文章编号：1000-5773(2003)02-0106-05

石墨-六角氮化硼微晶混合物与水高压反应产物分析*

罗湘捷[1]，彭 放[1]，陈 豪[1]，毕 延[2]，罗伯诚[1]，丁立业[1]

(1. 四川大学原子分子物理研究所，四川成都 610065；
2. 中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理实验室，四川绵阳 621900)

摘要：利用球磨法制备石墨-六角氮化硼微晶混合物，并在 6.1 GPa、800～1500 ℃条件下与水进行高压反应，以便研究用水作触媒合成 B-C-N 三元化合物的可能性。通过对反应产物的 XRD、XPS 谱分析发现：高压下随着温度的升高，反应产物中出现再结晶石墨，其晶化程度逐渐提高；但没有出现再结晶六角氮化硼，也未出现立方氮化硼。在球磨不充分条件下，石墨-六角氮化硼混合物的 XRD 谱没有完全弥散，它们与水高压反应时，能观察到石墨与立方氮化硼分别结晶的现象，但都没有形成 B-C-N 晶化结构。

关键词：石墨-六角氮化硼；微晶；水；高温高压
中图分类号：O521 **文献标识码**：A

1 引 言

立方结构的 B-C-N 三元化合物的研究是目前国内外十分感兴趣的课题。这是由于它们可能形成原子排列致密、离子性小、价键短的共价键结构材料，从而具有高硬度、高化学稳定性、高熔点、导热性好及优异的光电学性能等多种功能。特别是立方 BC_2N 被认为具备金刚石与立方氮化硼相综合的优点以及其他鲜为人知的特性，倍受人们重视。

高压合成立方 BC_2N 被认为是重要的研究手段之一。理论与实验表明[1,2]，用高压方法将六方 BC_2N 直接转换为立方结构，需要高的温度与压力，这将大大地阻碍研究工作的产业化。根据金刚石与立方氮化硼高压合成的启示，寻求一种合适的转化触媒，成为十分重要的工作。

近年来，人们已经开始加强这方面的研究工作，用水作触媒就是一种尝试。这一思考来源于高温高压下，水可以分别作为金刚石与立方氮化硼合成的触媒[3,4]。Satoshi Nakano 等人研究了在 7.7 GPa、2200 ℃以下，水对用 CVD 合成的类石墨 BC_2N 高压反应的影响[5]。

为了更深入了解水作为高压合成立方 BC_2N 触媒的可能性及作用机制，我们采用球磨形成的石墨-六角氮化硼微晶混合物为原料，在 6.1 GPa、1500 ℃以下的条件与水高压反应，对产物进行分析。所得结果为我们深入认识 B-C-N 与 H_2O 高压反应的本质，提供了一些实验现象。

2 实验与结果分析

2.1 微晶原料的制备

参照吉林大学陈万金等人的实验方法[6]，我们用球磨法制备石墨-六角氮化硼微晶原料，以供高压

* 收稿日期：2002-11-18；修回日期：2003-01-20
基金项目：国家自然科学基金(59972021)
作者简介：罗湘捷(1942—)，男，教授.

反应使用。按 1∶2(摩尔比)称量六角氮化硼(hBN)与炭黑(C)粉,在球磨机上密封球磨。球料比仍然采用 20∶1,球磨时间为 450 h。获得微晶原料的 X 射线衍射谱(XRD)见图 1。

