

• 研究论文 •

六方硼碳氮化合物的溶剂热合成与表征

周 友 高发明* 郭文锋 侯 莉

(燕山大学环境与化学工程学院 秦皇岛 066004)

摘要 采用溶剂热合成方法,以无水乙腈、叠氮化钠和四氟硼酸钠为原料,以苯为溶剂,在温度为 400 °C 条件下,成功合成出了硼碳氮(BCN)三元化合物. 利用 X 射线粉末衍射(XRD)、Fourier 变换红外光谱(FTIR)、透射电子显微镜(TEM)、选区电子衍射(SAED)、X 射线能谱(EDS)和电子能量损失谱(EELS)对合成产物进行了表征. XRD 和 SAED 分析表明,合成产物为六方相,晶格常数为 $a=0.2678$ nm, $c=0.6639$ nm; TEM 结果表明,合成产物中存在纳米棒和四方柱状块体 BCN; EELS 和 EDS 分析表明,产物由 B, C, N 三种元素组成,化学式为 $B_{0.23}C_{0.60}N_{0.17}$; FTIR 分析表明样品中存在 C—N, B—C 和 B—N 键,表明 B, C, N 三元素之间达到了原子级化合.

关键词 硼碳氮; 溶剂热合成; 透射电子显微镜

Synthesis and Characterization of Hexagonal Boron Carbonitride Compounds Prepared by Solvothermal Method

Zhou, You Gao, Faming* Guo, Wenfeng Hou, Li

(College of Environmental and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004)

Abstract A solvothermal method has successfully applied to prepare hexagonal boron carbonitride from CH_3CN , NaN_3 and $NaBF_4$ in benzene at 400 °C. The synthesized product was characterized by X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), transmission electron microscopy (TEM), select area electron diffraction (SAED), X-ray energy-dispersive spectroscopy (EDS), and electron energy loss spectroscopy (EELS). XRD and SAED indicated that the synthesized product are h-BCN with the lattice constants of $a=0.2678$ nm and $c=0.6639$ nm. TEM images reveal that the products mainly consist of nanorods and quartet prism-like nanostructure. The results of EELS and EDS suggested that the product was composed of elements of B, C and N, and the chemical formula was $B_{0.23}C_{0.60}N_{0.17}$. FTIR exhibited that the product had C—N, B—C and B—N bonds, indicating that an atomic-level hybrid of the three elements was synthesized.

Keywords boron carbonitride; solvothermal synthesis; transmission electron microscopy

自从 Liu 和 Cohen 等^[1]采用第一原理赝势法预测出三种 BC_2N 的平面原子排列模型以来,由于其优良的性能,硼碳氮(BCN)三元化合物引起了研究人员的极大兴趣. 目前,在自然界中尚未发现由硼、碳、氮三种元素组成的任何形式的 BCN 三元化合物. 但是基于石墨和六方氮化

硼在晶体结构、晶格参数和相变规律等方面具有相似性,启发了人们试图合成二者之间的固溶体,即 B-C-N 三元体系. 一方面,由于石墨是半金属材料,而六方氮化硼(h-BN)的能隙介于 3.6~7.1 eV 之间^[2],研究人员试图调节石墨和六方氮化硼的配比,制备出能隙可调的新型

* E-mail: fmgao@ysu.edu.cn

Received December 21, 2010; revised September 26, 2011; accepted November 1, 2011.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21071122) and Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (No. 20091333110009) and the Outstanding Youth Fund of Hebei Province (No. E2010001169).

国家自然科学基金(No. 21071122)和教育部博士学科点专项基金(No. 20091333110009)和河北省杰出青年基金(No. E2010001169)资助项目.

