文章编号：1000-5773(2012)03-0319-06

强冲击压缩条件下 g-C_3N_4 向 β-C_3N_4 直接转化*

马海云，刘福生，李永宏，张明建，薛学东，王俊莉

（西南交通大学高压科学与技术实验室，四川成都　610031）

摘要：为了合成出理论预言的具有致密结构的超硬材料 C_3N_4，运用二级轻气炮加载和冲击回收实验技术，以富含 N 的 g-C_3N_4 为前驱物，在 40～65 GPa 压力下完成了冲击合成实验。在低于 51 GPa 压力时，X 射线衍射分析表明，在回收样品中未发现有新相生成，说明 g-C_3N_4 是稳定的；而在 51～65 GPa 范围内，回收样品中有新相生成，与理论计算结果对照发现，新相为 β-C_3N_4 相，且不含其它结晶相。证实利用冲击合成方法将 g-C_3N_4 直接转化为单纯 β-C_3N_4 是可能的，对纯净的超硬相碳氮化合物的合成研究具有参考意义。

关键词：冲击波合成；超硬材料；热分解；C_3N_4

中图分类号：O521.23　　**文献标识码**：A

1　引　言

1985 年，Cohen 等[1]运用第一性原理，预言了某些具有致密结构的碳氮共价键晶体在硬度上接近甚至超过金刚石。Liu 等[2]参照 β-Si_3N_4 结构，提出了一种 β-C_3N_4 晶体结构模型。此后，Teter 等[3]又提出了其它的碳氮晶体结构模型，包括 α-C_3N_4、立方相 C_3N_4、准立方相 C_3N_4 及 g-C_3N_4 等，并计算它们的体弹性模量，结果表明，除了 g-C_3N_4 外，其余 4 种相的硬度都接近或超过金刚石，并预言 C_3N_4 某些相结构之间可以相互转换。各种理论和实验研究都表明，这种超硬的碳氮化合物不仅具有优良的机械性能，如硬度高、耐磨性能好，而且还具有特殊的光学和电学性能，可用于制作半导体和非线性光学元件等。

鉴于这类新材料的优良性质和广泛的应用前景，在实验合成研究方面，各国学者给予了密切关注[4-22]。对于这种碳氮化合物的实验合成，多以碳氮薄膜的制备为主，制备方法有离子束沉积[4-5]、化学气相沉积[6-7]、磁控溅射[8-9]等，产物多为非晶态薄膜，其硬度难以测量，与理论预测结果进行对比非常困难[10]。采用机械合成方法已成功合成出含有 β-C_3N_4 单晶的粉末样品[11]。高温高压技术也是合成新材料的基本途径之一[12-14]。然而对于合成 C_3N_4 这种含 N 量高的新材料来说，却存在一定的困难，主要是由于N≡N的稳定性极强，随着温度的升高，N 通常以 N_2 的形式逸出，导致合成产物中氮含量普遍偏低。另外气体的产生也容易引起回收装置的爆裂。正因为如此，近几年来关于高温高压方法合成碳氮晶体的报道很少。Ming 等[15]采用静高压实验技术，以类石墨相 C_3N_4 为前驱物，在 21～38 GPa 压力范围内，得到了 Cubic-C_3N_4、NaCl、金刚石的混合物。刘建军等[16]利用非晶态的 C-N-O 化合物作为前驱

* **收稿日期**：2010-10-26；**修回日期**：2010-12-09

基金项目：自然科学基金(10874141)

作者简介：马海云(1984—)，女，硕士研究生，主要从事高温高压下新材料的合成研究. E-mail：mahaiyun_1023@163.com

通讯作者：刘福生(1966—)，男，博士，教授，博士生导师，主要从事高压凝聚态物理、原子与分子物理以及冲击波技术研究. E-mail：fusheng_l@souhu.com

