文章编号：1000-5773(2006)01-0020-05

一种新的氮化碳相的冲击波合成*

刘建军[1]，关根利守[2]，小林敬道[2]

(1. 北京化工大学理学院，北京 100029；
2. 国立材料科学研究所先进材料实验室，日本筑波 305-0044)

摘要：为了合成理论预测存在的高密度氮化碳相，以富氮的 C-N-O 非晶材料和晶态的双氰胺为前体，在低于 50 GPa 的冲击压力范围内进行了一系列冲击回收实验。回收产物的 XRD 衍射表明，形成了由 β-C_3N_4 和一种新的氮化碳相组成的复合相。该新相的衍射峰可以完全指标化为一个单斜晶胞，晶胞常数为 $a=0.981$ nm，$b=0.723$ nm，$c=0.561$ nm，$\beta=95.2°$，晶胞体积 $V_{cell}=0.3966$ nm^3。根据实验结果可以认为，氮化碳复合相的形成是前体有机分子在瞬态的冲击波化学反应后，经历了极高速的冲击淬火过程(约 10^9 K/s)，作为一种高压亚稳相而被保存下来。冲击压缩富氮的有机物前体，是合成氮化碳相的一种新方法。

关键词：氮化碳；冲击波合成；亚稳相
中图分类号：TB383；O347.5 **文献标识码**：A

1 引 言

20 年前，Liu 和 Cohen 等人[1-2]理论预测了一种稳定的晶态化合物 β-C_3N_4 可能存在，它具有接近或高于金刚石的体模量，使之成为一类极具吸引力的新型超硬材料。在 Teter 等人理论预测了存在有 α-、β-、立方、准立方和石墨型 5 种主要的 C_3N_4 相并给出其结构参数后[3-4]，人们一直在致力于合成这几种相及其衍生物，相关的的实验结果和理论研究的报道已有很多[5-6]。但迄今为止，还没有确切的证据表明已经得到了晶态的 C_3N_4，特别是获得具有理想化学计量比氮化碳组成的明晰的 XRD 衍射图。最近的研究[7-8]表明，具有接近 C_3N_4 化学计量比的二维或三维 C-N 网络结构的有机分子，在高温高压的作用下，有可能转化为理论预测的 C_3N_4 相。我们认为，类似于高密度 c-Si_3N_4 相的成功冲击波合成[9]，通过冲击波处理合适的含碳氮化合物前体，也是得到大量、高密度 C_3N_4 晶相的最有希望的途径之一，为对这一新材料进行广泛的实验研究提供了可能。本工作通过对两种富氮的有机前体的冲击波处理，得到了一种新的氮化碳晶相，并对其组成和结构进行了分析。

2 实 验

在本文的研究中，使用∅30 mm 的一级火药炮，弹速范围为 1～2 km/s，用∅30 mm×30 mm 的铜制回收容器盛装样品，飞片为∅30 mm×3 mm 的铜飞片。使用非晶态的 C-N-O 前体(样品 A)和晶态的双氰胺(Dicyandiamide，$C_2N_4H_4$——样品 B)为进行冲击波处理的前体材料。其中样品 A 由氨基硫脲($H_2NCSNHNH_2$)在 630 ℃通过热分解得到[10]，采用燃烧法测定其元素组成，其中 C 与 N 的摩尔比为 0.783，还含有少量的 O 和 S，样品 B 为分析纯(Aldrich 公司)。

冲击回收实验前，将样品 A 与铜粉以 5∶95 的质量百分比充分混合后压入铜容器中，添加铜粉是为了增加冲击波作用的压力和温度。纯的样品 B 直接压入铜容器内。在成功回收后，切开铜容器取出

* **收稿日期**：2005-09-09；**修回日期**：2005-11-17
作者简介：刘建军(1971—)，男，博士，副教授，主要研究方向为动、静压合成新材料.
E-mail：liujj@mail.buct.edu.cn；ljj-717@163.com

样品,样品 A 在室温下用浓硝酸溶去铜粉得到黑色物质,并用蒸馏水洗涤数次。样品 B 则不用酸处理,直接进行测试。

采用日本理学 RINT 2200 V/pc 型 X 光衍射仪(40 kV、50 mA、Cu 靶)确定回收样品的物相组成。

采用阻抗匹配法[11]求得样品中的一次冲击压力和峰值冲击压力,分别表示样品中的入射冲击波压力和最终平衡压力。样品 A 的 Hugoniot 关系近似用疏松铜粉的 Hugoniot 关系估算[12]。由于样品 B 的压实密度非常接近其晶体密度,因此其 Hugoniot 关系用具有相近冲击阻抗的酚醛塑料(ρ_0 = 1.395 g/cm^3)[12]固体的 Hugoniot 关系估算。样品的冲击温度由热力学方法计算[13]。各种实验条件和冲击波参数见表 1 所示。

