文章编号：1000-5773(2006)01-0029-05

用$(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$和Li_3N苯热合成cBN机理探讨*

王少波[1]，徐晓伟[1]，范慧俐[2]，郑延军[2]，李玉萍[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：以$(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$和Li_3N为原料，于苯热条件下合成氮化硼并研究其相变机理。X射线粉末衍射和傅立叶变换红外吸收光谱分析证明，产物中不仅有hBN和cBN物相存在，而且还发现了正交氮化硼(oBN)和锂硼氮的常压相Li_3BN_2(O)及高压相Li_3BN_2(T)存在。分析了Li_3BN_2在高温高压条件下和在苯热条件下对合成cBN催化机制的差异，探讨了Li_3BN_2在以Li_3N和$(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$为原料合成BN的催化机制，提出常压相Li_3BN_2(O)和高压相Li_3BN_2(T)分别对生成cBN和oBN起催化作用的观点。

关键词：苯热法；氮化硼；硼氮化锂；三氟化硼乙醚；氮化锂
中图分类号：TQ163 **文献标识码**：A

1 引 言

通常认为氮化硼有4种同素异构体：其中两种为层状结构的类石墨氮化硼(六方氮化硼(hBN)和菱形氮化硼(rBN))；两种为体结构的超硬相(立方氮化硼(cBN)和纤锌矿氮化硼(wBN))。近年来，人们又提出一种具有新型结构的正交氮化硼(oBN)[1]。在氮化硼的4种同素异构体中，hBN和cBN是两种最常见的形式。其中cBN因其硬度仅次于金刚石[2]，对含有铁元素材料的化学稳定性优于金刚石等特性，是加工黑色金属及其合金的最佳磨削材料[3-4]。而且在制作n型或p型半导体方面，cBN也有金刚石无法比拟的优势[5]，在制作高温电子器件方面有很好的应用前景[6]。纳米晶氮化硼具有高活性和低熔点等特性，可用于制作低熔点绝缘材料、密封材料、催化剂添加剂以及某些特殊用途的添加剂和制作cBN聚晶的原料等[7]。

cBN过去一直应用高温高压合成方法，在催化剂的作用下，以hBN为原料合成而得[8-10]。在理论计算的基础上，V. L. Solozhenko[11]首次提出氮化硼的立方相在低温低压下是稳定相。近年来，在溶剂热条件下合成出cBN的实验结果完全验证该预言的正确性[12-14]。

本文报道了以三氟化硼乙醚($(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$)和氮化锂(Li_3N)为原料，使用苯热方法合成出cBN，在合成产物中发现有hBN、cBN、oBN和常压相锂硼氮(Li_3BN_2(O))、高压相锂硼氮(Li_3BN_2(T))多相共存的实验结果。分析了Li_3BN_2在高温高压条件下和在溶剂热条件下对合成cBN催化作用的差异，提出了Li_3BN_2在溶剂热条件下的催化机制模型。

* **收稿日期**：2005-01-04；**修回日期**：2005-03-29
基金项目：国家自然科学基金(20273007；50372006)
作者简介：王少波(1977—)，男，硕士研究生.
通讯作者：徐晓伟(1956—)，男，博士，教授，主要研究方向为超硬材料的合成与应用. E-mail：xuxw@mater.ustb.edu.cn

2 实 验

2.1 样品制备

首先将 20 mL 苯倒入不锈钢高压釜中，然后将刚刚经过 12 h 球磨的 5 g Li_3N 粉末倒入反应釜中。最后，在手套箱里将 25 mL$(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ 缓慢倒入反应釜里，边倒边搅拌使原料尽量混合，然后密封反应釜，加热到 300 ℃保温 72 h，随后冷却至室温。打开反应釜，取出样品，而后在 60 ℃的条件下烘干 2 h。最后，得到灰白色疏松粉末。

2.2 性质表征

用 Rigaku D max-γ A 型 X 射线衍射仪测定样品的物相，扫描速度为 4°/min，X 射线源为 Cu K_α 射线，加速电压 50 kV，束流 100 mA。

