文章编号：1000-5773(2004)04-0359-05

高压热处理石墨-六角氮化硼微晶混合物的结果分析*

罗湘捷[1]，罗伯诚[2]，彭 放[1]，陈 豪[1]，丁立业[1]

(1.四川大学原子与分子物理研究所，四川成都 610065；
2.四川大学原子核科学与技术研究所，教育部辐射物理及技术重点实验室，四川成都 610064)

摘要：为了进一步研究用球磨法制备B-C-N物质的规律性，在4.5～5.8 GPa压力、800～1300 ℃温度条件下，对用球磨法获得的石墨-六角氮化硼微晶混合物进行高压热处理。热处理后产物的XRD、XPS及FT-IR测试表明：在4.5 GPa、800 ℃时，样品中出现部分hBN晶化现象，但石墨仍然保持微晶状态；当温度升到1300 ℃时，样品中不仅存在晶化的hBN，而且出现一种类石墨结构的B-C-N三元化合物。与相关研究资料对比后认为：这一新化合物近似于BC_3N。压力增加到5.8 GPa而温度保持1300 ℃时，结果变化不大。

关键词：石墨-六角氮化硼；微晶；高温高压；类石墨BC_3N

中图分类号：O521.21 **文献标识码**：A

1 引 言

合成类石墨结构的B-C-N三元化合物，是国内外研究较早也较多的课题。这种化合物被列为合成新型超硬材料立方B-C-N的首选原料；同时这种介于半金属石墨与绝缘氮化硼之间的新材料，可能显示其可调半导体特性[1]；也可能作为锂充电电池的基质材料[2]。制备类石墨B-C-N的方法很多。早期多采用“氮化法”和“热解法”[3,4]，这些方法对于成份的控制较为困难。近期研究较多的是用“CVD法”制造B-C-N薄膜[5]，，这种方法能获得较理想的BC_2N，但对设备要求较高、样品沉积慢，获得量少。采用超高温固相熔融方法，也取得了进展。我国学者采用“球磨法”进行了一些重要的研究工作[6,7]，可能有较高的实用价值。实验发现，由于制造方法的不同，使B、C、N各元素在B-C-N三元化合物中的含量不一样。它们之间不存在一个简单的化学计量比。因而导致它们在结构上及各种测试结果有一定的差异。

为了获得数量较多、操作方便的用于高压合成立方B-C-N前驱物，我们采用球磨炭黑与六角氮化硼混料，制成石墨-六角氮化硼微晶混合物，对它们进行了高压热处理；并采用近代测试技术对产物进行了分析，以便进一步研究这一方法及相应产物结构与特性的规律。

2 实验与结果分析

2.1 石墨-六角氮化硼微晶混合物的制备

参照吉林大学陈万金等人的实验方法[6]，我们用“球磨法”制备微晶混合物，以供高压热处理使用。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。球料比仍为20∶1，球磨时间为450 h。

* **收稿日期**：2003-02-12；**修回日期**：2003-07-21
基金项目：国家自然科学基金(59972021)
作者简介：罗湘捷(1942－)，男，教授. E-mail:luoxj2003@163.com

获得的混料 XRD 谱表明:经球磨后的混料,谱线出现弥散状态,表明样品晶粒极小,排列杂乱,观察不到六角氮化硼的晶化峰,但存在少量晶化石墨。XPS 测试表明:球磨后的混料中,B、C、N 仍然主要以石墨与六角氮化硼的结键形式存在,有一部分 B-C-N 结键及少量相应的氧化物。球磨引入的其他杂质很少。谱图参见文献[8]。鉴于上述原因,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(g)-六角氮化硼(hBN)微晶混合物,并用"g-hBN 混料"表示。

2.2 高温高压下对 g-hBN 微晶混料的热处理

实验在国产 DS6×800 超高压设备中进行。将 0.8 g 微晶混料装入∅8 mm×7.5 mm 金属钼罐中,钼罐置于立方形叶蜡石块圆筒状的高压腔内。采用通常的"旁热式"系统对高压腔内样品加热。高压腔内压力用高温"银熔点法"进行校正,腔内温度用 PtRh30-PtRh6 热电偶标定。

