

高氮含量氮化碳微粉的制备

万 军 马志斌* 曹 宏 汪建华

(武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北省等离子体化学与新材料重点实验室, 武汉 430073)

摘要: 利用常压脉冲电弧等离子体在氮气氛围下裂解二氰二胺有机晶体制备含 C-N 键的碳氮前驱物, 然后将该前驱物置于微波氮等离子体中处理, 研究了具有高氮含量氮化碳微粉的合成。采用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FTIR)和 X 射线光电子能谱(XPS)分析了样品的形貌、成分和结构。研究表明: 在电弧等离子体的作用下二氰二胺分子发生断键, 得到碳氮直接相连的分子碎片吸附在微晶二氰二胺上。样品经脉冲电弧等离子体多次处理, 其中的二氰二胺有机晶体结构被破坏, 主要产物为含 sp^3C-N 单键的非晶态碳氮化合物。非晶态的碳氮化合物在微波氮等离子体的作用下重组结晶, XPS 分析表明样品表面主要由非晶碳和含有大量 sp^3C-N 单键的高氮含量的碳氮结构组成, XRD 分析表明碳氮微粉中有 $\beta-C_3N_4$ 晶体相的存在。

关键词: 氮化碳; 脉冲电弧放电; 微波等离子体; 二氰二胺

中图分类号: O613.61; O613.71; O484.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-(4861)10-1838-05

Preparation of Carbon Nitride Powder with High Nitrogen/Carbon Ratio

WAN Jun MA Zhi-Bin* CAO Hong WANG Jian-Hua

(School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Key Laboratory of Plasma Chemical and Advanced Materials of Hubei Province, Wuhan 430073)

Abstract: Carbonitride precursor with C-N bond was prepared from dicyandiamide using pulsed arc discharge under nitrogen atmospheric pressure. The synthesis of carbon nitride powder with high N/C ratio and large amount of sp^3C-N single bond was performed on a microwave plasma CVD system using the precursor. The morphology, composition and structure of the samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction(XRD), Fourier transform infrared (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that the dicyandiamide molecule is broken into carbon nitride fragments and absorbed on the surface of the micro-dicyandiamide under the effect of pulsed arc plasma. The crystal structure of dicyandiamide is destroyed and turned into amorphous carbonitride compound mainly with sp^3C-N single bond through a number of treatments by the pulsed arc plasma. Amorphous carbonitride compound is recombined under the effect of the microwave nitrogen plasma. XPS result suggests that the surface of the product is mainly made of amorphous carbon and carbonitride with high N/C ratio and large amount of sp^3C-N single bond. XRD result suggests that the carbonitride powder is with a crystalline structure of $\beta-C_3N_4$.