表 1　样品实验条件和冲击波参数

Table 1　Experimental conditions and shock wave parameters of samples

Shot No.	Sample	Sample size /(mm×mm)	ρ_{00} /(g/cm^3)	ρ_{00}/ρ_0 /(%)	Impact velocity /(km/s)	First shock pressure /(GPa)	Peak pressure /(GPa)	Shock temperature /(K)
1047	A	∅18×1.6	7.05	79	1.77	30.0	42	1 670
1051	A	∅18×1.8	5.66	63	1.84	24.0	44	2 690
1046	A	∅18×2.0	5.81	65	1.77	23.0	42	2 490
1044	A	∅18×2.0	5.78	65	1.98	27.0	48	2 870
1059	A	∅18×2.0	6.48	73	2.01	32.0	49	2 220
1065	B	∅18×2.7	1.43	—	1.44	8.2	32	600
1078	B	∅18×1.3	1.43	—	1.28	7.0	28	550
1079	B	∅18×1.2	1.49	—	1.14	6.1	24	510

Note: ρ_{00} is pressed sample density. The solid density of copper is 8.94 g/cm^3.

3　结果与讨论

如图 1 中(a)所示,样品 A 只在 2θ=27.4°出现了一个很宽的衍射峰,表现出典型的非晶特征,而且其 C、N 之比(0.783)也很接近理论的 C_3N_4 比(0.75),这与文献[10,14]报道的石墨型 C_3N_4(g-C_3N_4)结构很相似。我们期望样品 A 通过冲击处理,可以晶化成 g-C_3N_4 或其它的 C_3N_4 相。如图 1中(b)所示,1047 号实验(冲击温度约1 670 K)样品仍然为非晶态,没有明显的新衍射峰出现。通过改变初始密度或撞击速度而使冲击温度增加时,在 1051 号和 1046 号实验中出现了一系列新的衍射峰。暂将其用符号◆标记为相-Ⅰ,如图 1 中(c)和(d)。1051 号实验的计算冲击压力和温度略高于 1046 号实验,但在图 1 中看到,1046 号实验中相-Ⅰ的含量要大于 1051 号实验。我们发现 1046 号实验的回收容器中央有个更大的孔,表明 1046 号实验样品可能经历过更剧烈的反应,生成了较多的相-Ⅰ。所以希望能在更高的压力下得到更多更纯的相-Ⅰ,但由于碰撞速度过高,回收容器完全破裂,而使样品无法回收(见表 1 中的 1044 号和 1059 号数据)。

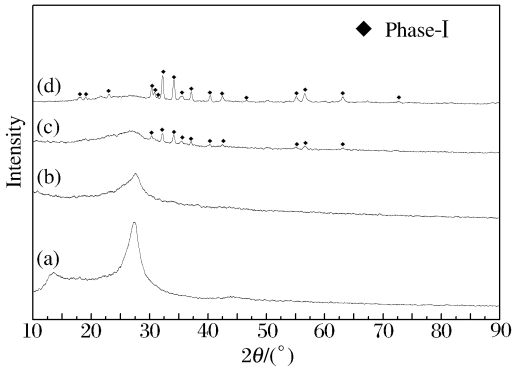


图 1　样品 A 及其冲击波处理后样品的 XRD 图

Fig. 1　XRD patterns for sample A(a) and the post-shock samples (Shot No. 1047(b), 1051(c) and 1046(d) as listed in Table 1)

图 2 为样品 B 及其冲击后样品的 XRD 图。可以看到,在 1079 号实验中只观察到双氰胺弱而宽化的衍射峰(见图 2 中(b)),表明双氰胺在冲击峰值压力小于 24 GPa 时是稳定的。当冲击压力增加到

