

爆炸冲击合成多晶 C_3N_4 的研究

于雁武, 刘玉存, 张海龙, 陈翠翠

(中北大学 化工与环境学院, 太原 030051)

摘要: 研究新合成方法下得到超硬材料 C_3N_4 , 利用黑索今(RDX)炸药作为高温、高压源, 以双氰胺($C_2H_4N_4$)为主要前驱体. 通过扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射分析仪(XRD)、X射线能谱分析仪(EDS)及红外光谱仪(FTIR)分别对输出压力为16 GPa时制得样品的结构、形貌、价键特性和元素组成进行了分析与表征. 结果表明, XRD测试数据与理论计算值相符很好, 样品中同时含有 α - C_3N_4 、 β - C_3N_4 、石墨相 C_3N_4 以及晶间相; 样品中C、N元素质量比为1.00:2.98, 两种元素主要以C—N形式成键; 利用扫描电子显微镜观测到线度为2 μm 的六边形 β - C_3N_4 晶粒. 采用爆炸冲击合成方法合成出多晶 C_3N_4 粉末, 并对其合成机理进行了讨论.

关键词: 冲击波; 合成; 多晶; C_3N_4

中图分类号: O521

文献标识码: A

Study on Polycrystalline C_3N_4 Prepared by Blast Shock

YU Yan-Wu, LIU Yu-Cun, ZHANG Hai-Long, CHEN Cui-Cui

(Chemical Industry and Ecology Institute, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: A new technique was developed to synthesize the superhard material C_3N_4 in which high pressure and temperature needed in the reaction were supplied by RDX explosive charge and dicyandiamide ($C_2H_4N_4$) was used as the primary precursor. The structure, valence-bond character and elemental composition of the sample prepared under 16 GPa pressure were characterized by the scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction analysis (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy analysis (EDS) and infrared spectrometer (FTIR) respectively. The results show that the XRD pattern is in accordance with the theoretical value, *i. e.*, α - C_3N_4 , β - C_3N_4 , graphite- C_3N_4 and intercrystal- C_3N_4 are recognised in the products. The mass ratio of carbon to nitrogen is about 1.00:2.98 and nitrogen is mostly bonded with carbon by C—N. Some hexagonal β - C_3N_4 particles with size of 2 μm are observed through SEM. Powder of polycrystalline C_3N_4 is synthesized successfully and its formation mechanism is discussed.

Key words: shock; synthesis; polycrystalline; C_3N_4

90年代初, Liu和Cohen^[1,2]从理论上提出 β - C_3N_4 共价晶体, 预测其硬度可能超过了金刚石. 并利用第一性原理赝势法进行了理论计算, 对原来的预测结果进行了印证. 1996年, 华盛顿Camegie研究所高压中心地球物理实验室的Teter等^[3]采用最小能量赝势法对可能形成的C—N化合物进行了计算, 认为 C_3N_4 可能存在 β - C_3N_4 、 α - C_3N_4 、立方相 C_3N_4 、赝立方相 C_3N_4 及石墨相 C_3N_4 五种亚稳结构. 通过计算各类结构的结构参数、体弹性模量和能量参数, 发现五种结构中除石墨相 C_3N_4 外, 其余均属于超硬

材料.

碳氮化合物作为一种完全通过理论预测的高硬度材料, 引起了各国科学家的注意, 很多研究小组采用各种不同的方法, 包括各种常用手段和新制备技术来尝试合成这种新材料. 合成方法有化学高温高压转化法^[4,5]、物理气相沉积法^[6,7]、化学气相沉积法^[8,9]、溶剂热合成法^[10]、机械合金化法^[11]等. 以上方法均证实了 C_3N_4 存在的可能性, 少数实验得到了镶嵌有纳米级 C_3N_4 的非晶薄膜.

爆炸冲击合成化学是近年来兴起的一个新科技

领域,爆炸冲击过程提供的瞬时高温、高压能够使材料的性质发生复杂的变化. 目前,爆炸冲击的方法已应用到了粉末处理、合成超硬材料、新材料的烧结与焊接等领域. 本工作用爆炸冲击的方法合成了含有 β - C_3N_4 单晶的碳氮化合物粉末,且 β - C_3N_4 晶粒度可达到 $2\mu\text{m}$. 分别通过X射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对产物进行了结构和形貌表征,利用红外吸收光谱(FTIR)及X射线能谱(EDS)进行了价键特性和元素组成分析.

