

炸药爆轰合成纳米金刚石的拉曼光谱和红外光谱研究

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

1. 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049

2. 西北核技术研究所, 陕西 西安 710024

摘 要 用负氧平衡炸药爆轰法合成纳米金刚石,并用粉末 X 射线衍射(XRD)仪、激光 Raman 光谱仪和红外光谱仪等分析仪器对其结构进行表征。XRD 结果表明,纳米金刚石为立方结构,由于其内部结构的高密度缺陷、杂质原子的夹杂使谱线偏离,晶格常数比静压合成的大颗粒金刚石大 0.72%。由于金刚石晶粒细小,Raman 光谱特征峰产生宽化,并且向小波数方向偏移了 3 cm^{-1} ,此外在纳米金刚石中还含有极少量的石墨。红外光谱测试结果中, $3\ 422\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰为 O—H 伸缩振动峰;在 $1\ 634\text{ cm}^{-1}$ 出现了 H_2O 的弯曲振动峰,表明在纳米金刚石样品粉末中含有水分; $2\ 930$ 和 $2\ 857\text{ cm}^{-1}$ 是 CH_2 的反对称和对称伸缩振动吸收峰; $2\ 971\text{ cm}^{-1}$ 是 CH_3 的反对称伸缩振动吸收峰,说明样品中存在极少量的碳氢化合物; $1\ 788\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰为 C=O 伸缩振动吸收峰。文章从纳米金刚石的生成机理上分析了产生这些峰位的原因,结果表明纳米金刚石属于 I 型金刚石,在它之中含有 I aA 型和 I b 型金刚石, I aA 型金刚石的含量比 I b 型金刚石多。

主题词 纳米金刚石;拉曼光谱;红外光谱

中图分类号: O675.3; O656.4; O613.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2005)05-0681-04

引 言

纳米金刚石自从 1988 年被人工合成以来,始终是各国学者研究的热点之一^[1,2]。纳米金刚石具有金刚石和纳米尺寸的双重特性,其应用非常广泛:内燃机用润滑油添加剂;纳米金刚石颗粒增强铝基复合材料;高温高压烧结纳米金刚石聚晶;高性能吸附剂;精细研磨剂;纳米碳微粉改性增强高性能橡胶;纳米金刚石复合镀层;吸波材料;纳米金刚石冷阴极场致发射显示平板等。

为了充分了解纳米金刚石的表面官能团,我们用粉末 X 射线衍射仪、激光 Raman 光谱仪和红外光谱仪等分析手段对其结构进行了表征。

1 实验部分

1.1 样品的制备

采用梯恩梯(TNT)/黑索金(RDX)混合(50/50)注装药柱,质量约 60 g,密度为 $1.60\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,爆炸时的保护性气氛为 CO_2 。把药柱固定在自行设计建造的爆炸容器内的合适

位置,将爆炸容器内抽成粗真空(约为 200 Pa),充入 CO_2 保护性气体。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),得到黑色粉末状的产物。对黑粉用强氧化酸液进行处理后,用去离子水洗至中性,经干燥等后续处理,最终得到灰色纳米金刚石粉末,在干燥皿中存放,用于实验检测。

1.2 样品的表征

X 射线衍射分析使用荷兰的 Philips APD-10 型 X 射线衍射仪(Cu 靶 $K\alpha$ 线,管压 40 kV,电流 40 mA,波长 $\lambda_0 = 0.154\ 06\text{ nm}$),测角仪精度为 $\pm 0.2^\circ$,扫描角度范围 $15^\circ \sim 95^\circ$ 。

激光拉曼散射实验是采用英国 RENISHAW 公司生产的显微共焦拉曼光谱仪 RM2000 型,激光器波长 514.5 nm,显微尺寸范围 $\leq 1\ \mu\text{m}$,光谱分辨率 1 cm^{-1} 。室温下采用背散射方式,探测器扫描范围 $100 \sim 2\ 000\text{ cm}^{-1}$,步长 1 cm^{-1} ,单色仪狭缝宽 24 μm 。

采用美国 Nicolet 仪器公司生产的 Magna-IR 750 型 FTIR 光谱仪测试红外光谱。用针头取微量纳米石墨粉末样品,放在 Spectra Tech 公司生产的红外显微镜专用样品池的