在 4.5 GPa 压力、温度为 800 ℃(样品(a))、1 300 ℃(样品(b))及在 5.8 GPa 压力、温度为 1 300 ℃(样品(c))下,分别对各样品加热 30 min。然后从高压腔中取出,除去与钼接触的表面部分,余料研细进行 XRD、XPS 及 FF-IR 测试。

打开高压腔后,3 种样品外面均包有一层白色 hBN 结晶硬壳。样品内部断面用体视显微镜观察,能看到在灰黑色样品中夹杂着少量 hBN 层状白色析晶物。

2.3 XRD、XPS、FT-IR 测试结果分析

XRD 测试采用 Philips 公司的 Xpero Pro MPD 型 X 射线衍射仪,其 d 值测量精度为±0.000 1 nm。XPS 测试采用英国产 XSAM 800 型光电能谱测试仪,其键能测量精度为±0.2 eV。FT-IR 测试采用美国 Nicolet 560 型付里叶红外谱测试仪,其波数测量精度为±0.02 cm^{-1}。

2.3.1 热处理后样品的 XRD 谱测试

g-hBN 微晶混料经高压热处理后的 XRD 谱如图 1 所示。

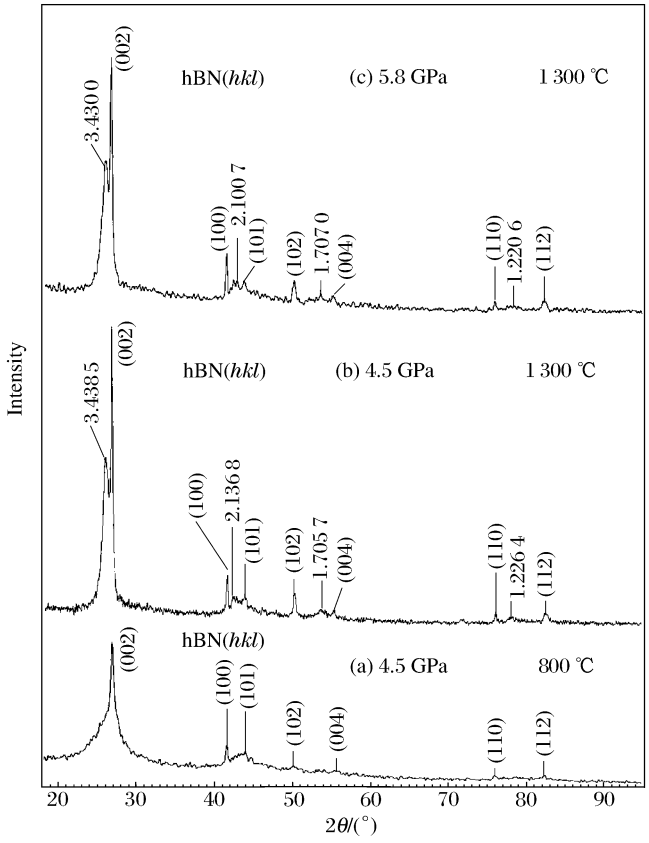


图 1 g-hBN 微晶混料经高压热处理后的 XRD 谱

Fig. 1 XRD spectra of g-hBN mixture heat-treated under high-pressures

由图 1 可知:(1) 当压力为 4.5 GPa,温度为 800 ℃时,样品(a)中出现明显的 hBN 部分晶化现象,谱中出现尖锐的 hBN 衍射峰 $d_{(002)}=0.332\,4$ nm。但尖峰下面仍然叠加具有弥散特征的宽峰,这表明还有部分的 hBN 及石墨处于无序的微晶状态。

(2) 当维持压力 4.5 GPa 不变,温度升高到 1 300 ℃时,样品(b)中除了明显的 hBN 晶化谱线外,在 $d=0.343\,9$ nm 处出现一较宽的峰,其峰的积分强度大于 hBN 的 $d_{(002)}$ 峰。另外在 $d=0.213\,7$ nm 和 0.170 6 nm 处,能观察到两个弱峰,构成新的谱线。

