文章编号：1000-5773(2004)03-0220-05

高温高压下 $C_3N_6H_6$ 分解产物的研究*

姚立德[1,2]，禹日成[1]，李凤英[1]，刘振兴[1]，李吉学[2]，靳常青[1]

(1. 中国科学院物理研究所，北京 100080；
2. 长春工业大学材料科学与工程学院，吉林长春 130012)

摘要：采用高温高压方法分解缩聚三聚氰胺($C_3N_6H_6$)，得到一种棕黑色粉末。经过 X 射线粉末衍射分析，产物主要由未完全分解的原料、碳和分解过程中的过渡相组成。透射电镜观察结果显示，过渡相在某一方向具有长周期结构；在扫描电镜下观察形貌，产物为片状组织，且其中有少量气孔；X 射线能散结果表明，C∶N≈3.27∶1(原子比)；此外，进行了红外吸收谱和 X 射线光电子能谱测试，产物主要键合状态是 C(sp^2)═N 和 C(sp^2)—N。

关键词：碳氮晶体；高温高压；$C_3N_6H_6$；键合状态
中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

1985 年，美国科学家 Cohen 教授[1]运用第一性原理，根据材料的弹性模量的半经验公式，在理论上预言了某些具有致密结构的碳氮共价键晶体，在硬度上将相当于甚至超过自然界中已知的最硬物质——金刚石。Liu 和 Cohen[2]根据 β-Si_3N_4 结构，提出了一种 β-C_3N_4 晶体结构模型。此后，Teter 和 Hemley 经过理论计算[3,4]提出了其它的碳氮晶体结构模型，其中包括 α-C_3N_4、立方相 C_3N_4、赝立方 C_3N_4 及 g-C_3N_4 等。到目前为止，人们已经预测有 10 余种碳氮共价键晶体。因而，世界上许多研究小组采用不同的实验方法，以试图制备碳氮晶体，也取得了显著的成果。近年来，合成理想化学配比的 C_3N_4 薄膜的研究也正在升温，并应用了许多沉积技术[5]，如离子束溅射、脉冲激光沉积、等离子弧喷射以及化学气相沉积法(CVD)等等。然而，合成的碳氮薄膜难以测定其硬度，与理论值对比也非常困难。因此，Teter[4]建议通过高温高压的方法合成碳氮晶体，以准确测量成分、结构和物性。Yu[6]等运用高压合成方法已做了尝试性研究；He 等[7]也报道，在 7.0 GPa、1 400 ℃的条件下，用镍基合金或钴作触媒，分解 $C_3N_4H_4$，得到了 α-C_3N_4 和 β-C_3N_4，混合晶体中氮的含量为 47%～62%，这证实了高温高压方法在制备大块碳氮晶体方面具有一定的可行性和有效性。

实验中，我们选择了缩聚三聚氰胺($C_3N_6H_6$)作为高温高压处理的初始原料，因为它具有蜂巢状的 C—N 杂环原子排列结构，接近于 g-C_3N_4 的结构构形，期望经过反应获得比较理想的块体 C_3N_4。

2 实 验

实验是在滑块式六面顶压机上进行的，升降压和加热过程均为程序自动控制。实验初始原料为 $C_3N_6H_6$(从德国 Sigma-Aldrich 公司购买，纯度大于或等于 99%)。实验前将原料压成圆柱状(∅5 mm ×4 mm)，为避免引入杂质，用金箔包裹，封入 h-BN 管中，最后放入石墨炉中。实验过程中采用了不同

* **收稿日期**：2003-11-17；**修回日期**：2004-03-17
基金项目：国家自然科学基金；国家重点基础研究发展规划项目(2002CB613301)
作者简介：姚立德(1976—)，男，硕士研究生，主要研究方向为巨磁致电阻材料的高压合成及其物性研究，电荷有序态在高压下的变化.
E-mail：yaold@aphy.iphy.ac.cn

的反应条件进行尝试,最终发现,在 4.5 GPa、800 ℃的条件下,保温 5 min,得到棕黑色产物,伴有氨气放出。使用 Rigaku 转靶 X 射线衍射仪(RINR2000)与透射电子显微镜(Philips CM12)分析产物的结构;在 SEM(XL30 S-FEG)上观察其形貌特征,同时也进行了微区成分的探测(EDX);运用傅立叶变换红外光谱仪(FTIR,Bio-RAD, FTS-60V)测量了红外吸收谱;采用 X 射线光电子能谱(XPS)(英国 VG MKⅡ,Mg K_α 1253.6 eV)测得了 N 1*s* 和 C 1*s* 峰形。