红外吸收光谱采用溴化钾压片方法，使用 Nicolet FTIR760 型红外光谱仪测定。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 1 是合成产物的 X 射线衍射图谱。通过与 X 射线标准卡片(JCPDS)对比分析确认，合成产物中有 hBN、cBN、oBN、Li_3BN_2(T)、Li_3BN_2(O)等物相共存。图 1 标有大菱形、大正方形及小正方形的点分别对应 hBN、cBN 以及 oBN 的衍射峰，标有小菱形的衍射峰代表氟化锂，三角形和五角星分别代表与高压相 Li_3BN_2(T)和常压相 Li_3BN_2(O)对应的衍射峰。

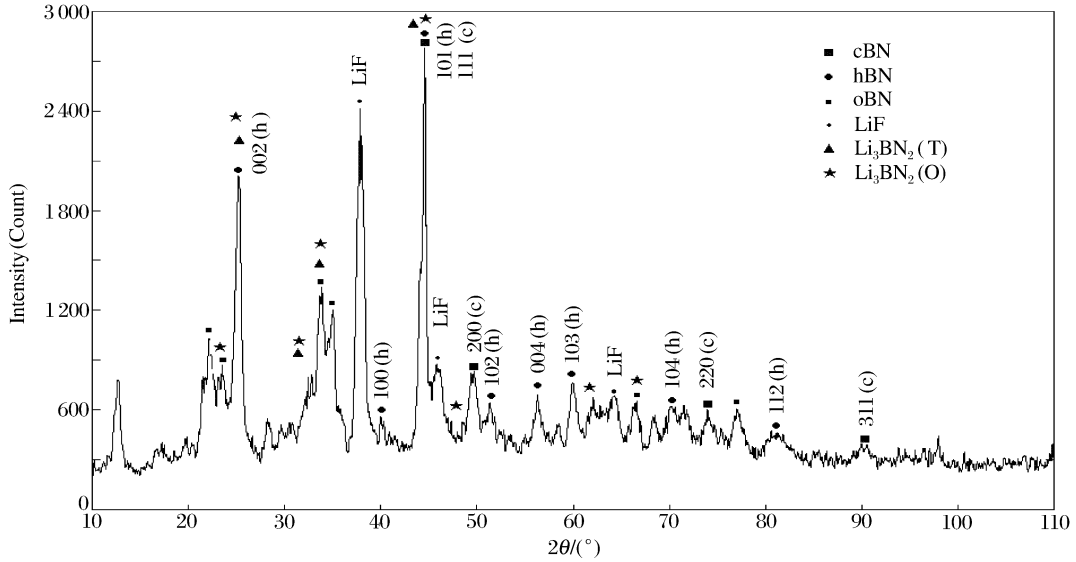


图 1 300 ℃反应产物 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD patterns (Cu K_α) of products at 300 ℃

3.2 红外分析

图 2 是合成产物的傅立叶变换图谱。1 478 和 801 cm^{-1} 处两条特征峰与 hBN 物相对应。1 097 cm^{-1} 处的吸收峰与 cBN 和 oBN 物相对应，与已报道的结果一致[1,15]。

综合图 1 和图 2 的分析结果可以确认，本实验已合成出 hBN 和 cBN。尤为值得指出的是，产物中还发现有 oBN、高压相 Li_3BN_2(T)和常压相 Li_3BN_2(O)存在。

3.3 讨论

在 V. L. Solozhenko[11] 预言可以实现 cBN 的低压合成后，早期有关低压合成 cBN 的研究报道都是采用高压装置(压机)，通过选用不同催化剂降低合成压力的研究路线，其中最好的实验结果是在

0.5 GPa压力下合成出 cBN[16]。Hao 等人[13]首次报道了用苯热方法合成出 cBN 的实验结果，预示着 cBN 确实可以实现在小于一百个大气压(10 MPa)的压力下，甚至在常压条件下合成。Hao 等人的苯热合成实验使用三溴化硼和氮化锂为原料，三溴化硼价格昂贵。Dong[17]等人随后报道了以三氯化硼和氮化锂为原料，用苯热方法合成出 cBN 的实验结果。三氯化硼在常压下为气相，操作相对困难。本实验选择$(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ 和 Li_3N 为原料，在苯热条件下合成出 cBN。$(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ 价格相对便宜，且常压下为液相，操作相对容易。