物，在 40 GPa 压力附近冲击合成得到了 β-C_3N_4、未知新相-X 和 Cu 的混合物；张海龙、于雁武等[17-18]在 16 GPa压力下爆轰掺杂双氰胺($C_2H_4N_4$)混合物，得到了 α-C_3N_4、β-C_3N_4、石墨相 C_3N_4 和 CN_x 的多晶态混合物。我们注意到，文献报道的合成产物多为混合物，其中含有多种物相或晶体结构。这种现状为新物相的准确辨认和合成机理研究增加了难度，因此在高压合成碳氮化合物致密相的研究中，单一新相的合成或者多相混合物的分离成为急需解决的问题。

我们认为，前驱物的元素成分和合成压力可能是影响产物中物相组成的主要因素。如果前驱物中只含有 C、N 两种元素，通过控制 C、N 比例和提高合成压力，可能会得到致密单一相的 C_3N_4 产物。本研究通过热分解方法制备出一种富含 N 的 g-C_3N_4 粉末作为前驱物，利用二级轻气炮加载技术对样品进行强冲击合成与回收实验，并对回收产物进行化学酸处理和物理分离，证实产物中除未转换的非致密初始相以外，只含有一种具有 β-C_3N_4 结构的高致密相。

2 前驱物的制备与分析

在箱式电阻炉中，按设定好的温控程序，将分析纯三聚氰胺样品(中国成都金山化工试剂厂生产，含量大于或等于 98.5%)加热到 650 ℃，装置如图 1 所示。在高纯氩气保护下，三聚氰胺发生热分解得到一种浅黄色粉末

$$C_3H_6N_6 \longrightarrow C_3N_4 + 2NH_3\uparrow$$

对所得样品的晶体结构、化学键、元素组成和形貌进行分析。在样品分析实验中，X 射线衍射仪、傅里叶红外光谱(FTIR)、化学元素分析仪的型号分别是 PHILLIP X'Pert MRE、美国 Thermo NICOLET 5700 和德国元素分析系统公司 Vario EL CUBE。透射电子显微镜为日本电子公司(JEOL)的 JEM-100CX。

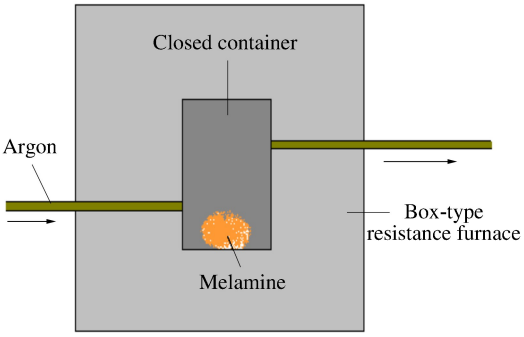


图 1 三聚氰胺热分解装置示意图

Fig. 1 Schematic setup for thermal decomposition of melamine

如图 5(a)所示，该粉末在 $2\theta=27.3°$的地方出现一个较宽的强衍射峰，与文献[19]中给出的 g-C_3N_4 的特征(002)晶面衍射峰相对应，且与刘建军等[16]给出的前驱物 A 的 XRD 图谱类似。从图 2 的红外光谱图也可以看出，在 3 470、3 210 cm^{-1}处仍出现微弱的吸收峰，说明有少量 N—H 伸缩振动模式存在，在 1 650 cm^{-1}附近出现的吸收峰证实有 C═N 的存在[20]，在 1 250 和 1 330 cm^{-1}附近出现的吸收峰证实含有 C—N[21-22]，812 cm^{-1}处的吸收峰归属于 C—N 环的非平面内的伸缩振动。这些结果都与文献中给出的 g-C_3N_4 样品数据相符。并且由图 3 中透射电子显微镜照片可以看出，g-C_3N_4 以片状堆叠的形式存在，其中也有少量的网状结构，与文献[23]中给出的 g-C_3N_4 的形貌类似，但是没有出现明显的电子衍射花样。化学元素分析给出了该粉末的元素组成，见表 1。其中除了含有较多的 C、N 以外，还含有极少量的 H 元素，与 FTIR 图谱中含有少量的 N—H 伸缩振动模式的分析结果一致。通过计算得出该粉末的 N、C 原子比为 1.45，大于 C_3N_4 的理论值 1.33，氮含量偏高。