3　实验结果与讨论

3.1　碳氮化物的结构及形貌分析

X 射线粉末衍射(XRD)图谱如图 1 所示。原料的衍射谱与标准卡片 24-1923(单斜晶系,$P2_1/a(14)$,a = 1.054 nm,b=0.745 nm,c=0.725 nm,β= 112° 2′) 相一致。在压力(p = 4.5 GPa)和保压时间(t=5 min)不变的情况下,从图 1 中可以看出,不同温度下反应产物的峰位和强度明显不同。温度在 750 ℃(图 1(a))时,样品未完全反应;温度约 850 ℃(图 1(c))时,则发现样品碳化;因此,800 ℃(图 1(b))是较为理想的反应温度,以下将此温度下的产物记为产物 B。然而在实验中还发现当保压保温时间稍长(>5 min)时,也会出现碳化现象。可见,严格控制温度及保压时间是制备样品的关键。

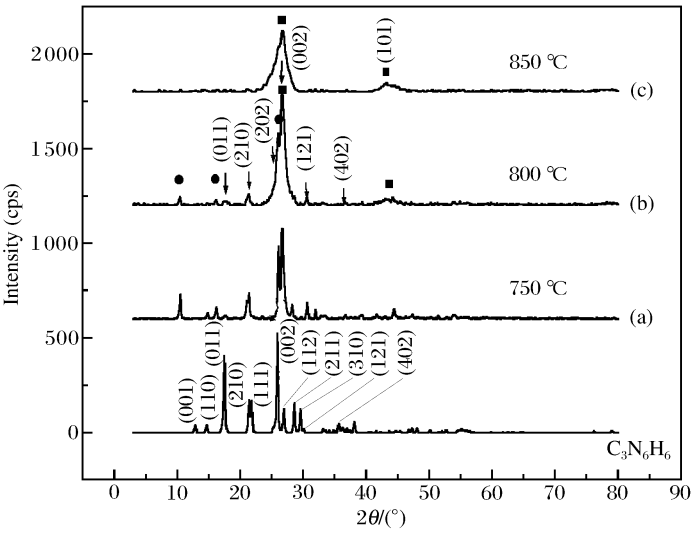


图 1　不同条件反应产物与原料的 XRD(Cu K_α)图
(●和■分别代表过渡相和碳的衍射峰)

Fig. 1　XRD patterns(Cu K_α) of the raw material and the products treated at different conditions
(Diffraction peaks of intermediate phase and carbon marked with the solid circles and squares, respectively)

表 1 列出了产物 B、原料和 g-C_3N_4[8] 的XRD 数据,通过比较发现,产物 B 的两个峰值分别与 g-C_3N_4 的(100)和(002)强峰和原料的(210)和(002)峰十分接近,然而进一步比较可以看出,产物 B 还有部分峰值与原料的比较接近,因而可以推断,原料在反应过程中还有少量未完全分解,如图 1(b)中所指标化的峰,g-C_3N_4 存在的可能性比较小。另外,产物 B 中还有两个峰与碳的(002)和(101)峰相近,而且与样品碳化时的峰(如图 1(c))位置接近,因而推断产物中还有碳存在(如图 1(b)中(■)标记的衍射峰)。此外,产物 B 中还有几个峰既不属于原料也不属于碳,分析可能存在反应过程中的过渡相(如图 1(b)中(●)标记的未知峰)。对产物也进行了透射电镜的观察,并观察到如下的电子衍射花样(如图 2 所示)。图 2(a)显示在某一方向具有长周期结构,经计算得到该方向的 d 值约为 1.86 nm,而从图 2(b)中还可以计算得到 0.98 nm 和 0.94 nm 两个不同的 d 值,这些不属于原料、碳和 g-C_3N_4 的晶面间距,因而可以推断产物中存在原料分解过程中的过渡相。在电镜实验中没有观察到 g-C_3N_4 的存在。

