第17卷 第2期 高 压 物 理 学 报 Vol. 17, No. 2
2003年6月 CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS June, 2003

文章编号：1000-5773(2003)02-0141-04

Li_3N、Mg_3N_2、Ca_3N_2 催化作用的比较和分析*

徐晓伟[1]，李玉萍[1]，赵红梅[1]，范慧俐[2]，张永杰[1]

(1. 北京科技大学材料科学与工程学院，北京 100083；
2. 北京科技大学应用科学学院，北京 100083)

摘要：Li_3N、Mg_3N_2 和 Ca_3N_2 是高温高压下以 hBN 为原料合成 cBN 的催化剂。在实验中发现它们对常压高温下生成 hBN 的反应也表现出催化作用。对比了三种氮化物催化效果的差异，发现三种氮化物都只有在熔融状态下才能表现出催化效果，以及三种氮化物对生成 hBN 反应的催化效果与它们在高温高压下合成 cBN 反应的催化效果次序相似。提出了对合成 hBN 有催化作用的化合物也将对合成 cBN 表现出催化作用的观点。

关键词：催化剂；氮化锂；氮化镁；氮化钙

中图分类号：TQ163 **文献标识码**：A

1 引 言

六方氮化硼(hBN)是 BN 的一种同素异构体，其结构与石墨相似，俗有“白石墨”之称。hBN 有许多优异的物理化学性能，是一种重要的陶瓷原料。立方氮化硼(cBN)是 BN 的另一种结构形式，它因硬度高，热稳定性和化学惰性好已成为一种重要的磨削材料，它还因其特殊的半导体和光电等特性成为有重要应用前景的功能材料。自然界中并不存在天然的 cBN 矿藏。Li_3N、Mg_3N_2 和 Ca_3N_2 是用高温高压方法合成 cBN 的三种最常用的催化剂[1~3]。近年来，国内外都有人研究在低压条件下合成 cBN 的方法，但所用催化剂仍然以上述三种催化剂为主[4~6]。我们在尝试低压合成 cBN 的实验中发现了 Li_3N、Mg_3N_2 和 Ca_3N_2 在 B_4C 与 NH_4Cl 生成 hBN 反应中的催化作用[7,8]。我们将对上述实验结果予以比较和分析，希望能对深入研究上述催化剂的催化机理有所贡献。

2 实验及结果

由高温高压下合成 cBN 的实验知[9,10]，当原料中有氧和水时易使三种氮化物失去催化作用，所以实验选用不含氧原子的 B_4C 和 NH_4Cl 分别为合成 BN 的硼源和氮源，并且在实验前对它们进行干燥处理，以除去原料中的水分。

把 B_4C 和 NH_4Cl 在高温条件下处理，发现在反应产物中有 hBN 物相生成，系列实验的目的是看在原料中分别加入 Li_3N、Mg_3N_2 和 Ca_3N_2 后，反应产物中 hBN 的含量是否会发生变化以及发生变化的原因。实验过程是将原料按一定的比例混合后放入通高纯 N_2 的管式炉中高温处理，然后利用红外光谱和 X 射线衍射方法分析反应产物中是否有 hBN 物相生成及 hBN 物相的相对生成量。实验主要结果如下：

以 B_4C 和 NH_4Cl 为原料，经过 950 ℃的高温处理，从反应产物的红外光谱(图 1(a))中可以明显看

* **收稿日期**：2002-07-15；**修回日期**：2002-09-27
基金项目：国家自然科学基金(59972003)；山东大学国家重点实验室开放经费资助
作者简介：徐晓伟(1956—)，男，博士，教授.

出 hBN 分别在 870 cm^{-1}和 1380 cm^{-1}的特征吸收谱;从该反应产物的 X 射线衍射谱(图 2(a))中也能发现 hBN 的衍射峰,但 hBN(002)衍射主峰相对强度较低,说明产物中 hBN 生成量较少。将 B_4C 分别与 Li_3N、Mg_3N_2、Ca_3N_2 混合并在相同的高温条件下处理,反应产物的红外光谱和 X 射线衍射谱中均没有 hBN 衍射峰,图 3(c)示意了 B_4C 与 Ca_3N_2 的反应结果,B_4C 与 Li_3N、Mg_3N_2 反应结果类同,这说明在 950 ℃的高温下,硼化物和氮化物没有发生生成 hBN 的反应。然后,在 B_4C 和 NH_4Cl 中分别加入 Li_3N 和 Mg_3N_2,并以同样升温程序在 950 ℃高温下处理,从反应产物的红外光谱(图 1(b))和 X 射线衍射谱(图2(b))中可以看出,hBN的红外特征峰和X射线衍射主峰均比在B_4C-NH_4Cl体系中未加Mg_3N_2

