

爆轰合成纳米超微金刚石的特性表征 *

陈鹏万 恽寿榕 黄凤雷 陈 权 马 峰

(北京理工大学)

摘 要 用炸药爆轰的方法制备了纳米超微金刚石. 用 X 射线衍射、透射电镜、激光拉曼光谱、红外吸收光谱、差热和热失重等表征了纳米金刚石超微粉的特性. 分析了合成条件对纳米金刚石结构和性质的影响. 纳米超微金刚石兼具纳米颗粒和超硬材料的双重特性.

关键词 爆轰 纳米金刚石 特性表征

分类号 TB383

文章编号 1005-3093(2000)S0-0094-05

CHARACTERIZATION OF ULTRAFINE DIAMOND OBTAINED FROM EXPLOSIVE DETONATION

CHEN Pengwan** YUN Shourong HUANG Fenglei CHEN Quan MA Feng

(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

ABSTRACT Ultrafine Diamonds (UFD) are produced under high pressure and high temperature generated by explosive detonation. XRD, TEM, Raman Spectroscopy, FTIR, TG, DTA and other means are used to characterize ultrafine diamonds. The effects of synthesis conditions on the structure and properties of ultrafine diamonds are analyzed. Ultrafine diamonds possess a combination properties of diamond and ultrafine particles and have a promising application future.

KEY WORDS detonation, ultrafine diamond, characterization

纳米超微金刚石 (Ultrafine Diamond, 简称 UFD) 的爆轰合成是近十几年发展起来的新技术. 此法利用炸药爆轰产生的瞬间高温 (2000~3000K)、高压 (20~30GPa) 使炸药中的碳转变成纳米金刚石. UFD 平均粒径 4~8nm, 兼具金刚石和纳米颗粒的双重特性, 在材料科学领域具有广阔的应用前景. 俄罗斯和美国等国都在竞相发展这种新材料, 北京理工大学从 1993 年起一直从事这方面的研究^[1,2]. 本文报道对纳米金刚石超微粉特性的表征.

* 国家自然科学基金资助项目 59572025 和国防科工委基金资助项目. 1998 年 10 月 9 日收到初稿, 1999 年 7 月 21 日收到修改稿.

本文联系人: 陈鹏万, 北京市 100080, 中国科学院力学研究所

** To whom correspondence should be addressed

1 实验方法

用 1.6m^3 的高强度钢容器作为爆炸合成装置, 注装 TNT/RDX(50/50) 混合装药. 爆炸前, 在爆炸容器中充惰性保护气体或者在药柱外包裹有保压和吸热作用的水、冰或热分解盐类. 收集爆炸后得到的黑粉 (称爆轰灰), 用强氧化剂除去其中的石墨、无定型碳等非金刚石相杂质, 清洗、烘干后便可得到浅灰色 UFD 粉末.

X 射线衍射 (XRD) 分析采用 Rigaku Dmax-2400 型 X 射线多晶粉末衍射仪. 用 H9000 高分辨透射电镜作透射电镜分析. 激光 Raman 光谱分析采用 Renishaw-1000 共聚焦 Raman 谱仪, 室温下采用背散射方式, 用 Ar^+ 激光器的 514.5nm 线激发. 使用 PE-1760FTIR 红外透射光谱仪作红外吸收光谱实验. 差热 (DTA) 和热失重 (TG) 分析采用 LCT-1 差热天平和 Dupont 1090B 热分析仪, 升温速率 $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试气氛分压缩空气和氩气.

