

炸药爆轰法制备纳米石墨粉及其在高压合成金刚石中的应用*

文 潮¹⁾²⁾ 孙德玉²⁾ 李 迅²⁾ 关锦清²⁾ 刘晓新²⁾
林英睿²⁾ 唐仕英²⁾ 周 刚²⁾ 林俊德²⁾ 金志浩¹⁾

¹⁾(西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

²⁾(西北核技术研究所, 西安 710024)

(2003 年 3 月 12 日收到, 2003 年 8 月 27 日收到修改稿)

介绍了一种制备纳米石墨粉的新方法——负氧平衡炸药爆轰法. 对合成的黑粉产物进行 x 射线衍射分析, 确认为石墨结构, 平均晶粒度为 2.58 nm. 透射电子显微分析的结果表明, 炸药爆轰法制备的黑粉为六方结构的纳米石墨粉, 颗粒呈球形或椭球形. 用小角 x 射线散射法测定纳米石墨粉的粒度分布在 1—50 nm, 有 92.6wt% 的粉末粒度小于 16 nm. 平均粒径为 8.9 nm. 纳米石墨粉的比表面积约为 500—650 m²/g. 在六面顶压机中用纳米石墨粉在 Fe 粉触媒的作用下进行金刚石的高压合成实验. 实验结果表明, 约在 1250—1330 K 的范围内, 有金刚石颗粒生成, 颗粒尺寸为 5—15 μm, 呈球状或块状. 这一合成温度比用普通石墨合成金刚石的温度低约 300 K.

关键词: 纳米石墨粉, 爆轰, 金刚石, 合成

PACC: 8120V, 8240P, 8120E

1. 引 言

近十几年来由于纳米技术的兴起与蓬勃发展, 碳元素的纳米单质体已成为研究的热点之一, 如纳米金刚石粉^[1]、富勒碳^[2,3]、碳纳米管^[4,5]等. 石墨是碳材料中最常见的结晶状态, 它具有耐高温、抗腐蚀、自润滑、无毒及价格低廉等特性, 应用非常广泛. 由于高纯纳米石墨粉在某些高新技术领域有广泛应用前景, 对其研究与开发近些年来开始得到重视. 如作为储氢材料, 其储放氢量与碳纳米管相当, 但制备成本远低于碳纳米管^[6]. 用高能球磨^[7,8]和纳米金刚石粉加热相转变^[9]的方法也可以制备纳米石墨粉. 但因石墨本身具有自润滑的特性, 传统的高能球磨制备纳米石墨粉既费时能耗又大, 成本非常高. 用纳米金刚石粉来制备纳米石墨粉也存在成本昂贵的问题. 故这两种方法很难进行大规模工业化生产, 必须探寻新的纳米石墨粉的制备方法. 用炸药爆轰合成纳米金刚石粉, 是 20 世纪 80 年代末期发

展起来的制备纳米级粉体的一种新方法^[1,10]. 通常的做法是: 用混合炸药在充有保护介质的密闭容器中爆轰, 得到的产物是纳米金刚石和非金刚石相碳的混合粉, 通过化学提纯、干燥等工艺除去非金刚石碳而得到纳米金刚石粉. 我们通过改变混合炸药的成分来调节爆轰时体系的温度、压力, 在合适的工艺条件下制得了不含纳米金刚石的高纯度纳米石墨粉.

纳米颗粒的粉料具有尺寸小、比表面积大、量子尺寸效应等特性, 它对光、机械应力、电的反应完全不同于常规尺寸的结构颗粒, 从而使纳米材料的理化性质发生根本变化, 具有常规晶体材料所不具备的奇异或反常的物理、化学性质. 故用纳米石墨高压合成金刚石将具有重要意义. 目前我们的研究工作已取得初步进展, 用纳米石墨作碳源, 在国产 6 × 1200 t 铰链式六面顶压机上, 选用 Fe 粉触媒, 在 5.1 GPa 和 1250—1330 K 的条件下, 合成出颗粒尺寸在 5—15 μm 左右、呈球状或块状的金刚石.

* 国家重点基础研究发展规划(批准号: G2000026403)资助的课题.

2. 纳米石墨制备及检测

2.1. 爆轰材料

纯梯恩梯(TNT)药柱数个,单个质量约50—60 g,密度为 1.50 g/cm^3 .爆炸时的保护气氛为 CO_2 .