收稿日期:2003-07-05,修订日期:2003-11-20

基金项目:国家“973”计划(G2000026403)资助项目

作者简介:文 潮,1967 年生,西安交通大学博士研究生,西北核技术研究所副研究员

一片金刚石片上,用另外一片金刚石片将样品压平,用 Nic-Plan 红外显微镜附件测定样品的显微红外光谱。

2 结果与讨论

2.1 X 射线粉末衍射 (XRD) 分析

纳米金刚石的 X 射线衍射图谱如图 1 所示。

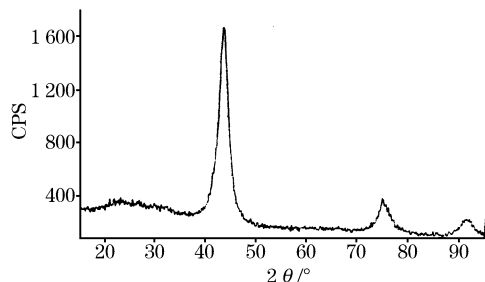


Fig. 1 XRD spectrum of nano-diamond

图 1 为纳米金刚石粉的衍射图谱。在 2θ 分别为 43.6° , 74.86° , 91.2° 时的 3 个宽化的衍射峰分别对应于立方金刚石 (111), (220) 及 (311) 面的特征峰, 说明得到的是立方金刚石晶体。图中谱线严重宽化, 表明得到的纳米金刚石晶粒较小, 并有大量缺陷存在。整个谱线在低角度区有较高的本底, 说明样品中还有一定量的非晶态物质存在。通过 XRD 分析确定这种具有立方结构的纳米金刚石微粒的晶格常数为 $a_0 = 0.35923 \text{ nm}$, 而天然块状金刚石的晶格常数 $a_0 = 0.35667 \text{ nm}$ 。这表明爆炸法合成的金刚石微粒, 其晶格常数比静压合成的大颗粒金刚石增大了 0.72% , 这是由于爆轰法合成金刚石结构中的高密度缺陷、杂质原子的夹杂使谱线产生偏离所致^[3, 4]。

2.2 拉曼光谱研究

纳米金刚石的 Raman 光谱见图 2。

对于宏观尺寸的金刚石和石墨晶体通常在 1332 和 1581 cm^{-1} 处观察到对应于金刚石和石墨十分尖锐的特征峰。在纳米金刚石的 Raman 图谱中, 除了在 1329 和 1580 cm^{-1} 附近有两个宽化的 Raman 峰, 没有其他的 Raman 峰。

在 1329 cm^{-1} 附近的宽化的 Raman 峰是 sp^3 结构的纳

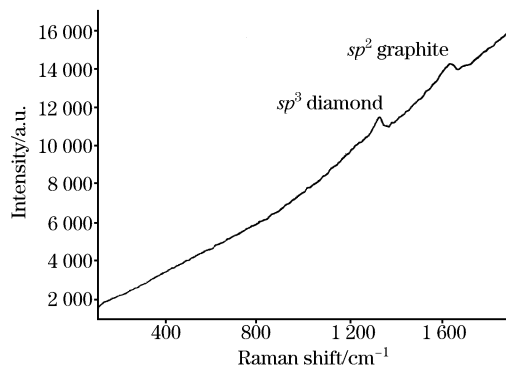


Fig. 2 Raman spectrum of nano-diamond

米金刚石的特征峰, 在 1580 cm^{-1} 附近观察到的较弱的 Raman 峰是 sp^2 结构的纳米石墨。由于金刚石的 Raman 散射截面为石墨的 $1/60$, 这说明在纳米金刚石内仍有微量的 sp^2 结构的纳米石墨残留^[5]。这一结果与 XRD 图谱中 $2\theta = 26^\circ$ 附近的对应于石墨 (002) 面的小峰符合。文献^[5, 6]在研究金刚石的 Raman 光谱时, 发现在 $400 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 之间有一宽化的 Raman 峰, 该峰主要是由于 sp^2 结构的非晶态碳所产生的。在本实验的纳米金刚石粉末的 Raman 谱线中, $400 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 之间没有峰位出现, 同时在 XRD 谱线中, 纳米金刚石粉末在 $20^\circ \sim 30^\circ$ 区域内曲线没有大的鼓包, 说明纳米金刚石中没有大量的非晶态碳存在。

