

碳氮晶体的溶剂热制备

吕 强 曹传宝 朱鹤孙*

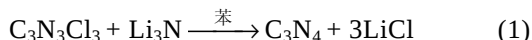
(北京理工大学材料科学研究中心, 北京 100081. * 联系人, E-mail: cbcao@bit.edu.cn)

摘要 以无水 $C_3N_3Cl_3$ 和 Li_3N 的苯溶液作为初始原料, 在压力为 5~6 MPa, 温度为 350℃ 条件下, 利用溶剂热的合成方法成功地制备出了碳氮晶体. X 射线粉末衍射(XRD)确定出样品中主要晶相成分为 α - C_3N_4 及 β - C_3N_4 , 晶格常数分别为 $a = 0.650$ nm, $c = 0.470$ nm (α - C_3N_4); $a = 0.644$ nm, $c = 0.246$ nm (β - C_3N_4), 这与第一性原理的理论计算值十分吻合. X 射线能谱(XPS)以及 Fourier 变换红外光谱(FTIR)证明了碳氮是以 C—N 和 C=N 共价键的形式存在, 氮碳元素的原子比为 0.66. 对溶剂热法制备氮化碳晶体材料的动力学问题进行了初步的理论探讨.

关键词 碳氮晶体 溶剂热合成 X 射线粉末衍射 X 射线能谱 Fourier 变换红外光谱

自从 Liu 和 Cohen^[1,2]采用第一性原理赝势法从理论上预测出新型超硬材料 α - C_3N_4 和 β - C_3N_4 以来, 对这一预言加以证实, 是材料科学领域中研究超硬宽带隙材料具有重要科学意义的课题. 世界上各国科学家也都对合成出这种碳氮晶体产生了浓厚的兴趣. 到目前为止, 人们先后提出了 C_3N_4 晶体可能具有的 5 种结构^[3,4], 即: 6 方的 α 相和 β 相、立方相、准立方相和类石墨相. 由于碳氮晶体材料的高体模量、高热导性、大原子密度以及宽带隙等性质使得它具有潜在的广泛应用前景, 如可以作为优质切削工具、耐磨损材料、耐腐蚀保护层、短波长光电器件的热耗散衬底等, 因此, 人们开始采用多种不同的实验技术试图在实验室中合成出 α - C_3N_4 和 β - C_3N_4 晶体, 如: 离子束和激光刻蚀工艺^[5], 偏压辅助热丝化学气相沉积^[6], 微波等离子体化学气相沉积^[7], 活性直流磁控溅射^[8]以及电化学沉积有机溶液^[9,10]等方法. 但是, 所有这些方法当中, 只有少数的合成技术可以用来制备碳氮晶体. 因此, 成功地合成出 α - C_3N_4 和 β - C_3N_4 晶体不但对基础科学而且对工程技术的发展都将产生深远的影响. Teter^[14]曾建议通过高温高压的方法合成碳氮晶体, 但传统的固相化学合成法所需要的温度和压力都十分苛刻, 且对反应物自身的理化性质(如高温高压情况下的稳定性等)也有着严格要求. 因此, 给合成某些具有特殊结构和功能的材料带来了一定的难度. 作为一种发展中的制备技术, 溶剂热合成法因其能够制备出一些用传统的合成方法难于或无法制备的材料而越来越受到了人们的广泛关注^[11~13]. 本文中, 我们用这种合成技术成功地制备出了 α - C_3N_4 , β - C_3N_4 以及石墨相的 g - $C_3N_4(2H)$ 晶体,

反应方程式如下所示:



1 实验

按化学计量比分别称取适量的分析纯无水 $C_3N_3Cl_3$ 以及 Li_3N 置于 50 mL 自行设计的高压釜中, 再加入一定量的苯, 使其填充度达到 70%, 密封后在 350℃ 下反应 12 h(反应釜内压力大小由压力表直接读取, 温度标定采用镍铬-铐铜型热电偶). 自然冷却至室温后, 将产物取出, 用无水乙醇洗涤数次去除未反应的有机物, 再用蒸馏水洗涤数次去除生成的无机产物和未反应的无机反应物, 最后用强酸(盐酸、硫酸)和稀的氢氟酸洗涤去除其他不纯物, 将得到的棕褐色粉末真空干燥 4 h, 即为最终产物.