2.2. 制备过程

将药柱固定在爆炸容器内的合适位置,见图1.爆轰前,将爆炸容器内抽成真空(约为 200 Pa),充入 CO_2 气体到 10^5 Pa .点火引爆药柱,待产物沉降完毕后排出废气.收集容器内壁及底部的黑色粉末,用100目筛除去其中少量大颗粒杂质(如雷管残渣及金属导线等),最终得到黑色粉末状的产物.此产物与药柱的质量比为20%—28%.用酸液处理黑粉后用去离子水洗至中性,经干燥等后续处理并在干燥皿中存放.

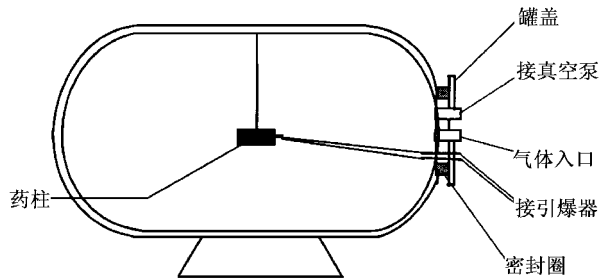


图1 爆轰合成纳米石墨粉装置示意图

2.3. 检测结果

2.3.1. 纳米石墨粉的x射线衍射(XRD)分析

XRD分析使用荷兰的Philips APD-10型(Cu 靶 $K\alpha$ 线,管压 40 kV ,电流 40 mA ,波长 $\lambda_0 = 0.15406\text{ nm}$),测角仪精度为 $\pm 0.02^\circ$,扫描角度为 15° — 60° .纳米石墨粉的XRD图谱如图2所示.

图2中1[#]和2[#]线分别为未作酸处理的和已作酸处理的纳米石墨粉的衍射谱线,3[#]为普通石墨的衍射谱线.由图2可知,1[#]谱线含有少量金属杂质,而在2[#]谱线中,除了石墨的谱线外未发现其他谱线.这说明经酸处理的纳米石墨粉基本不含金属杂质,但可能含有少量的无定型碳.所有谱线中均未发现有明显金刚石结构对应的谱线.与3[#]普通石墨的衍射峰相比,纳米石墨的峰线严重宽化,表明石

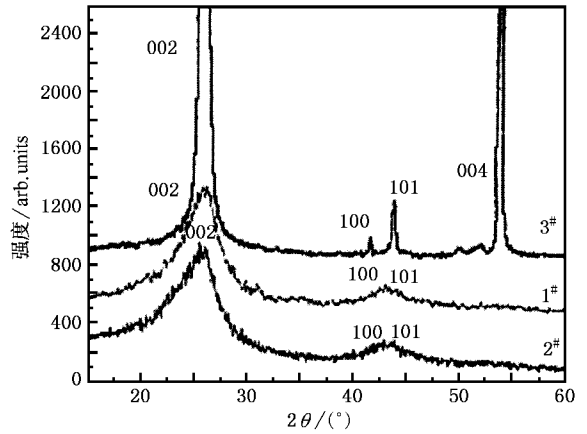


图2 纳米石墨粉的XRD图谱

墨的晶粒很小,并且有严重的晶格畸变.

根据谢乐公式,计算得纳米石墨粉的晶粒尺寸:酸处理前为 2.58 nm ,酸处理后为 1.86 nm .纳米石墨粉经酸处理后尺寸变小,这可能是酸处理时纳米石墨粉晶粒表面的碳原子和其吸附的活性基团有一部分被氧化掉了.

未经酸处理的纳米石墨粉的(002)面的面间距为 0.3355 nm ,酸处理后纳米石墨粉的(002)面的面间距为 0.3369 nm .与普通石墨((002)面的面间距 $d = 0.3348\text{ nm}$)^[11]相比较,纳米石墨粉的晶面间距增大,这说明纳米石墨粉的晶胞比块体石墨晶胞大,并有晶格畸变.这是由于纳米石墨粉的表面弛豫效应,晶胞间的结合力下降造成的.

2.3.2. 纳米石墨粉的透射电子显微镜(TEM)分析

图3为未经酸处理的纳米石墨粉的TEM照片及微区电子衍射图谱.从TEM照片上可以看出,纳米石墨颗粒基本呈球形或椭圆形.最小的颗粒约为 1 nm ,最大的颗粒约为 25 nm ,其中粒度在 1 — 15 nm 分布最多.

图3左下方为纳米石墨粉的微区电子衍射环.根据公式 $Rd = \lambda L$,其中 λL 为相机常数,对于多晶衍射环, R 为衍射环的半径, d 为纳米石墨粉的晶面间距,计算得到 $d = 0.3355\text{ nm}$,与石墨晶面间距相符.由电子衍射环的半径可计算得 $R_1^2 : R_2^2 : R_3^2 : R_4^2 = 1 : 3 : 4 : 7$.衍射环半径的平方比值符合六角晶体点阵衍射花样的特征^[12]($R_1^2 : R_2^2 : R_3^2 : R_4^2 = 1 : 3 : 4 : 7$),表明纳米石墨粉为六方结构.