1 实验

实验在自行设计的密闭爆炸反应容器内完成,实验装置示意图见图1. 选用单质炸药黑索今(RDX)作为压力、温度源,爆炸冲击波经过有机玻璃(聚甲基丙烯酸甲酯,密度为 $1.18\text{g}/\text{cm}^3$)进行衰减调节,反应前驱体由双氰胺($C_2H_4N_4$,纯度 $\geq 98\%$)和富氮添加剂共同构成. 实验前将RDX压制成 $\phi 20\text{mm} \times 10\text{mm}$ 圆柱,前驱体压制成 $\phi 20\text{mm} \times 5\text{mm}$ 圆柱,密度分别为 1.604 和 $1\text{g}/\text{cm}^3$,冲击波作用结束后得到黑色粉末状产物,伴有氨气放出. 黑色粉末经王水浸泡 24h 后变为褐色,进而利用硝酸和盐酸($1:3$)在 $200\sim 220^\circ\text{C}$ 下浸泡 4h ,产物变为深灰色. 最后放入高温烧结炉,在 500°C 下煅烧 2h ,最终产物为浅灰色粉末.

实验过程中为了改善RDX炸药的压制成型性,利用水悬浮造粒法对其进行包覆处理,包覆过程选用氟橡胶作为粘结剂,质量百分比为 3% . 实验所需冲击压力根据爆炸冲击波衰减模型^[12]进行理论计算,该模型认为爆炸冲击波在介质内传播的过程中呈指数关系衰减,衰减关系可以用下式表示:

$$p = ke^{-ax}$$

式中 p 为衰减后的输出压力; k 为修正系数,与炸药密度有关; a 为有机玻璃材料参数; x 为有机玻璃板厚度. 实验表明^[13],密度为 $1.604\text{g}/\text{cm}^3$ 的RDX作为施主炸药时, k 取 18.803 , a 取 0.1186 .

实验中所用XRD仪、SEM显微镜和FTIR仪分别为日本理学的D/MAX-rBX(铜靶,波长 0.154056nm)、日立S-570型和日本导津公司8400S型.

2 结果和讨论

2.1 结构分析

图2是爆炸冲击压力为 16GPa 时制得样品的XRD图谱,测试过程采用标准 $\theta \sim 2\theta$ 扫描方法,使用铜靶 $K_{\alpha 1}$ 辐射线,波长为 0.154056nm . 图2中共出现21条明显特征峰,参考Matsumoto等^[14]对 α 、 β 和石墨相 C_3N_4 的XRD峰强理论计算值可知,晶面间距 d_{exp} 分别为 0.2290 、 0.1984 、 0.1820 和 0.1531nm 处的4条特征峰属于 β - C_3N_4 晶相,分别对应 β - C_3N_4 晶体的 (101) 、 (111) 、 (201) 和 (310) 面;晶面间距 d_{exp} 分别为 0.3288 、 0.2811 、 0.2398 、 0.2350 、 0.2127 、 0.1725 、 0.1625 、 0.1473 、 0.1403 、 0.1281 、 0.1257 和 0.1213nm 处的12条特征峰属于 α - C_3N_4 晶相,分别对应 α - C_3N_4 晶体的 (110) 、 (200) 、 (201) 、 (002) 、 (210) 、 (301) 、 (220) 、 (311) 、 (400) 、 (320) 、 (213) 和 (410) 面;晶面间距 d_{exp} 为 0.3341 和 0.1553nm 的两条特征峰对应石墨相 C_3N_4 的 (002) 和 (104) 面,且 d_{exp} 为 0.3341nm 的特征峰属于XRD图谱中的最强峰. 此外, d_{exp} 为 0.4266 、 0.2575 和 0.2321nm 的3条特征峰不与任何已知的与C、N有关的晶相符合,说明样品中存在到目前为止未知的结构,其中 $d_{\text{exp}} = 0.2575\text{nm}$ 的特征峰与文献^[15]报道基本一致,属于多晶 C_3N_4 粉末中的晶间相.