用扫描电镜对产物也进行了观察,形貌如图 3 所示,发现产物是由片状组织构成,但结合不够紧密,晶粒之间有空隙,而且颗粒中有少量气孔存在,这是由于反应过程中产生的大量氨气部分没有来得及放出所致。观察形貌的同时,也对产物进行了原位成分分析。实验中只探测到 C 和 N 两种元素,且 C∶N ≈3.27∶1(原子比)。我们认为高的含碳量是由于分解产物中存在较多的碳所致,这也证实了 XRD 的分析结果。

表 1 产物 B、原料和 g-C_3N_4 的 XRD 数据比较

Table 1 Comparisons of diffraction data for the product B、the raw material and g-C_3N_4

The product B		$C_3N_6H_6$			g-C_3N_4		
d/(nm)	I/I_0	hkl	d/(nm)	I/I_0	hkl	d/(nm)	I/I_0
0.84182[3]	17	001	0.671	100			
0.54401[3]	16	110	0.591	10			
0.49951[1]	15	011	0.501	65			
0.41373[1]	30	210	0.410	25	100	0.41067	2.6
		111	0.404	20	101	0.35042	9.9
0.34088[1]	77	202	0.347	70			
0.33360[1],[2]	100	002	0.336	90	002	0.33602	100.0
		112	0.330	15	200	0.20533	3.8
		211	0.310	40	201	0.19637	19.1
		310	0.2998	10	202	0.17521	3.9
0.29117[1]	24	121	0.2940	5	004	0.16801	7.2
		112	0.2683	5	203	0.15137	6.1
0.24506[1]	14	402	0.2455	10	220	0.11855	4.8
0.22795[3]	13	412	0.2344	5	222	0.11180	8.0
0.20404[2]	17		0.2243	5			

Note: (1) The interplanar spacing of the raw material; (2) The interplanar spacing of carbon; (3) The interplanar spacing of intermediate phases.



图 2 产物 B 中过渡相的电子衍射花样

Fig. 2 Electron diffraction patterns corresponding to intermediate phase in the product B

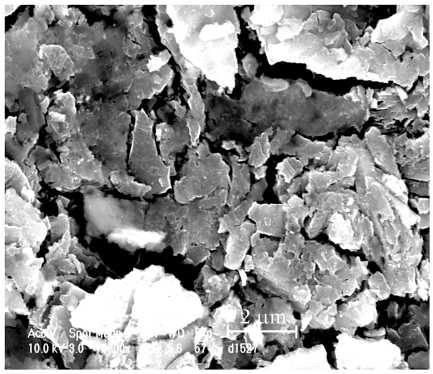


图 3 产物 B 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM image of the product B

3.2 产物的键合状态分析

3.2.1 试样的准备

图 4 中(a)、(b)、(c)分别为原料 $C_3N_6H_6$、产物 B 及碳化产物 850 ℃(图 4(c))的 FTIR 谱图。图 4(a)中原料吸收谱与标准谱图[9]相一致。$C_3N_6H_6$ 的主要特征吸收峰大约在 1 550 cm^{-1} 附近[10],是由三嗪碳氮杂环的面内振动模式所致。图 4(b)中可见两个弱的和两个强的吸收峰,图 4(a)与图 4(b)比较,后者没有 1 550 cm^{-1} 位置的吸收峰,证实了在反应过程中三嗪碳氮杂环已被破坏,但由于图 4(b)中此范围吸收带较宽,并不能推断杂环全部被破坏。

3 100～3 300 cm^{-1} 范围的弱吸收峰表征了 N—H 的拉伸振动模式,但在强度上与原料相比,显得微乎其微,说明样品中还有极少量的氢尚未完全放出。而 835 cm^{-1} 附近弱吸收峰反映了碳氮环的面外弯曲振动模式;最明显的 1 616 cm^{-1} 和 1 320 cm^{-1} 的两个强吸收峰分别证实了 C(sp^2)═N 和 C(sp^2)—N 键合状态的存在,与 Montigaud 等人[11]研究结果基本相符。图 4(c)中的 1 582 cm^{-1} 吸收峰是碳环的 E_{1u} 振动模式[12]的特征峰,进一步证明了 XRD 的分析结果。

