

文章编号: 1000-7032(2019)02-0153-06

高温高压下多环有机物合成亚微米金刚石

李 振¹, 臧金浩^{1*}, 娄 庆¹, 杨西贵¹, 董丙舜¹, 刘 童¹, 王书礼²

(1. 郑州大学 物理工程学院, 河南 郑州 450052;

2. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 发光学及应用国家重点实验室, 吉林 长春 130033)

摘要: 亚微米尺寸的金刚石粉末对超精细研磨抛光而言是非常理想的磨料, 但高品质亚微米尺寸金刚石粉末的合成与制备到目前为止仍面临着许多的困难和挑战。在避免使用金属触媒的情况下, 以蔡为前驱体在 11 GPa 压强、1 700 °C 的温度条件下成功合成了高品质亚微米尺寸的金刚石粉末。所合成的金刚石粉末具有比较高的相纯度, 金刚石晶粒普遍都是晶体形态发育良好且相互独立彼此分散的自形晶。晶粒粒度的频率分布属于正偏态分布, 相应的平均值、中数及众数分别为 158.1, 221.5, 262.5 nm。对数正态分布拟合中, 晶粒粒度的期望值和标准偏差分别为 (243.3 ± 4.2) nm 和 (122.3 ± 5.4) nm。将近 96% 的晶粒都分布在亚微米尺寸范围内。本工作将为高品质亚微米尺寸金刚石粉末的合成与制备提供有效途径。

关 键 词: 亚微米; 金刚石; 高温高压

中图分类号: TB383

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20194002.0153

Sub-micron Sized Diamonds Prepared from Polycyclic Organic Compounds by HPHT Method

LI Zhen¹, ZANG Jin-hao^{1*}, LOU Qing¹, YANG Xi-gui¹,
DONG Bing-shun¹, LIU Tong¹, WANG Shu-li²

(1. Institute of Physical Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China;

2. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics,
Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

* Corresponding Author, E-mail: abner_zang@163.com

Abstract: The sub-micron size diamond powders are ideal abrasives for ultrafine rubbing and polishing. However, the synthesis and preparation of high-quality sub-micron size diamond powders are still faced with lots of difficulties and challenges until now. High-quality diamond powders with sub-micron size were synthesized successfully from naphthalene at a temperature of 1 700 °C and a pressure of 11 GPa without using metal-catalysts. The phase purity of the synthesized diamond powders was extremely high. Most of the diamond grains were euhedral crystals showed well-developed crystal morphology and dispersed to each other. The frequency distribution of the diamond grain size was in positive skew distribution, values of the mean, median and mode were 158.1, 221.5, 262.5 nm, respectively. For lognormal distribution, the expected value of the diamond grain size and the standard deviation were (243.3 ± 4.2) nm and (122.3 ± 5.4) nm, respectively. Nearly 96% of the diamond grains were distributed in the sub-micron size range. It may provide an effective way for the synthesis and preparation of high-quality sub-micron size diamond powders.

Key words: sub-micron; diamond; high pressure high temperature

收稿日期: 2018-05-21; 修订日期: 2018-09-03

1 引 言

金刚石是一种极限功能材料,具有极高的硬度、极低的压缩系数、极高的热导率、极好的生物相容性、极宽的透光波段以及较大的禁带宽度(~ 5.4 eV)等一系列优异特性^[1-3]。这些特性使其无论是在科研领域还是在工业领域都备受关注^[1-8]。对于硬质合金、陶瓷、宝石、光学玻璃等硬质材料的超精细研磨抛光而言,亚微米(100 ~ 1 000 nm)尺寸的金刚石微粉因硬度极高而具有十分独特的优势,在机械、电子、军工、汽车、航天、光学仪器等领域得到了非常广泛的应用。