纳米金刚石的晶粒尺寸可以由 Raman 峰半高宽或峰移近似估计。Nemanich^[7] 在研究金刚石薄膜中晶粒大小与 Raman 峰半高宽的对应关系时, 得出如下近似公式

$$\tilde{\omega}L \approx 70(\text{cm}^{-1})(\text{nm})$$

式中 L 为完整晶粒大小 (单位: nm), $\tilde{\omega}$ 为 Raman 峰的半高宽 (cm^{-1})。

文献^[1]采用了如下的近似关系式来测量纳米晶粒的平均粒径

$$L = 2\pi \left(\frac{B}{\Delta\tilde{\omega}} \right)^{1/2}$$

式中 $\Delta\tilde{\omega}$ 为 Raman 峰移 (cm^{-1}); B 为常数, 取 $B = 2.0 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{nm}^2$ 。表 1 是对谱线进行拟合得到的 Raman 峰位、峰移、半高宽以及计算得到的晶粒尺寸。

Table 1 Raman shift, half-peak and mean size of nano-diamond

Sample	Peak position/ cm^{-1}	Peak shift/ cm^{-1}	Half-peak width/ cm^{-1}	Crystalline size/nm	
				From half-peak width ^[7]	From shift ^[8]
1#	1329	3	12.9	5.43	5.13

根据半高宽和峰移计算的纳米金刚石粉的粒径为 $5.43 \sim 5.13 \text{ nm}$ 。

2.3 红外光谱研究

在图 3 中, (a) 为原始光谱, (b) 是经基线校正后的光谱。纳米金刚石粉末样品用量和普通的显微红外光谱测试时的样品用量基本一样, 但纳米金刚石粉末样品的光谱吸光度只有 0.2 左右。从光谱 (b) 可以看出: 3422 cm^{-1} 吸收峰是 O—H 伸缩振动, 在 1634 cm^{-1} 出现了 H_2O 的弯曲振动峰, 说明样

品粉末表面吸附了少量空气中的水分。 2930 和 2857 cm^{-1} 是 CH_2 的反对称和对称伸缩振动吸收峰, 2971 cm^{-1} 是 CH_3 的反对称伸缩振动吸收峰, 说明样品中存在极少量的碳氢化合物。 1788 cm^{-1} 吸收峰为 C=O 伸缩振动吸收峰, 1262 和 1134 cm^{-1} 是金刚石的 C—C 伸缩振动吸收峰。

N, H, B 等轻元素是静压合成金刚石中的主要杂质。目

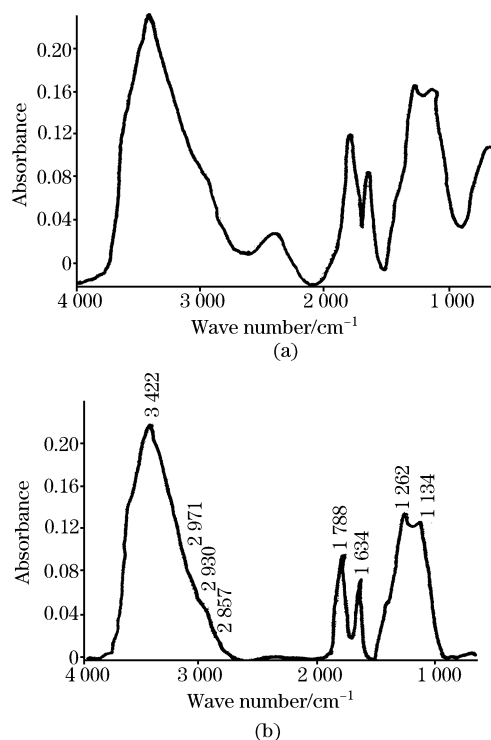


Fig. 3 The FTIR spectra of nano-diamond (a, b)

前红外光谱是研究金刚石类型和杂质成分的主要手段。金刚石按 N 含量和 N 的聚集类型一般分为 I a 型、I b 型、II a 型和 II b 型(含硼)。I a 型约占天然金刚石的 98%。按 N 聚集类型,又可进一步分为 I aA 型、I aB 型、I aAB 型和 I aBA 型^[9]。杂质氮吸收峰很强的为 I 型,无吸收或吸收很弱的为 II 型。

由于金刚石晶格中杂质氮的进入,则在 7~10 μm 区域内出现红外吸收,表现在红外光谱图上为 1430~1000 cm^{-1} 之间的附加吸收峰或杂质峰, I 型金刚石中具 1370, 1430, 1282, 1175, 1100, 1010 cm^{-1} 等红外吸收,而无 1130 cm^{-1} 吸收峰的属 I a 型金刚石;有 1130 cm^{-1} 吸收峰的属 I b 型金刚石。II 型金刚石中有 2800 cm^{-1} 红外特征吸收峰,为 II b 型金刚石,其他则为 II a 型金刚石。对于 I a 型金刚石还可再进行划分: I aA 型金刚石具偶氮 N2(A 心)1282 cm^{-1} 红外吸收线系,且 A 型氮浓度较高; I aB 型金刚石具 N4(4 个置换氮集合体)B 心 1175 cm^{-1} 红外吸收线系,且 B 型氮浓度较高。