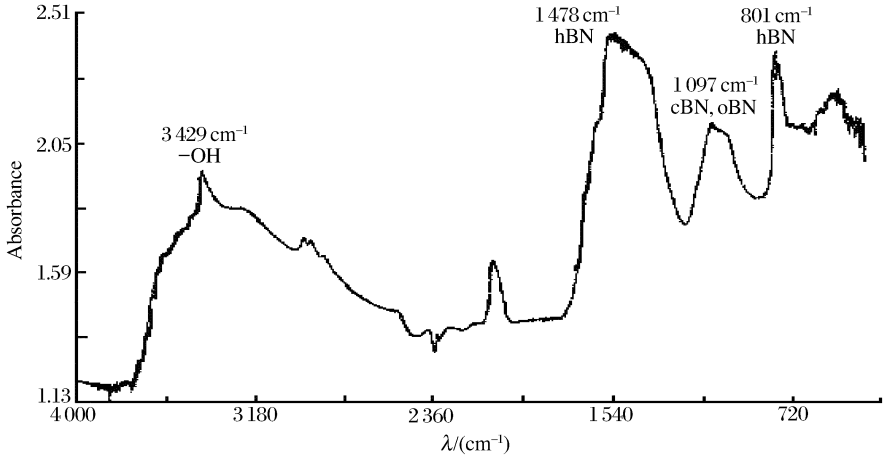


图 2　300 ℃反应产物的红外光谱图

Fig. 2　FTIR patterns of products at 300 ℃

在实验产物中除 cBN、hBN 物相外，本实验还发现 oBN 物相和两种 Li_3BN_2 物相的存在。由于 Li_3BN_2 是高温高压下合成 cBN 的常用催化剂，这一发现容易使人认为，上述卤族硼化物与氮化锂于苯热条件下生成氮化硼的反应，有与高温高压条件下以 Li_3BN_2 为催化剂合成 cBN 相似的反应机理。

Li_3BN_2 有两种物相，分别对应高压相 Li_3BN_2(T 型)和常压相 Li_3BN_2(O 型)。高温高压合成 cBN 的实验研究表明[18]，当以 Li_3N 为催化剂、hBN 为原料合成 cBN 时，Li_3N 首先与原料 hBN 反应生成 Li_3BN_2。所以无论以 Li_3N 为催化剂，还是以在常压高温下由 Li_3N 和 hBN 反应合成的常压相 Li_3BN_2 为催化剂，高温高压下对合成 cBN 起催化作用的物相都是 Li_3BN_2，而且反应后 Li_3BN_2 以其高压相形式析出。

在通常合成 cBN 的高温高压条件下，Li_3BN_2 处于熔融状态，所以其催化机理符合溶剂说反应机制，即高温高压下熔融状态的 Li_3BN_2 是 BN 的溶剂，它对 hBN 和 cBN 的溶解度差，使得 hBN 溶入溶剂中，cBN 从溶剂中析出。所以对合成 cBN 起催化作用的是熔融状态的 Li_3BN_2，熔融状态的 Li_3BN_2 既不具有其常压相结构，也不具有其高压相结构。由于高温高压合成后期，总是采用先降温后降压的工艺，在高压冷却过程中，Li_3BN_2 以其高压相析出。但在苯热合成实验中，反应温度在 300 ℃左右生成的 Li_3BN_2 物相不会处于熔融状态，而且体系中有液相苯存在。可见 Li_3BN_2 在高温高压下属液相催化机制，而在苯热合成中应属固相催化机制，所以适于高温高压合成 cBN 的催化相变理论，难以完全照搬到苯热合成实验中。由于 Li_3BN_2 对高温高压下合成 cBN 有非常好的催化作用，我们相信 Li_3BN_2 在上述苯热合成 cBN 实验中也存在催化作用，并提出如下催化机制模型。