测试样品所使用的 X 射线粉末衍射(XRD)分析仪为 Rigaku D/max-J4100, 采用标准 $\theta \sim 2\theta$ 扫描方法, 使用 Cu 靶 $K\alpha_1$ 辐射线, 波长为 $\lambda = 0.154178$ nm; 采用 Perkin-Elmer 公司的 ESCA PHI5300 型光电子能谱仪进行 X 射线电子能谱(XPS)分析, 光源采用 $MgK\alpha$ 线; Fourier 变换红外光谱(FTIR)分析仪为 Perkin-Elmer 公司的 L-710 型设备.

2 结果和讨论

图 1 和表 1 分别是溶剂热法合成出的碳氮晶体的衍射峰形以及这些峰的面间距、相对强度和最新理论计算的 3 种 C_3N_4 晶相的面间距 d 值^[14]. 从图表中可以看出, 样品除在 23°附近处有一不明显的非晶吸收峰(对应于溶剂苯高温分解炭化产生的少量非晶碳)外, 还有许多较强的晶体衍射峰. 经过计算发现, 这些峰值不能与已知的金刚石、石墨等结构符合, 使

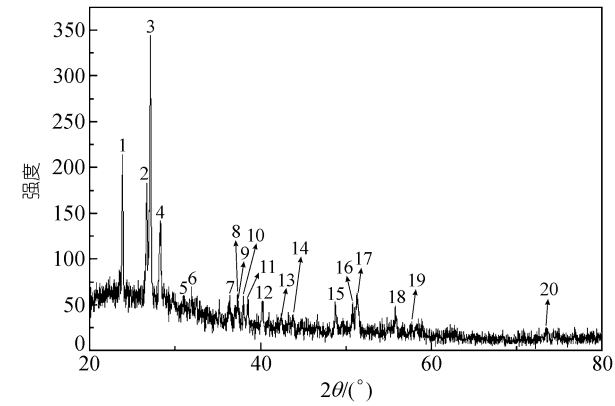


图 1 晶体粉末的 X 射线衍射分析(XRD)

得新的碳氮晶体相成为惟一的可能. 样品的最强吸收峰对应于 α - C_3N_4 的(110)面($d = 0.329\text{ nm}$), 因此, 我们可以判断最终的产物为富 α - C_3N_4 的晶体粉末. 样品中 α - C_3N_4 比 β - C_3N_4 更易于生成, 这一实验事实表明前者比后者在热力学上更为稳定, 这也与 Guo 等人^[3]的理论推测相一致, 即: α - C_3N_4 中的 N 原子比

β - C_3N_4 中的 N 原子更加趋向于非平面结构, 在热力学上相对稳定. 根据我们的实验数据可得出 α - C_3N_4 的晶格常数为 $a = 0.650\text{ nm}$, $c = 0.470\text{ nm}$, β - C_3N_4 的晶格常数为 $a = 0.644\text{ nm}$, $c = 0.246\text{ nm}$, 这与 Teter 和 Hemley^[4]从第一性原理出发采用共轭梯度法使电子自由度最小、使用周期性函数为边界条件计算所得的结果即 α - C_3N_4 的晶格常数为 $a = 0.647\text{ nm}$, $c = 0.472\text{ nm}$, β - C_3N_4 的晶格常数为 $a = 0.640\text{ nm}$, $c = 0.240\text{ nm}$ 十分吻合. 另外, 图 1 中第 2 个和第 10 个衍射峰对应于石墨相的 g - C_3N_4 (2H), 第 7 个和第 8 个衍射峰的 d 值与理论计算值无法对应, 这可能是归属于 C-N 化合物的其他晶相.

样品的元素组成及化学键合态通过 X 射线电子能谱(XPS)加以研究. 图 2(a)所示为所得粉末的 XPS 全谱. 可见, 产物主要包括碳元素, 氮元素以及少量的表面吸附氧, 其含量分别为: C: 56.3%, N: 37.4%, O: 6.3%. 氮碳元素的原子比为 0.66, 低于理论计算值 1.33. 这一实验事实主要归因于: 1) 晶态和非晶态