纳米金刚石在 1262 cm^{-1} 处有伸缩振动吸收峰,该峰属于 I aA 型金刚石具偶氮 N2(A 心)1282 cm^{-1} 红外吸收线系,只是由于纳米尺寸的缘故,使其峰位发生了偏移。所以纳米金刚石应为 I aA 型金刚石。纳米金刚石在 1134 cm^{-1} 有伸缩振动吸收峰,该峰是 I b 型金刚石的本征峰,所以在纳米金刚石中含有 I b 型的金刚石。纳米金刚石的 1262 cm^{-1} 吸收峰比 1134 cm^{-1} 吸收峰强度大,且峰型尖锐,由此可知,在纳米金刚石中, I aA 型金刚石的含量比 I b 型金刚石的含量多。

炸药爆炸是一个既快速而又复杂的化学变化,对其过程

的详细研究是很困难的,目前人们对它的认识还很不完善。对于炸药爆轰生成的纳米石墨的生成过程我们提出如下的一些看法。

在合成实验中我们所使用的梯恩梯(TNT)炸药是一种“负氧”平衡炸药,其分子式为 $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$,其化学反应式为

$$2\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6 \rightarrow 5\text{H}_2\text{O} + 3.5\text{CO} + 1.75\text{CO}_2 + 3\text{N}_2 + 8.75\text{C}$$

在反应过程中,首先是 TNT 炸药分解,生成 C, H, O, N 原子。然后是 H, O 原子结合形成 H_2O 。由于 O 原子较少,只有部分 C 原子和 O 结合,生成 CO 和 CO_2 ,但还有一部分游离 C 以原子或原子团的形式存在。而 N 原子相互结合,生产 N_2 。炸药在爆炸过程中,爆炸产物的初始压力可达 20~30 GPa,温度可高达 3000~3500 K。由 TNT 产生的游离碳原子或原子团,这些原子或原子团在反应区中经扩散碰撞凝聚成较大的具有一定尺寸的碳液滴形式存在。当液滴互相粘结长大到一定程度,它将逐渐失去液体性质,以所谓的准液态(表面原子层为液态而内部为有序结构)存在。同时由于爆轰产物的膨胀冷却,它将迅速凝固固化。在这种高压和高温条件下,碳液滴可以相互结合生成金刚石。但是在炸药爆炸过程中,由于爆炸压力极大,晶核的生长比较困难。另外,由于爆炸后产生的高压持续时间极短($10^{-6} \sim 10^{-7}$ s 以下)^[10],因此金刚石晶核来不及生长成较大的晶粒,而只能生成大量尺寸很小且结晶不完整的球状纳米金刚石微粒。

在爆炸的过程中,有 N, H, O 原子存在,纳米金刚石微粒由于结构的缺陷而在表面存在悬键,这样就可能有 H, O, N 原子被吸附到纳米金刚石微粒的表面。从实验结果可知, C 原子与 H 原子结合,这样在纳米金刚石的红外光谱中就有 CH_2 的反对称和对称伸缩振动吸收峰,以及 CH_2 的弯曲振动吸收峰,说明样品中存在少量的碳氢化合物。同样, C 原子与 O 结合,在纳米金刚石表面有 C=O 键; H 与 O 结合,生成 H_2O 也会被吸附在纳米金刚石微粒的表面。

从纳米金刚石的生成机理上分析可知,在纳米金刚石的生产过程中,必有 H, O 原子吸附在其表面,这一分析结果与红外光谱分析的结果一致。

3 结 论

综上所述,我们可以得出如下的结论:

(1)用负氧平衡炸药爆轰制备的纳米金刚石是立方结构的金刚石,它的晶格常数比静压合成的大颗粒金刚石大 0.72%。这是由于其内部结构中的高密度缺陷、杂质原子的夹杂或碳原子使谱线偏离平衡位置所致。

(2)纳米金刚石的 Raman 光谱表明,其 Raman 峰由于金刚石晶粒细小而宽化,并且向小波数方向偏移了 3 cm^{-1} ,在纳米金刚石中还含有极少量的石墨。