以金属触媒和石墨碳源为前驱体在高温高压条件下合成金刚石粉末(触媒法),是目前人们制备金刚石微粉最普遍使用、技术也最为成熟的方法。但是,采用这种方法,金刚石生长速率太快并且难以控制,所得到的金刚石晶粒尺寸通常远远大于 $1\text{ }\mu\text{m}$ ^[9-10],因此不适于亚微米尺寸金刚石粉末的合成。刘晓兵等通过改进工艺大幅降低了触媒法合成金刚石粉末的晶粒尺寸,但是他们所合成的金刚石平均尺寸仍高达 $6\text{ }\mu\text{m}$,同亚微米级别还有较大差距^[9]。对触媒法合成的大颗粒金刚石进行破碎处理是制备亚微米尺寸金刚石粉末的一种重要手段,但这种方法耗时费力,成本很效率很低。另外,破碎法得到的金刚石往往不具备完整规则的晶体形态,且尺寸分布很不均匀,需要经过严格的整形处理才能满足超精细研磨抛光的要求,这无疑进一步增加了成本降低了效率。化学气相沉积方法(CVD)是金刚石微粉合成的一种重要方法^[10-12],这种方法可以通过控制金刚石的生长速率,合成出亚微米尺寸甚至纳米尺寸的金刚石晶粒^[12]。但是采用这种方法生长金刚石时,金刚石形核速率太快并且不容易控制,金刚石晶粒很容易长到一起而形成金刚石膜^[9,13]。爆轰法是工业合成超细金刚石微粉最常使用的方法^[2],但是这种方法合成的金刚石纯度不高,杂质吸附严重,并且团聚问题非常严重,通常需要经过提纯、杂质去除以及解团聚等一系列工艺复杂的后续处理才能进一步使用^[2,14-17]。另外,方雷鸣等以三聚氰胺和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 为前驱体,在22 GPa的压强条件下成功合成出纯度较高的亚微米以及纳米尺寸的金刚石粉末^[18-19],但是他们的方法压强条件太过苛刻,很难进一步推广使用。到目前

为止,高品质亚微米尺寸金刚石粉末的合成与制备仍面临着许多的困难和挑战。

本工作以蔡为前驱体采用非常简单的工艺方法在相对温和的高温高压条件下直接合成了亚微米尺寸金刚石粉末。所合成的金刚石粉末相纯度比较高,金刚石晶粒普遍都是晶体形态发育良好且相互独立彼此分散的自形晶。回收样品中只有极少量金刚石晶粒粒度略微小于或略微大于亚微米尺寸。本工作将为高品质亚微米尺寸金刚石粉末的高温高压合成提供有效途径。

2 实 验

高温高压实验是在德国沃根瑞特公司生产的1 000 t Walker型高压设备上开展的^[20-21]。实验主要采用Kurt等介绍的14/8(G2)规格组装件^[22],温度的监控及压强的判断也主要参考Curt等的工作^[22]。实验中所使用的蔡购自上海麦克林生化科技有限公司(Shanghai Macklin Biochemical Co., Ltd),杂质含量低于0.02%。高压实验之前先使用压片机在常温下对前驱体进行预压,得到直径3.5 mm、高度2.5 mm的样品柱。随后将样品柱直接置于组装件的样品腔(氧化镁陶瓷管)中,利用高压设备对其进行高温高压处理。高温高压处理的具体步骤为:首先将压强提升至11 GPa,然后在11 GPa压强条件下将样品加热至1 700 °C并保持5 min,随后停止加热。当样品温度冷却至室温时,将其负载压强卸载至常压,并对样品进行回收。

回收样品中的物相成分及各成分的晶体结构信息主要通过激光拉曼散射技术(Raman)和X射线衍射技术(XRD)进行表征;回收样品的微观形貌主要通过场发射扫描电子显微技术(FE-SEM)进行表征。Raman表征采用532 nm波长的激光,拉曼设备是由日本Horiba公司生产制造的,设备型号为LABRAM HR EVO-4158;XRD表征采用Cu K α 1单色辐射,X射线衍射设备是由荷兰帕纳科公司(PANalytical B. V.)生产制造的,设备型号Empyrean-9430;扫描电镜设备是由日本电子仪器公司(JEOL)生产制造的,设备型号为JSM-6700F。