表 1 溶剂热法合成的碳氮晶体的 X 射线衍射数据与理论值^[14]的对比^{a)}

编号	d_{exp}/nm	I/I_0	α - C_3N_4		β - C_3N_4		g - C_3N_4 (2H)	
			$d_{\text{theo}}/\text{nm}$	hkl	$d_{\text{theo}}/\text{nm}$	hkl	$d_{\text{theo}}/\text{nm}$	hkl
1	0.371	59	0.360	101				
2	0.335	51					0.336	002
3	0.329	100	0.323	110				
4	0.317	38			0.322	110		
5	0.288	18	0.280	200				
6	0.277	17			0.279	200		
7	0.247	15						
8	0.243	16						
9	0.241	15	0.241	201				
10	0.237	16					0.237	110
11	0.235	15	0.235	002				
12	0.225	14			0.226	101		
13	0.212	10	0.212	210				
14	0.208	11			0.211	210		
15	0.187	15	0.187	300				
16	0.180	13	0.180	202				
17	0.174	15	0.174	301				
18	0.162	13			0.161	220		
19	0.160	9			0.160	211		
20	0.128	7			0.128	320		

a) d_{exp} 为本文的实验值, d_{theo} 为第一性原理的理论结果

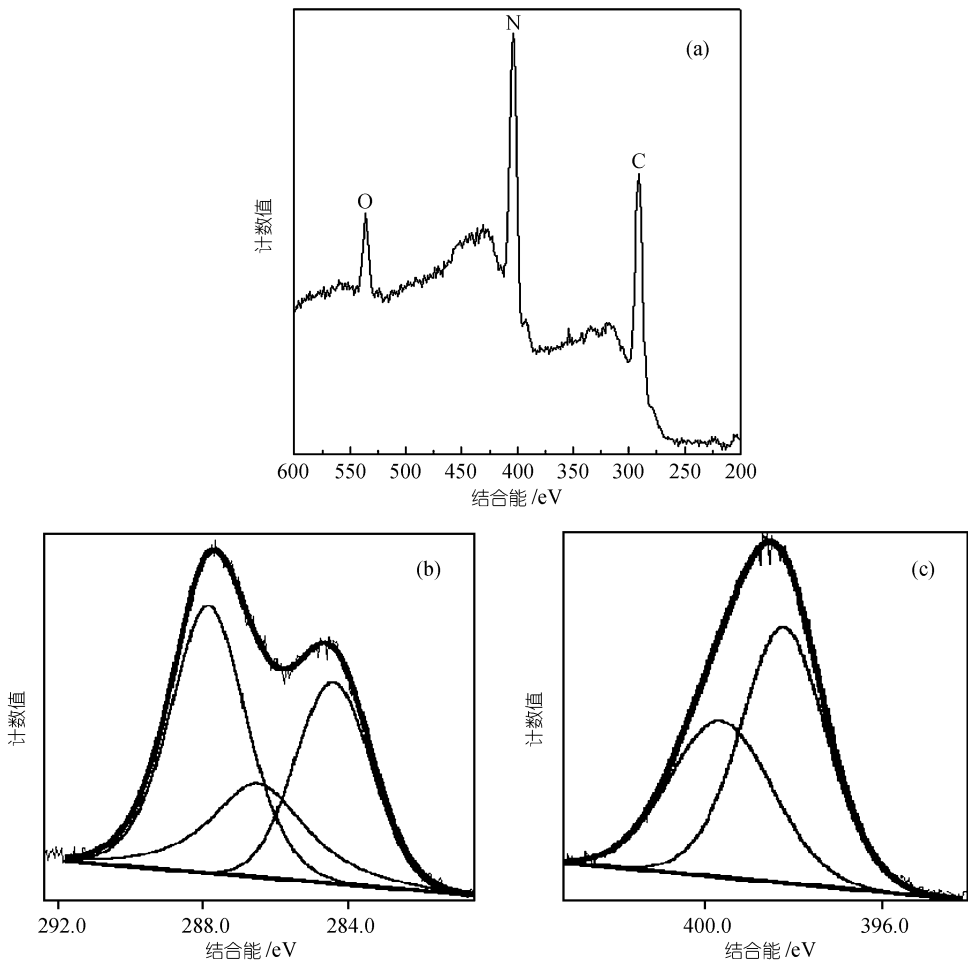


图 2
(a) 晶体粉末的 XPS 全谱, (b) C_{1s} 的 XPS 拟合谱, (c) N_{1s} 的 XPS 拟合谱

的碳氮化合物同时生成, 并且由于前者的颗粒很小而分布在了氮含量很低的非晶态中. 2) 由于 α -C₃N₄和 β -C₃N₄ 结构中存在着较强的非键合氮原子孤对电子间的空间斥力, 而使得一些 C—N 键被 C—C 键所取代以求达到结构上的稳定性, 从而造成氮含量的降低. 这也与 Hughbanks^[15]以及 Lieber^[16]等人报道的结果吻合. C_{1s}及 N_{1s}的拟合图谱分别如图 2(b)和(c)所示, 拟合结果表明 C_{1s}谱是由 3 个小峰叠加而成, 而 N_{1s}谱是由 2 个小峰叠加而成的. 我们认为 C_{1s}拟合结果中的 287.8, 286.5 以及 284.4 eV 的峰分别归属于 sp³ C—N 键、sp² C = N 键和 C—C 键. N_{1s}拟合结果中的 398.2 和 399.6 eV 的峰分别归属于 sp³ C—N 键和 sp² C = N 键, 对应于 C_{1s}的拟合结果^[17]. 谱图中不存在 sp 杂化的 C $\equiv$ N 键峰. 通过图 2 可知, 在所得的产物中碳元素和氮元素主要是以 C—N 单键的形式存在(这与我