Key words: carbon nitride; pulsed arc discharge; microwave plasma; dicyandiamide

结构类似于 $\beta-Si_3N_4$ 而硬度可以和金刚石相比拟的 $\beta-C_3N_4$ 晶体自从 Liu 和 Cohen^[1]在理论上对其

结构和性能进行预言后引起了人们的广泛关注^[2-4]。理论预言结晶氮化碳是亚稳材料, 亚稳材料合成的

收稿日期: 2006-06-07。收修稿日期: 2006-07-24。

湖北省自然科学基金资助项目(No.2005ABA023)。

*通讯联系人。E-mail: mazb@mail.wit.edu.cn

第一作者: 万 军, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 氮化碳材料的合成与性能研究。

一个有效方法就是高温高压法。Wixom^[5]采用振荡波压缩在合成立方氮化硼和金刚石的实验条件下压缩三聚氰胺树脂的热解产物,只得到石墨和金刚石相的混合物,这一结果是由于在高压过程中金刚石相较结晶氮化碳更稳定以及高压过程中对热力学反应缺乏有效的控制。Maya 等^[6]在封闭体系中高温热解碳氮有机晶体,只得到了无定形碳氮化合物。Nguyen 等^[7]利用各种碳源如无定形碳、石墨和 C₆₀ 与氮气混合在 1700 °C, 30 GPa 条件下合成出了一种未知的立方氮化碳相, XRD 结果表明合成产物取决于初始材料。一些研究中先采用化学合成方法^[8]或者气相沉积^[9]制备非晶氮化碳然后进行高温高压合成,但在这些研究中由于合成产物为多相混合物,且结晶较差,使得合成产物的结构和性能的准确表征存在很大困难。迄今为止利用高温高压法未能合成结晶良好的氮化碳晶体,这主要是由于反应前驱物的成分和结构对合成产物有重要影响以及缺乏足够的热力学数据,使得高温高压法合成氮化碳的盲目性很大。Badding 等^[10]首先给出了高压下形成碳氮化合物的热力学分析,计算结果表明在现行高压条件下形成碳氮化合物是可行的。为了合成出足够大的单晶,以准确测定其成分、结构和物性, Teter 等^[11]通过对不同结构的氮化碳的稳定性和性质的研究,建议用低压相的氮化碳(如石墨相氮化碳、立方氮化碳)在高压下合成具有低压缩比、高硬度的 β -C₃N₄ 晶体。Hammer 等^[12]的研究表明在前驱物中存在较高的 N/C 原子比和 sp^3 C-N 单键是合成结晶 C₃N₄ 的必备条件。因此反应前驱物的选择与制备是高温高压法制备氮化碳晶体的关键。不少研究利用有机晶体采用化学合成法或高温热解法来制备类石墨相氮化碳^[12-14],但很少有关于制备具有较高 N/C 原子比和 sp^3 C-N 单键的前驱物的报道。基于反应前驱物的成分和结构对合成产物有重要影响,本工作先采用脉冲电弧放电在氮气气氛下裂解二氰二胺有机晶体制备含 C-N 键的碳氮前驱物,然后在微波等离子体化学气相沉积系统中利用微波氮等离子体作用该前驱物,研究了前驱物结构的变化,寻求具有高 N/C 原子比、含有大量 sp^3 C-N 单键的氮化碳前驱物的合成条件。

1 实验部分

脉冲电弧放电等离子体装置原理图见文献^[15]。脉冲电弧等离子体由依次通过钨电极间的二氰二胺

有机晶体诱导产生。采用脉冲电弧等离子体反复处理二氰二胺有机晶(分析纯),直至将有机晶体裂解为平均粒径为 5 μm 的淡黄色粉末作为 1# 样品。然后利用微波氮等离子体辐照处理 1# 样品 1 h 制得 2# 样品,其方法是将 1# 样品平铺在石英基板上,置于微波氮等离子体的下方,氮等离子体与粉末样品的作用强度通过调节基板与等离子体的距离、微波功率和工作气压等条件来调节。本工作中电弧等离子体处理的条件为:脉冲放电电压 3 500 V,脉冲宽度 10 μs ,放电电流峰值 1 000 A,两次脉冲之间的时间间隔控制在 1 s 左右;沉积室中通入流量为 200 mL·min⁻¹ 的氮气,并通过逸气管与大气相通,工作时放电室的气压维持在 101 kPa。微波氮等离子体的处理条件为:微波功率 500 W,工作气压 4 kPa,基片温度 500 °C,氮气流量 50 mL·min⁻¹。