本研究通过热分解三聚氰胺的方法，得到一种富含 N 的 g-C_3N_4 粉末样品，并以它为冲击合成实验的前驱物。我们期望这种 g-C_3N_4 前驱物在强冲击波作用下直接转化为 C_3N_4 某种超硬相。

表 1 分解产物 g-C_3N_4 的化学元素分析结果

Table 1 Elemental composition of g-C_3N_4

w_C/(%)	w_N/(%)	w_H/(%)	w_{Others}/(%)
34.14	57.74	1.596	0.454

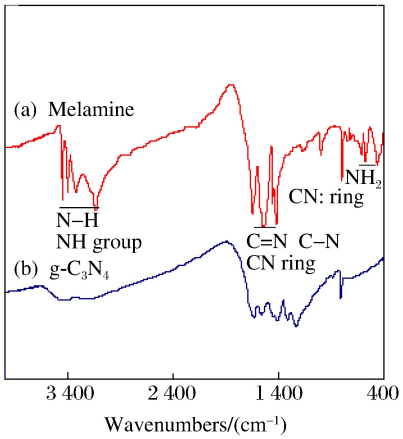


图 2 三聚氰胺与分解产物 g-C_3N_4 的红外吸收光谱

Fig. 2 Infrared spectrum of melamine and g-C_3N_4

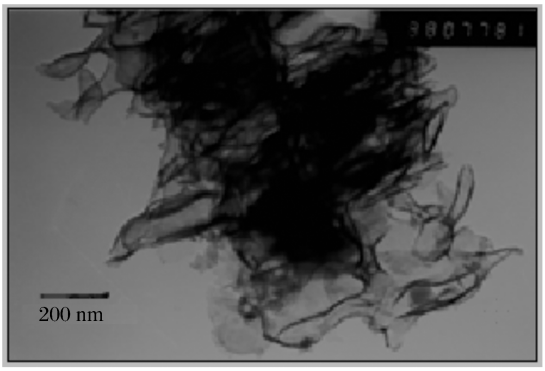


图 3 分解产物 g-C_3N_4 的透射电子显微镜照片

Fig. 3 TEM image of g-C_3N_4

3 冲击合成实验

将前驱物与铜粉以 5∶95 的质量分数比[16]混合压制成圆片，再将圆片密封到铜制回收筒中，如图 4所示。添加铜粉的目的是使冲击温度快速降低，以提高压力。然后在二级轻气炮上进行一系列冲击回收实验，实验中所用的飞片为铜片。实验后将样品从铜制回收筒中取出，然后将回收得到的样品放入浓硝酸中除铜，经过多次稀释、洗涤后干燥，得到黑色粉末。表 2 中给出了样品实验条件与冲击压力的值，表中密度为前驱物与铜粉混合后压成的圆片的密度。把混合压片后的样品看作多孔铜，利用计算多孔物质压力的方法[24]，估算出实际样品中的一次冲击压力和最终峰值压力。

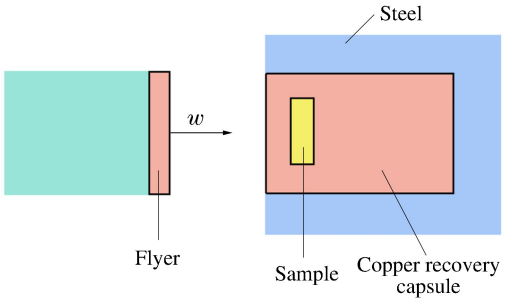


图 4 冲击合成实验装置示意图

Fig. 4 Schematic map of shock experiment

表 2 样品实验条件和冲击压力

Table 2 Experimental conditions and shock wave pressure of samples

Shot No.	Density /(g/cm^3)	Impact velocity /(km/s)	First shock pressure/(GPa)	Peak pressure /(GPa)
2	5.94	1.76	27.2	40
3	5.94	2.11	35.7	51
4	6.02	2.51	46.5	64