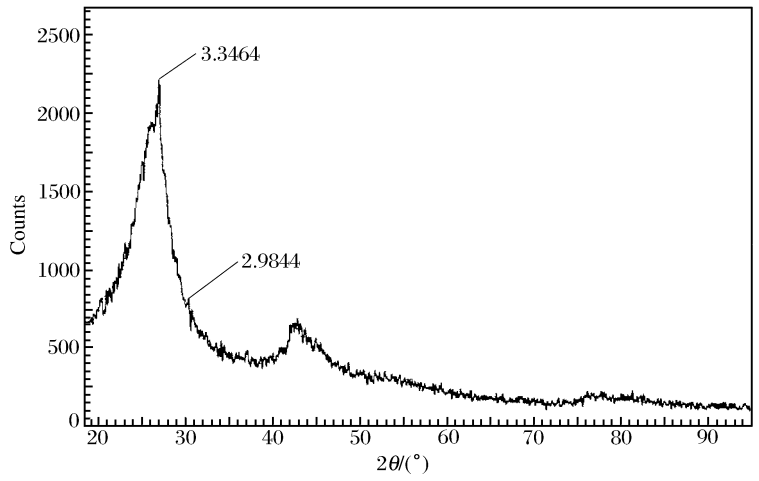


图 1　经 450 h 球磨后石墨-六角氮化硼混合物的 XRD 谱(Cu K_α)

Fig. 1　XRD spectra of g-hBN mixture milled for 450 h

图 1 表明,经球磨的混合料 XRD 谱线具有较强的弥散状,没有晶化的六角氮化硼特征峰,有少量晶化石墨峰。为了判别球磨后产物是否形成 B-C-N 化合物,对样品进行了 X 射线光电子能谱(XPS)测试,结果见图 2。样品中 B、N、C 三元素 1*s* 峰位置的键能值见表 1。

由上述 XPS 测试表明:球磨样品中,B、C、N 仍然主要以石墨与六角氮化硼的形式存在;另外可能有部分 B-C-N 结键及相应的氧化物[7]。由于上述原因,考虑到炭黑为微晶形式的石墨结构,我们将球磨后的原料称之为石墨与六角氮化硼的微晶混合物较为妥当,并用石墨-六角氮化硼混料表示。

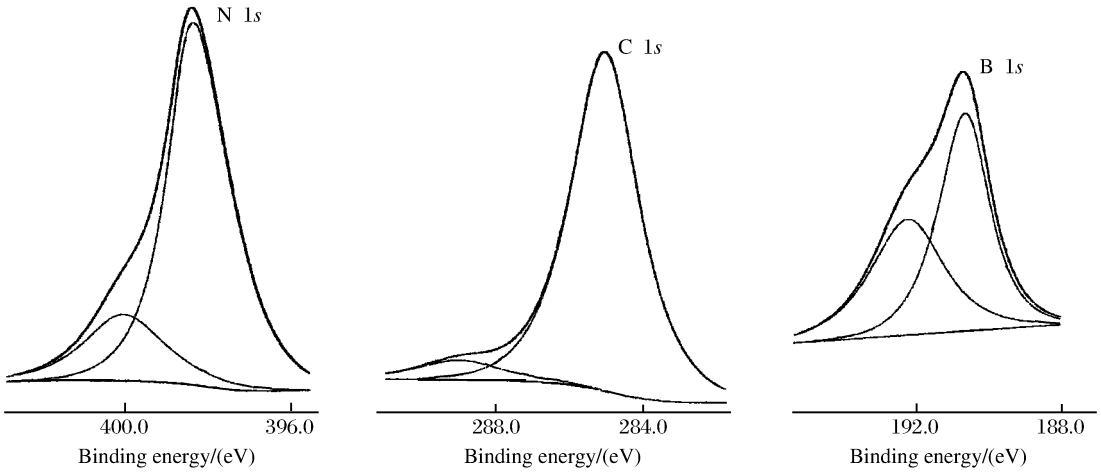


图 2　经 450 h 球磨后石墨-六角氮化硼混合物的 XPS 谱

Fig. 2　XPS spectra of g-hBN mixture milled for 450 h

表 1　石墨-六角氮化硼混料中 B、N、C 的键能

Table 1　Binding energy of B、N、C in g-hBN mixture

	B_{1s}/(eV)	N_{1s}/(eV)	C_{1s}/(eV)
Main Peak	190.834	398.028	284.989
Less Peak	192.386	399.931	288.987