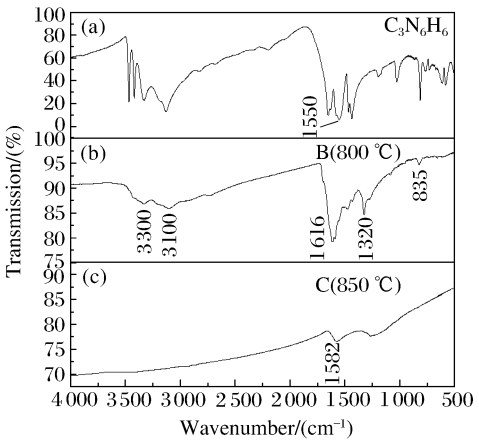


图 4　原料和不同条件下产物的 FTIR 吸收峰

Fig. 4　FTIR spectra of the raw material and the products

3.2.2　XPS 峰形分析

产物 B 的 XPS 的 N 1*s* 和 C 1*s* 峰形如图 5 所示,分析结果如表 2 所列。采用 Gauss 多峰值拟合,分别将其分为 A、B 和 C、D、E 峰。N 1*s* 的低能 A 峰(398.1 eV)证明了样品中 C—N═C 键合态的存在,B 峰(399.3 eV)与 C(sp^2)—N 结合状态相一致。C 1s 中的 C 峰(284.5 eV)与 C—C 键相对应,而根据 Boyd 等人[13]的分析结果,D 峰(286.0 eV)和 E 峰(287.7 eV)分别表明了 C(sp^2)—N 和 C(sp^3)—N 键合形式。应当指出的是,对于 XPS 化学位移对应的化学态的认定,文献中的看法不统一,差别较大,我们对键合状态的认定,是根据文献中的主流意见而确定的。

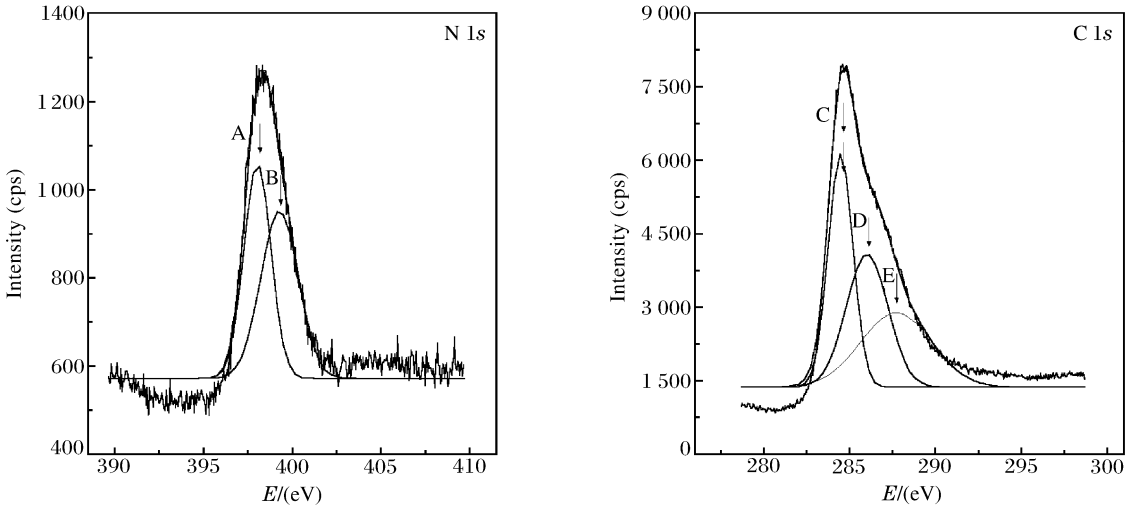


图 5　产物 B 的 XPS 的 N 1*s*(左)、C 1*s*(右)谱(其中 A、B 和 C、D、E 分别代表 N 1*s* 和 C 1*s* 的不同分峰)

Fig. 5　XPS N 1*s*(left) and C 1*s*(right) core-level spectra of the product B

(Where A、B and C、D、E denote different partitioned peaks of N 1*s* and C 1*s*, respectively)

表 2　产物 B 的 XPS 峰的峰形分析结果

Table 2　Analysis results of XPS spectra of the product B

XPS	B. E. /(eV)	Areas of peaks/(cps · eV)	FWHM/(eV)	Intensity/(cps)	Bonding states
C 1*s*	284.4	8 556.6	1.43	4 760.1	C—C
	286.0	8 241.1	2.42	2 695.5	C(sp^2)—N
	287.7	7 919.7	4.15	1 517.2	C(sp^3)—N
N 1*s*	398.1	932.9	1.52	482.1	C—N═C
	399.3	1 010.7	2.11	378.9	C(sp^2)—N