BC_xN 半导体材料, 并且期待这种化合物也是六角网状结构(h-BCN), 具有优良的半导体或半金属性能^[3,4]. 另一方面, 由于石墨和六方氮化硼在高温高压条件下可以分别转换成它们的对应立方相, 金刚石和立方氮化硼, 人们希望 h-BCN 也能在高温高压条件下转换成具有立方结构的 BCN 化合物(c-BCN), 并且该 c-BCN 化合物的性能介于金刚石和立方氮化硼之间, 既具有金刚石的高硬度、高耐磨性, 又具有立方氮化硼的耐高温氧化及化学惰性.

自从 Badzian 等^[5]于 1972 年利用化学气相沉积(CVD)法首先合成出类石墨结构的 B-C-N 化合物以来, 由于其诱人的性能和应用前景, 大量的工作被投入到 BCN 的实验合成, 制备出了一系列的 BCN 化合物, 如 BC₂N, BC₃N 和 B_{0.35}C_{0.30}N_{0.35} 等, 不同的方法被运用于 BCN 的实验合成, 包括化学气相沉积法^[6~8]、高温高压法^[9,10]、机械合金化法^[11]、电弧法^[3]等, 这些方法的实验条件都比较苛刻, 需要特殊复杂的实验设备和精确的实验工艺, 而且制备出的 BCN 纳米材料的晶形较差. 因此探索一条实验设备简单, 化学上易控制, 可操作性强的实验技术来制备 BCN 材料是该领域的重要研究方向之一. 近年来溶剂热合成技术, 由于其实验设备简单, 反应条件温和以及能制备出一些传统方法难于制备的材料而引起了人们的广泛关注^[12~14]. 本文采用乙腈、四氟硼酸钠和叠氮化钠为原料, 苯为溶剂, 通过溶剂热合成方法, 制备了 BCN 纳米材料, 并采用各种测试技术对其进行了表征.

1 实验方法

1.1 制备

整个药品配加过程在一个氮气气氛的手套箱中进行, 步骤如下: 在手套箱中称取化学计量比的叠氮化钠和四氟硼酸钠, 并在一个 25 mL 的烧杯中将二者混合均匀, 然后将固体混合物转移到 40 mL 的不锈钢反应釜中, 量取化学计量比的无水乙腈, 并将其注入反应釜中, 然后量取一定量的苯, 使反应釜的填充度在 60%, 搅拌 10 min 后, 密封反应釜, 将其在 400 °C 下反应 14 h. 然后自然冷却到室温, 将产物取出, 立刻能闻到强烈的氨气的刺激性气味. 用无水乙醇洗涤三次去除未反应的有机物, 再用蒸馏水洗涤三次去除生成的无机物和未反应的无机反应物, 最后用稀盐酸洗涤去除其它不纯物, 将得到的黑色粉末在 100 °C 真空干燥 3 h, 然后将其在 650 °C、氮气气氛下晶化 7 h, 即为最终产物.

1.2 结构表征

采用 Rigaku D/max-2500/PC X 射线粉末衍射(XRD)分析仪分析产物晶体结构, 采用标准 $\theta \sim 2\theta$ 扫描方法,

使用 Cu 靶, 波长为 $\lambda = 0.15418$ nm; 在 E55+FRA106 傅里叶变换红外光谱仪上测试红外光谱. 采用 JEM-2010 透射电子显微镜(TEM)观察产物形貌, 用它附带的 X 射线能量损失谱(EDS)和电子能量损失谱(EELS)分析产物成分, 用选区电子衍射(SAED)研究产物的相结构.

