

文章编号: 1000-324X(2008)05-1067-03

化学还原法制备六方 B-C-N 化合物

孙 广¹, 吴庆华¹, 胡前库¹, 于栋利²

(1. 河南理工大学 材料科学与工程学院, 焦作 454000; 2. 燕山大学 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 秦皇岛 066004)

摘 要: 采用氰尿酸氯和三溴化硼为原料, 金属钠为还原剂, 通过化学还原法在 450°C 合成了 B-C-N 化合物. 利用 X 射线衍射 (XRD), 透射电子显微镜 (TEM), 选区电子衍射 (SAED), 电子能量损失谱 (EELS) 和傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 对合成的样品进行了表征. 分析结果表明, 所合成的 B-C-N 化合物具有六方多晶结构, 其成分为 $B_{0.5}C_{0.07}N_{0.43}$.

关 键 词: 六方 B-C-N 化合物; 化学还原法合成; XRD; 电子能量损失谱

中图分类号: O613 **文献标识码:** A

Chemical Reduction Synthesis of Hexagonal B-C-N Compound

SUN Guang¹, WU Qing-Hua¹, HU Qian-Ku¹, YU Dong-Li²

(1. Institute of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: Hexagonal B-C-N compounds were successfully synthesized by using hydrogen-free 1,3,5-trichlorotriazine and boron tribromide as reactants and metal sodium as reluctant through a chemical reduction synthesis method at 450°C. The synthesized sample was characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), selected area electron diffraction (SAED), electron energy loss spectroscopy (EELS) and Fourier transformation infrared spectroscopy (FTIR), respectively. The results indicate that the synthesized B-C-N compound is polycrystalline with hexagonal structure and its composition is $B_{0.5}C_{0.07}N_{0.43}$.

Key words: hexagonal B-C-N compound; chemical reduction synthesis method; X-ray diffraction; electron energy loss spectroscopy

1 引言

近年来, B-C-N 化合物具有优良的潜在机械及电学性质^[1,2], 受到人们广泛的关注. B-C-N 化合物可能具有介于金刚石和立方 BN 之间的超硬性, 是一种潜在的超硬材料; 通过调节六方 B-C-N 化合物中碳的化学组分, 可以制备出能隙可调的半导体材料. 目前国际上制备 B-C-N 化合物的主要方法有: 化学气相沉积法^[3], 物理气相沉积法^[4], 高温高压法^[5,6], 固相聚合法^[7]和溶剂热合成法^[8]等. 何巨龙等通过化学热解聚合法和高温高压法合成了一种多晶的六方 B-C-N 化合物^[9]和具有正交结构的 B_2CN 化合物^[10]. 然而, 从各种合成方法的实验

结果中发现, 由于在一些合成实验中使用了含氢的原料或溶剂^[8,9], 导致在最终的合成产物中很难避免氢元素的干扰, 这样很难判断最终的合成产物到底是 B-C-N 化合物还是 B-C-N-H 化合物. 为了解决这一问题, 最近, 我们小组以不含氢的硼氮化钙 (CaB_2N_4) 和四氯化碳 (CCl_4) 为原料, 通过溶剂热合成法合成了一种成分纯净的六方 B-C-N 单晶^[11]. 因此, 通过选取一些不含氢的原料来合成 B-C-N 化合物, 是解决氢污染问题的有效途径之一. 本工作以不含氢的氰尿酸氯 ($C_3N_3Cl_3$) 和三溴化硼 (BBr_3) 为原料, 金属钠为还原剂, 采用一种新的化学还原合成方法合成六方 B-C-N 化合物, 并对合成产物进

收稿日期: 2007-10-08, 收到修改稿日期: 2007-11-19

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (973)(2005CB724400); 国家自然科学基金 (50532020)

作者简介: 孙 广 (1975-), 男, 博士, 讲师. E-mail: mcsunguang@tom.com

行结构、成分和价键结构分析.