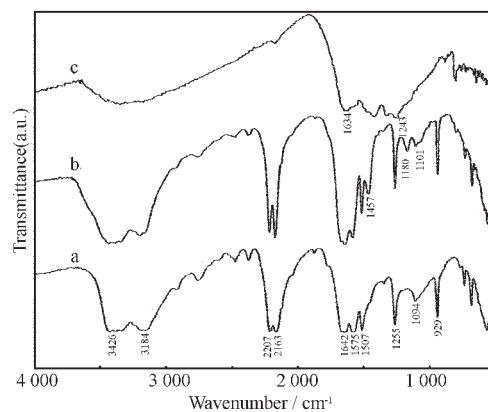
用带有 EDAX Falcon 能谱仪 (EDS) 的 JSM 5510LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察了样品的形貌并测试其氮含量。在 YB-XRD 型 X 射线衍射 (XRD) 仪上使用波长 $\lambda=0.15418\text{ nm}$ 的 Cu 靶 $K\alpha$ 辐射线对样品的组成结构进行了测试。用 Nicolet-Impact420 型傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 表征样品的成分结构。用英国 KRATOS 公司生产的 XSAM800 型多功能光电电子能谱仪 (XPS) 对样品进行了表面元素成分和化学状态分析,分析室真空度优于 $5\times 10^{-7}\text{ Pa}$, X 射线激发源为 Mg $K\alpha$, 加速电压为 12.5 kV。

2 结果与讨论

图 1(a) 为二氰二胺原样的红外光谱,图 1(b) 为 1# 样品的红外光谱,在波数为 3 430~3 190 cm⁻¹ 范围内存在对应于 N-H 键的伸缩振动吸收峰,在 2 206 和 2 164 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于 C $\equiv$ N 键的伸缩振动,在 1 507 和 1 255 cm⁻¹ 处的吸收峰分别对应 C=N 和 C-N 键的伸缩振动^[16]。二氰二胺经电弧处理后,对应于 C $\equiv$ N, C=N 和 C-N 键的吸收峰强度都有一定的增强,而对应于 N-H 键的吸收峰并没有发生较大的变化,这主要是由于二氰二胺分子在电弧等离子体的作用下发生断键生成大量碳氮直接相连的分子碎片吸附在微晶二氰二胺粉末上从而导致吸收峰的增强,而生成的 N-H 键以气态的形式挥发掉。另外,在 1 457 和 1 180 cm⁻¹ 处出现 2 个新的特征吸收峰,与理论计算的氮化碳的红外特征吸收峰较接近^[17],由于样品中只含有 C、N、H 和少量吸附空气中的氧 4 种元素, C=C、C-H、C=O、N-O 和 N-H 的振动吸收