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射结果

图 1 是制得产物的 X 射线衍射图谱(XRD), 其中图 1(a)是未经氮气气氛下晶化处理所得产物的 XRD 谱图. 图中出现两个衍射峰包分别位于衍射角 $2\theta = 26.38^\circ$ 和 42.07° , 对应着六方相 BCN(JCPDS No: 35-1292)化合物的(002)和(100)晶面. 图 1(b)是经氮气气氛下重结晶处理后制得产物的 XRD 谱图. 从衍射峰的尖锐程度可以判断, 相对于处理前制得的样品, 经 650 °C 下晶化处理后制得样品的结晶度明显提高. 样品的特征峰分别出现在 26.54° , 41.70° , 54.96° 和 83.07° , 晶格常数 $a = 0.2678$ nm, $c = 0.6639$ nm, 为六方相晶体. 这些衍射峰的晶面间距(d)与已经报道的六角相 BCN 化合物的晶面间距十分吻合^[15,16], 表明合成原料在溶剂热合成条件下, 通过以下反应过程生成了六方结构的 BCN 化合物.

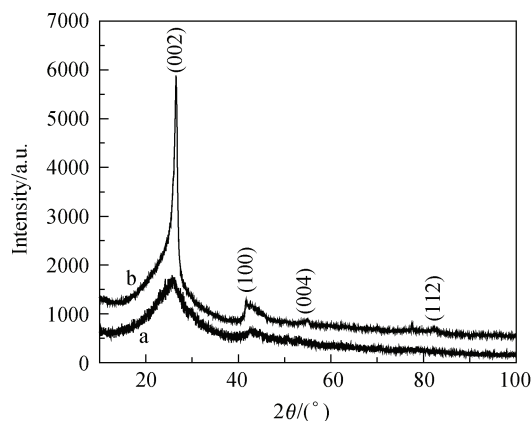
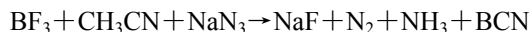
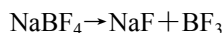


图 1 (a)晶化前和(b)晶化后所得样品的 X 射线衍射图(XRD)

Figure 1 X-ray diffraction patterns of the products prepared (a) before and (b) after crystallization

2.2 透射电子显微镜

对经过氮气气氛下晶化处理制得的样品进行 TEM 表征, 发现样品中除了含有一些非晶的絮状结构物, 主要由两种形貌, 即纳米棒和四方柱状块体的结构物组成. 图 2(a)为一根纳米棒的形貌图, 可以看到纳米棒表面光滑, 直径大约 40 nm, 长度约 450 nm. 图 2(b)为电子束

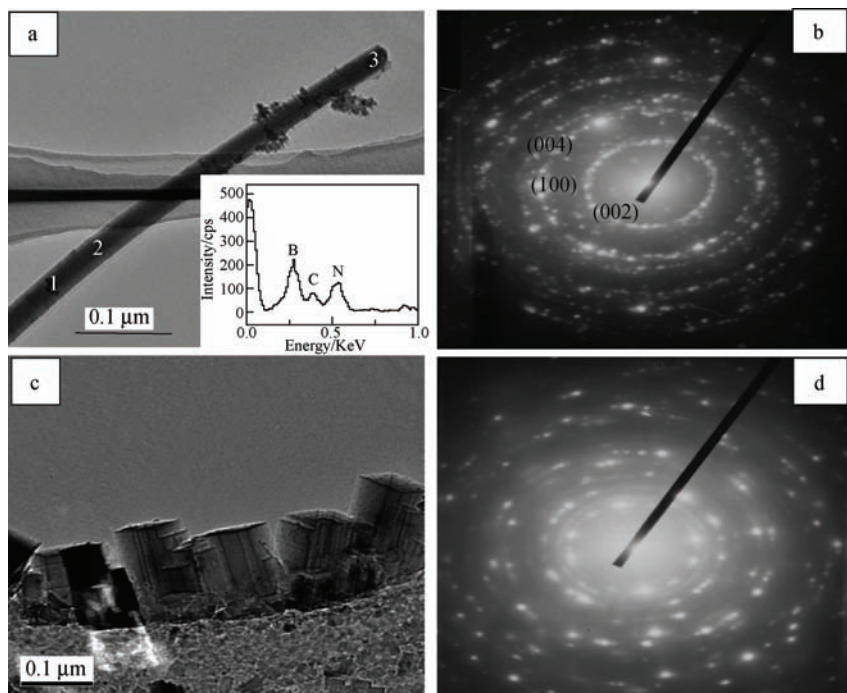


图2 合成产物的透射电镜结果

(a) 一根 BCN 纳米棒的电镜图片; 插图: 取自纳米棒上的 EDS 谱图; (b) 纳米棒的选区电子衍射图; (c) 四方柱状块体 BCN 的电镜图片; (d) 四方柱状块体 BCN 的选区电子衍射图