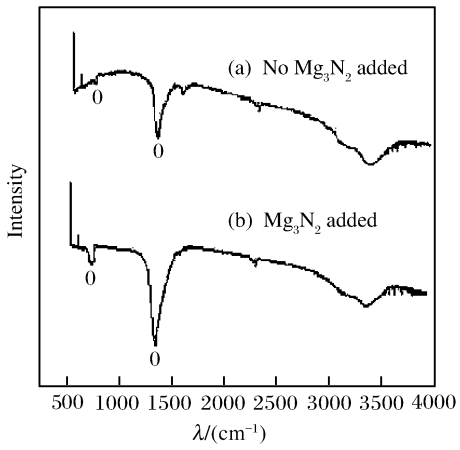


图 1 950 ℃反应产物的红外光谱图

Fig. 1 FTIR patterns of products at 950 ℃

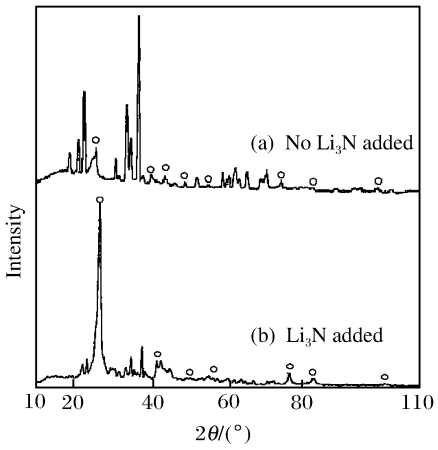


图 2 950 ℃反应产物 X 射线衍射图

Fig. 2 XRD patterns (Cu K_α) of products at 950 ℃

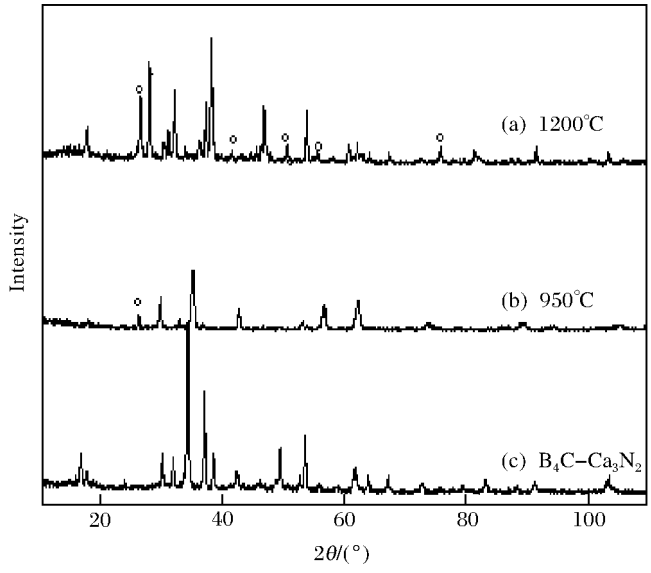


图 3 不同温度下反应产物的 X 射线衍射图

Fig. 3 XRD patterns (Cu K_α) of products at different temperatures

和 Li_3N 时有明显增强,说明加入 Mg_3N_2 和 Li_3N 后,hBN 产率明显增多,对比加入 Li_3N 和加入 Mg_3N_2 得到产物的红外光谱图和 X 射线衍射谱图可以确定,在 B_4C-NH_4Cl 体系中加入 Li_3N 后,hBN 的增加量明显多于在 B_4C-NH_4Cl 体系中加入 Mg_3N_2 的结果。综合上面实验结果,可以确定 Li_3N 和 Mg_3N_2 都对 B_4C 和 NH_4Cl 生成 hBN 的反应表现出催化作用,而且 Li_3N 的催化作用明显强于 Mg_3N_2 的催化作用。