(3) 当维持加热温度 1 300 ℃不变,压力升到 5.8 GPa 时,样品(c)的谱图与样品(b)的基本吻合。

普查各种结构的碳、石墨和六角氮化硼的 XRD 谱表,在 d 值及强度比上,与新谱线均不相吻合。新谱线主峰 $d=0.343\,9$ nm 与石墨 $d_{(002)}=0.334\,8$ nm、hBN $d_{(002)}=0.333\,4$ nm 之差值,均大于仪

器测量精度范围,不可能是测量误差所引起。新谱线形态表明,这是某种类石墨、层间距较石墨与六角氮化硼稍大,具有涡旋分层结构(Turbostratic Structure)[5]的新物质。

由各参考资料所报导的类石墨 $B_xC_yN_z$ 三元化合物数据可知:其主峰衍射角(2θ)在 27.7～24.7°范围[5,9,10],即 d=0.322～0.360 nm,不是一个固定的标准值。我们所测量的数据在这一范围之中。

综合上述分析,新谱线有可能是某种类石墨 B-C-N 三元化合物产生。为了进一步确认,我们进行了 XPS 及 FT-IR 测试。

2.3.2 *热处理后样品(b)的 XPS 测试*

图 2 为 g-hBN 微晶混料经高压热处理后(样品(b))的 XPS。

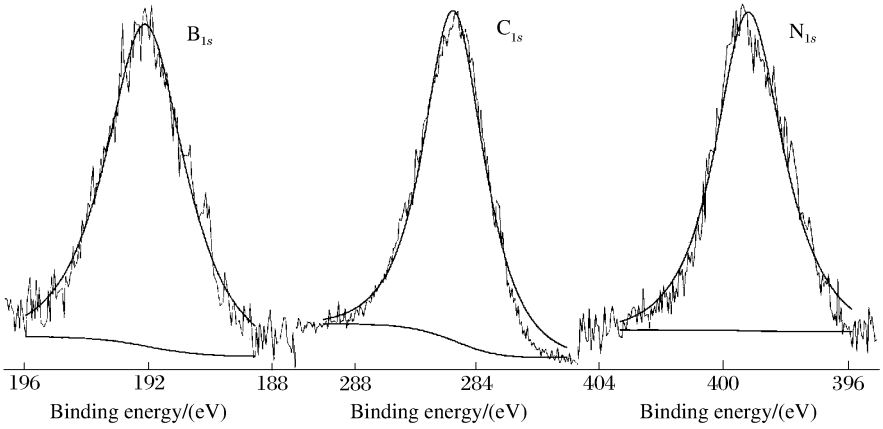


图 2　g-hBN 微晶混料经高压热处理后的 XPS(样品(b))

Fig. 2　XPS of g-hBN mixture heat-treated under high-pressure(sample (b))

由 XPS 测试得到的 B_{1s}、C_{1s} 及 N_{1s} 均为单峰,它们的键能值与石墨、六角氮化硼相比,均发生了位移。表明三原子之间有了相互的结键。为了对比,我们列出样品(b)、石墨、六角氮化硼及 BC_3N[9] 的键能数值,见表 1。

表 1　样品(b)与石墨、六角氮化硼、BC_3N 的 XPS 参数比较

Table 1　XPS Parameter of sample(b), graphite, hBN and BC_3N

Sample	B_{1s}/(eV)	C_{1s}/(eV)	N_{1s}/(eV)	Content/(%)		
				B	C	N
Sample (b)	192.0	284.6	399.1	17.5	67.5	15.0
Graphite		284.9				
hBN	190.1		398.1			
BC_3N	192.1	284.4	399.1	1.0	3.0～3.2	0.8～1.0

由表 1 可知:

(1) 我们获得样品的 XPS 数据与文献[10]中类石墨 BC_3N 的结果比较吻合,而与石墨及六角氮化硼有明显区别。这一结果有力的说明,我们样品中存在类石墨 BC_3N 一类的三元化合物。

(2) 我们发现样品(b)中存在一定数量的氧(O)。而样品(b)的 B_{1s} 键能值(192.0 eV)与 B_2O_3 中 B_{1s} 键能值(192.00 eV)相同。这是否意味着新谱线(XRD)是由 B_2O_3 产生的?