Figure 2 The TEM results of the products

(a) TEM image of a single nanorod; Inset: the corresponding EDS spectra taken from nanorod; (b) SAED pattern of nanorod in (a); (c) TEM image of the quartet prism-like BCN nanostructures; (d) SAED pattern of nanostructures in (c)

打在纳米棒上获得的选区电子衍射(SAED)图. 谱图中呈现的是由斑点组成的一系列同心圆环, 证明了纳米棒的多晶结构特征. 依据衍射环半径平方的比值以及环半径和晶面间距的关系式, 计算得知图中的衍射环从内到外分别对应着 BCN 的(002), (100)和(004)晶面, 证明得到的纳米棒为六方相 BCN. 为了进一步验证纳米棒的组成, 对样品进行了 X 射线能谱表征. 将电子束打到纳米棒的分析点上, 接受由此点得到的 X 射线做分析, 如图 2(a)中的插图所示. 图中显示共检测到三种元素的存在, 即: B, C, N. 由于 EDS 测试所用的电子束其直径约为 $10\text{ nm}^{[17]}$, 只有测试的纳米棒在电子束范围内, 同时取纳米棒上多点进行检测均证实这三种元素共存, 说明制得的纳米棒是由 B, C, N 三种元素组成.

除了纳米棒状产物生成, 在合成产物中, 还发现了表面形貌呈现四方柱状的块体 BCN 化合物, 如图 2(c)所示. 在柱状体上做选区电子衍射, 证实产物同样为多晶结构, 如图 2(d)所示.

本研究考察了反应温度及添加剂对合成产物的影响. 结果表明, 当反应温度低于 $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时没有 BCN 化合物生成, 只有部分溶剂苯高温碳化后的非晶碳. 在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 溶剂热条件下, 生产了片状结构的六方结构 BCN 化合物, 如图 3(a)所示. 而当合成温度高于 $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 则

没有 BCN 化合物生成, 合成产物为石墨和六方氮化硼的物理混合物. 这是因为 BCN 化合物在 B, C 和 N 三元相区中存在的比例极其微小, 在自然界中不存在 B-C-N 三元化合物, 因此, B-C-N 三元化合物大都是亚稳化合物, 在高温高压下 BCN 化合物容易发生分解, 转变成碳的同素异形体和氮化硼, 出现相分离现象. 保持原反应条件, 加入二茂铁作为催化剂, 在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下则生成表面粗糙的管状 BCN 化合物, 如图 3(b)所示, 经分析衍射环分别对应于六方 BCN 的(002)、(100)和(112)晶面.

2.3 电子能量损失谱

为了进一步研究合成产物的化学组成和组成原子的杂化态, 在透射电子显微镜下对图 2(a)中的纳米棒进行了 B, C, N 原子 K 边吸收的电子能量损失谱(EELS)测试. 图 4 给出了取自纳米棒上的一个具有代表性的 EELS 谱图, 其中在大约 188, 284 以及 400 eV 处的峰分别对应于 B, C 和 N 原子的 K 边吸收峰. 由图可知 B, C 和 N 区分别都由 sp^2 杂化的一个尖锐的 π^* 峰和一个清晰可辨的 σ^* 带精细结构组成. B 原子位于 194 eV 的峰可以归属于 1s 轨道到 σ^* 轨道的电子跃迁, 而位于 187 eV 的峰为 1s 轨道到 π^* 轨道的电子跃迁. C 原子位于 289 eV 的峰可以归属于 1s 轨道到 σ^* 轨道的电子跃迁, 而位于 282 eV 的峰可以归属于 1s 轨道到 π^* 轨道的电子跃迁. N 原子