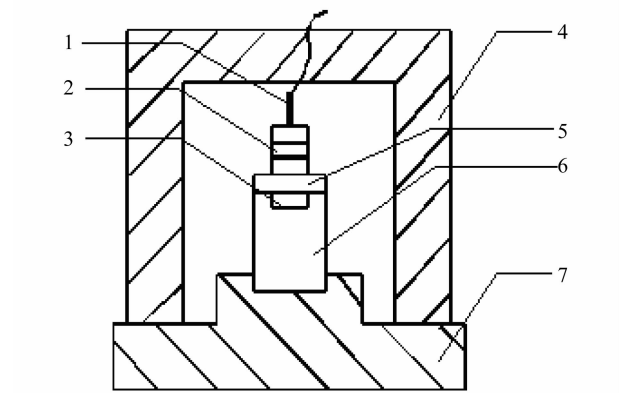


图1 实验装置示意图
Fig.1 Schematic map of experimental facility
1. Electric detonator; 2. RDX; 3. Predecessor reactant; 4. Reaction vessel; 5. Methyl-methacrylate; 6. Steel sleeve; 7. Bed plate

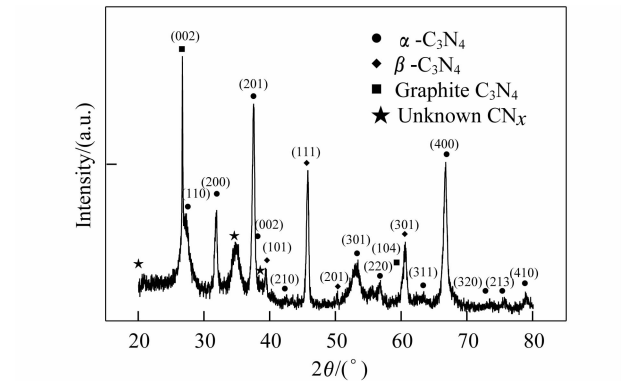


图2 爆炸冲击压力为 16GPa 时样品的XRD图谱
Fig.2 XRD pattern for the sample prepared under 16GPa pressure

2.2 形貌及组成分析

图3为16GPa时制得样品的SEM照片,图4为对应的EDS分析结果. 测试过程中分辨率在高真空状态可达到3.5nm,低真空状态4.5nm. 图3(a)显示了样品由粒度不等的微米级粒子团聚而成. 图3(b)显示了样品中存在的线度为2 μ m的六边形 β - C_3N_4 晶粒,其形貌和线度均与理论预测及文献[15]报道相符. 此外,图3(b)中还存在大小不等的球形颗粒,文献[16]认为其应属于结晶性差的金刚石或石墨. 由图3(c)可以看出,照片中的球形颗粒并非完整晶体,是由纳米级絮状物质团聚而成,且本实验XRD分析结果中也未出现金刚石或石墨的衍射峰.

图4(a)EDS分析显示,样品中C、N两种元素的质量比为1.00:2.98,高于其理论比值(1.00:1.56). 早在20世纪90年代末,有学者^[17]发现不同合成方法制备出的C—N化合物样品中N含量整体偏低,且曾经预言 β - C_3N_4 的实现可能需要高温、高压等合成手段. 实验为有效提高样品中的N含量,在反应先驱体中引入富氮添加剂,并在实验过程中采用密闭反应容器来抑制NH₃放出,通过实验证实了

在合成 C_3N_4 过程中,CN+N源比C+N源效果明显^[18]. 样品中除含有C和N外,还含有SiO₂相,结合XRD谱图中未显示SiO₂衍射峰,证明样品中SiO₂晶体含量极少,其微弱衍射特征峰可能被淹没,或者SiO₂以非晶态形式存在. 样品中SiO₂的来源主要有两个方面,首先,实验过程中作为炸药粘结剂的氟橡胶在合成过程中为了改善其自身的力学性能,选用玻璃微珠(主要成分为SiO₂和Al₂O₃)作为填料^[19],爆炸冲击实验结束后SiO₂残留于样品中,同时也解释了图4中Al的存在. 其次,由于实验过程中有机玻璃填料、雷管引线外皮及胶带中含有的微量Si元素在爆炸冲击时发生了短时快速氧化,其合成机理与文献[20]报道一致. 样品中少量的金属元素主要来源于实验过程中雷管引线、雷管壳及反应容器内壁碎屑,这些金属元素在实验的高温、高压条件及样品后处理过程中的高温、强氧化条件下生成了较为稳定的金属硅酸盐存在于样品中.

