

$$p=\frac{3}{2}B_0[(V_0/V)^{7/3}-(V_0/V)^{5/3}]\cdot\{1+\frac{3}{4}(B'_0-4)\cdot[(V_0/V)^{2/3}-1]\}$$

式中:V_0 代表 $p=0$ GPa 时的晶胞体积,B_0 代表 $p=0$ GPa 时的体弹性模量,B'_0 代表 $p=0$ GPa 时的体弹性模量对于压力的一阶导数。

图 4 为三斜相 C_3N_4 等温状态方程的拟合结果,从拟合数据得到的三斜相 C_3N_4 在 $p=0$ GPa 时的体弹性模量为 $B_0=(60.36\pm10.40)$GPa,这表明三斜相 C_3N_4 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 $B'_0=1.428\pm0.800$,在 $p=0$ GPa 时原胞的体积 $V_0=(0.049\,902\pm0.000\,300)\text{nm}^3$。综合分析三斜相 C_3N_4 的拟合结果,可以推测出三斜相 C_3N_4 含有一定量的 N—H 和 C—H 键,使得三斜相 C_3N_4 材料很可能是一种高分子有机聚合物,具有疏松、易于压缩的空间结构。

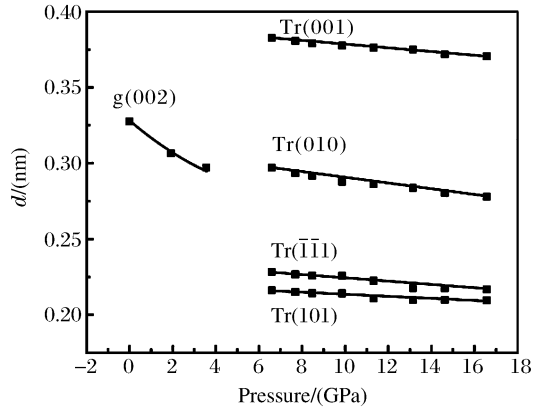


图 3　晶面间距随压力的变化

Fig. 3　The change of interplanar distance with pressure

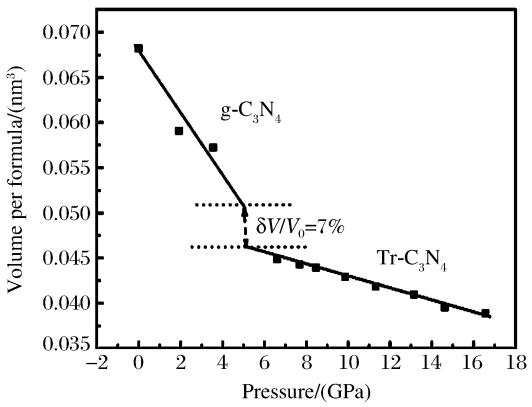


图 4　C_3N_4 的 p-V 曲线

Fig. 4　p-V curve of C_3N_4

4　结　论

对于用高温热解方法合成出的 g-C_3N_4 材料进行了高压原位同步辐射 X 射线衍射研究,结果表明,在常温下石墨相 C_3N_4 在 6.60 GPa 发生了压致结构相变,由石墨相变为三斜相。采用 Birch-Murnagha 方程对 p-V 数据进行了最小二乘法拟合,得到了三斜相 C_3N_4 的零压体弹性模量及其一阶压力导数。本实验结果对进一步研究 C_3N_4 在高压下的结构相变和物性具有重要意义。

References:

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

[2]　Ming L C, Zinin P, Meng Y, et al. A Cubic Phase of C_3N_4 Synthesized in the Diamond-Anvil Cell [J]. J Appl Phys, 2006, 99: 033520.

[3]　Li H Y, Shi Y C, Feng P X. Growth and Control of Microscale to Nanoscale Carbon Nitride Particles [J]. Appl Phys Lett, 2006, 89: 142901.

[4]　Goettmann F, Fischer A, Antonietti M, et al. Chemical Synthesis of Mesoporous Carbon Nitrides Using Hard Templates and Their Use as a Metal-Free Catalyst for Friedel-Crafts Reaction of Benzene [J]. Angew Chem Int Ed, 2006, 45: 4467.

[5]　Horvath-Bordon E, Riedel R, McMillan P F, et al. High-Pressure Synthesis of Crystalline Carbon Nitride Imide, $C_2N_2(NH)$ [J]. Angew Chem, 2007, 119: 1498.

[6]　Antonietti M, Groenewolt M. Synthesis of g-C_3N_4 Nanoparticles in Mesoporous Silica Host Matrices [J]. Adv Mater, 2005, 17: 1789.

[7]　Vinu A, Ariga K, Mori T, et al. Preparation and Characterization of Well-Ordered Hexagonal Mesoporous Carbon

Nitride [J]. Adv Mater, 2005, 17: 1648.

[8] Teter D M, Hemley R J. Low-Compressiblity Carbon Nitride [J]. Science, 1996, 271: 53.

[9] Li X F, Zhang J, Shen L H, et al. Preparation and Characterization of Flexible Graphitic Carbon Nitride Nanofibers Through Pyrolysis of Melamine [J]. Appl Phys A: Mater Sci Process, 2009, 94: 387.

[10] Han Y H, Gao C X, Ma H A, et al. Exploring Pressure-Induced Phase Transitions of C_3N_4 with Graphite Structure by Electrical Resistance Measurements [J]. Carbon, 2005, 43: 1084.

Study on the Pressure-Induced Phase Transition of g-C_3N_4

LI Xue-Fei[1,2], MA Yan-Mei[2], SHEN Long-Hai[2], ZHANG Jian[2],
LEI Wei-Wei[2], LIU Wei[2], ZOU Guang-Tian[2]

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

Abstract: Graphitic carbon nitride (g-C_3N_4) is prepared by pyrolysis of melamine. At room temperature, the structure change of the g-C_3N_4 is investigdted by *in situ* high pressure angle-dispersive X-ray diffraction with a synchrotron radiation source, which is in a diamond-anvil cell. The results show that structural phase transition occurred in g-C_3N_4 within 16.57 GPa pressure range. The crystal structure changes from graphitic to triclinic structure at 6.6 GPa. The isothermal equation of the state of C_3N_4 is fitted using the Birch-Murnagha equation of state.

Key words: g-C_3N_4; structural phase transition; synchrotron radiation; high pressure