们用电子能量损失谱 EELS 分析所得结果相一致), 这有利于 α -C₃N₄ 及 β -C₃N₄ 的形成.

为了进一步研究所得粉末的化学键结构, 对样品进行了 Fourier 变换红外光谱(FTIR)的分析. 如图 3 所示, 中心在 3345, 3177 和 1548 cm⁻¹ 处的吸收峰是由 NH_x (x = 1,2) 模式所引起的^[18], 中心在 1614, 1507 以及 1304 cm⁻¹ 处的吸收峰则分别是 C=N 双键和 C—N 单键的贡献^[19,16], 中心处于 1404 cm⁻¹ 处的较弱的吸收峰对应于非晶态的 C—C 单键^[20]. 在 2200 cm⁻¹ 左右没有明显的吸收峰表明产物中没有 C $\equiv$ N 三键的存在, 这也与上述的 XPS 分析结果一致.

我们知道, 结晶相物质的生成除在晶体生长的流体相环境中要有足够高浓度的组分源物质外, 在晶体界面与组分源之间还必须有一定的微观反应过程^[21]. 即: 吸附物种(adspecies)在流体相(fluid nutrient

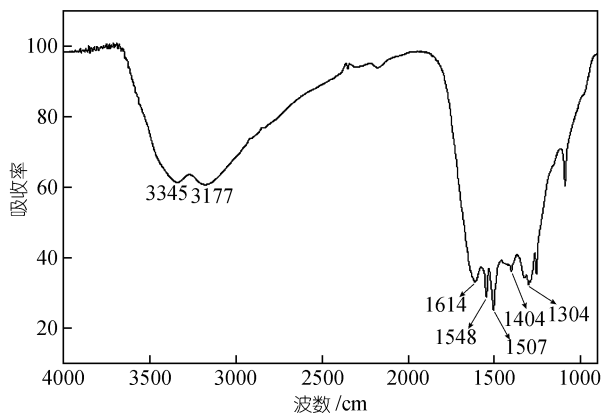


图3 晶体粉末的 Fourier 变换红外光谱分析(FTIR)

phase)和生长表面之间存在吸附和脱附的可逆交换过程(过程 I); 吸附物种在生长表面上的迁移过程(过程 II)。在制备碳氮晶体的反应方程(1)中, 反应物 $C_3N_3Cl_3$ 有很稳定的六元 CN 环, 这样的分子结构模块因其具有芳香共轭杂化结构而具有较好的热稳定性, 在溶剂热反应中保持有一定的 CN 反应前驱物种, 使得在流体相(fluid nutrient phase)中能形成含氮量很高的组分源物质; 其次, 在溶剂热反应中处于超临界状态的溶剂苯(临界参数 $T_c = 288.9^\circ\text{C}$, $P_c = 4.86\text{MPa}$ ^[22])不但可以充分地溶解分散 $C_3N_3Cl_3$, 还能够活化 Li_3N 粉末, 溶质周围所保持的较高温度及高密度的溶剂簇都将有助于过程 I 和 II 的形成。因为这些条件的存在, 使得反应式(1)在苯热条件下生成 C_3N_4 晶体成为可能^[23]。温度对碳氮粉末的晶化也会产生影响, 较低温度下所得的产物主要为非晶态, 较高的反应温度有利于粉末的晶化, 但同时也会导致溶剂苯的分解炭化, 从而增加产物中石墨相碳的含量, 因此我们选择了一个适中的反应温度 350°C (大于 T_c)。处于超临界状态下的溶剂苯, 温度和压力的微小变化都将会显著改变其密度及溶解度, 从而对碳氮材料的形成和晶化程度产生重大的影响。因此, 调整温度、压力以及选择合适的催化剂将有利于提高碳氮晶体产物的纯度。这项工作的意义在于通过溶剂热反应有可能获得纯的碳氮晶体相并且为今后制备一系列亚稳态材料提供了一个具有发展前景的合成技术。