2.3.3. 纳米石墨粉的粒度分析

用小角x射线散射(SAXS)法依据国家标准(GB/T13221-91)测定了纳米石墨粉的粒度分布.实

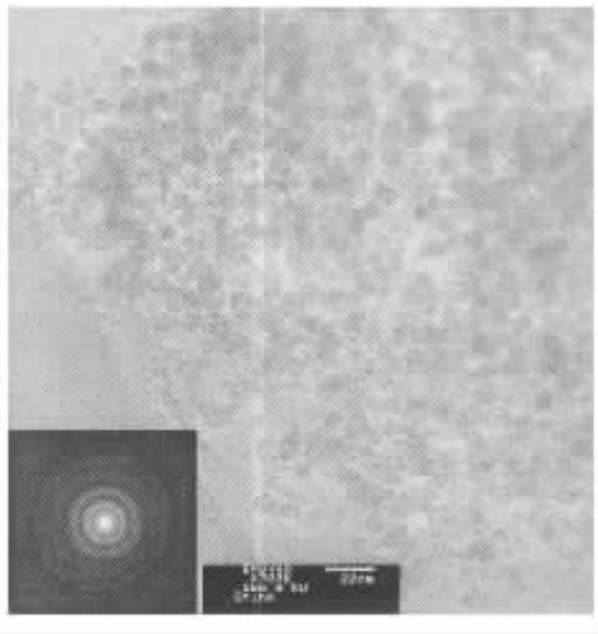


图3 纳米石墨粉的 TEM 照片及电子衍射图

验是在国家钢铁材料质量检验分析测试中心用 3014 型 XRD 光谱仪/ Kratky 小角散射测角仪(辐射 $\text{Co } K\alpha$, 负荷 30 kV, 30 mA, 狭缝 0.04 θ , 10 θ , 0.02 mm) 进行的。

由表 1 可知, 纳米石墨颗粒的粒度分布范围很窄, 有 92.6 wt% 的粉末粒度小于 16 nm, 平均粒径 8.9 nm。

表 1 纳米石墨的粒度分布

直径 d/nm	粒度分布				
	1—4	4—8	8—16	16—30	30—50
分布/wt%	30.0	39.2	23.4	2.6	4.8

用 SAXS 测得的平均粒径比用 XRD 测得的要大, 我们分析产生这一差异的原因可能是: 用 XRD 仪测量纳米晶粒的平均粒径, 当颗粒粒径小到几个纳米时, 由于表面张力的增大颗粒内部受到很大的压力 ($p = \frac{2\gamma}{r}$, γ 为颗粒表面能, r 为颗粒半径) 结果在颗粒内部产生第二类畸变, 导致 XRD 线宽化。而在用谢乐公式计算时, 未扣除第二类畸变引起的宽化, 从而导致计算出的粒径平均值偏小。

2.3.4. 纳米石墨粉的比表面积测定

用 BET 气体吸附仪测试纳米石墨的比表面积, 仪器型号为 NOVA-1000ver. 6.11, 测试条件是 77.40 K, 压力范围为 $P/P_0 = 0.1—1.0$ ($P_0 = 9.9 \times 10^4 \text{ Pa}$)

(环境温度为 291 K), 样品预先加热去除挥发成分和表面吸附气。测量得到纳米石墨粉的比表面积约为 500—650 m^2/g , 比普通石墨粉的比表面积要大得多。

3. 合成金刚石的实验

3.1. 合成金刚石的过程

将纳米石墨粉与 Fe 粉触媒机械混合均匀装入 Mo 套, 再放入特制的模具中, 在液压机上压制小圆片, 将小圆片放入叶蜡石的最中间, 两边均依次放入 Ni 基触媒片和普通石墨片。这样组装的目的是用 Ni 基合金触媒片和普通石墨片来标定合成腔内的温度(以 Ni 基合金触媒片和普通石墨片生长出金刚石的合成温度为基准温度, 其他的实验温度则依次递减)。再放入高温高压合成腔体内进行实验。实验使用的组装方式见图 4。