4 结 论

综合实验结果的分析，我们认为在 4.5 GPa、800 ℃的条件下，保温 5 min 分解 $C_3N_6H_6$，在所得到的产物中，其相组成主要为未完全分解的原料、碳和部分分解过程中的过渡相；电镜观察证实了过渡相的存在。其中键合状态主要是 C(sp^2)═N 和 C(sp^2)—N。另外，本实验表明，合成 C_3N_4 的条件较苛刻，欲获得更为理想的样品，有待于进一步的探讨和研究。

References:

[1] Cohen M L. Calculation of Bulk Moduli of Diamond and Zinc-Blende Soides [J]. Phys Rev B, 1985, 32: 7988－7991.

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

[3] Liu A Y, Wentzcovitch R M. Stability of Carbon Nitride Solids [J]. Phys Rev B, 1994, 50: 10362－10365.

[4] Teter D M, Hemley R J. Low-Compressibility Carbon Nitrides [J]. Science, 1996, 271: 53－55.

[5] Muhl S, Mendez J M. A Review of the Preparation of Carbon Nitride Films [J]. Diamond Rel Mater, 1999, 8: 1809－1830.

[6] Yu R C, Chen L C, Qin Z C, et al. Study of the Products of $C_3N_4H_4$ Treated by High Pressure-High Temperature [J]. Materials Science and Engineering, 2002, A328: 104－107.

[7] He D W, Zhang F X, Zhang X Y, et al. Synthesis of Carbon Nitride Crystals at High Pressure and Temperatures [J]. J Mater Res, 1998, 13(12): 3458－3462.

[8] Wang J B, Lei J L, Wang R H. Diffraction-Pattern Calculation and Phase Identification of Hypothetical Crystalline C_3N_4 [J]. Phys Rev B, 1998, 58: 11890－11895.

[9] Pouchert C J. The Aldrich Library of Infrared Spectra(2nd ed) [M]. Milwaukee: Aldrich Chemical Co, 1975.

[10] Chalmers J M, Griffttths P R. Handbook of Vibrational Spectroscopy V(4) (Applicantions in Industry Materials and the Physical Sciences) [Z]. Chichester, UK; New York: J Wiley, 2002. 2918.

[11] Montigaud H, Tanguy B, Demazeau G, et al. C_3N_4: Dream or Reality? Solvothermal Synthesis as Macroscopic Samples of the C_3N_4 Graphitic Form [J]. J Mater Sci, 2000, 35(10): 2547－2552.

[12] Nemanich R J, Lucovsky G. Infrared Active Optical Vibrations of Graphite [J]. Solid State Communication, 1977, 23: 117－120.

[13] Boyd K J, Marton D, Todorov S S, et al. Formation of C-N Thin Films by Ion Beam Deposition [J]. J Vac Sci Technol, 1995, A13: 2110－2122 .

Study of the Products of $C_3N_6H_6$ Treated at High Temperature and High Pressure

YAO Li-De[1,2], YU Ri-Cheng[1], LI Feng-Ying[1], LIU Zhen-Xing[1], LI Ji-Xue[2], JIN Chang-Qing[1]

(1. *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100080, *China*;
2. *Department of Material, Changchun University of Techonology, Changchun* 130012, *China*)

Abstract: A black-brown powder was synthesized from melamine ($C_3N_6H_6$) by means of high temperature and high pressure. Based on the analysis of X-ray diffraction patterns, the powder is composed of some un-decomposed raw material, carbon and intermediate phases. The existence of the intermediate phase with long periodicity along one direction is confirmed from transmission electron microscopy observation; Scanning electron microscopy shows many block tissues, in which a few holes exist; The atomic ratio of carbon and nitrogen is determined as 3.27 : 1 in the powder from the measurement of Energy Dispersive X-ray Analysis. The high content of C is caused by the existence of carbon decomposed from the raw materials. In addition, the chemical bond states are investigated by Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. As a result, the main bond styles in the powder are described as C(sp^2)═N and C(sp^2)—N.

Key words: carbon nitride; high temperature and high pressure; $C_3N_6H_6$; bond styles