4 回收样品分析结果与讨论

图 5 为前驱物和其中两次冲击实验回收样品的 X 射线衍射图谱，衍射角 2θ 的范围为 10°～100°。图 5(a)为前驱物的衍射图谱。如图 5(b)所示，在 40 GPa 的冲击压力下得到的样品的衍射峰，只是比前驱物的衍射峰略宽，没有新的衍射峰出现。图 5(c)为在 51 GPa 压力下样品的衍射图谱，除了前驱物的衍射峰外，还出现了 4 条明显的晶体衍射峰。表 3 列出了这 4 条衍射峰的实验数据，从表中可以看出，

这 4 条衍射峰的位置与文献[19]中给出的 $P3$ 空间群的 β-C_3N_4 的理论值基本一致。在 $d=0.22057$ nm 处衍射强度的减弱，可能是由于在制样过程中产生的晶面取向引起的。而理论计算的 β-C_3N_4 的其它部分衍射峰没有出现，可能是由于此晶相是在冲击压缩的瞬间非平衡态下得到，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[16]。图 6 给出其透射电子显微镜(TEM)照片和电子衍射花样。从 TEM 照片中可以看到一些直径 100～500 nm 的多晶 β-C_3N_4 的纳米颗粒，其相应的 SAED 花样见图 6(b)。分析结果表明，该衍射环分别属于 β-C_3N_4 的(101)、(111)、(221)和(321)晶面。

上述分析结果表明，本研究在 51 GPa 压力的条件下合成出了新相只含有 β-C_3N_4 的单一结晶相的样品。在 64 GPa 压力条件下，回收到的样品的分析结果与 51 GPa 压力时的分析结果一致，可见实验结果具有可重复性。

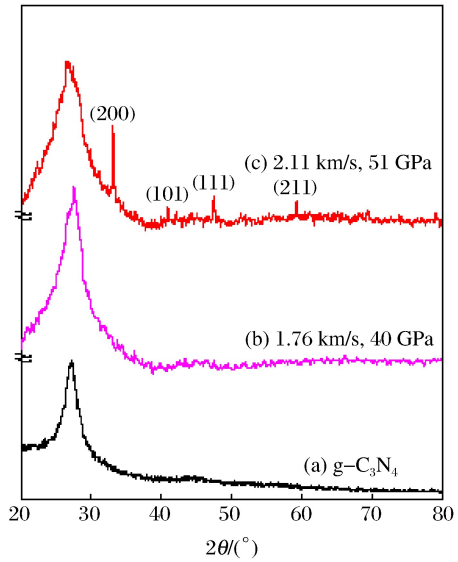


图 5 前驱物和前 2 次实验结果的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns for precursor g-C_3N_4 and the post-shock samples (shot No. 2 and shot No. 3)

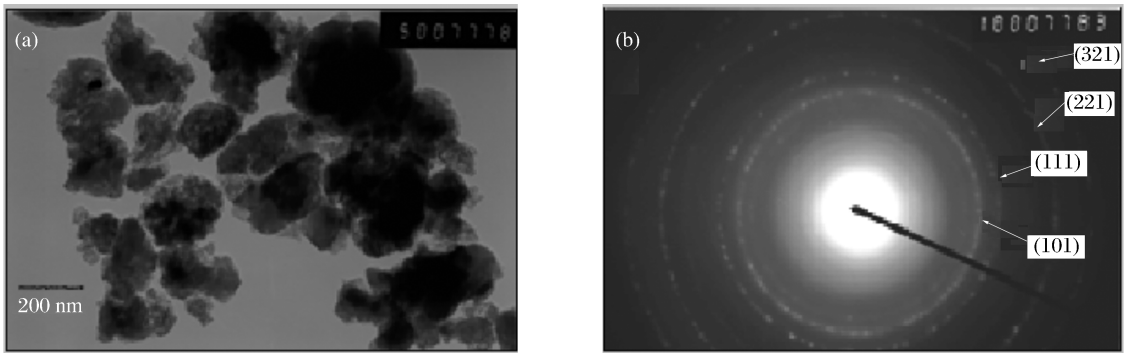


图 6 51 GPa 冲击回收样品的的透射电子显微镜照片(a)与电子衍射花样(b)