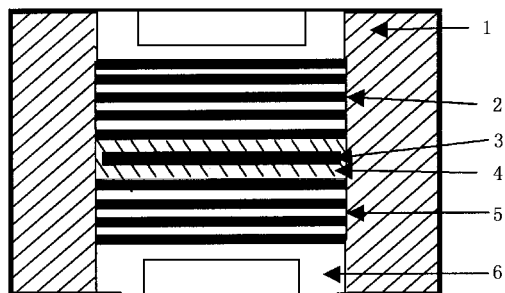


图4 高温高压合成腔体内合成棒的组装 1 叶蜡石套, 2 石墨片, 3 试样, 4 Mo 套, 5 Ni 基触媒片, 6 钢圈

所有实验均在国产六面顶压机(6 \times 1200 t)上进行。实验时的压力为 5.1 GPa, 合成温度为 1250—1350 K。所有样品的扫描电子显微镜观察是在日产 JXA-840 扫描电子显微镜上进行的。激光拉曼光谱分析使用英国 RENISHAW 的 RM2000 型显微共焦拉曼光谱仪, 激光器波长为 514.5 nm, 显微尺寸范围不大于 1 μm , 光谱分辨率为 1 cm^{-1} 。

3.2. 合成金刚石的分析

将高温高压处理过的试样用机械方法粉碎, 取出合成棒最中间的纳米石墨与 Fe 粉触媒压制的小圆片, 用激光拉曼光谱仪检测, 发现在 1332 cm^{-1} 处有较尖锐的金刚石拉曼峰(图 5), 这表明有金刚石相生成。再将纳米石墨与 Fe 粉触媒压制的小圆片

从中间处机械断开,对断口经喷金处理后在扫描电子显微镜下进行观察.观测到纳米石墨由原来的粉状变成了片层状,在纳米石墨片上有金刚石生成.图 6、图 7 是从断口处观察到的金刚石形貌.图 6 中金刚石颗粒为球形,直径约 $10\ \mu\text{m}$.图 7 中金刚石颗粒为块状,可清晰看出其晶面,晶粒尺寸约在 $15\ \mu\text{m}$ 左右.



图 7 块状金刚石形貌

子状态相比活性更高,而其表面原子数量远比普通石墨多.纳米石墨粉的这些特点都有可能使合成金刚石的条件发生改变.从我们的实验结果来看,用纳米石墨粉合成金刚石,使合成温度降低,这对节约合成人造金刚石原材料与能源、降低设备技术要求等都具有重要意义.

4. 结 论

通过对炸药爆轰法制备的黑粉及用此黑粉进行的高压合成实验的分析检测,可以得到如下的结论:

(1)用炸药爆轰法可以制备出纯度较高的纳米石墨粉.

(2)用炸药爆轰法制备的纳米石墨粉是密排六方结构,形貌呈球形或椭球形,分布在 $1\text{—}50\ \text{nm}$ 范围内,有 $92.6\ \text{wt}\%$ 的粉末粒度小于 $16\ \text{nm}$.XRD 法测得的平均粒径为 $2.58\ \text{nm}$,而 SAXS 法测得的平均粒径为 $8.9\ \text{nm}$.二者的差异在于 XRD 测量时未扣除第二类畸变引起 x 射线谱线的宽化,从而导致计算出的晶粒度值偏小.

(3)制备的纳米石墨粉的比表面积约为 $500\text{—}650\ \text{m}^2/\text{g}$.

(4)以 Fe 粉为触媒,在 $5.1\ \text{GPa}$ 和 $1250\text{—}1330\ \text{K}$ 的条件下,用炸药爆轰法制备的纳米石墨粉可以合成出尺寸约在 $5\text{—}15\ \mu\text{m}$ 、呈球状或块状的金刚石.这一合成温度比用普通石墨合成金刚石的温度低了约 $300\ \text{K}$.