当在 B_4C-NH_4Cl 体系中加入 Ca_3N_2 并在 950 ℃温度下处理时,反应产物的 X 射线衍射谱和红外光谱中均没有发现 hBN 物相的明显增强(图 3(b));但当把处理温度升到 1200 ℃时,发现反应产物中 hBN 的(002)衍射峰较未加 Ca_3N_2 时有明显增强(图 3(a))。说明 Ca_3N_2 对 B_4C 和

NH_4Cl 生成 hBN 的反应在 950 ℃条件下没表现出催化作用，在 1200 ℃才表现出催化作用。

3　讨　论

我们用 Li_3N、Mg_3N_2 和 Ca_3N_2 作催化剂于高温高压下合成 cBN 的实践表明，在三者当中，Li_3N 的催化效果最好，表现为合成出的 cBN 透明性好，颗粒度大；Mg_3N_2 的催化效果次之，表现为合成出的 cBN 透明性略差（说明晶体生长时的排杂能力弱），但颗粒较大；用 Ca_3N_2 为催化剂合成出的 cBN 透明性较好，但 cBN 颗粒太细，即三种氮化物在高温高压下对合成 cBN 的催化效果的顺序是 Li_3N 明显优于后两者，Mg_3N_2 的效果略优于 Ca_3N_2，这一顺序与本研究三种氮化物对 B_4C 和 NH_4Cl 生成 hBN 反应的催化作用非常相似，这启发我们设想：在高温高压下合成 cBN 的催化剂，在常压高温下（hBN 的稳定区）对生成 hBN 的反应也有催化作用，即它们对生成 BN 的反应总有催化作用，在 cBN 的稳定区向生成 cBN 的方向催化，在 hBN 的稳定区向生成 hBN 的方向催化，而且对合成 hBN 有较好催化效果的催化剂也将对合成 cBN 表现出好的催化效果。如果这种设想被进一步证实，则将为目前因没有什么理论指导，只能靠炒菜方式进行的研制 cBN 催化剂的工作提供一条思路。

在本实验中，Li_3N 的熔点最低，在 950 ℃时，它熔融得最充分，其催化效果也最好；Ca_3N_2 在 950 ℃未熔，它在 950 ℃未表现出催化作用，1200 ℃高于 Ca_3N_2 的熔点，该温度下 Ca_3N_2 也表现出了催化作用，这些结果说明 Li_3N、Mg_3N_2、Ca_3N_2 的催化作用只有在熔融的状态下才能表现出来。因为在同一温度下熔点低的化合物表现出的催化作用最好，再结合在同一温度下熔点低的化合物的粘度低、扩散性好，而且溶解度大的物理根据，把低熔点作为选择高效催化剂的一条重要依据是合理的。

在实验过程中，我们发现处于熔融状态的 Li_3N、Mg_3N_2、Ca_3N_2 虽然对 B_4C 和 NH_4Cl 生成 hBN 的反应表现出催化作用，但它们自身并不能像 NH_4Cl 那样同 B_4C 发生生成 hBN 的反应。这些实验结果曾使我们认为上述氮化物本身不能作为合成 BN 的氮源。但我们与山东大学合作，以 BBr_3 和 Li_3N 为原料，苯为溶剂，采用溶剂热方法合成出了 hBN 和 cBN[11]。在该反应中 Li_3N 是唯一的含氮化合物，说明在一定条件下 Li_3N 是可以作为合成 BN 的氮源的。对 Mg_3N_2 和 Ca_3N_2 没有得到类似结果，表明 Li_3N 在作为合成 BN 的氮源方面也较 Mg_3N_2 和 Ca_3N_2 优越。

对三种催化剂在 B_4C 与 NH_4Cl 生成 hBN 反应中催化作用的顺序，我们设想可以用离子的极化能力予以解释：在熔融状态下，Li_3N、Mg_3N_2、Ca_3N_2 中的阳离子分别以 Li^+、Mg^{2+}、Ca^{2+} 存在，其中 Li^+ 的电荷半径比最大，因而其极化能力最强；Ca^{2+} 半径较大，其电荷半径比较小，因而其极化能力最弱。大的极化能力促使 B 原子打断原来键的能力强，因而表现出强的催化能力。关于这种设想的正确性还需要其它相关实验来证实。