Fig. 6 TEM image (a) and its corresponding SAED pattern (b) of the post-shock sample (51 GPa)

表 3 3 号实验所得样品的 XRD 的数据分析

Table 3 Analysis of XRD data for shot No. 3

d_{obv}/(nm)	$d^{[19]}_{\beta\text{-}C_3N_4,calc}$/(nm)	$(I/I_0)_{calc}$	$(hkl)_{calc}$
0.2707	0.2772	100.0	(200)
0.2210	0.2206	61.7	(101)
0.1914	0.1922	58.2	(111)
0.1560	0.1580	11.5	(211)

5 结 论

以热分解三聚氰胺合成的一种富 N 的 g-C_3N_4 为前驱物，利用二级轻气炮冲击加载装置，在 40～65 GPa压力的条件下进行冲击合成实验。通过对不同压力下回收样品的结构分析，证明在 51 GPa 压

力以下的冲击压缩过程中,前驱物 g-C_3N_4 仍然稳定存在;但在 51～65 GPa 压力范围的强冲击压缩过程中,前驱物发生了结构相变。回收样品所包含的新相被证实为 β-C_3N_4,而未发现其它结构形式的碳氮致密相。由此认为,在本研究的合成条件下,g-C_3N_4 可能直接转化为 β-C_3N_4,而不需经过其它中间致密相。与文献中报道的其它冲击合成实验结果相比,本研究在合成单一致密相 β-C_3N_4 方面获得了新的认识。在后续工作中,将优化铜粉的比例,逐步提高 g-C_3N_4 向 β-C_3N_4 的转化率,目标是合成出尽可能纯的 β-C_3N_4。

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] Teter D M,Hemley R J. Low-compressibility carbon nitfides [J]. Science,1996,271(1):53-55.

[4] Andreyev A,Akaishi M,Golberg D. Sodium flux-assisted low-temperature high-pressure synthesis of carbon nitride with high nitrogen content [J]. Chem Phys Lett,2003,372:635-639.

[5] Lu Q,Cao C B,Zhu H S. Solvothermal synthesis of crystalline carbon nitrides [J]. Chin Sci Bull,2003,48(6):519-522.

[6] Wang E G,Chen Y,Guo L P. Synthesis and characterization of C_3N_4 crystal—Growth on nickel [J]. Sci China Ser A:Mathematics,1997,40(9):967- 970.

[7] Gu Y S,Zhang Y P,Chang X R,et al. Synthesis and characterization of C_3N_4 hard films [J]. Sci China Ser A:Mathematics,2000,43(2):185-198.

[8] Hellgren N,Johansson M P,Broitman E,et al. Anisotropies in magnetron sputtered carbon nitride thin films [J]. Appl Phys Lett,2001,78(18):2703-2705.

[9] Holloway B C,Kraft O,Shuh D K,et al. Interpretation of X-ray photoelectron spectra of elastic amorphous carbon nitride thin films [J]. Appl Phys Lett,1999,74:3290-3292.

[10] Li X F,Zang J,Shen L H,et al. Characterization and synthesis of graphitic carbon nitride sheets structure [J]. Journal of Jilin University,2008,46(3):528-560. (in Chinese)
李雪飞,张　剑,沈龙海,等. 三聚氰胺热解产物的特性分析 [J]. 吉林大学学报,2008,46(3):528-560.

[11] Yin L W,Bando Y,Li M S,et al. Unique single-crystalline beta carbon nitride nanorods [J]. Adv Mater,2003,15(21):1840-1844.