3 结果与讨论

图1给出回收样品的光学照片,图中边缘黑

色部分是经过高温高压处理之后的样品腔体,内部白色部分是经高温高压处理之后的样品。从图1中可以看到,萘在11 GPa 高压条件下经过5 min 高温(1 700 °C) 处理之后,回收样品为白色块状。高压条件下,随着温度的升高有机物会经历一系列复杂有序的热转换过程,这一过程通常包括碳化、石墨化以及金刚石的形成3个阶段^[23]。在碳化和石墨化阶段,有机物主要转变成无定形碳和石墨,回收样品的颜色肉眼看上去通常为深灰色或者是黑色。因此,单纯地从颜色上来看,本实验回收样品白色块体的主要成分应该是金刚石,后面的表征结果证实了该推测。光学照片说明,从宏观视角来看,萘样品经过高温高压处理之后近乎完全地转变成了金刚石。

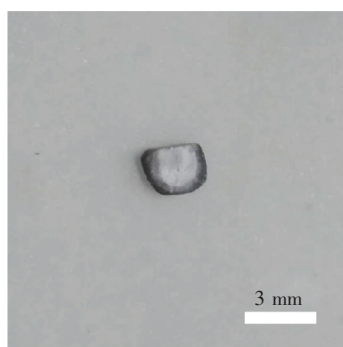


图1 回收样品的光学照片

Fig. 1 Optical photo of the recovered sample

图2(a)、(b)分别是前驱体和回收样品的Raman光谱。图2(b)中1 332.1 cm^{-1} 处尖锐强峰的出现表明金刚石是回收样品中最主要的相成分;1 400 ~ 1 600 cm^{-1} 范围内微弱宽峰的出现,意味着回收样品中除金刚石相之外还存在少量的无定形碳相^[24]。图3分别给出前驱体和回收样品的XRD衍射谱,图3中43.8°、75.2°和91.4°处的尖峰分别是金刚石(111)、(220)、(311)面的晶面衍射特征峰,其余的峰均来自于样品腔体材料。衍射谱中没有明显石墨相或无定形碳相的衍射峰。无定形碳相在X射线衍射谱中没有明显的体现,说明回收样品中无定形碳相成分是极其微量的,金刚石具有非常高的相纯度。XRD和Raman结果共同说明,萘在11 GPa 压强条件下经过5 min 高温(1 700 °C) 处理之后可以近乎完全地转变成金刚石。

图4(a)、(b)分别是前驱体和回收样品的SEM照片,图4(c)是图4(b)的局部放大。从图4(b)、(c)中可以看到,回收样品中普遍都是晶粒

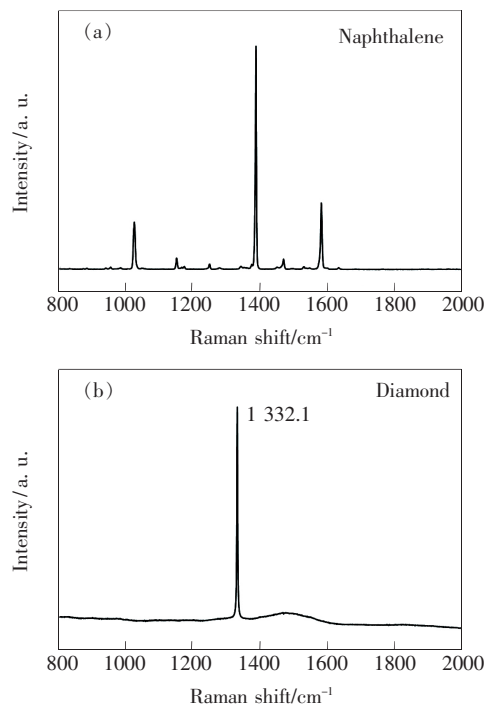


图2 前驱体(a)及回收样品(b)的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra collected from the precursor(a) and the recovered sample(b)