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 20171007)和教育部博士点基金(B-123)资助项目。

参 考 文 献

- Cohen M L. Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids. *Phys Rev B*, 1985, 32(12): 7988~7991
- Liu A Y, Cohen M L. Prediction of new low compressibility solids. *Science*, 1989, 245: 841~842
- Guo Y J, Goddard III W A. Is carbon nitride harder than diamond? No, but its girth increases when stretched (negative Poisson ration). *Chem Phys Lett*, 1995, 237: 72~76
- Teter D M, Hemley R J. Low-compressibility carbon nitrides. *Science*, 1996, 271: 53~55
- Niu C M, Lu Y Z, Lieber C M. Experimental realization of the covalent solid carbon nitride. *Science*, 1993, 261: 334~336
- 王恩哥, 陈岩, 郭丽萍. C_3N_4 的制备与结构分析(II)—Ni 衬底上的样品. *中国科学, A 辑*, 1997, 27(2): 154~157
- 顾有松, 张永平, 常香荣, 等. C_3N_4 硬膜的人工合成和鉴定. *中国科学, A 辑*, 1999, 29(8): 757~768
- Hellgren N, Johansson M P, Broitman E, et al. Anisotropies in magnetron sputtered carbon nitride thin films. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(18): 2703~2705
- Cao C B, Wang H, Zhu H S. Carbon nitride films deposited from organic solutions by electrodeposition. *Diam Relat Mater*, 2000, 9: 1786~1789
- Fu Q, Jiu J T, Cai K, et al. Attempt to deposit carbon nitride films by electrodeposition from an organic liquid. *Phys Rev B*, 1999, 59: 1693~1696
- Xie Y, Qian Y T, Wang W Z, et al. A benzene-thermal synthetic route to nanocrystalline GaN. *Science*, 1996, 272: 1926~1927
- Li Y D, Qian Y T, Liao H W, et al. A reduction-pyrolysis-catalysis of diamond. *Science*, 1998, 281: 246~247
- Holmes J D, Johnston K P, Doty R C, et al. Control of thickness and orientation of solution-grown silicon nanowires. *Science*, 2000, 287: 1471~1473
- Wang B, Lei J L, Wang R H. Diffraction-pattern calculation and phase identification of hypothetical crystalline C_3N_4 . *Phys Rev B*, 1998, 58: 11890~11895
- Hughbanks T, Tian Y. On the structure and composition of carbon nitride. *Solid State Comm*, 1995, 96: 321~325
- Zhang Z J, Fan S S, Lieber C M. Growth and composition of covalent carbon nitride solids. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 3582~3584
- Marton O, Boyd K J, Al-Bayati A H, et al. Carbon nitride deposited using energetic species: a two-phase system. *Phys Rev Lett*, 1994, 73: 118~120
- Li Y A, Xu S, Li H S, et al. Polycrystalline carbon nitride β - C_3N_4 films synthesized by radio frequency magnetron sputtering. *J Mater Sci Lett*, 1998, 17: 31~35
- Zhao X A, Ong C W, Tsang Y C, et al. Reactive pulsed laser deposition of CN_x films. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 2625~2654
- Wu D W, Fu D J, Guo H X, et al. Structure and characteristics of C_3N_4 thin films prepared by RF plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Phys Rev B*, 1997, 56: 4949~4954
- Laudise R A. *The Growth of Single Crystals*. New Jersey: Prentice-Hall Inc, 1970. 86~98
- Loebel R, Rokert C W, Melvin J A. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 63rd ed. Boca Raton, FL: CRC Press Inc, 1982~1983. F-75
- Buhro W E, Hickman K M, Trentler T J. Turning down the heat on semiconductor growth: solution-chemical syntheses and the solution-liquid-solid mechanism. *Adv Mater*, 1996, 8: 685~688

(2002-07-19 收稿)