(3)红外光谱结果表明,在纳米金刚石微粒的表面含有 H, O 元素。

(4)纳米金刚石属于 I 型金刚石,在它之中含有 I aA 型金刚石和 I b 型金刚石, I aA 型金刚石的含量比 I b 型金刚石的含量多。

参 考 文 献

- [1] Gneiner N L, Phillips D S, Johnson J D, Volk F. *Nature*, 1988, 333: 440.
- [2] WEN Chao, LI Xun, SUN De-yu, GUAN Jin-qing, LIU Xiao-xin et al(文 潮, 李 迅, 孙德玉, 关锦清, 刘晓新等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2005, 25(1): 54.
- [3] XU Tao, ZHAO Jia-zheng, XU Kang(徐 洸, 赵家政, 徐 康). *Journal of Chinese Electron Microscopy Society(电子显微学报)*, 1999, 18(4): 438.
- [4] Yamada K, Sawaoka A B. *Carbon*. 1994, 32: 665.
- [5] CHEN Peng-wan, YUN Shou-rong, HUANG Feng-lei et al(陈鹏万, 恽寿榕, 黄风雷等). *Chinese Journal of High Pressure Physics(高压物理学报)*, 1999, 13(1): 59.
- [6] Yoshikawa M, Mori Y et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 62(24): 14.
- [7] Nemanich R J. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1994, 9: 2839.
- [8] ZHANG Li-de, MOU Ji-mei(张立德, 牟季美). *Nano-materials and Nano-structure(纳米材料与纳米结构)*. Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2001. 146.
- [9] YANG Ming-xing, PAN Zhao-lu, GUO Xiao-ming(杨明星, 潘兆楷, 郭孝明). *Journal of Gems and Gemology(宝石和宝石学杂志)*, 2000, 2(4): 29.
- [10] WEN Chao, GUAN Jin-qing, SUN De-yu et al(文 潮, 关锦清, 孙德玉等). *Transaction of Beijing Institute of Technology(北京理工大学学报)*, 2003, 23(Supp.): 327.

Studies on Nano-Diamond Prepared by Explosive Detonation by Raman and Infrared Spectroscopy

WEN Chao^{1, 2}, JIN Zhi-hao¹, LIU Xiao-xin², LI Xun², GUAN Jin-qing², SUN De-yu², LIN Ying-rui², TANG Shi-ying², ZHOU Gang², LIN Jun-de²

1. State Key Laboratory of Mechanical Behavior of Materials, Xian Jiaotong University, Xian 710049, China
2. Northwest Institute of Nuclear Technology, Xian 710024, China

Abstract Nano-diamond was synthesized by TNT/RDX explosives detonation in a steel chamber and characterized by X-ray diffraction(XRD), laser Raman spectroscopy, and infrared spectroscopy. XRD results indicate that nano-diamond has cubic diamond structure. The parameter of unit cell of nano-diamond is 0.359 23 nm and is 0.72% larger than that of the bulk diamond. The high-density defects and other impurity atoms in the nano-diamond structure may lead to the large lattice constant. The examination results of Raman spectra show that the Raman band is broader and shifts to low frequency by 3 cm⁻¹, because the size of nano-diamond reaches nanometer order. There is little graphite in the nano-diamond. There are two peaks in FTIR of the nano-diamond, which are characteristic peaks of diamond at 1 262 and 1 134 cm⁻¹. Besides these two peaks, there are six peaks at 3 422, 1 643, 2 971, 2 930, 2 857 and 1 788 cm⁻¹ respectively. The FTIR bands at 2 930 and 2 857 cm⁻¹ are the antisymmetrical and symmetrical stretch vibration absorption spectra of CH₂ respectively. The 3 422 cm⁻¹ is the stretch vibration absorption peak of O—H. The 1 634 cm⁻¹ confirms that there are H₂O in the nano-diamond. The 2 971 cm⁻¹ is the antisymmetrical stretch vibration absorption peak of CH₃. The 1 788 cm⁻¹ is the stretch vibration absorption peak of C=O. These indicate that there are H and O elements in the nano-diamond. From the mechanism of the nano-diamond, the authors discuss the reason for the vibration absorption peaks of O—H, CH₂, CH₃, and C=O, existing in the FTIR of the nano-diamond.

Keywords Nano-diamond; Raman spectroscopy; Infrared spectroscopy

(Received July 5, 2003; accepted Nov. 20, 2003)