根据图4(b)可以得出,由于 β - C_3N_4 单晶表面粘附了SiO₂、 C_3N_4 晶间相及金属硅酸盐等其他组分,而使其C、N元素比略偏离理论比值. 图4(c)球形团聚

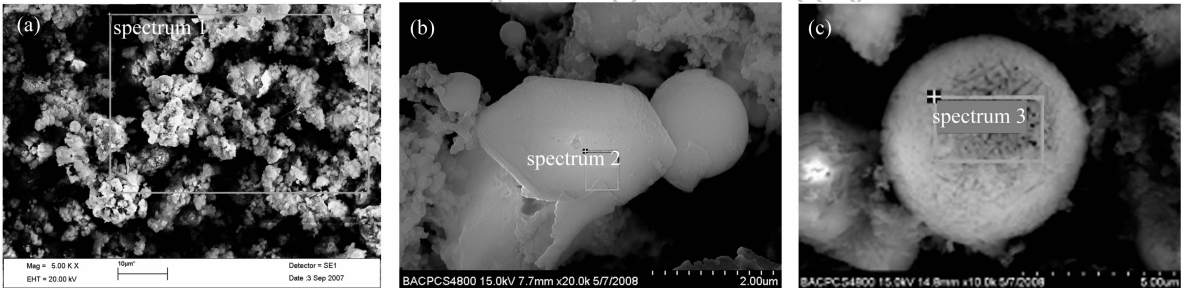


图3 爆炸冲击压力为16GPa时样品的SEM照片

Fig.3 SEM images for the sample prepared under 16GPa pressure

(a) Integral feature of sample; (b) Single crystal of β - C_3N_4 ; (c) Spherical aggregate

(a)			(b)			(c)		
Element	Line	Weight%	Element	Line	Weight%	Element	Line	Weight%

C	K	5.53	C	K	18.52	C	K	24.35
N	K	16.49	N	K	34.71	N	K	8.25
O	K	43.28	O	K	22.30	O	K	24.59
Al	K	13.29	Al	K	3.79	Al	K	2.50
Si	K	15.08	Si	K	13.61	Si	K	24.04
Fe	K	2.02	Au	M	7.07	K	K	3.43
Au	M	4.29				Fe	k	9.46
						Au	M	4.00
Total		99.98	Total		100.00	Total		100.00

图4 爆炸冲击压力为16GPa时样品的EDS结果

Fig.4 EDS spectra for the sample prepared under 16GPa pressure

(a) Spectrum 1; (b) Spectrum 2; (c) Spectrum 3

体的成分较为复杂,可能是由于非晶 SiO_2 、 C_3N_4 晶间相及金属硅酸盐等共同团聚而成,文献[17]中提出在有 Si 组分参加的热丝化学气相沉积法制备 C-N 材料过程中还存在一个 C-Si-N 过度相,实验中观测到的球形团聚体中该物相是否存在以及球形团聚体的团聚机理均有待进一步探讨。

2.3 键合状态分析

图5为原料及16GPa时制得样品的FTIR图谱,首先将样品干燥后与KBr粉末混合研磨,待粉碎后压片再进行测试,FTIR测试分析波数范围为 $500 \sim 4000\text{cm}^{-1}$,分辨率为 0.01cm^{-1} 。

图5(a)为原料 $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ 的FTIR谱图,与标准谱图对照可知, 2218.696 及 1661.201cm^{-1} 处的两个强吸收峰分别为 $\text{C}\equiv\text{N}$ 及 $\text{C}=\text{N}$ 的吸收振动峰。图5(a)与(b)比较,后者没有 2218.696cm^{-1} 位置的吸收峰,证实了在强大的爆炸冲击能量作用下, $\text{C}\equiv\text{N}$ 已被全部破坏,而 1658.407cm^{-1} 处的吸收带证实了样品中仍有少量 $\text{C}=\text{N}$ 的存在。图5(b)中 3427.208cm^{-1} 处的较宽吸收带表征了 N-H 的拉伸振动模式,但在强度上与原料相比,显得微乎其微,说明样品中还有极少量的氢尚未完全放出。 806.192cm^{-1} 处的吸收峰可以归属为 C-N-C 基团的弯曲振动引起的,这与文献[21]报道一致,同时也支持 XRD 及 EDS 分析中得出的 C_3N_4 晶间相存在的结论。 1085.777cm^{-1} 处的强峰为 C-N 的伸缩振动峰,符合 Liu 和 Cohen^[2] 的理论预测模型中对 C_3N_4 键合状态的描述。