峰都不在这个位置,可以将这两个吸收峰归为碳氮键的吸收引起的。图 1(c)为经过微波氮等离子体处理后的 2# 样品的红外吸收光谱,在 $3\,000\sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$ 内出现一个宽的吸收包,是由于 N-H 键的振动吸收引起的。在 $2\,200\text{ cm}^{-1}$ 附近与 $\text{C}\equiv\text{N}$ 对应的特征吸收峰明显减弱甚至消失,而在 $1\,243$ 和 $1\,634\text{ cm}^{-1}$ 处对应于 C-N 和 NH_2 键的吸收峰强度略有降低,说明在微波氮等离子体的作用下 $\text{C}\equiv\text{N}$ 比 C-N 键更不稳定。X 射线光电子能谱可用于描述 C 和 N 不同化学键状态引起的结合能差别从而广泛应用于碳氮膜的合成表征中^[18]。图 2 为 1# 样品和 2# 样品的 XPS 全谱,可以看出两样品表面主要由 C、N 元素组成,此外还含有少量的 O。为了详细研究 C、N 元素的成键特征对样品的 $\text{C}1\text{s}$ 和 $\text{N}1\text{s}$ 的能谱曲线进行了高斯拟合。一般认为高结合能的氮与低结合能的碳归为 N- sp^2C 键,将低结合能的氮与高结合能的碳归为 N- sp^3C 键。本研究中 $\text{C}1\text{s}$ 和 $\text{N}1\text{s}$ 的归属参考 Cheng^[18], Baker^[19] 和 Hellgren^[20] 等的拟合分析结果。图 3(a)为 1# 样品 $\text{C}1\text{s}$ 的 XPS 谱,从谱的形状可以看出表面碳原子存在不同的结合状态,可以用 6 条曲线来拟合,其结合能分别位于 $283.0, 284.6, 285.4, 286.2, 287.9$ 和 290.0 eV 处,分别对应于与碳化钨结合的 C, $\text{sp}^2\text{C}-\text{C}$, $\text{sp}^2\text{C}=\text{N}$, $\text{sp}^3\text{C}=\text{N}$, $\text{sp}^3\text{C}-\text{N}$ 和 C-O 键。其中结合能位于 287.9 eV 处对应的峰值面积最大,表明 1# 样品表面碳氮主要以 $\text{sp}^3\text{C}-\text{N}$ 单键结合,另外样品表面存在非晶碳($\text{sp}^2\text{C}-\text{C}$)和碳化钨是由于电弧的强放电作用引起了有机晶体的碳化和碳化钨的生成。图 3(b)为 1# 样品 $\text{N}1\text{s}$ 的 XPS 谱,可以用 3 条曲线来拟合,其结合能分别位于 $398.4, 399.3$ 和 400.2 eV 处,分别对应于 N- sp^3C , $\text{N}=\text{spC}$ 和 $\text{N}=\text{sp}^2\text{C}$ 键,与 $\text{C}1\text{s}$ 的 XPS 谱的拟合相对应。为进一步研究电弧等离子体处理对二氰二胺晶体结构的影响,对电弧等离子体处理后的样品进行了 XRD 测试。图 4(a)为 1# 样品的 XRD 图,与原样的 XRD 图(见图 4(b))相比较,衍射峰的位置并没有发生变化,只是衍射峰的强度显著的降低并且发生宽化,这是由于电弧等离子体微晶化的作用产生的。XRD 图中并没有出现与氮化碳相关的衍射峰,表明得到的碳氮直接相连的氮化碳处于非晶态,这与电弧等离子体高能量密度特性有关。IR、XPS 和 XRD 分析表明二氰二胺有机晶体在电弧等离子体的作用下分解为大量表面被氮化的二氰二胺微晶,另外在二氰二胺分子发生断键的同时生成了碳氮直接相连的非晶氮化碳。随着处理

次数的增加,二氰二胺晶体结构逐渐被破坏,处理产物主要为非晶态的氮化碳。值得指出的是电弧等离子体的能量密度对二氰二胺有机晶体结构的变化起着重要的作用,过高的能量密度容易引起二氰二胺有机晶体的直接碳化,处理产物中氮的含量过低;而过低的电弧等离子体能量密度只能对二氰二胺有机晶体表面进行氮化,对晶体结构的破坏不明显,难以得到含大量 $\text{sp}^3\text{C}-\text{N}$ 单键的氮化碳。



a: dicyandiamide; b: 1# specimen; c: 2# specimen

图 1 样品的红外光谱

Fig.1 IR spectra of samples

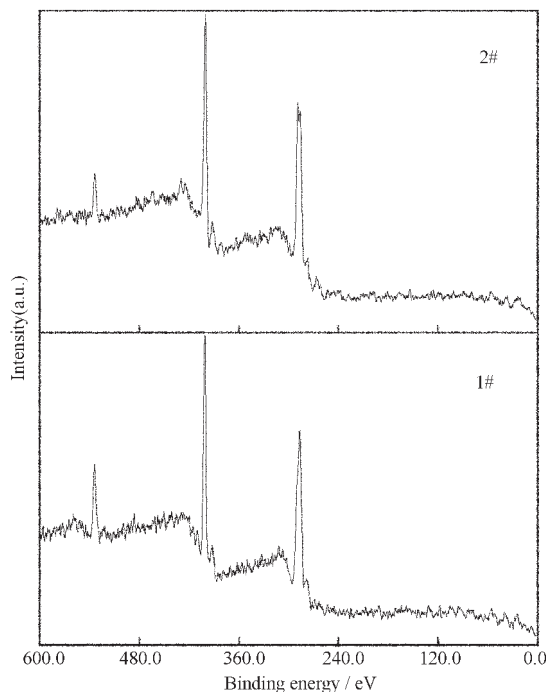
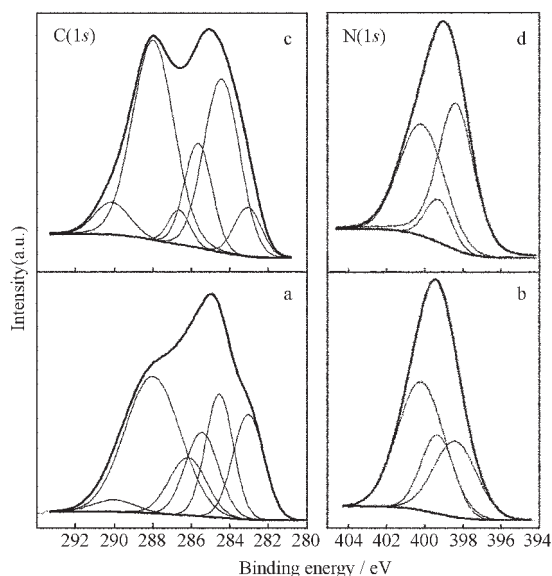