2 实验方法

将 9.7g 市售分析纯的 $C_3N_3Cl_3$ 和 6mL BBr_3 混合后放入容积为 50mL 热压釜中, 加入 14g 金属 Na 作为还原剂. 整个装样过程在充满氩气的手套箱中进行. 将热压釜密封后, 在坩埚电阻炉中升温至实验温度 (350, 450 和 550°C), 保温 12h. 反应结束后, 将热压釜自然冷却至室温. 所得样品先后经无水乙醇, 稀盐酸和去离子水洗涤数次以除去样品中的杂质. 最后得到的黑色 B-C-N 化合物粉末, 将粉末样品在 100°C 下烘干 5h, 除去水分.

采用日本理学 Rigaku D/MAX-2500/PC 型 X 射线衍射仪 (XRD, $CuK\alpha$, 加速电压 40kV) 对样品进行物相分析; 采用日本 JEOL JEM-2010 型透射电子显微镜 (TEM) 和 Gatan 公司 ENFINA-776 型电子能量损失谱 (EELS) 对样品进行了形貌、选取电子衍射 (SAED) 和微区成分分析. 采用傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 分析了样品中的价键结构.

3 实验结果与分析

研究了不同实验温度对产物晶化程度的影响. 图 1 为不同温度下所得样品的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 当反应在较低温度 (350°C) 和较高温度 (550°C) 时, 所得的产物的 XRD 谱中均出现了明显的非晶相, 而当反应温度在 450°C 时所得产物中所含非晶相最少, 可以认为 450°C 为该反应的最佳反应温度. 图 2 为 450°C 下所得产物的 XRD 图谱. 对图 2 中所出现的衍射峰进行标定发现, 从低角区到高角区各个衍射峰的 d 值分别与六方 BN (h-BN PDF#450893) 的 (002)、(100)、(101)、(102)、(004)、(110) 和 (112) 晶面间距相近, 因此认为所得产物为类六方 BN 结构的六方相. 其中位于 $2\theta=26^\circ$ 附近的最强衍射峰为六方相的 (002) 峰, 该峰所对应的 d 值 0.3365 nm 略大于石墨和六方 BN 所对应的 (002) 衍射峰的 d 值 (h-BN PDF#450893: $d_{(002)}=0.3328\text{nm}$; 石墨 PDF #250284: $d_{(002)}=0.3348\text{nm}$). 对于石墨、六方 BN 和六方 B-C-N 化合物而言, 由于三者具有相近的晶格参数, 因此很难根据样品的 XRD 谱来判断产物的相组成^[11].

为了进一步确定产物的结构及化学成分, 在透射电镜下, 对样品进行了 SAED 和 EELS 分析. 通过在透射电镜下观察发现, 样品中含有大量的形状不规则的薄片状颗粒, 对这些片状颗粒进行了 SAED 测试, 结果表明, 这些颗粒具有多晶结构. 图 3 给出了所观察到的片状颗粒在透射电镜下的明场像照片 (a) 及对应的 SAED 照片 (b). 从 (a) 中可

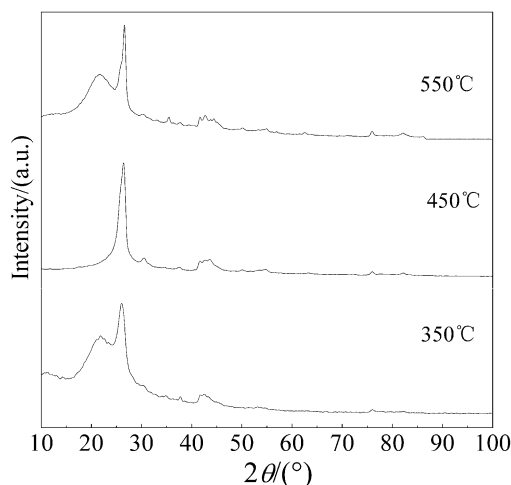


图 1 不同温度下所合成样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the samples synthesized at different temperatures

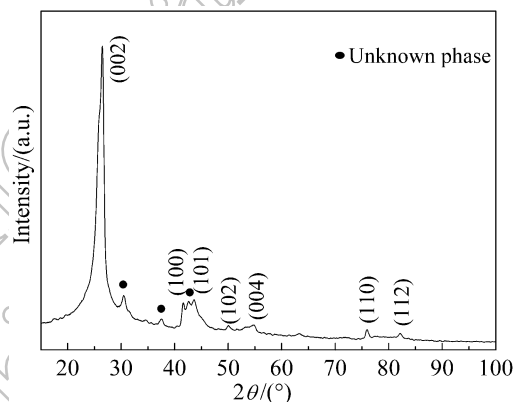


图 2 450°C 下所合成样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of the sample synthesized at 450°C

