

B₄C 与 NH₄Cl 生成 BN 反应的研究 *

徐晓伟¹ 刘志甫¹ 赵会友² 李玉萍¹

(1. 北京科技大学 2. 中国矿业大学)

摘要 研究了 B₄C、NH₄Cl 和 Li₃N 在不同条件下的反应, 分析了 Li₃N 及 H₂、N₂、NH₃ 等气体在上述反应中的作用. 结果表明, 在 N₂ 气氛及 1223K 温度下, B₄C 与 Li₃N 反应不生成 hBN; B₄C 与 NH₄Cl 反应只生成少量 hBN; 而 B₄C、NH₄Cl、Li₃N 共同反应有大量 hBN 生成. 说明在高温高压下合成 cBN 的常用催化剂 Li₃N, 在常压高温下 B₄C 与 NH₄Cl 生成 hBN 的反应中也起催化作用.

关键词 碳化硼 氯化铵 反应 氮化硼

分类号 TQ163

文章编号 1005-3093(2001)02-0254-03

RESEARCH ON SYNTHESIZING BN WITH B₄C AND NH₄Cl

XU Xiaowei^{1**} LIU Zhifu¹ ZHAO huiyou² LI Yuping¹

(1. Department of Inorganic Nonmetallic Material, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083 2. China University of Mining & Technology)

ABSTRACT The reactions among B₄C, NH₄Cl and Li₃N under different conditions has been studied. The X-ray diffraction (XRD) analysis of the products showed that no hBN was found in the reaction of B₄C+Li₃N at the temperature of 1223K and in N₂, and little hBN was synthesized from the reaction of B₄C+NH₄Cl, but large amount hBN was synthesized from the reaction of B₄C+NH₄Cl+Li₃N. The analysis of the functions of H₂, N₂, NH₃ and Li₃N has indicated that Li₃N, a conventional catalyst of synthesizing cBN under high temperature and high pressure, also acts as catalyst in the synthesis of hBN by B₄C+NH₄Cl under high temperature and ambient pressure.

KEY WORDS B₄C, NH₄Cl, reaction, BN

自从 1957 年首次合成出立方氮化硼 (cBN)^[1] 以来, 一直以六方氮化硼 (hBN) 为原料, 在高温高压条件下合成 cBN. 由于高温高压设备昂贵且难以实现大的合成腔体, 严重地阻碍了 cBN 这种具有优异性能的超硬材料的实际应用. 1988 年 Solozhenko 预言 cBN 是常压下的稳定相^[2]. 目前开展低压合成 cBN 的研究报道都是以 hBN 为原料, 适当选择催化剂以降低由 hBN 向 cBN 转变的温度、压力^[3~5]. 由于 hBN 与 cBN 在结构上有很

* 国家自然科学基金资助项目 59972003. 2000 年 4 月 9 日收到初稿; 2000 年 6 月 25 日收到修改稿.

本文联系人: 徐晓伟, 副教授, 北京市 100083, 北京科技大学无机非金属材料系

** To whom correspondence should be addressed

大差异^[6], 要求的相变驱动力大. 本文选用 B_4C 和 NH_4Cl 分别为硼源和氮源, 研究 Li_3N 在合成 BN 反应中的作用.

实验 用粒度为 $3.5\mu m$ 的 B_4C , 优级纯 NH_4Cl 以及自制 Li_3N 为原料. NH_4Cl 在配料前经过 $120\text{ }^\circ C$ 保温 10h 的脱水干燥处理. 实验 1: 把 B_4C , NH_4Cl 和 Li_3N 按质量比 2:2:1 均匀混合, 装入钛制坩埚, 置于程序控温的管式电阻炉内. 炉腔内分别通以干燥的高纯氮气、氨气和裂解氨气, 以 $5\text{ }^\circ C/min$ 升温至 $650\text{ }^\circ C$, 保温 1h, 再以 $5\text{ }^\circ C/min$ 升温至 $950\text{ }^\circ C$, 保温 2.5h. 实验 2: 把 B_4C 和 NH_4Cl 按质量比 1:1 均匀混合, 对混合料的处理方法与实验 1 相同. 实验 3: 把 B_4C 和 Li_3N 按质量比 1:2.5 均匀混合, 对混合物料的处理方法与实验 1 相同.

用粉末 X 射线衍射物相分析方法, 分析上述反应产物的物相. X 射线衍射仪为日本理学 D/MAX-RB 型.