[12] Xie Y,Qian Y T,Wang W Z. et al. A benzene-thermal synthetic route to nanocrystalline GaN [J]. Science,1996,272:1926-1927.

[13] Li Y D,Qian Y T,Liao H W,et al. A Reduction-pyrolysiscatalysis of diamond [J]. Science,1998,281:246- 247.

[14] Holmes J D,Johnston K P,Doty R C,et al. Control of thickness and orientation of solution-grown silicon nanowires [J]. Science,2000,287:1471- 1473.

[15] Ming L C,Zinin P,Meng Y,et al. A cubic phase of C_3N_4 synthesized in the diamond-anvil cell [J]. J Appl Phys,2006,99:033520.

[16] Liu J J,Sekine T,Kobayashi T. A new carbon nitride phase synthesized by shock compression [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2006,20(1):20-24. (in Chinese)
刘建军,关根利守,小林敬道. 一种新的氮化碳相的冲击波合成 [J]. 高压物理学报,2006,20(1):20-24.

[17] Zhang H L,Xu Y,Liu Y C,et al. Shockwave synthesis and characterization of crystalline C_3N_4 [J]. Initlators Pyrotechnics,2008,6:18-21. (in Chinese)
张海龙,徐　莹,刘玉存,等. 晶态 C_3N_4 的冲击波合成及其表征 [J]. 火工品,2008,6:18-21.

[18] Yu Y W,Liu Y C,Zhang H L,et al. Study on polycrystalline C_3N_4 prepared by blast shock [J]. Journal of Inorganic Materials,2009,24(3):627-630. (in Chinese)
于雁武,刘玉存,张海龙,等. 爆炸冲击合成多晶 C_3N_4 的研究 [J]. 无机材料学报,2009,24(3):627-630.

[19] Wang J, Lei J, Wang R. Diffraction-pattern calculation and phase identification of hypothetical crystalline C_3N_4 [J]. Phys Rev B, 1998, 58: 11890-11895.

[20] Wang J, Rangel E C, da Cruz N C, et al. Amorphous carbon nitride films irradiated with argon ions [J]. Nucl Instrum Meth B, 2000, 166: 420-425.

[21] Costa L, Camino G. Thermal behaviour of melamine [J]. J Therm Anal, 1988, 34: 423-429.

[22] Muhl S, Gaona-Couto A, Gonzalez G, et al. Hollow cathode synthesis of crystalline CN films [J]. Diam Relat Mater, 1998, 7: 1605-1616.

[23] Zhao Y C, Yu D L, Zhou H W, et al. Turbostratic carbon nitride prepared by pyrolysis of melamine [J]. J Mater Sci, 2005, 40: 2645-2647.

[24] Jing F Q. Introduction to Experimental Equation of State [M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 1999: 199-200. (in Chinese)
经福谦. 实验物态方程导引 [M]. 第 2 版. 北京: 科学出版社, 1999: 199-200.

Strong Shock-Compression of g-C_3N_4 Precursor for Direct Synthesis of β-C_3N_4

MA Hai-Yun, LIU Fu-Sheng, LI Yong-Hong, ZHANG Ming-Jian, XUE Xue-Dong, WANG Jun-Li

(*Key Laboratory of High Pressure Science and Technology, Southwest Jiaotong University, Chengdu* 610031, *China*)

Abstract: Using a two-stage light gas gun and shock recovery technique, a series of experiments up to 40-65 GPa were carried out on the nitrogen-rich material of precursor g-C_3N_4. The powder X-ray diffractions (XRD) of recovered samples showed that the precursor g-C_3N_4 was stable under 51 GPa pressure, while only a new crystalline phase β-C_3N_4 was obtained during 51-65 GPa pressure. The results confirm that β-C_3N_4 can be synthesized directly from precursor g-C_3N_4. This paper is significant for the study of synthesizing pure superhard carbon nitrides.

Key words: shock wave synthesis; superhard material; thermal decomposition; C_3N_4