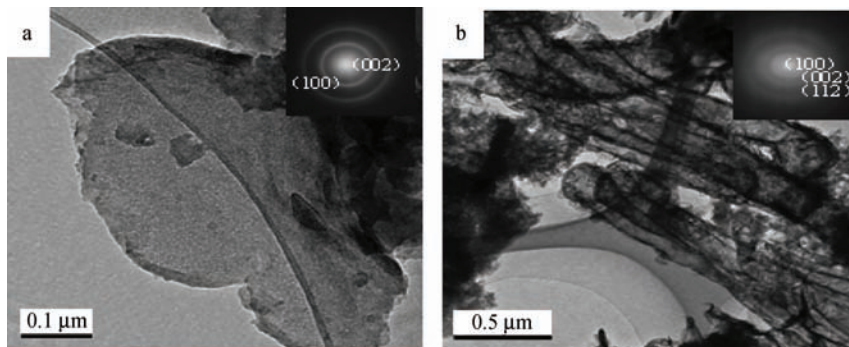


图3 (a) 450 °C和(b)二茂铁做催化剂条件下制得样品的 TEM 图和相应的选区电子衍射图

Figure 3 TEM images and the corresponding SAED spectra of products prepared (a) at 450 °C and (b) by ferrocene as catalyst

位于 406 eV 的峰可以归属于 1s 轨道到 σ^* 轨道的电子跃迁, 而位于 398 eV 的峰可以归属于 1s 轨道到 π^* 轨道的电子跃迁. 由此可以推断 BCN 纳米棒是 B, C 和 N 三种原子杂化键合而成的六方相 B-C-N, 而不是由简单分离的纯石墨相和氮化硼相组成的物理混合物.

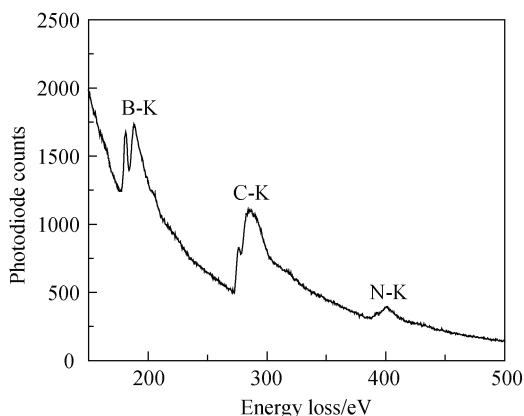


图4 纳米棒的 EELS 谱

Figure 4 EELS spectrum of the nanorod

为了研究 B, C 和 N 三种元素在纳米棒中的分布情况, 我们对纳米棒上多处进行了 EELS 表征. 图 5 列出分别取自图 2(a)中纳米棒上 1、2 和 3 处的 EELS 谱图. 结果表明, B, C, N 三种元素均匀的分布于整个纳米棒. 采用 Egerton^[18]给出的方法, 通过 EELS 谱计算 BCN 纳米棒的组成为 $B_{0.23}C_{0.60}N_{0.17}$.

2.4 Fourier 变换红外光谱分析

为了研究产物的化学键结构, 作者对样品进行了 Fourier 变换红外光谱 (FTIR) 的分析. 如图 6 所示, 在 3420, 1388, 1080 和 792 cm^{-1} 处出现明显的吸收峰. 其中 3420 cm^{-1} 处的吸收峰, 是由 NH_x ($x=1,2$) 基团的伸缩振动引起的^[19]. 1388 和 792 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 B—N 键的伸缩振动模型^[20]和 sp^2 B—N 面外弯曲振动模式^[21], 后者通常在 780 cm^{-1} 处, 由于在六方网状结构中非硼氮键的引入导致键张力的增加而使峰发生了蓝移^[22]. 在