研究表明[19]，常压相 Li_3BN_2 和高压相 Li_3BN_2 分别具有类反萤石结构和类层状结构。反萤石结构是负离子构成面心立方密堆，正离子填在其四面体间隙位置，其 B、N 原子已具有近似 sp^3 杂化键构型，与 cBN 结构有较大相似性，所以可认为常压相 Li_3BN_2 对生成 cBN 具有较好的催化作用。oBN 物相的存在及其结构目前还存在争议，研究认为 oBN 中 B、N 原子部分处于 sp^2 杂化态，部分处于 sp^3 杂化态[20]，高压相 Li_3BN_2 层内结合力强，层间结合力相对弱一些，与 oBN 结构有相似性，所以可认为高压相 Li_3BN_2 对生成 oBN 有较好催化作用。下面以$(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ 与 LiN 苯热合成 BN 的反应为例，描述催化反应过程。

在反应釜升温过程中，三氟化硼乙醚首先发生分解反应

$$(C_2H_5)_2O \cdot BF_3 \longrightarrow (C_2H_5)O + BF_3(g) \quad (1)$$

生成的 BF_3 气相部分溶入苯溶剂中为反应提供硼源，与 LiN 发生生成 hBN 的反应

$$BF_3(g) + Li_3N \longrightarrow hBN + 3LiF \quad (2)$$

生成的 hBN 又与 Li_3N 反应生成 Li_3BN_2，根据 Devries[20] 的研究，在一定的温度压力范围内，Li_3BN_2 的高压相和常压相可以两相共存，而溶剂热合成方法是一种可以显著降低合成条件的方法，所以在本文实验温度下，能够实现 Li_3BN_2 两相共存，即发生如下反应

$$hBN + Li_3N \longrightarrow Li_3BN_2(T) \quad (3)$$

$$hBN + Li_3N \longrightarrow Li_3BN_2(O) \quad (4)$$

之后，熔体内的含 B、含 N 基团在常压相 $Li_3BN_2(O)$ 和高压相 $Li_3BN_2(T)$的催化作用下，分别生成 cBN 和 oBN，所以最终产物中有 hBN、cBN、oBN 和 $Li_3BN_2(T)$、$Li_3BN_2(O)$多相共存。

4 结 论

(1) 使用$(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ 和 Li_3N 为原料，用苯热合成方法可以合成出氮化硼。

(2) 在实验产物中有 hBN、cBN、oBN 和 $Li_3BN_2(T)$、$Li_3BN_2(O)$物相共存。

(3) Li_3BN_2 在高温高压下合成 cBN 时为液相催化，而在苯热合成时为固相催化。

(4) 提出常压相 $Li_3BN_2(O)$和高压相 $Li_3BN_2(T)$分别对生成 cBN 和 oBN 起催化作用的观点。

References:

[1] Olszyna A, Hrabowska J K, Lisicki M. Molecular Structure of E-BN [J]. Diamond and Related Materials, 1997, 6: 617-620.

[2] Georg W, Peter G P. A Scientific Approach to Hardness: The Hardness of Diamond and Cubic Boron Nitride [J]. Materials Letters, 1999, 40: 1-4.

[3] Chen X, Rowe W B, Cai R. Precision Grinding Using CBN Wheels [J]. Int J Machine Tools & Manufacture, 2002, 42: 585-593.

[4] Cai R, Rowe W B. Assessment of Vitrified CBN Wheels for Precision Grinding [J]. Int J Machine Tools & Manufacture, 2004, 44: 1391-1402.

[5] Fedotova J A, Fedotov A K, Shishonok N A, et al. Charge States and Distribution of Iron Ions in Polycrystalline Cubic Boron Nitride [J]. Optical Materials, 2003, 23: 71-77.

[6] Nistor S V, Stefan M, Goovaerts E, et al. Point Defects in Cubic Boron Nitride Crystals [J]. Diamond and Related Materials, 2001, 10: 1408-1411.