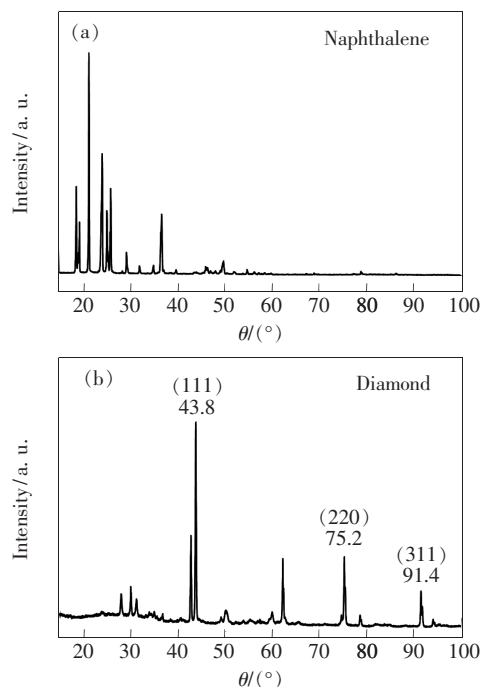


图3 前驱体(a)及回收样品(b)的X射线衍射谱

Fig. 3 XRD spectra collected from the precursor(a) and the recovered sample(b)

粒度小于1 μm 、晶体形态发育良好的金刚石自形晶。这些自形晶相互独立彼此分散,显著不同于破碎法及爆轰法中金刚石没有完整规则的晶体形

态或金刚石晶粒严重团聚的状况,更不同于类似压强条件下高温烧结的金刚石中晶粒之间广泛成键的状况^[25]。这意味着样品中金刚石的结晶绝大多数都发生在流体或似流体媒介环境中^[19-26]。有研究指出,高压条件下多环结构有机物热解产物中会包含一定成分的甲烷、乙炔等一些易挥发的小分子碳氢化合物^[23]。我们认为,这些易挥发物质的产生恰好导致了样品中流体或似流体微环境的形成^[19],从而为金刚石自形晶的分散成核与生长创造出必要的空间条件。

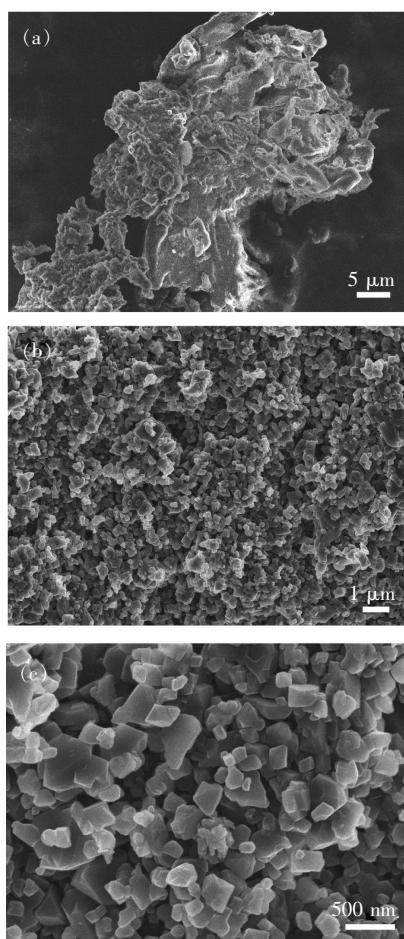


图 4 前驱体 (a) 及回收样品 (b) 的扫描电镜照片, (c) 图是 (b) 图的局部放大。

Fig. 4 SEM photographs of the precursor (a) and the recovered sample (b). (c) is the partial enlarged image of (b).