28 GPa时，回收容器被撞击的面有一深孔，有较多黑色物质沉积在容器外表面，将其刮下并收集起来。图 2 中(c)和(d)分别是从 1078 号实验容器内、外收集到样品的 XRD 谱图。可以看到，这两种样品的 XRD 谱图完全不同，容器内样品表征为三聚氰胺(Melamine，$C_3N_6H_6$)，而外部样品为在 1046 号实验中出现过的相-Ⅰ。当冲击压力增加到 32 GPa 时，1065 号实验回收样品是由三聚氰胺和少量出现在 XRD 衍射谱图低角区($2\theta=10°\sim17°$)的新相组成(见图 2 中(e))，标记这一新相为相-Ⅱ。仅出现在低角区的 XRD 衍射峰，类似于在静高压下通过热解三聚氰胺得到的 $C_3N_4H_x$ 相($2\theta=10.5°$)[15]。图 3 给出了 1046 号和 1078 号实验取自回收容器外侧的样品的 XRD 谱图的详细比较。如表 1 所示，这两个样品是以不同的原料为前体，在差别较大的实验条件下获得的，但其 XRD 谱图却显示出几乎相同的衍射峰位和峰强，都确定为前面提到的相-Ⅰ。通过仔细分析 XRD 结果，排除了相-Ⅰ是已知的金刚石或石墨相及其它已知相的可能。表 2 列出了相-Ⅰ的 XRD 数据与 Matsumoto 等人[5]对 α-、β-、立方、准立方和石墨型 C_3N_4 的 XRD 峰强和峰位理论计算值的分析比较。我们发现，在相-Ⅰ中含有 β-C_3N_4 相，与 Teter[4]等人报道的 XRD 数据也很接近，但在 β-C_3N_4 中的较大 d 值，如 $d_{(100)}=0.5544$ nm，在相-Ⅰ中没有；并且有些衍射线的强度也与计算值存在一定差异。这可能是由于相-Ⅰ是在冲击压缩的瞬间非平衡态下得到的，而实际的晶体结构可能会略微偏离基于平衡态晶体结构的理论计算值。如图 3，在相-Ⅰ中除了 β-C_3N_4 相外的其它衍射峰，利用 TREOR90 晶系拟合程序[16]，选用实验测定的 XRD 衍射线 d 值，以晶体对称性最大化、晶胞体积最小化的原则进行数据拟合，得到其晶胞参数和晶胞体积。结果表明，能用一个较小的单斜晶胞对除 β-C_3N_4 相外的所有衍射线进行指标化，标记为表 2 和图 3 中的相-X；因此相-Ⅰ是由 β-C_3N_4 和相-X 组成的一个混合物。图 3 中(b)出现的少量铜的衍射峰(以符号○表示)，是由于冲击回收后的样品没有经过酸洗而带有铜容器的残屑造成的。通过对图 3 中(a)和(b)的对比看到，两种不同条件下得到的相-Ⅰ中的相-X 对 β-C_3N_4 的各个衍射峰的相对峰强比和峰位基本保持不变，说明相-X 也具有和 β-C_3N_4 类似的结构稳定性，此外在 1046 号实验中的相-Ⅰ是回收样品经过浓硝酸处理得到的，也说明其中的相-X 具有很好的化学稳定性，这表明相-X 很可能是一种新的氮化碳化合物。对其确切组成和结构还有待进一步的研究。

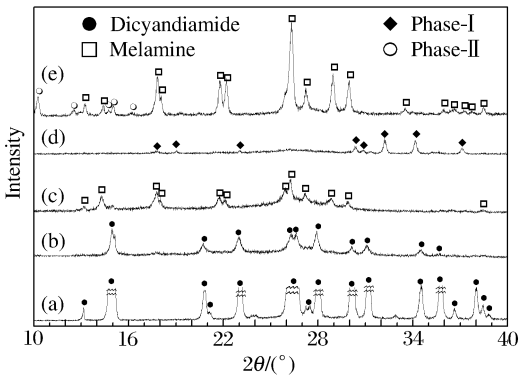


图 2 样品 B 及其冲击波处理后样品的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns for sample B (a) and the post-shock samples(Shot No. 1079(b), 1078(c), 1078(d) and 1065(e))