2 结果与讨论

UFD 的元素分析结果表明, C 87~90%、H 0.5~1%、N 1.6~2.5%、O 6~10%, 与文献 [3] 的结果一致. 与大尺寸金刚石相比, UFD 中 C 的含量较低, 而 N、O 的含量很高. 光电子能谱测定 UFD 表面以金刚石形式存在的碳 (结合能 $\sim 285.43\text{eV}$) 占 83%, 以石墨形式存在的碳 (结合能 $\sim 284.05\text{eV}$) 占 5%, 以碳氢、碳氧、碳氮键结合的占 12%. 可见, UFD 颗粒表面的不饱和键被石墨碳及 H、O、N 等原子所饱和. 用小角 X 射线散射测得的粒径分布为 $1\sim 50\text{nm}$, 其中 $1\sim 16\text{nm}$ 范围的占 90%. 测得的真密度为 $3.4\sim 3.507\text{g}/\text{cm}^3$, 比理想晶体密度 $3.517\text{g}/\text{cm}^3$ 小, 比表面积为 $390\sim 420\text{cm}^2/\text{g}$.

高分辨率透射电镜分析结果表明, UFD 大多为单晶, 其表面形貌呈较规整的球形或类球形, 是理想的耐磨、减摩材料. 球形的 UFD 在加工过程中不易划伤表面, 可以达到极高的光洁度. 文献 [4] 报道了用含 UFD 的抛光液加工非线性光学晶体时表面粗糙度可达纳米级. 图 1 表明, UFD 的粒径为 5nm 左右, 呈较规整的球型.

UFD 具有超强的化学活性和吸附能力, 通常以团聚体的形式存在. 扫描电镜观测表明, UFD 中存在着微米和亚微米尺寸的团聚体, 有的团聚体还具有菱形或球形织构. 通过选择合适的分散介质和分散剂可以制备出团聚体平均尺寸 $80\sim 90\text{nm}$ 的稳定性较好的悬浮体, 但悬浮体的浓度较低 [2]. 为了更好利用 UFD, 需要对 UFD 的解团聚进行深入的研究.

图 2 中三个展宽严重的衍射峰分别对应立方金刚石的三个主面 (111)、(220) 和 (311), 说明用这种方法得到的都是立方金刚石晶体, 而爆炸冲击法得到的金刚石通常是立方与六方金刚石共存 [5]. 表 1 是在样品中加 Si 标样用线宽法测得的晶粒尺寸、晶格常数平均差以及点阵畸变结果.

图 3 是不同保护条件下得到的 UFD 的激光 Raman 光谱. 作为比较, 在图中给出了静压下合成的金刚石的 Raman 光谱. 在 1321cm^{-1} 和 1600cm^{-1} 附近有两个宽化的 Raman 峰, 它们在低波数一侧出现尾巴, 形成非对称的 Raman 波谱, 同时在 $500\sim 700\text{cm}^{-1}$ 之间有一宽大的 Raman 波谱带. 1321cm^{-1} 附近宽化的 Raman 峰是 sp^3 结构的纳米金刚石的特征峰, 在 1600cm^{-1} 附近观察到的较弱的 Raman 峰则是 sp^2 结构的纳米石墨的表现. $500\sim 700\text{cm}^{-1}$ 之间宽大的 Raman 波谱带产生于样品中的 sp^2 结构的非晶态碳. 金刚石的 Raman 峰向低波数方向移动了约 10cm^{-1} , 其半高宽约 30cm^{-1} [6].

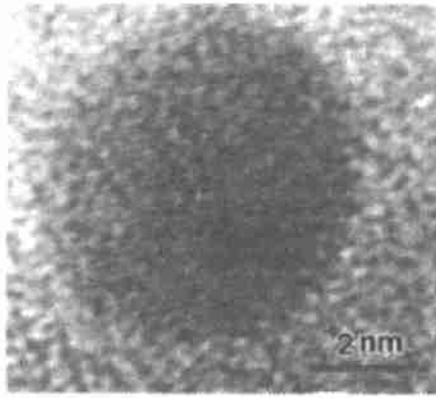


图 1 UFD 的高分辨透射电镜图

Fig.1 High resolution TEM image of UFD

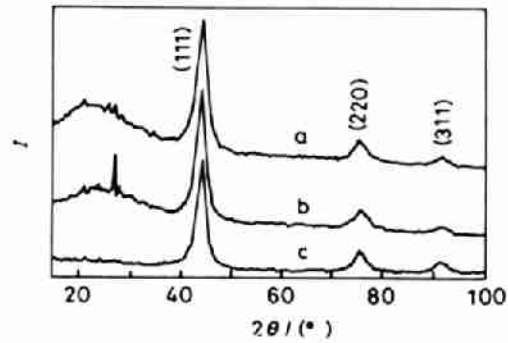


图 2 UFD 的 XRD 图谱

Fig.2 X-ray diffraction spectra of UFD obtained under different preserving conditions