我们在图 4(c) 中随机选取 1 005 颗金刚石单晶颗粒作为样本,通过测量和统计得到了图 5 中金刚石晶粒粒度的频率分布直方图。粒度统计的众数、中数及平均值分别为 158.1, 221.5, 262.5 nm, 由此可以推断回收样品中金刚石晶粒粒度的

频率分布属于正偏态分布(平均值 > 中数 > 众数)。为了进一步了解回收样品中金刚石晶粒粒度的频率分布状况,我们对图 5 中的频率分布直方图进行了非线性拟合,图中不同颜色曲线分别是采用不同拟合方法拟合得到的频率分布曲线。表 1 列举了采用不同拟合方法拟合时的可决系数 (R -square),从表 1 中我们可以看到,采用 Lognormal 方法拟合时可决系数高达 0.992 45,说明回收样

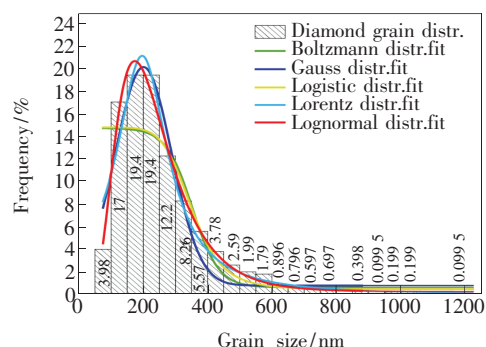


图 5 回收样品中金刚石晶粒粒度的频率分布图。黑色条纹柱状图是粒度的频率分布直方图(在图 4(c) 中随机挑选 1 005 颗金刚石单晶颗粒作为样本)。绿色、深蓝色、黄色、浅蓝色、红色曲线分别是采用 Boltzmann、Gauss、Logistics、Lorentz、Lognormal(对数正态分布)等非线性拟合方法拟合得到的频率分布曲线。

Fig. 5 Frequency distribution of diamond grain size in the recovered sample. The black fringe columnar graph is the frequency distribution histogram of the diamond grain size(1 005 diamond grains randomly selected in Fig. 4(c) were used as the sample). The curves of green, dark blue, yellow, light blue, and red are the frequency distribution curves fitted by Boltzmann, Gauss, Logistics, Lorentz, and Lognormal methods, respectively.

表 1 采用不同拟合方法对图 5 中频率分布直方图进行拟合时的可决系数 (R -square)

Tab. 1 Values of the coefficient of determination (R -square) for fitting the frequency distribution histogram in Fig. 5 with different methods

Method	R -square
Boltzmann	0.800 85
Gauss	0.950 39
Logistics	0.808 66
Lorentz	0.965 28
Lognormal	0.992 45

品中金刚石晶粒粒度的频率整体上比较服从对数正态分布。在对数正态分布拟合中,晶粒粒度的期望值为 $(243.3 \pm 4.2) \text{ nm}$ (95%置信区间),标准偏差为 $(122.3 \pm 5.4) \text{ nm}$ 。

综合频率分布直方图和对数正态分布拟合曲线(红色)可以看到,回收样品中金刚石晶粒粒度的频率分布峰值应在160 nm附近。当金刚石晶粒尺寸高于频率分布峰值尺寸时,随着晶粒尺寸的增加,粒度的频率值会快速下降,但下降速度逐渐放慢,最后只有不到0.3%的金刚石晶粒粒度会超过1 000 nm。当金刚石晶粒尺寸低于频率分布峰值尺寸时,随着金刚石晶粒尺寸的减小,粒度的频率值也会快速下降,但下降速度没有出现放缓的态势,最后只有不到4%的金刚石晶粒粒度会小于100 nm。总体上来看,回收样品中将近96%的金刚石晶粒都分布在亚微米(100~1 000 nm)尺寸范围内。