图 2 样品表面的光电子能谱

Fig.2 XPS spectra for the surface of samples

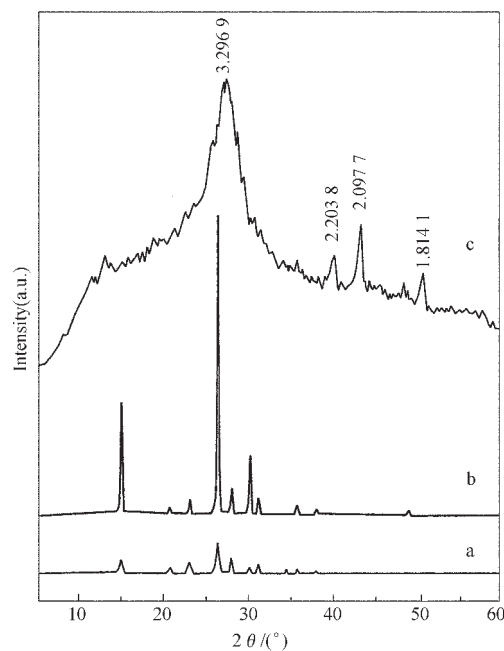
图 4 (c) 是 2# 样品的 XRD 图,该图与原样的 XRD 图和 1# 样品的 XRD 图相比在峰的位置上发生较大的变化。表 1 给出了 2# 样品的 XRD 测试结

果与 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶体理论计算值的对比表。从图中可以看出,在 0.329 69 nm 处有一展宽的最强特征峰,改变微波等离子体处理条件对该峰的位置影响不大,只是峰的相对强度有所变化,该峰的出现是由于样品中的有机晶体微粉在氮等离子体的作用下进一步微晶化,导致衍射峰的展宽并叠加造成的。同时在图 4(c)的衍射谱图中出现了几条新的较强峰,对应的面间距为 0.220 38、0.209 77 和 0.181 41 nm,与理论计算的 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶体结构的(101)、(210)和(201)晶面相当吻合。XRD 测试分析表明二氰二胺微晶体在微波氮等离子体的作用下进一步氮化和裂解,同时有 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶体生成。图 3(c)为 2# 样品 C1s 的 XPS 谱,与图 3(a)1# 样品的 C1s 谱相比较各峰的相对强度发生了变化。位于 284.4 和 287.9 eV 处,对应于 $sp^2\text{C-C}$ 和 $sp^3\text{C-N}$ 键的强度显著增加,而位于 286.6 和 285.6 eV 处,分别对应于 $sp\text{C}\equiv\text{N}$ 和 $sp^2\text{C}=\text{N}$ 键的强度减弱。表明 2# 样品中表面 $sp^3\text{C-N}$ 单键的含量进一步增加,这主要是由于形成了稳定的 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶体。另外 2# 样品中非晶碳的含量进一步增加是由于 1# 样品中部分有机晶体在微波氮等离子体中碳化引起的。在 290.1 eV 处与 C-O 键对应的峰进一步增强,是由于样品吸附氧引起的。图 3(d)为 2# 样品 N1s 的 XPS 谱,与图 3(b)的 N1s 谱相比较峰的形状向低结