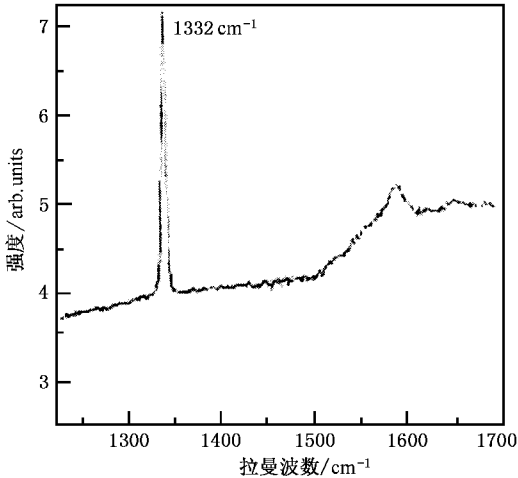


图 5 用纳米石墨粉合成金刚石的拉曼图谱

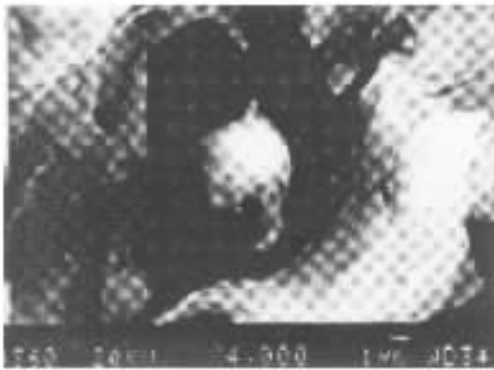


图 6 球形金刚石形貌

在相同压力和温度下,Ni 基合金触媒片和普通石墨片上没有金刚石颗粒生成.这一合成温度比用普通石墨片的合成温度降低了约 $300\ \text{K}$.与普通石墨粉相比,纳米石墨粉具有大的比表面积、较小的颗粒尺寸,这样纳米石墨粉和触媒合金有较大的接触面积.纳米石墨的表面原子状态与普通石墨内部原

- [1] Gneiner N L , Phillips D S , Johnson J D *et al* 1988 *Nature* **333** 440
- [2] Kratschmer W , Lamb L D , Fortirooulos K *et al* 1990 *Nature* **347** 354
- [3] Wang Z X , Yu L P , Ma Y G *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1571 (in Chinese) [王震遐、余礼平、马余刚等 2002 物理学报 **51** 1571]
- [4] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [5] Zhang H R , Liang E J , Ding P *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2901 (in Chinese) [张红瑞、梁二军、丁 佩等 2002 物理学报 **51** 2901]
- [6] He Y S 2002 *M. S. Thesis* (Beijing : Research Institute of Chemical Defense) (in Chinese) [贺益胜 2002 硕士学位论文(北京 : 解放军防化研究院)]
- [7] Chen Y *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2782
- [8] Orimo S *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3093
- [9] Kuznetsov V L *et al* 1994 *Chem. Phys. Lett.* **222** 343
- [10] Xu T *et al* 1996 *Mater. Sci. Eng. B* **38** L1
- [11] Cheng X H , Cheng F Q , Wang J X *et al* 2002 *J. Inorg. Mater.* **17** 579 (in Chinese) [陈小华、成奋强、王健雄等 2002 无机材料学报 **17** 579]
- [12] Cheng S L , Wang Y R 1992 *Electronic Micro-analysis of Metal* (Beijing : Mechanical Industry Press) p69 [陈世林、王永瑞 1992 金属电子显微分析(北京 : 机械工业出版社)第 69 页]

Nano-graphite synthesized by explosive detonation and its application in preparing diamond under high-pressure and high-temperature^{*}

Wen Chao^{1,2)} Sun De-Yu²⁾ Li Xun²⁾ Guan Jin-Qing²⁾ Liu Xiao-Xin²⁾
 Lin Ying-Rui²⁾ Tang Shi-Ying²⁾ Zhou Gang²⁾ Lin Jun-De²⁾ Jin Zhi-Hao¹⁾
¹⁾ (State Key Laboratory Mechanical Behavior for Materials , Xi'an Jiaotong University , Xi'an 710049 , China)
²⁾ (Northwest Institute of Nuclear Technology , Xi'an 710024 , China)
 (Received 12 March 2003 ; revised manuscript received 27 August 2003)

Abstract

In this article , preparation of nano-graphite powders in a steel chamber by using pure TNT(trinitrotoluene) explosives has been reported. X-ray diffraction results indicated that the black solid powders which were collected from the wall and the bottom of the chamber after detonation have the graphite structure and the average size of the particles of the graphite is 1.86 – 2.58 nm. Transmission electron microscopy confirms that the black powder is hexagonal-graphite structure with ball or ball-like shape. The grain size of the nano-graphite measured by small angle x-ray scattering lies in the range of 1 – 50 nm , 92.6wt% of the powder particles is smaller than 16 nm and the average diameter of the grains is 8.7 nm. Specific surface area of the nano-graphite is about 500 – 650 m²/g. Using nano-graphite as carbon source and choosing Fe powders as the catalyst , the ball-like and lumpy diamonds of 5 – 15 μm have been synthesized under high-temperature and high-pressure conditions of 1250 – 1330 K and 5.1 GPa. The synthesized temperature is about 300 K lower than that of bulk graphite synthetic diamond.

Keywords : nano-graphite , explosive detonation , diamond , preparation

PACC : 8120V , 8240P , 8120E

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China(Grant No. G2000026403).