Davydov等在8 GPa压强条件下以蔡为前驱体成功合成了微米级晶粒尺寸的金刚石粉末^[27]。但是同我们的实验结果相比,他们的回收样品中金刚石晶粒粒度(5~35 μm)明显更大,单位体积内形核量明显更低。根据结晶学理论,在结晶环

境条件下,压强偏高时晶核的形成会占主导地位,压强偏低时晶体的生长会占主导地位^[28]。因此,我们认为本实验回收样品中金刚石晶粒粒度更小(100~1 000 nm),单位体积内形核量更高的主要原因是本实验使用了更高的压强条件(11 GPa)。

4 结 论

我们发现了一种利用高温高压技术直接合成高品质亚微米尺寸金刚石粉末的有效方法。同传统的破碎法及爆轰法相比,该方法具有非常明显的优势:工艺流程非常简单,所合成的金刚石粉末相纯度很高,并且晶粒普遍都是晶体形态发育良好且相互分散彼此独立的自形晶。本工作合成的金刚石粉末晶粒粒度的频率服从正偏态分布,粒度统计的平均值、中数及众数分别是158.1、221.5、262.5 nm。采用对数正态分布拟合方法拟合时,期望及标准偏差分别为 $(243.3 \pm 4.2) \text{ nm}$ 和 $(122.3 \pm 5.4) \text{ nm}$ 。统计结果表明,近96%的晶粒都分布在亚微米尺寸范围内。我们的工作将为高品质亚微米尺寸金刚石粉末的合成与制备提供有效途径和重要思路。

参 考 文 献:

- [1] RUDOLPH P. *Handbook of Crystal Growth: Bulk Crystal Growth* [M]. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2015.
- [2] KHARISOV B I, KHARISSOVA O V, CHÁVEZ-GUERRERO L. Synthesis techniques, properties and applications of nano-diamonds [J]. *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.*, 2010, 40(2): 84-101.
- [3] NOR R M, BAKAR S A, THANDAVAN T M *et al.*. Diamond: synthesis, characterisation and applications [M]. YAHYA N. *Carbon and Oxide Nanostructures*, Berlin Heidelberg: Springer, 2010: 195-217.
- [4] SCHIRHAGL R, CHANG K, LORETZ M *et al.*. Nitrogen-vacancy centers in diamond: nanoscale sensors for physics and biology [J]. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2014, 65: 83-105.
- [5] EKIMOV E A, KONDRIN M V. Vacancy-impurity centers in diamond: prospects for synthesis and applications [J]. *Phys.-Usp.*, 2017, 60(6): 539-558.
- [6] LIU W Y, TAGAWA M, XIN H L *et al.*. Diamond family of nanoparticle superlattices [J]. *Science*, 2016, 351(6273): 582-586.
- [7] BABINEC T M, HAUSMANN B J M, KHAN M *et al.*. A diamond nanowire single-photon source [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2010, 5(3): 195-199.
- [8] HUANG Q, YU D L, XU B *et al.*. Nanotwinned diamond with unprecedented hardness and stability [J]. *Nature*, 2014, 510(7504): 250-253.
- [9] LIU X B, JIA X P, MA H A *et al.*. HPHT synthesis of high-quality diamond single crystals with micron grain size [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2009, 26(3): 038102-1-4.
- [10] CHUNG H K, SUNG J C. The CVD growth of micro crystals of diamond [J]. *Diamond Relat. Mater.*, 2001, 10(9-10): 1584-1587.
- [11] ZHANG T, SUN F H, SHEN B *et al.*. CVD micron diamond powders [J]. *Adv. Mater. Res.*, 2013, 797: 495-499.