a: C1s spectrum of 1# specimen
b: N1s spectrum of 1# specimen
c: C1s spectrum of 2# specimen
d: N1s spectrum of 2# specimen
图 3 样品的 C1s 和 N1s 的光电子能谱
Fig.3 C1s and N1s XPS spectra of samples

合能方向移动,拟合分析表明位于 399.3 和 400.2 eV 处,分别对应于 $sp\text{C}\equiv\text{N}$ 和 $sp^2\text{C}=\text{N}$ 键的强度减弱,位于 398.4 eV 处,对应于 $sp^3\text{C-N}$ 键的强度增强,与 C1s 的 XPS 谱的拟合相对应。XPS 分析结果表明在微波氮等离子体下 $\text{C}\equiv\text{N}$ 和 $\text{C}=\text{N}$ 比 C-N 单键更不稳定,易于向非晶碳结构转变。关于氮碳键的稳定性分析,XPS 结果与 IR 结果相一致。文献研究^[21]表明采用物理和化学气相沉积的高氮含量无定形碳氮膜中一般含有较高含量的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键,并且 $\text{C}\equiv\text{N}$ 比 $\text{C}=\text{N}$ 和 C-N 键更稳定。本研究中由于 C-N 键形成了稳定的 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 微晶体从而比 $\text{C}=\text{N}$ 和 $\text{C}\equiv\text{N}$ 要稳定。另外,红外光谱整个谱带的吸收峰发生宽化并且对称性变得较差,这说明有机晶体微粉在微波氮等离子体的作用下进一步微晶化。



a: 1# specimen; b: dicyandiamide; c: 2# specimen

图 4 样品的衍射谱图

Fig.4 XRD patterns of samples

表 1 2# 样品的 XRD 测试结果及 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶体的理论计算值

Table 1 Comparison of observed XRD results and theoretical values of $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ crystalline

Observed for 2#		Calculated for $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$	
$2\theta/(\circ)$	d/nm	d/nm	hkl
27.05	0.329 69	0.320 09	(110)
40.91	0.220 38	0.220 57	(101)
43.08	0.209 77	0.209 54	(210)
50.25	0.181 41	0.181 62	(201)

为了进一步证实利用脉冲电弧等离子体处理二氰二胺有机晶体对后续微波等离子体处理的作用, 本研究中用相同条件的微波氮等离子体直接处理二氰二胺有机晶体粉末, 实验表明二氰二胺有机晶体在微波氮等离子体的作用下会大量挥发, 剩余产物完全转变为非晶碳和石墨结构。对比实验研究表明电弧氮等离子体处理后生成的表面被充分氮化的二氰二胺微晶在微波氮等离子体作用时, 微晶体表面的碳氮单键抑制了有机晶体的碳化, 微晶体界面的碳氮键在氮等离子体的作用下结构发生重组, 同时电弧氮等离子体处理后生成的大量的非晶氮化碳微粉在微波氮等离子体的作用下向结晶态转变。电弧氮等离子体处理的主要作用是: 利用电弧氮等离子体具有的高氮离子密度和高能量密度特性, 将二氰二胺有机晶体部分转变为无机的非晶态氮化碳化合物, 从而避免了在稳态微波氮等离子体作用时有机晶体直接汽化和碳化, 其次是利用电弧氮等离子体的作用产生大量的具有高活性的碳氮直接相连的微结构, 这些微结构在微波氮等离子体的作用下向晶态转变。

图 5 为 2# 样品的 SEM 图, 由图可见样品由亚微米级粉末组成。能谱分析表明样品中平均 N/C 原子比为 0.9。扣除非晶碳的影响, 分析表明 2# 样品是一种高氮含量的氮化碳粉末。另外将该粉末放置于 10% (体积比) 的盐酸或硝酸中没有发现溶解, 表明该粉末具有良好的耐酸性。