看出, 所合成的片状颗粒的尺寸在 200nm 左右. 从 (b) 中出现的明显的衍射环可以看出所合成的片状颗粒具有多晶结构. 两个明亮的衍射环由内到外所对应的 d 值分别为 0.3361 和 0.2160nm, 分别与 XRD 谱中的 (002) 和 (100) 面的晶面间距相对应. 说明这些多晶颗粒具有六方相结构, 与 XRD 结果一致. 对样品中的多个多晶颗粒进行了 EELS 分析, 结果发现, 这些颗粒都同时含有 B、C、N 三种元素. 图 4 为典型的 B-C-N 多晶颗粒 EELS 谱. 从图 4 中可以观察到 B、C、N 三种元素所对应的 K 边吸收峰, 分别位于 188, 284 和 401eV 处. 利用 EELS 软件中的定量分析功能, 确定了所合成六方 B-C-N 多晶颗粒的化学组分 (原子百分含量) 为: 50%B、7%C、43%N, 即合成的 B-C-N 化合物可标记为 $B_{0.5}C_{0.07}N_{0.43}$. 对多个不同的 B-C-N 多晶颗粒进行的 EELS 定量分析, 结果表明颗粒的化学组分变化不大. 由于在对样品中的颗粒进行 EELS 分析过程中, 均没有发现其他的杂质元素, 例如氯 (Cl)、溴 (Br)、钠 (Na) 等, 并且实验中所用的原料

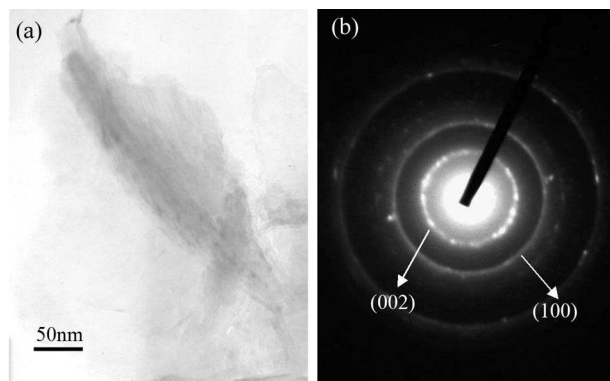


图 3 450°C 下合成样品的 TEM 图像和对应的 SAED 图
Fig. 3 TEM image and corresponding SAED pattern of the sample synthesized at 450°C

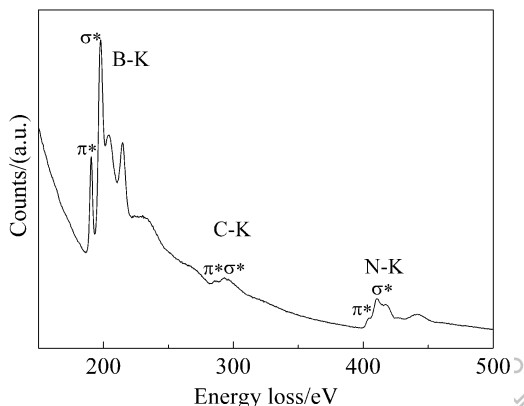


图 4 六方 B-C-N 多晶颗粒的 EELS 图谱
Fig. 4 EELS spectrum of the synthesized polycrystalline hexagonal B-C-N compound

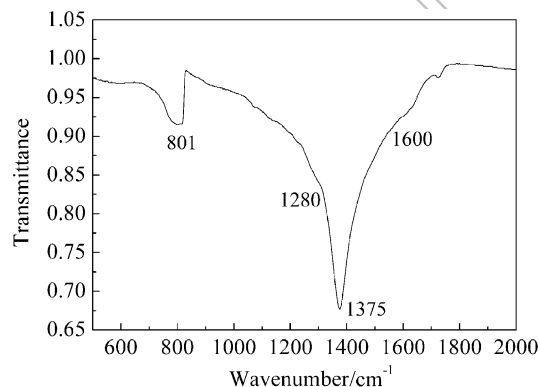


图 5 450°C 下所合成样品的 FTIR 图谱
Fig. 5 FTIR spectrum of the sample synthesized at 450°C