- [12] STACEY A ,AHARONOVICH I ,PRAWER S ,*et al.* . Controlled synthesis of high quality micro/nano-diamonds by microwave plasma chemical vapor deposition [J]. *Diamond Relat. Mater.* ,2009 ,18(1) : 51-55.
- [13] BUTLER J E ,SUMANT A V. The CVD of nanodiamond materials [J]. *Chem. Vap. Deposition* ,2008 ,14(7-8) : 145-160.
- [14] DOLMATOV V Y ,FUJIMURA T. Physical and chemical problems of modification of detonation nanodiamond surface properties [M] . GRUEN D M ,SHENDEROVA O A ,VUL'A Y. *Synthesis ,Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond* , Dordrecht: Springer , 2005.
- [15] DONNET J B ,FOUSSON E ,WANG T K *et al.* . Dynamic synthesis of diamonds [J]. *Diamond Relat. Mater.* ,2000 9(3-6) : 887-892.
- [16] ŌSAWA E. Recent progress and perspectives in single-digit nanodiamond [J]. *Diamond Relat. Mater.* ,2007 ,16(12) : 2018-2022.
- [17] OSAWA E. Disintegration and purification of crude aggregates of detonation nanodiamond [M] . GRUEN D M ,SHENDEROVA O A ,VUL'A Y. *Synthesis ,Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond* , Dordrecht: Springer , 2005.
- [18] FANG L M ,OHFUJI H ,IRIFUNE T. A novel technique for the synthesis of nanodiamond powder [J]. *J. Nanomater.* , 2013 2013: 201845-1-4.
- [19] FANG L M ,CHEN X P ,OHFUJI H *et al.* . Formation of diamond powders from melamine under high pressure and high temperature [J]. *Chin. Phys. C* ,2013 37(8) : 088002-1-4.
- [20] WALKER D ,CARPENTER M A ,HITCH C M. Some simplifications to multianvil devices for high pressure experiments [J]. *Am. Mineral.* , 1990 ,75(9-10) : 1020-1028.
- [21] HUPPERTZ H. Multianvil high-pressure/high-temperature synthesis in solid state chemistry [J]. *Z. Kristallogr.-Cryst. Mater.* , 2004 219(6) : 330-338.
- [22] LEINENWEBER K D ,TYBURCZY J A ,SHARP Y G *et al.* . Cell assemblies for reproducible multi-anvil experiments (the COMPRES assemblies) [J]. *Am. Mineral.* ,2012 97(2-3) : 353-368.
- [23] DAVYDOV V A ,RAKHMANINA A V ,AGAFONOV V *et al.* . Conversion of polycyclic aromatic hydrocarbons to graphite and diamond at high pressures [J]. *Carbon* ,2004 42(2) : 261-269.
- [24] FERRARI A C ,ROBERTSON J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon [J]. *Phys. Rev. B* , 2000 ,61(20) : 14095-14107.
- [25] IRIFUNE T ,KURIO A ,SAKAMOTO S *et al.* . Materials: ultrahard polycrystalline diamond from graphite [J]. *Nature* , 2003 421(6923) : 599-600.
- [26] TONKOV E Y ,PONYATOVSKY E G. *Phase Transformations of Elements Under High Pressure* [M] . Boca Raton: CRC Press , 2005.
- [27] DAVYDOV V A ,AGAFONOV V ,KHABASHESKU V N. Comparative study of condensation routes for formation of nano- and micro-sized carbon forms in hydrocarbon ,fluorocarbon ,and fluoro-hydrocarbon systems at high pressures and temperatures [J]. *J. Phys. Chem. C* ,2016 ,120(51) : 29498-29509.
- [28] YE F ,LU K. Crystallization kinetics of amorphous solids under pressure [J]. *Phys. Rev. B* ,1999 60(10) : 7018-7024.



李振(1991 -) ,男 ,河南睢县人 ,硕士研究生 2015 年于齐齐哈尔大学获得学士学位 ,主要从事凝聚态高压物理方面的研究。
E-mail: li_zhen_91@163.com



臧金浩(1983 -) ,男 ,河南临颖人 ,硕士 ,助理实验师 ,2008 年于西北大学获得硕士学位 ,主要从事凝聚态高压物理方面的研究。
E-mail: abner_zang@163.com