2.2 高温高压下微晶原料与水的反应

在国产六面顶超高压设备中，对加水后的微晶原料进行高温高压反应。将微晶原料添加约 6%(质量分数)的去离子水[5]，然后将混合物装入金属钼罐中，钼罐置于立方形叶蜡石块中圆柱形的高压腔内。高压腔采用通常的旁热式加热方法。六面顶压机采用一套自动程控系统对油压与加热功率控制与监测。高压腔内压力分别采用室温下 $Bi_{Ⅰ-Ⅱ}$、$Tl_{Ⅱ-Ⅲ}$、$Ba_{Ⅰ-Ⅱ}$ 相变点与高温"银熔点法"进行校正；腔内温度用双铂铑热电偶($PtRh_{30}$-$PtRh_6$)进行标定。

在 6.1 GPa 压力下对石墨-六角氮化硼加水的混料进行 30 min 的加热，加热温度分别为 800 ℃、1300 ℃和 1500 ℃。样品取出后，除去与钼接触的表面部分，余料研细进行 XRD 及 XPS 测试。石墨-六角氮化硼混料与水反应后的 XRD 谱见图 3。

常温常压下石墨-六角氮化硼微晶原料加水后的 XRD 谱(图 3(a))是一个较为复杂的谱图。由图谱可知，加水后产物的 XRD 谱与微晶原料相比，发生了很大的变化：(1) 在弥散形谱线上出现一些明显的晶化峰，但这些峰与石墨或六角氮化硼不相吻合；(2) 产物与微晶原料有类似的弥散形态宽峰，但向大衍射角度方向偏移。目前暂无法找到相应的标准谱与之对应。在常温常压下微晶原料加水的过程中，出现较强的发热现象，然后样品结成块状物，这说明由于球磨后的微晶料有较大的活性，与水发生了反应，因此这一谱图不是微晶谱与水的简单叠加。