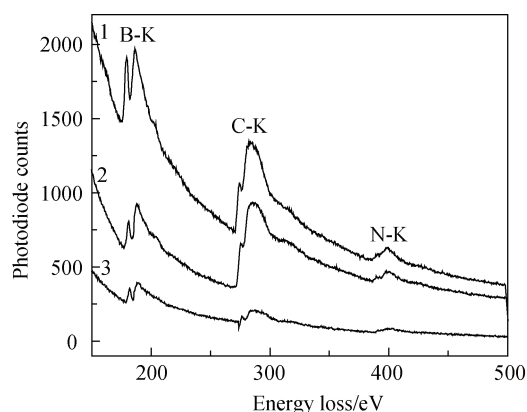


图5 对应图 2(a)中 BCN 纳米棒上 1, 2, 3 处的 EELS 谱图

Figure 5 EELS spectra of the nanorod in Figure 2a at locations 1, 2 and 3, respectively

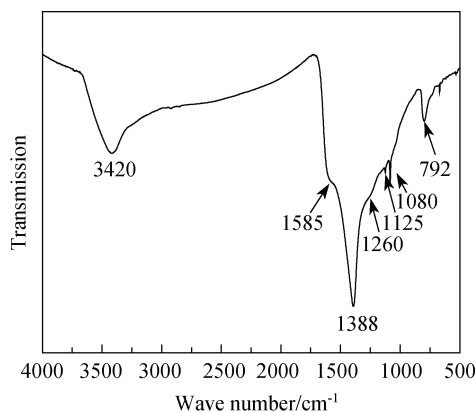


图6 产物的 FTIR 光谱

Figure 6 FTIR spectrum of the product

1080 cm^{-1} 的峰归属于 B—C 键的伸缩振动模式, 在 1125 cm^{-1} 处的小吸收峰归属于 C—N 键的伸缩振动模式^[23]. 在 1585 cm^{-1} 处的肩峰归属于 C=N 键伸缩振动^[20]. 由上述结果可以看出, 在给定的溶剂热条件下合成产物中含有 B—C, B—N 和 C—N 三种化学键, 结合 EELS 分析结果, 可以确定制得的产物是 B, C, N 原子级水平杂化的三元 BCN 化合物, 而不是六方氮化硼和石墨的物理

混合物.

3 结论

采用价格便宜和化学上易控制的四氟硼酸钠、叠氮化钠和有机物乙腈为原料, 苯为溶剂, 通过溶剂热反应, 在 400 °C 条件下, 反应 14 h 成功地制备出了 BCN 纳米棒, 纳米棒表面光滑, 直径约 40 nm. XRD 和 SAED 分析结果表明产物为六方相结构, FTIR 和 EELS 分析表明合成产物不是石墨和氮化硼的物理混合物, B, C 和 N 三种元素均以 sp^2 杂化态, 以原子级化合形式存在, 并且均匀的分散在合成产物中. 采用溶剂热反应制备六方 BCN 纳米棒的成功为今后制备类似材料提供了一个具有发展前景的合成技术.