(a) inert gas; (b) pyrolytic salt; (c) water

表 1 UFD 的微结构

Table 1 Microstructure of UFD

Preserving condition	Average deviation of cell parameters	Average grain size (Wilson method)	Microstress /%
	/%	/nm	
Inert gas (N ₂)	0.25	4.2	0.6381
Pyrolytic salt	0.09	3.7	0.410
Water	0.24	6.6	1.004

XRD 和 Raman 光谱分析都表明, 对 UFD 进行提纯处理后仍有石墨和无定型碳残留. UFD 的纳米小尺寸是引起 XRD 峰宽化以及 Raman 峰宽化及峰移的主要原因. UFD 的纳米小尺寸是由爆轰过程所决定的. 爆炸过程由于持续时间很短 (约几个 μs), 金刚石晶粒来不及充分生长而呈现纳米小尺寸. 从表 1 可以看出, 与大尺寸金刚石相比, UFD 的晶格常数有所增大, 这与文献 [7,8] 报道的晶格常数增大的结论是一致的; 同时晶粒内具有较大的微应力, 这主要与爆轰这种极端非平衡过程有关. 在各种保护条件中, 包裹水得到的 UFD 粒径更大, 但同时微应力也更大.

图 4 是不同合成和提纯条件下得到的 UFD 的红外吸收光谱. 图中 1634cm^{-1} 、 1384cm^{-1} 和 1109cm^{-1} 附近的峰与陨石中得到的 5nm 金刚石的红外吸收谱一致 [9]. 3430cm^{-1} 附近宽大的吸收带是吸附水分子的拉伸振动, 1730cm^{-1} 附近为羧基 $-\text{COOH}$ 的拉伸振动吸收峰, 1634cm^{-1} 附近的吸收带归属于吸附水分子的转动振动吸收. 在 2920cm^{-1} 附近有一较强的 C-H 拉伸振动吸收峰. 可见, UFD 的表面吸附了大量的基团. 合成和提纯条件对 UFD 表面所吸附的表面官能团的种类和数量有影响. 通过对 UFD 进行表面改性, 可以有效开发 UFD 的性质.

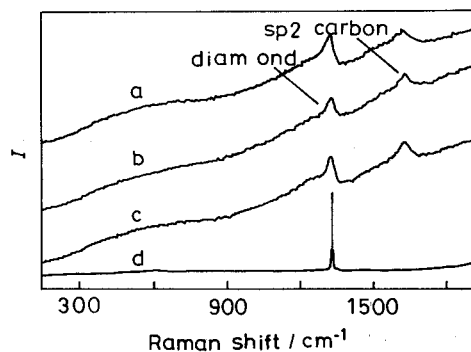


图 3 UFD 的激光 Raman 光谱

Fig.3 Raman spectra of UFD obtained under different preserving conditions (a) inert gas(N_2); (b) pyrolytic salt; (c) water; (d) diamond synthesized under static pressure

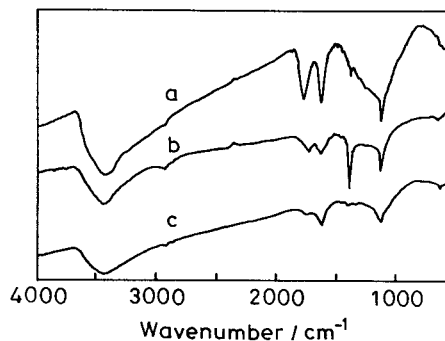


图 4 UFD 的红外吸收光谱

Fig.4 FTIR spectra of UFD obtained from different synthesis and purification conditions (a) under the preservation of CO_2 and purified by $HClO_4$; (b) under the preservation of water and purified by $HClO_4$; (c) under the preservation of water and purified by $KMnO_4$