4　结　论

（1）高温高压下合成 cBN 的常用催化剂 Li_3N、Mg_3N_2、Ca_3N_2，对在常压高温下生成 hBN 的反应也表现出催化作用。

（2）三种催化剂都只有在熔融状态下才能有催化作用。

（3）三种催化剂的催化作用次序为 $Li_3N \gg Mg_3N_2 \geqslant Ca_3N_2$，这一次序与三者在高温高压下对合成 cBN 的催化作用类似。

References：

[1] Solozhenko V L, Turkerich V Z. Kinetics of cBN Crystallization in the Li_3N-BN System at 6.6 GPa [J]. Diamond Relat Mater, 1998, 7: 43－46.

[2] Bolozhenko G, Loriers-Susse C, Loriers J. Synthesis of Cubic Boron Nitride Using Mg and Pure or M-Doped Li_3N,

Ca_3N_2, and Mg_3N_2 with M=Al, B, Si, Ti [J]. J Mater Sci, 1993, 28: 1834－1839.

[3] Kulinich S A, Zhukov A N, Sevastyanova L G. On Some Alkali- and Alkaline-Earth-Metal Boron Nitrides, Unsaturated with Boron [J]. Diamond Relat Mater, 1999, 8: 2152－2158.

[4] Solozzhenko V L. New Concept of BN Phase Diagram: A Applied Aspect [J]. Diamond Relat Mater, 1994, 4: 1－5.

[5] Lorenz H, Orgzall I. Formation of Cubic Boron Nitride in the System Mg_3N_2-BN: A New Contribution the Phase Diagram [J]. Diamond Relat Mater, 1995, 4: 1046－1049.

[6] Xu X W, Liu Z F, Lin Q S, et al. Li_3N Function in BN Synthesis [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2001, 15(1): 75－79. (in Chinese)
徐晓伟, 刘志甫, 林前哨, 等. Li_3N 在生成 BN 反应中的作用 [J]. 高压物理学报, 2001, 15(1): 75－79.

[7] Xu X W, Liu Z F, Zhao H M, et al. Catalytic Function of Mg_3N_2 in the Formation of hBN [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2001, 30(1): 89－92. (in Chinese)
徐晓伟, 刘志甫, 赵红梅, 等. Mg_3N_2 在生成 hBN 反应中的作用 [J]. 人工晶体学报, 2001, 30(1): 89－92.

[8] Choi J Y, Kang S J. Effect of B_2O_3 and hBN Crystallinity on cBN Synthesis [J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76(10): 2525－2528.

[9] Sato T, Hiraoka H, Endo T. Effect of Oxygen on the Growth of Cubic Boron Nitride Using Mg_3N_2 as Catalyst [J]. J Mater Sci, 1981, 16: 1829－1834.

[10] Hu J Q, Lu Q Y, Tang K B. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Boron Nitride [J]. J Solid State Chem, 1999, 148: 325－328.

[11] Hao X P, Cui D L, Shi G X. Synthesis of Cubic Boron Nitride at Low-Temperature and Low-Pressure Condition [J]. Chem Mater, 2001, 13(8): 2457－2462.

Study on the Catalytic Function of Li_3N, Mg_3N_2, Ca_3N_2

XU Xiao-Wei[1], LI Yu-Ping[1], ZHAO Hong-Mei[1], FAN Hui-Li[2], ZHANG Yong-Jie[1]

(1. *Material Science and Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing* 100083, *China*;
2. *Applied Science School, University of Science and Technology Beijing, Beijing* 100083, *China*)

Abstract: It is well known that Li_3N, Mg_3N_2 and Ca_3N_2 are catalysts for cBN synthesis under high temperature and high pressure. We discovered that they could also act as catalysts for hBN formation at high temperature and normal pressure. It is confirmed that, from a series comparative experiments, each of them has catalysts effect only on melting condition, the catalytic order for hBN formation is $Li_3N > Mg_3N_2 > Ca_3N_2$, which is similar to that for cBN synthesis. The suggestion that a catalyst for hBN formation may also be a catalyst for cBN synthesis may be reliable.

Key words: catalyst; Li_3N; Mg_3N_2; Ca_3N_2