为此我们对样品(b)中氧进行了 XPS 测试,结果为:O_{1s} 键能为 532.0 eV。这与 B_2O_3 中 O_{1s} 键能 533.00 eV 有明显的差值。相反与 OH 结构的数据(532.001 eV)相吻合。可见,样品中的氧主要以吸附水的形式存在,这一点也为后面 FT-IR 测试所证实。我们还普查了氧化硼类物质的 XRD 标准谱表,尽管有少数几种 B_2O_3 的次峰为 d=0.342 nm 左右,但主峰值 d=0.280 nm,与我们的情况完全不相符。这就更进一步证明:样品中不存在氧化硼。

2.3.3 热处理后样品(b)的 FT-IR 测试

Graphite-hBN 微晶混料热处理后(样品(b))的 FT-IR 谱如图 3,由图 3 可知:

在 1 378.64 cm^{-1}有一强的吸收峰,同时分别在 1 632.71 cm^{-1}、1 098.83 cm^{-1}及 802.23 cm^{-1}存在三个弱吸峰。这些吸收峰的振动频率分别落在石墨 C—C 键伸缩振动频率 1 398 cm^{-1}、hBN 中 B—N 键伸缩振动频率 1 384 cm^{-1}和 B—N—B 弯曲振动频率 800 cm^{-1}附近,但发生一定的化学位移。同时还出现位于 1 020～1 220 cm^{-1}及 1 090～1 200 cm^{-1}的 C—B 和 C—N 伸缩振动频率之内的吸收峰,这表明 C 与 B、N 分别结键[6,7]。

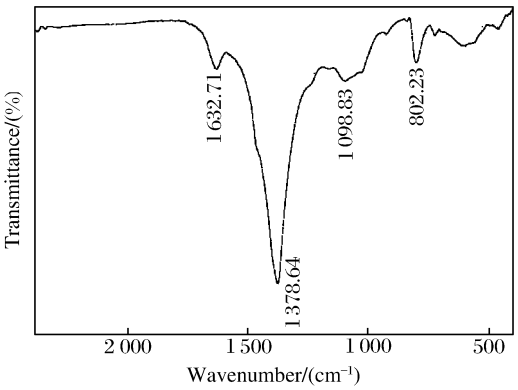


图 3 Graphite-hBN 微晶混料经高压热处理后的 FT-IR 谱(样品(b))

Fig. 3 FT-IR of graphite-hBN mixture heat-treated under high-pressure(sample(b))

参照文献[6],列出表 2,由表 2 可知:

(1) 所得样品(b)内红外吸收谱与文献[6]非晶 B-C-N 十分接近,这进一步说明产物中具有 B-C-N 三元化合物的成份。同时,样品中存在吸附水事实,进一步应证了 XPS 所得到的结果。

(2) 样品中存在一定数量的 hBN,这与 XRD 所得结果一致。

(3) 不存在 1 018 cm^{-1}吸收峰,这说明样品中不存在石墨Ⅱ。

表 2 样品(b)与水、石墨、六角氮化硼及非晶 B-C-N 的 FT-IR 参数比较

Table 2 FT-IR Parameter of sample(b), H_2O, graphite, hBN and amorphous B-C-N

Sample	Frequency of absorption peak/(cm^{-1})				
Sample (b)	1 632.7	1 378.6		1 098.8	802.2
H_2O	1 630.5				
Graphite		1 398.0	1 018.0		
hBN		1 384.0			800.7
Amorphous B-C-N	1 630.5	1 398.0		1 098.0	

3 结 论

石墨-六角氮化硼微晶混合物在高压热处理过程中,随着加热温度的提高,首先部分 hBN 晶化,然后出现结晶程度相对较差的类石墨 B-C-N 三元化合物。压力升高时,产物结构变化不大。

热处理产物经 XRD、XPS 及 FT-IR 测试及与相关资料对比,初步判断这一化合物接近于类石墨的 BC_3N。进一步的结构与特性分析,有待产物提纯后进行。

机械球磨形成 BN 和石墨微晶,有较高的化学活性。在高温的促进下,原子相互扩散,网络相互交织,为形成 B-C-N 三元结构提供了条件。

利用球磨炭黑与六角氮化硼混合料并进行高压热处理,是一种可能获得数量较多类石墨 B-C-N 材料、操作方便的方法之一。但如何抑制或除去 hBN 结晶,还有待进一步研究。

感谢中国科学院成都分院测试分析中心光电能谱室辛 川、吴雪飞给予的帮助。

References:

[1] Lafemina J P. Electronic Band Structure of Graphite-Boron Nitride Alloys [J]. J Phys Chem, 1990, 94: 4346.