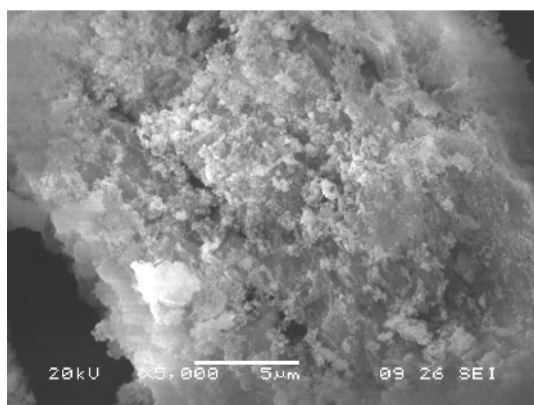


图 5 样品的 SEM 图

Fig.5 SEM image of 2# specimen

3 结 论

采用脉冲电弧放电在氮气氛下裂解二氰二胺有机晶体制备了含 sp^3 C-N 键的碳氮前驱物, 然后利用

微波氮等离子体作用该前驱物制备了高氮含量的氮化碳微粉, 分析表明微粉中含大量 C-N 单键并有 β - C_3N_4 晶体结构。先制备含有大量 sp^3 C-N 单键和微晶氮化碳的前驱物, 然后在非平衡条件下使碳氮键发生重建为今后氮化碳晶体的制备提供了一种有效途径。

参考文献:

- [1] Liu A Y, Cohen M L. *Science*, **1989**, **245**:841~842
- [2] Liu A Y, Cohen M L. *Phys. Rev. B*, **1990**, **41** (15):10727~10734
- [3] Niu C, Lu Y Z, Lieber C M. *Science*, **1993**, **261**:334~336
- [4] Teter D M, Hemley R J. *Science*, **1996**, **271**:53~55
- [5] Wixom M R. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1990**, **73**(7):1973~1978
- [6] Maya L, Cole D R, Hagaman E W. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1991**, **74**(7):1686~1688
- [7] Nguyen J H, Jeanloz R. *Material Science and Engineering A*, **1996**, **209**:23~25
- [8] Tamikuni K, Miho S. *J. Mater. Chem.*, **1998**, **8**(1):193~196
- [9] Guseva M B, Babaev V G, Babina V M. *Diamond and Related Materials*, **1997**, **6**:640~644
- [10] Badding J V, Nesting D C. *Chem. Mater.*, **1996**, **8**(2):536~540
- [11] Hammer P, Alvarez. *Thin Solid Films*, **2001**, **398**~**399**:116~123
- [12] Montigaud H, Tanguy B, Demazeau G. *Diamond and Related Materials*, **1999**, **8**:1707~1710
- [13] Barbara J, Elisabeth I, Peter K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**:10288~10300
- [14] Guo Q X, Yang Q, Yi C Y, et al. *Carbon*, **2005**, **43**:1386~1391
- [15] MA Zhi-Bin(马志斌), WANG Jian-Hua(汪建华), WAN Jun(万军), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**, **20**(3):349~352
- [16] Lotsch B V, Schnick W. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**:3976~3982
- [17] Rignanese G M, Charlier J C, Gonze X. *Phys. Rev. B*, **2002**, **66**:205416
- [18] Cheng Y H, Qiao X L, Chen J G, et al. *Appl. Phys. A*, **2001**, **74**:225~231
- [19] Baker M A, Hammer P. *Surface and Interface Analysis*, **1997**, **25**:629~642
- [20] Hellgren N, Guo J H, Luo Y, et al. *Thin Solid Films*, **2005**, **471**:19~34
- [21] Ronning C, Feldermann H, Merk R, et al. *Phys. Rev. B*, **1998**, **58**(4):2207~2215