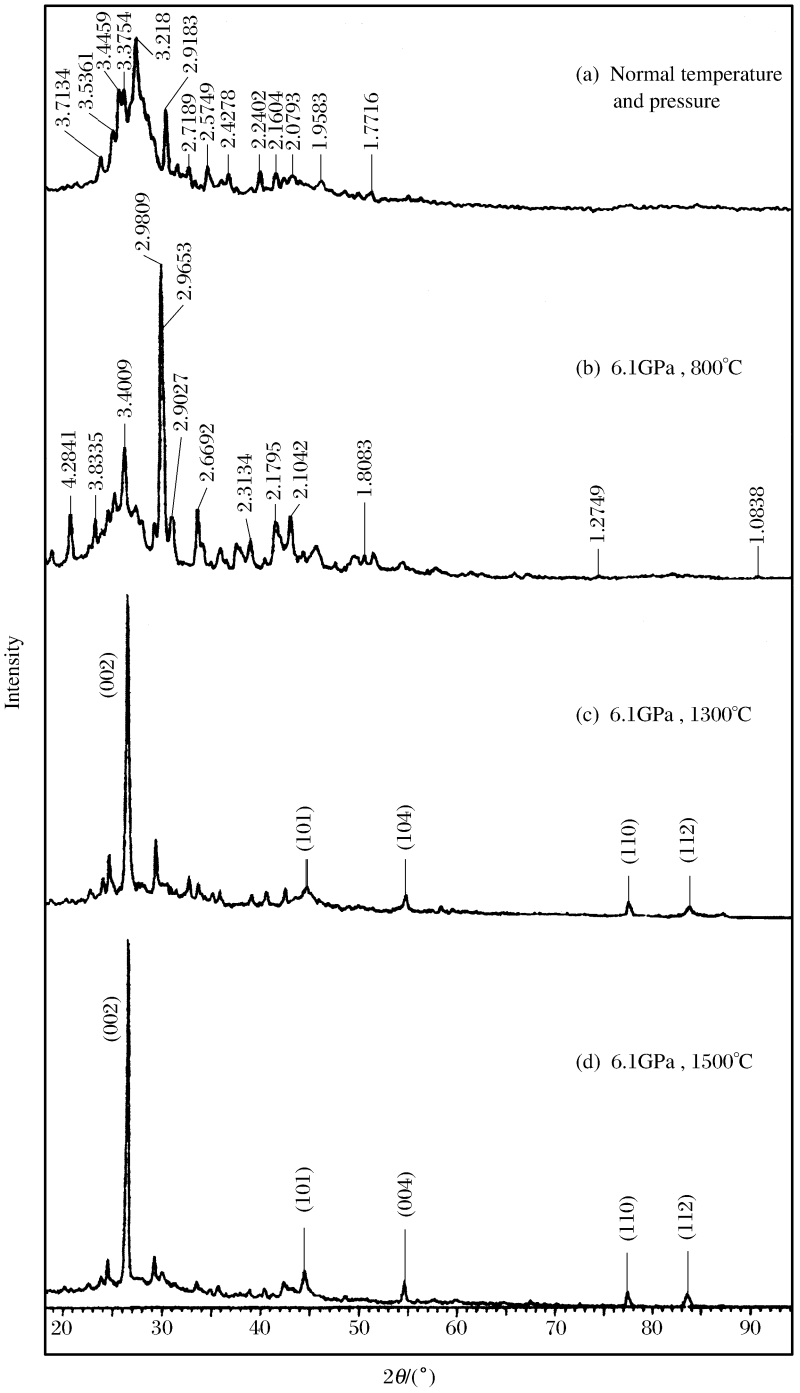


图 3 石墨-六角氮化硼混料与水反应后的 XRD 谱(Cu K_α)

Fig. 3 XRD spectra of g-hBN mixture reacted with water

6.1 GPa、800 ℃条件下产物的 XRD 谱见图 3(b)。与图 3(a)相比有相似的弥散形态谱线特征；但出现了一个强的尖峰(d=0.2981 nm)，这与微晶原料谱中一个小峰(d=0.2984 nm)相吻合，因此这可能是出现了杂质晶化现象。

6.1 GPa、1300 ℃及 1500 ℃条件下产物的 XRD 谱见图 3(c)、(d)。此时，高度结晶的石墨(d_{002}=0.3362 nm 及 0.3359 nm)析出，弥散形态消失，同时观察不到明显的六角氮化硼或立方氮化硼特征峰。随着加热温度的提高，石墨晶化程度有所提高。

XPS 测试数据(1500 ℃)为：B_{1s}　193.702 eV　单峰

N_{1s}　402.646 eV　单峰

C_{1s}　284.593 eV　单峰

表明样品中除石墨成份外，存在着 B—O 键(如 B_2O_3)及 N、C 的氢氧化合物(无法明确结构)。

3　讨　论

Satoshi Nakano 等人利用 CVD 法获得的类石墨 BC_2N 与水进行高压反应，在 7.7 GPa、1200～1800 ℃条件下得到了石墨与 cBN(立方氮化硼)，他们认为高温高压下水与 BC_2N 生成 B-C-N-O-H 超临界流体，石墨与 cBN 是从流体中结晶出来的。温度超过 2000 ℃后，出现金刚石结晶，但没有形成立方 BC_2N 的结构。我们的实验采用石墨-六角氮化硼微晶混合物与水高压反应，压力维持在 6.1 GPa、温度在 1500 ℃以下，实验结果表明：

(1) 在石墨-六角氮化硼微晶混合物与水高压反应过程中，1300～1500 ℃析出结晶度高的石墨(d_{002}=0.335～0.336 nm)[5]，这一结果与 Nakano 等人是一致的。也就是说类石墨 BC_2N 与按 BC_2N 比例配制的石墨-六角氮化硼微晶混合物，在石墨结晶方面有相似的行为。

(2) 在石墨-六角氮化硼微晶混合物与水高压反应过程中，没有出现六角或立方氮化硼，而产物中生成 B_2O_3 及 C-N-H-O 类化合物。实验中当打开样品罐时，闻到一般类似于氨的气味，也说明了这类化合物的存在。这一结果表明：高温高压下，分解的 BN 与 H、O、C 等发生了化学反应，产生了较稳定的化合物。