[2] Morita M, Hanada T, Tsutsumi H, et al. Layered-Structure Boron Carbide Nitride (BC_2N) as a Negative Electrode

Matrix Rechargeable Lithium Batteries [J]. J Electro Chem Soc,1992,139:1227.

[3] Kosolapova T Y, Makarenko G N, Serebryakova T I, et al. Boron Carbonitride. I. Conditions for Preparing Boron Carbonitride [J]. Poroshk Metall,1971,1:25.

[4] Andreev Y G, Lundeström T. Hihg-Temperature Synthesis and Investigation of Hexagonal Boron Carbonitride [J]. J Alloys Compounds,1994,210:311.

[5] Popov C, Saito K, Ivanov B, et al. Chemical Vapour Deposition of BC_2N Films and their Laser-Induced Etching with SF_6 [J]. Thin Solid Films,1998,312:99－105.

[6] Chen W J, Hua Z, Yao B, et al. The Preparation and Conductivity of Amorphous BCN [J]. Acta Metallurgica Sinica,1999,5(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] Yao B, Ye S, Wu R Z, et al. Formation and Electric Properties of B-C-N Compound [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,1999,13(Suppl):191－195. (in Chinese)
姚　斌,叶　森,吴瑞芝,等. 硼-碳-氮新相及其导电性 [J]. 高压物理学报,1999,13(增刊):191－195.

[8] Luo X J, Peng F, Cheng H, et al. The Analysis of the Products that the Micro-Crystal Mixture of Graphite Hexagonal Boron Nitride Reacts with Water under the High-Temperature and High-Pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2003,17(2):106－110. (in Chinese)
罗湘捷,彭　放,陈　豪,等. 石墨-六角氮化硼微晶混合物与水高压反应产物分析 [J]. 高压物理学报,2003, 17(2):106－110.

[9] Kawaguchi M. Syntheses and Structures of New Graphite-Like Materials of Composition BCN(H) and BC_3N [J]. Chem Mater,1996,8(6):1197-1201.

[10] Popov C, Saito K, Yamamoto K, et al. Synthesis of Nitrogen-Rich B-C-N Materials from Melamine and Boron Trichlorde [J]. J Mater Sci,1998,33:1281－1286.

Analysis of Graphite-Hexagonal Boron Nitride (g-hBN) Micro-Crystal Mixture Treated under High-Pressure and High-Temperature

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

(1. *Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu* 610065, *China*;
2. *Institute of Atomic Nucleus Science and Technology, Key Laboratory of Radiation Physics and Technology of Education Department, Sichuan University, Chengdu* 610064, *China*)

Abstract: For further research of the regularity of B-C-N material prepared by ball-milling method, the micro-crystal mixture of graphite-hexagonal boron nitride (g-hBN) is heat-treated under the pressure of 4.5～5.8 GPa and the temperature of 800 ℃～1 300 ℃. XRD, XPS and FT-IR analysis of the heat-treated products shows: at 4.5 GPa and 800 ℃, there is partial crystallization of hexagonal boron nitride (hBN) in samples, but the graphite keeps the status of micro-crystallization; and at 1 300 ℃, samples not only have crystallization of hBN but also have ternary compound of B-C-N, which is analogous to graphite structure. We considered that the new compound was approximate to BC_3N when we had compared with correlative information of studies. When the pressure is up to 5.8 GPa and the temperature stays at 1 300 ℃, the changes of result are less.

Key words: graphite-hexagonal boron nitride; micro-crystallite; high-temperature and high-pressure; graphite-like BC_3N