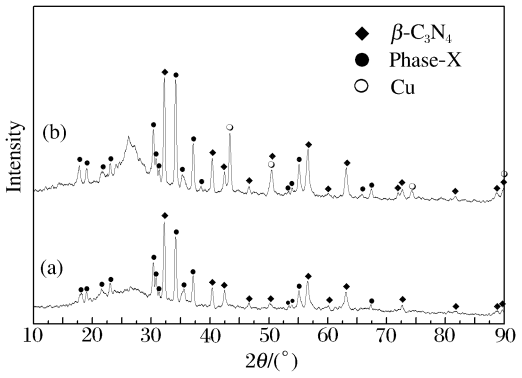


图 3 分别以样品 A(1046 号实验(a))和样品 B(1078 号实验(b))为前体，冲击合成的相-Ⅰ的 XRD 图谱比较

Fig. 3 Comparison of XRD patterns of phase-Ⅰ shock-synthesized from sample A in shot No. 1046(a) and sample B in shot No. 1078(b), respectively

虽然 1046 号和 1078 号的实验条件很不同，但仔细分析其回收时的现象发现，二者都经历过较高的淬火速率。在 1046 号实验容器的中心有个较大的孔，只剩极少量的样品被留在容器内。而对于 1078 号实验，相-Ⅰ只是在孔外的容器表面才有，孔内只得到了和常压热化学反应相同的产物，三聚氰胺。在冲击压缩过程中，样品要经历冲击诱导产生的高温、高压和淬火过程，我们认为，在 1046 号实验中，样品由大孔中的大量喷发可以瞬间带走更多热量，使剩余少量样品经受了较高的淬火速率；而在 1078 号实验中，喷发到铜容器外部的样品同样也经历了比其内部样品更高的淬火速率，这样某些亚稳相就可以

通过较高的淬火速率保存到常态。因此相-Ⅰ可能是前体有机分子在瞬态的冲击波化学反应后,经历了极高速的冲击淬火过程(约 10^9 K/s),作为一种高压亚稳相而被保存下来的。

表 2　相-Ⅰ的 XRD 数据分析

Table 2　Analysis of XRD data for phase-Ⅰ

No.	Observed data			Calculated data				
				β-C_3N_4			Phase-X	
	2θ	d/(nm)	I/I_0	d/(nm)	I/I_0	(hkl)	d/(nm)	(hkl)
1	18.17	0.487 8	14				0.488 5	(2 0 0)
2	18.99	0.466 9	11				0.467 1	(1 0 1)
3	21.45	0.413 9	7				0.414 3	(−1 1 1)
4	23.04	0.385 7	20				0.385 6	(−2 0 1)
5	30.35	0.294 3	41				0.294 1	(−1 2 1)
6	30.80	0.290 1	24				0.290 7	(2 2 0)
7	31.30	0.285 5	11				0.286 0	(1 2 1)
8	32.22	0.277 6	100	0.277 2	100	(2 0 0)		
9	34.15	0.262 3	80				0.262 4	(1 0 2)
10	35.51	0.252 6	10				0.252 7	(−2 0 2)
11	37.11	0.242 1	33				0.242 0	(3 2 0)
12	38.55	0.233 6	2				0.233 5	(2 0 2)
13	40.40	0.223 1	19	0.220 6	62	(1 0 1)		
14	42.44	0.212 8	15	0.209 5	41	(2 1 0)		
15	46.58	0.194 8	6	0.192 2	56	(1 1 1)		
16	50.23	0.1815	5	0.1848	40	(3 0 0)		
17	53.34	0.171 6	3				0.171 6	(4 3 0)
18	53.83	0.170 2	3				0.170 2	(−4 2 2)
19	55.12	0.166 5	17				0.167 1	(−4 3 1)
20	56.64	0.162 4	22	0.160 0	2	(2 2 0)		
21	60.00	0.154 1	4	0.153 8	10	(3 1 0)		
22	63.09	0.147 2	17	0.146 5	12	(3 0 1)		
23	65.72	0.142 0	3				0.142 0	(4 0 3)
24	67.28	0.139 1	2				0.139 1	(−1 5 1)
25	71.91	0.131 2	4	0.133 2	17	(2 2 1)		
26	72.61	0.130 1	6	0.127 2	11	(3 2 0)		
27	81.69	0.117 8	2	0.120 2	12	(0 0 2)		
28	88.78	0.110 1	3	0.112 4	35	(3 2 1)		
29	89.63	0.109 3	3	0.108 1	17	(4 1 1)		

Note:β-C_3N_4—Hexagonal cell with $a=0.640$ nm, $c=0.240$ nm; space group $P3(143)$[4].

Phase-X—Monoclinic cell with $a=0.981$ nm, $b=0.723$ nm, $c=0.561$ nm, $\beta=95.2°$ and $V_{cell}=0.396\,6$ nm^3.