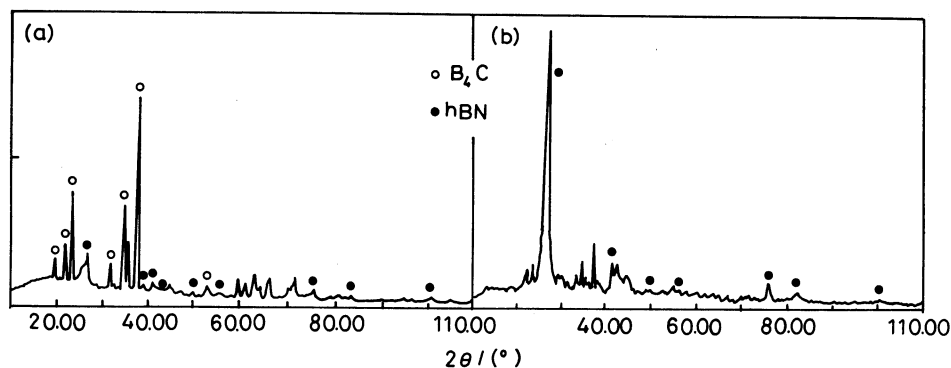


图 1 B_4C+NH_4Cl 反应生成物的 XRD 物相分析图谱 ($Cu K\alpha$)

(a) 原料中未加 Li_3N ; (b) 原料中加有 Li_3N

Fig.1 XRD patterns($CuK\alpha$) of B_4C+NH_4Cl reaction products

(a) no Li_3N was added in; (b) Li_3N was added in

○ - B_4C ● -hBN

结果与讨论 图 1 是实验 1、2 中以 N_2 为反应气体时产物的 X 射线衍射图谱. 实验 1 的结果是, 通裂解氨时反应产物为灰白色, 通 N_2 时反应产物为黑色. 对两种产物作 X 射线物相分析, 发现二者均有 hBN 生成, 且 hBN 物相的衍射峰最强. 二者颜色上的差异是由于通裂解氨时, 氨气分解的 H_2 与反应物中的 C 反应, 消耗了 C 元素, 使生成物发白. 而仅通氮气时, 残余的 C 使生成物变黑. 由通氮气和通裂解氨气时生成物中 hBN 衍射峰的相对强度没有明显变化可以判断, 是否消耗生成物中的 C 对 B_4C 生成 BN 的反应没有大的影响.

在实验 1 中, B_4C 是 B 源, 但 NH_4Cl 、 Li_3N 和炉中的 N_2 都有可能是氮源. 为了确定最佳氮源, 设计了实验 2 和实验 3.

在实验 2 的生成物中 hBN 衍射峰的相对强度很弱, 表明生成物中 hBN 的含量较少. 说明 B_4C 和 NH_4Cl 不易生成 hBN.

X 射线物相分析的结果表明, 在与实验 1 同样的条件下, 无论通 N_2 、 NH_3 和裂解 NH_3 , 实验 3 反应产物中都没有 hBN 生成. 说明 Li_3N 与 B_4C 及 N_2 与 B_4C 都不生成 hBN. B_4C 单独与 NH_4Cl 反应只生成少量的 hBN, 说明二者可以生成 hBN, 但反应活性很低. Li_3N 不能单独与 B_4C 反应, 但在 B_4C 与 NH_4Cl 的混合物中加入 Li_3N 后, 生成 hBN 的反应明显加强, 说明 Li_3N 在 B_4C 与 NH_4Cl 生成 hBN 的反应中具有催化作用. 即在高温高压条件下合成 cBN 的催化剂^[7,8] Li_3N , 在常压高温下也表现出了催化作用, 但催化的方向是有利于 hBN 的生成. Li_3N 在高温高压条件下合成 cBN 时的催化机制目前还不清楚. 本文结果表明, B_4C 可以作为

合成 BN 的硼源。但在探索低压原位合成 cBN 的实验中,以 NH_4Cl 作为氮源时,因 NH_4Cl 在加热时放出大量气体,在加压加热实验时会发生“放炮”现象,难以直接作为低压合成实验的原料,这是以 NH_4Cl 为氮源的不足之处。

结 论 在常压高温下,以 B_4C 、 NH_4Cl 、 Li_3N 为原料,合成了 hBN。 Li_3N 与 B_4C 不能生成 BN。 Li_3N 在 B_4C 与 NH_4Cl 生成 hBN 的反应中表现出很强的催化作用,说明 Li_3N 不仅在高温高压下对 hBN 向 cBN 的转变有催化作用,在某些常压高温下生成 hBN 的反应中也有催化作用。

参 考 文 献

- 1 R.H.Wenterf, Jr., *J.Chem.Phys.*, **26**, 956(1957)
- 2 V.L.Solozhenko, Ya.Leonidov, *Russ.J.Phy.Chem.*, **62**(11), 1646(1988)
- 3 G.Demazeau, *Diamond & Relat. Mater.*, **2**, 197(1993)
- 4 H.Lorenz, I.Orgzall, *Diamond & Related Mater.*, **4**, 1046(1995)
- 5 Tado Sato, The 5th NIRIM International Symposium on Advanced Materials (ISAM'98), Tsukuba, Japan, 295(1998)
- 6 徐晓伟, 邹广田, *高压物理学报*, **3**(6), 217(1992)
(XU Xiaowei, ZOU Guangtian, *Chinese Journal of High Pressure Physics*, **3**(6), 217(1992))
- 7 R.C.De Vries, J.F.Fleisher, *J.Cryst.Growth*, **13/14**, 88(1972)
- 8 G.Bocquillon, C.Loriers Susse, J.Loriers, *J.Mater.Sci.*, **28**, 3547(1993)