References

- 1 Liu, A. Y.; Wentzcovitch, R. M.; Cohen, M. L. *Phys. Rev. B* **1989**, 39(3), 1760.
- 2 Solozhenko, V. L.; Lazarenko, A. G.; Petitet, J. P.; Kanaev, A. V. *J. Phys. Chem. Solids* **2001**, 62, 1331.
- 3 Suenage, K.; Colliex, C.; Demoncey, N.; Loiseau, A.; Pascard, H.; Willaime, F. *Science* **1997**, 278(5338), 653.
- 4 Stephan, O.; Bando, Y.; Dussarrat, C.; Dussarrat, C.; Kurashima, K.; Sasaki, T.; Tamiya, T.; Akaishi, M. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 2383.
- 5 Badzian, A. R.; Appenheimer, S.; Niemyki, T. *Proceedings of the Third International Conference on Chemical Vapor Deposition*, Salt Lake City, UT, **1972**, April 24~27, p. 747.
- 6 Mannan, M. A.; Nagano, M.; Shigezumi, K.; Kida, T.; Hirao, N.; Baba, Y. *Am. J. Appl. Sci.* **2008**, 5(6), 736.
- 7 Wang, E. G. *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, 85, 105.
- 8 Wang, W. L.; Bai, X. D.; Liu, K. H.; Xu, Z.; Golberg, D.; Bando, Y.; Wang, E. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6530.
- 9 Solozhenko, V. L.; Andrault, D.; Fiquet, G.; Mezouar, M.; Rubie, D. C. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 1385.
- 10 Li, D. X.; Yu, D. L.; Xu, B.; He, J. L.; Liu, Z. Y.; Wang, P.; Tian, Y. J. *Cryst. Growth Des.* **2008**, 8, 2096.
- 11 Bai, S. Z.; Yao, B.; Zheng, D. F.; Xing, G. Z.; Su, W. H. *Acta Phys. Sin.* **2006**, 55(11), 5740 (in Chinese). (白锁柱, 姚斌, 郑大方, 邢国忠, 苏文辉, 物理学报, **2006**, 55(11), 5740.)
- 12 Li, Y. D.; Qian, Y. T.; Liao, H. W.; Ding, Y.; Yang, L.; Xu, C. Y.; Li, F. Q.; Zhou, G. E. *Science* **1998**, 281, 246.
- 13 Liu, J. W.; Shao, M. W.; Chen, X. Y.; Yu, W. C.; Liu, X. M.; Qian, Y. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125(27), 8088.
- 14 Hou, L.; Gao, F. M.; Sun, G. F.; Gou, H. Y.; Tian, M. *Cryst. Growth Des.* **2007**, 7, 535.
- 15 Badzian, A. R. *Mater. Res. Bull.* **1981**, 16, 1385.
- 16 Yang, D. P.; Li, A. Y.; Du, Y. H.; Su, Z. P.; Ji, X. R.; Yang, X. X.; Gong, X. L.; Zhang, T. C. *Chin. J. High Press. Phys.* **2007**, 21, 295 (in Chinese). (杨大鹏, 李英爱, 杜勇慧, 苏作鹏, 吉晓瑞, 杨旭昕, 宫希亮, 张铁臣, 高压物理学报, **2007**, 21, 295.)
- 17 He, J. L. *Ph.D. Dissertation*, Yanshan University, Qinhuangdao, **2003** (in Chinese). (何巨龙, 博士论文, 燕山大学, 秦皇岛, **2003**.)
- 18 Egerton, R. F. *EELS in the Electron Microscopy*, Plenum, New York, **1986**, p. 262.
- 19 Li, Y. A.; Xu, S.; Li, H. S.; Luo, W. Y. *J. Mater. Sci. Lett.* **1998**, 17, 31.
- 20 Yuki, T.; Umeda, S.; Sugino, T. *Diamond Relat. Mater.* **2004**, 13, 1130.
- 21 Rozenberg, A. S.; Sinenko, Y. A.; Chukanov, N. V. *J. Mater. Sci.* **1993**, 28, 5675.
- 22 Yap, Y. K.; Yoshimura, M.; Mori, Y.; Sasaki, T. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 2559.
- 23 Dinescu, M.; Perrone, A.; Caricato, A. P.; Mirengi, L.; Gerardi, C.; Ghica, C.; Frunza, L. *Appl. Surf. Sci.* **1998**, 127~129, 692.
- 24 Miyajima, H.; Katsumata, R.; Nakasaki, Y.; Nishiyama, Y.; Hayasaka, N. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, 35, 6217.

(A1012212 Cheng, F.)