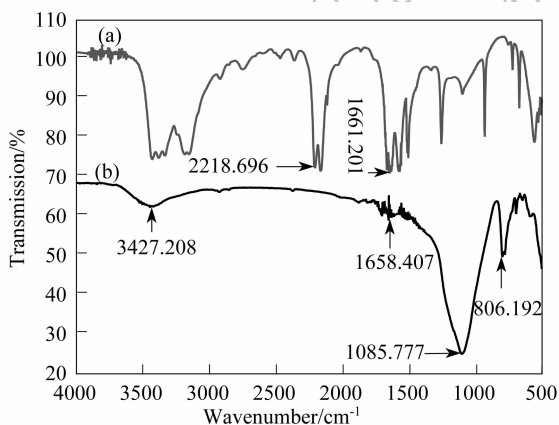


图5 爆炸冲击压力为16GPa时样品及原料 $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ 的FTIR图谱

Fig. 5 FTIR spectra for the sample prepared under 16GPa pressure and $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$

(a) $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$; (b) Sample prepared under 16GPa pressure

3 结论

利用炸药爆炸冲击合成的方法制备了多晶 C_3N_4 粉末并讨论了其合成机理,粉末中 C、N 元素质量比为 1.00:2.98,两种元素主要以 C-N 的形式成键,有少量的 C 和 N 以 $\text{C}=\text{N}$ 形式成键。XRD 测试数据与理论计算值相符很好。实验结果表明粉末中同时含有 α 、 β -石墨相 C_3N_4 以及晶间相。利用 SEM 观测到线度为 $2\mu\text{m}$ 的六边形 β - C_3N_4 晶粒。

参考文献:

- [1] Liu Amy Y, Cohen Marvin L. *Science*, 1989, **245**(8): 841-842.
- [2] Liu Amy Y, Cohen Marvin L. *Physical Review B*, 1990, **41**(15): 10727-10734.
- [3] David M Teter, Russell J Hemley. *Science*, 1996, **271**(6): 53-55.
- [4] Sekine T, Kanda H, Bando Y, et al. *Journal of Materials Science Letters*, 1990, **9**(12): 1376-1378.
- [5] Nguyen Jeffrey H, Jeanloz Raymond. *Materials Science and Engineering A*, 1996, **209**(1-2): 23-25.
- [6] Niu Chunming, Lu Yuan Z, Lieber Charles M. *Science*, 1993, **261**(16): 334-336.
- [7] Hartmann J, Siemroth P, Schultrich B, et al. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1997, **15**(6): 2983-2987.
- [8] Tani Youji, Aoi Yoshifumi, Kamijo Eiji. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(12): 1652-1654.
- [9] 顾有松,张永平,常荣荣,等. *中国科学(A辑)*, 1999, **29**(8): 757-768.
- [10] Bai Yu-Jun, Lü Bo, Liu Zhen-Gang, et al. *Journal of Crystal Growth*, 2003, **247**(3): 505-508.
- [11] Fahmy Y, Shen T D, Tucker D A, et al. *Journal of Materials Research*, 1999, **14**(6): 2488-2499.
- [12] 王祖光,张运生. *超硬材料工程*, 2005, **17**(2): 60-62.
- [13] 王作山,刘玉存,郑敏,等. *应用基础与工程科学学报*, 2001, **9**(4): 316-319.
- [14] Matsumoto S, Xie E Q, Izumi F. *Diam. Relat. Mater.*, 1999, **8**(7): 1175-1182.
- [15] 陈光华,吴现成,贺德衍(CHEN Guang-Hua, et al). *无机材料学报(Journal of Inorganic Materials)*, 2001, **16**(2): 377-380.
- [16] 耿东生,杨振江,刘正堂,等. *微细加工技术*, 1998, **21**(3): 72-77.
- [17] 王恩哥. *物理*, 1997, **26**(1): 1-2.
- [18] 张生俊,陈光华,邓金祥,等. *物理*, 2001, **30**(10): 622-627.
- [19] 徐竹,马俊辉,陈军,等. *特种橡胶制品*, 2005, **26**(6): 21-23.
- [20] 杨筠,林志明,崔猛,等(YANG Jun, et al). *无机材料学报(Journal of Inorganic Materials)*, 2007, **22**(4): 590-594.
- [21] Meng X Q, Zhang Z H, Guo H X, et al. *Solid State Communication*, 1998, **107**(2): 75-78.