图 5 是充 CO_2 保护气条件下用 $HClO_4$ 提纯得到的 UFD 在空气气氛条件下的 TG 和 DTA 曲线。可以看出, 随温度的升高, 有缓慢的失重发生, 这个过程一直持续到 $515\text{ }^\circ\text{C}$, 累计失重 6%, 脱去的主要是吸附水和 UFD 表面吸附的其它基团和杂合物。以后随着温度的继续升高, 快速失重开始, 这个过程一直持续到 $768\text{ }^\circ\text{C}$ 。

保护条件和提纯条件对 UFD 的热稳定性有影响。在本文所用的各种保护介质中, 包裹水条件下得到的 UFD 热稳定性最好。对于两种气体保护介质 CO_2 和 N_2 , CO_2 保护气条件下 UFD 的起始氧化温度比 N_2 条件下高 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 。采用 $KMnO_4$ 提纯比 $HClO_4$ 提纯得到的 UFD

热稳定性要好。Ar 气氛条件下 UFD 的热失重分析表明, 在 $706.3\text{ }^\circ\text{C}$ 时失重为 7.55%, 在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时失重为 22.4%, 这说明在惰性气氛条件下 UFD 的热稳定性较好。

3 结 论

炸药爆轰合成的 UFD 粉体属于纳米级微粉, 其平均粒径为 $4\sim 8\text{ nm}$, 具有较大的微应力。UFD 在空气中的热稳定性较差, 但在惰性气氛和还原性气氛中具有较好的热稳定性。

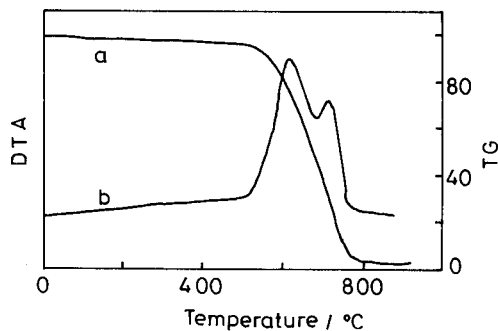


图 5 UFD 在空气中的 TG 和 DTA 曲线
Fig.5 TG and DTA analysis of UFD in air (a) TG; (b) DTA

参 考 文 献

- 1 周 刚, 利用炸药中的碳爆轰合成超微金刚石的研究, 博士学位论文, 北京理工大学 (1995)
- 2 陈鹏万, 爆轰合成超微金刚石的机理及特性表征, 博士学位论文, 北京理工大学 (1999)
- 3 A.L.Vereschagin, G.V.Sakovich, V.F.Komarov, E.A.Petrov, *Diamond and Related Materials*, **3**, 160(1993)
- 4 N.I.Chkhalo, M.V.Fedorchenko, E.P.Kruglyakov, A.I.Volokhov, K.S.Baraboshkin, V.F.Komarov, S.I.Kostyukov, E.A.Petrov, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **359**, 155(1995)
- 5 吴元康, *人工晶体学报*, **20**(2), 127(1991)
- 6 陈鹏万, 恽寿榕, 黄风雷, 陈 权, 马 峰, *高压物理学报*, **13**(1), 59(1999)
- 7 V.L.Kuznetsov, M.N.Aleksandnov, I.V.Zagorviko, *Carbon*, **29**, 665(1991)
- 8 王大志, 徐 康, 贾云波, 燕 红, 周贵恩, 胡克良, 葛 袁, *无机材料学报*, **10**(3), 281(1995)
- 9 R.S.Lewis, T.Ming, J.F.Wacker, E.Anders, *Nature*, **326**, 160(1987)