[7] Wang G Z, Zhang X F, Zhang K. Application of CBN and Technical Progress of Mechanical Machining [J]. Industrial Diamond, 2002, 3: 33-36.

[8] Singhal S K, Park J K. Synthesis of Cubic Boron Nitride from Amorphous Boron Nitride Containing Oxide Impurity Using Mg-Al Alloy Catalyst Solvent [J]. J Crystal Growth, 2004, 260: 217-222.

[9] He D W, Akaishi M, Tanaka T. High Pressure Synthesis of Cubic Boron Nitride from Si-hBN System [J]. Diamond and Related Materials, 2001, 10: 1465-1469.

[10] Wang X C, Jia X P, Zhang T C, et al. CBN Synthesis in the System of hBN-Mg and Bonded Water [J]. Diamond and Related Materials, 2003, 12: 57-60.

[11] Solozhenko V L. New Concept of BN Phase Diagram: An Applied Aspect [J]. Diamond and Related Materials, 1994, 4: 1-4.

[12] Shi L, Gu Y L, Qian Y T, et al. Synthesis and Morphology Control of Nanocrystalline Boron Nitride [J]. J Solid State Chemistry, 2004, 177: 721-724.

[13] Hao X P, Cui D L, Shi G X, et al. Low Temperature Benzene Thermal Synthesis and Characterization of Boron Nitride Nanocrystals [J]. Materials Letters, 2001, 51: 509-513.

[14] Yu M Y, Li K, Lai Z F, et al. Phase-Selective Synthesis of Cubic Boron Nitride in Hydrothermal Solutions [J]. J Crystal Growth, 2004, 269: 570-574.

[15] Chrenko P M. Ultraviolet and Infrared Spectra of Cubic Boron Nitride [J]. Solid State Communications, 1974, 14 (6): 511-515.

[16] Liu Zh F, Xu X W, Li Y P. Current Status of Research on Synthesizing Cubic Boron Nitride at Lower Pressure [J]. Materials Review, 2000, 14(6): 28-29. (in Chinese)
刘志甫,徐晓伟,李玉萍. 立方氮化硼低压合成研究现状 [J]. 材料导报, 2000, 14(6): 28-29.

[17] Dong S Y, Hao X P, Jiang M H, et al. The Effect of Reactants on the Benzene Thermal Synthesis of BN [J]. Materials Letters, 2004: 2791-2794.

[18] Vladimir L S, Vladimir Z T. Kinetics of CBN Crystallization in the Li_3N-BN System at 6.6 GPa [J]. Diamond and Related Materials, 1998(7): 43-46.

[19] Devries R C, Fleischer J F. The System Li_3BN_2 at High Pressures and Temperatures [J]. Mat Res Bull, 1969, 4: 433-442.

[20] Batsanov S S, Kopaneva L J, Lazareva E V. On the Nature of Boron Nitride e-Phase [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1993, 18: 352-355.

Discussion on the Mechanism of cBN Synthesized by Benzene Thermal Method Using $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ and Li_3N as Reactants

WANG Shao-Bo[1], XU Xiao-Wei[1], FAN Hui-Li[2], ZHENG Yan-Jun[2], LI Yu-Ping[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: BN is synthesized by benzene thermal method using $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ and Li_3N as reactants and its phase transition mechanism is studied. Not only hBN and cBN are found in the products testified by XRD and FTIR, but also oBN, atmosphere form Li_3BN_2 (O) and high pressure form Li_3BN_2 (T) are discovered. The differences of cBN catalytic mechanism between high pressure and high temperature method and benzene thermal synthesis method are analyzed. Furthermore, the catalytic mechanism of Li_3BN_2 to synthesize BN using Li_3N and $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ as reactants is discussed. At the same time, it stands out the atmosphere form Li_3BN_2 (O) and the high pressure form Li_3BN_2 (T) can catalyze the synthesis of cBN and oBN, respectively.

Key words: benzene thermal method; boron nitride; lithium boron nitride; boron trifluoride etherate; lithium nitride