(3) 我们的实验还发现，石墨-六角氮化硼混料在球磨时间 120 h 左右，XRD 谱显示球磨不充分，六角氮化硼衍射谱线没有完全弥散。这种样品与水高压反应后(6.1 GPa，1300 ℃)，除有石墨再结晶外，还出现明显的立方氮化硼的谱线。这表明，如果 BN 没有完全分解，与水高压反应会出现 cBN。

在我们的实验中，石墨和 hBN 高温高压下在水中分别结晶的行为与 Nakano 等人发现类石墨 BC_2N 在高温高压下 hBN-H_2O 和 g-H_2O 分别结晶行为十分类似。这一事实对于进一步研究这些结晶行为的本质，提供了重要的实验现象。

球磨的石墨-六角氮化硼微晶形成一种稳定的 B-C-N 结构后，实验结果是否有明显的变化，这一研究工作正在进行。

References：

[1] Utsumi W, Nakano S, Kimoto K, et al. In Situ X-Ray and TEM Observations on the Phase Transitions of BC_2N under Static High Pressures [A]. International Association for Advancement of High Pressure Science and Technology. (Joint Conference: AIRAPT-18 & HPCC-11) Abstracts [C]. Beijing: Physics Society of China, 2001. 222.

[2] Tateyama Y, Ogitsu T, Kusakabe K, et al. First-Principles Study on High-Pressure Synthesis of Hetero-Diamond BC_2N [J]. The Review of High Pressure Science and Technology, 1998, 7: 187－189.

[3] Yamaoka S, Akaishi M, Kanda H, et al. Crystal Growth of Diamond in the System of Carbon and Water under Very High Pressure and Temperature [J]. Journal of Crystal Growth, 1992, 125: 375－377.

[4] Kobayashi T. High Pressure Syntheses of Cubic BN Using Water, Urea and Boric Acid Catalysts [J]. J Chem Phys, 1979, 70(12): 5898－5905.

[5] Nakano S, Akaishi M, Sasaki T. Influence of Water Agent on High-Pressure/High-Temperature Transformation of Graphitic BC_2N [J]. Chem Mater, 2001, 13: 350－354.

[6] Chen W J, Hua Z, Yao B, et al. The Preparation and Conductivity of Amorphous BCN [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 35(5): 469－472. (in Chinese)
陈万金, 华 中, 姚 斌, 等. 非晶 BCN 的制备及其导电性 [J]. 金属学报, 1999, 35(5): 469－472.

[7] Polo M C, Martinez E, Esteve J, et al. Preparation of B-C-N Thin Films by r. f. Plasma Assisted CVD [J]. Diamond and Related Materials, 1998, 7: 376－379.

Analysis of Reaction Products of Micro-Crystal Mixture of Graphite Hexagonal Boron Nitride with Water under the High-Temperature and High-Pressure

LUO Xiang-Jie[1], PENG Fang[1], CHEN Hao[1]
BI Yan[2], LUO Bo-Cheng[1], DING Li-Ye[1]

(1. *Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu* 610065, *China*;
2. *Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang* 621900, *China*)

Abstract: In this paper, the possibility of synthesizing the boron-carbon-nitride (B-C-N) compound by water catalyst has been investigated. The micro-crystal mixture of graphite and hexagonal boron nitride (hBN) was obtained by ball-milling. Under the temperature of 800～1500 ℃ and the pressure of 6.1 GPa, this mixture reacted with water. By XRD and XPS, we analyzed the reaction products of the mixture with water, and found that the recrystallizing graphite formed and the crystallinity of graphite increased gradually when temperature increased, but recrystallizing hexagonal boron nitride (hBN) and cubic boron nitride (cBN) were not found. When the ball-milling was not sufficient, the XRD spectra peak of the micro-crystal mixture of graphite and hexagonal boron nitride (hBN) had not been widened sufficiently. The crystal of graphite and cubic boron nitride (cBN) were found, but the B-C-N crystal was not found.

Key words: graphite-hexagonal boron nitride; micro-crystal; water; high-temperature and high-pressure