4　结　论

在 28～44 GPa 的峰值冲击压力范围内,通过对含 C-N-O 的非晶前体和晶态的双氰胺的冲击压缩,得到了一种包括 β-C_3N_4 相在内的新的氮化碳相(相-X),这一新相可以用一个单斜晶胞指标化,其晶胞参数为 $a=0.981$ nm, $b=0.723$ nm, $c=0.561$ nm, $\beta=95.2°$,晶胞体积为 $V_{cell}=0.396\,6$ nm^3。双氰胺在 28～32 GPa 的峰值冲击压力范围内的主要反应产物为三聚氰胺。目前的实验结果表明,冲击压缩过程是一种合成氮化碳相的新路线。

本课题研究得到了日本国立材料科学研究所探索研究计划的支持,在此表示感谢。

References:

[1] Cohen M L. Calculation of Bulk Moduli of Diamond and Zinc-Blende Solids [J]. Phys Rev B, 1985, 32(12): 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] Matsumoto S, Xie E Q, Izumi F. On the Validity of the Formation of Crystalline Carbon Nitrides, C_3N_4 [J]. Diam Relt Mater, 1999, 8: 1175-1182.

[6] Kroke E, Schwarz M. Novel Group 14 Nitrides [J]. Coordi Chem Rev, 2004, 248: 493-532.

[7] Malkow T. Critical Observations in the Research of Carbon Nitrides [J]. Mater Sci Eng A, 2001, 302: 311-324.

[8] Komatsu T. Shock Synthesis and Characterization of New Diamond-Like Carbon Nitride [J]. Phys Chem & Chem Phys, 2004, 6: 878-880.

[9] Sekine T, He H L, Kobayashi T, et al. Shock-Induced Transformation of β-Si_3N_4 to a High-Pressure Cubic-Spinel Phase [J]. Appl Phys Lett, 2000, 76(25): 3706-3708.

[10] Goglio G, Andrault D, Courjauli S, et al. Carbon Nitrides: A Promising Class of Materials [J]. High Press Res, 2002, 22: 535-537.

[11] Rice M H, McQueen R G, Walsh J M. Compression of Solids by Strong Shock [A]. //Seitz F, Turnbull D. Solid State Physics [C]. New York: Academic Press, 1958: Vol. 6, 1.

[12] Marsh S P. LASL Shock Hugoniot Data [M]. Berkeley: University of California Press, 1980: 57, 422, 615.

[13] Mayers M A. Dynamic Behavior of Materials [M]. New York: Wiley, 1994: 146.

[14] Alves I, Demazeau G, Tanguy B, et al. On a New Model of the Graphic Form of C_3N_4 [J]. Solid State Commun, 1999, 109: 697-701.

[15] Ma H A, Jia X P, Chen L X, et al. High-Pressure Pyrolysis Study of $C_3N_6H_6$: A Route to Preparing Bulk C_3N_4 [J]. J Phys Condens Matter, 2002, 14: 11269-11273.

[16] Werner P E. TREOR90 Program for Indexing Cells from Powder Diffraction Data [CP]. France: [s. n.], 1990.

A New Carbon Nitride Phase Synthesized by Shock Compression

LIU Jian-Jun[1], SEKINE T[2], KOBAYASHI T[2]

(1. *Faculty of Sciences, Beijing University of Chemical Technology, Beijing* 100029, *China*;
2. *Advanced Materials Laboratory, National Institute for Materials Science*,
1-1 *Namiki, Tsukuba, Ibaraki* 305-0044, *Japan*)

Abstract: To synthesize a carbon nitride with high density existing by theoretical prediction, a series of shock recovery experiments up to ≈50 GPa were carried out on two nitrogen-rich materials of a C-N-O amorphous precursor and dicyandiamide. The powder X-ray diffractions (XRD) of recovered samples show that the carbon nitride composite phases are formed consisting of β-C_3N_4 and a new crystalline phase. The new phase is indexed as a monoclinic cell with $a=0.981$ nm, $b=0.723$ nm, $c=0.561$ nm, $\beta=95.2°$ and $V_{cell}=0.3966$ nm^3. We considered that this new phase is formed to survive as metastable species by extremely high quenching rate (≈10^9 K/s) after transient shock-induced reaction of these organic precursors and so shock compression may provide a novel synthesis route for various carbon nitride phases from appropriate rich-nitrogen organic materials.

Key words: carbon nitride; shock wave synthesis; metastable phases