中不含有氢元素, 因此说明, 本研究获得了不含有氢等杂质的纯相 B-C-N 化合物。

为了进一步确定所合成的样品是 B-C-N 化合物而非六方 BN 和石墨的机械混合物, 对所合成的 B-C-N 样品进行了红外光谱分析, 以检测样品中所含的化学键种类。文献 [13] 中指出, B、C、N 三种原子之间有化学键存在是判定 B-C-N 化合物生成的重要依据。图 5 为 450°C 下所得样品的 FTIR 光谱。图中出现了两个明显的红外吸收峰, 分别位

于 801 和 1375 cm^{-1} 处。前者对应于 B-C-N 环的内外弯曲振动, 而后者则对应于 B-N 键的伸缩振动模式 [12]。另外, 在 1280 和 1600 cm^{-1} 附近出现了两个较明显的吸收包, 分别对应六方 B-C-N 化合物中的 C-N 和 C=N 的吸收峰 [14]。B-C-N、C-N 和 C=N 的存在表明样品中 B、C、N 三种原子之间相互成键, 从而证明了所合成的样品确是 B-C-N 化合物, 而非石墨和六方 BN 的机械混合物 [13]。然而在所合成的 B-C-N 化合物中, 碳含量较低, 因此所形成的 C-N 和 C=N 也就比较少。这可能是导致红外光谱中两种键吸收强度较弱的主要原因之一。

4 结论

1) 采用一种新的化学还原合成方法, 以不含氢的 $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ 和 BBr_3 为原料, 金属钠作为还原剂, 在 450°C 下合成了晶态的六方 B-C-N 化合物。

2) TEM 和 EELS 分析结果表明所合成的六方 B-C-N 化合物具有薄片状形貌特征, 以多晶态存在。其成分为 $\text{B}_{0.5}\text{C}_{0.07}\text{N}_{0.43}$ 。

3) 利用 FTIR 对样品进行了价键结构分析, 发现位于 801 和 1375 cm^{-1} 处的 B-C-N 化合物红外吸收较强; 由于 B-C-N 化合物中碳的含量比较低, 导致位于 1280 和 1600 cm^{-1} 处的 C-N 和 C=N 键的红外吸收较弱。

参考文献

- [1] Liu A Y, Wentzcovitch R M, Cohen M L. *Phys. Rev. B*, 1989, **39** (3): 1760-1765.
- [2] Sun H, Jhi S H, Roundy D, et al. *Phys. Rev. B*, 2001, **64** (9): 094108-094113.
- [3] Yu J, Wang E G, Xu G C. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **292** (4-6): 531-534.
- [4] Lei M K, Yuan L J, Zhang Z L, et al. *Chin. Phys. Lett.*, 1999, **16** (1): 71-73.
- [5] Badzian A R. *Mater. Res. Bull.*, 1981, **16** (11): 1385-1393.
- [6] Knittle E, Kaner P B, Jeanloz R, et al. *Phys. Rev. B*, 1995, **51** (18): 12149-12156.
- [7] Hubacek M, Sato T. *J. Solid State Chem.*, 1995, **114** (1): 258-264.
- [8] Huang F L, Cao C B, Xiang X, et al. *Diam. Relat. Mater.*, 2004, **13** (10): 1757-1760.
- [9] He J L, Tian Y J, Yu D L, et al. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2000, **19** (24): 2061-2063.
- [10] He J L, Tian Y J, Yu D L, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **340** (5-6): 431-436.
- [11] Sun G, Liu Z Y, Zhou Z M, et al. *Diamond and Relat. Mater.*, 2006, **15** (10): 1659-1662.
- [12] Yao B, Liu L, Su W H. *J. Appl. Phys.*, 1999, **86** (5): 2464-2467.
- [13] Yap Y K, Yoshimura M, Mori Y, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80** (14): 2559-2561.
- [14] Yap Y K, Kida S, Aoyama T, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73** (7): 915-917.