

类洋葱结构基元构成的高强非晶碳

欧阳魏¹, 张 祥¹, 梁子太¹, 刘 兵¹, 武英举^{1,2}, 李宝忠¹, 孙 磊¹, 应 盼¹, 赵智胜¹

(1. 燕山大学, 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 高压科学研究中心, 河北 秦皇岛 066004;

2. 燕山大学理学院, 河北省微结构材料物理重点实验室, 河北 秦皇岛 066004)

摘 要: 非晶碳是一类无序碳材料, 通常表现出与晶体碳材料不同的机械、电学、光学和热学性能。探索高性能的非晶碳材料一直是研究热点。本工作报道了一种类洋葱结构基元构成的高强非晶碳, 这种非晶碳是由高温高压(1 700~2 000 °C、6 GPa)处理碳黑获得的, 表现出优异的机械性能。性能最佳样品的纳米压痕硬度、压痕弹性回复率、单轴压缩和抗折强度分别高达 5.1 GPa、80.1%、956.4 MPa 和 216.0 MPa, 其中, 压缩强度和抗折强度分别是日本东洋炭素 ISO-68 型石墨的 5.6 倍和 2.8 倍。这种非晶碳还具有良好的导电性, 其室温电阻率可低至 75.7 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ 。这种高强导电的非晶碳可以作为电极材料、模具材料被广泛应用。

关键词: 非晶碳; 高温高压; 类洋葱结构; 高强

中图分类号: TQ127.1+1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)07-1776-07

网络出版时间: 2022-06-01



High-Strength Amorphous Carbon Composed of Onion-Like Structure Elements

OUYANG Wei¹, ZHANG Xiang¹, LIANG Zitai¹, LIU Bing¹, WU Yingju^{1,2}, LI Baozhong¹, SUN Lei¹, YING Pan¹, ZHAO Zhisheng¹

(1. Center for High Pressure Science (CHiPS), State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, Hebei, China; 2. Key Laboratory for Microstructural Material Physics of Hebei Province, School of Science, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, Hebei, China)

Abstract: Amorphous carbon is one of disordered carbon materials usually exhibits different mechanical, electrical, optical and thermal properties from crystalline carbon materials. Exploring high-performance amorphous carbon materials is always a research hotspot. In this paper, a high-strength amorphous carbon composed of onion-like structural elements was reported. This kind of amorphous carbon was obtained *via* treating carbon black at high temperature and high pressure (*i.e.*, 1 700–2 000 °C and 6 GPa), which shows excellent mechanical properties. The nano indentation hardness, indentation elastic recovery, uniaxial compressive and flexural strength of the sample with best performance are 5.1 GPa, 80.1%, 956.4 MPa and 216.0 MPa, respectively. The compressive and flexural strengths of the amorphous carbon are 5.6 times and 2.8 times greater than those of Toyo Tanso ISO-68 graphite, respectively. This kind of amorphous carbon also has a good conductivity, and its room-temperature resistivity can be as low as 75.7 $\mu\Omega\cdot\text{m}$. This high-strength conductive amorphous carbon can be widely used as electrode and mold materials.

Keywords: amorphous carbon; high temperature and high pressure; onion-like structure; high strength

碳是自然界中分布最广泛的基础元素之一, 具有 sp 、 sp^2 和 sp^3 杂化轨道成键方式, 可以形成众多碳同素异形体, 如石墨、金刚石、富勒烯^[1]、碳纳米管^[2]、石墨烯^[3]及非晶碳^[4-12]等。每一种碳同素异

形体的发现都极大地推动了科技的发展和社会的进步。如今, 碳材料在人们的生产生活中占据着越来越重要的地位, 在机械、冶金、半导体、电子以及航空航天等领域得到了广泛的应用。

收稿日期: 2022-01-13。 修订日期: 2022-02-24。

基金项目: 国家自然科学基金(91963203、52090020、52073245、51722209)。

第一作者: 欧阳魏(1995—), 男, 博士研究生。

通信作者: 赵智胜(1984—), 男, 教授;

武英举(1990—), 男, 讲师。

Received date: 2022-01-13. Revised date: 2022-02-24.

First author: OUYANG Wei (1995—), male, Doctoral candidate.

E-mail: ouyw_7165@163.com

Correspondent authors: ZHAO Zhisheng (1984—), male, Professor;

WU Yingju (1990—), male, Lecturer.

E-mail: zzhao@ysu.edu.cn; wuyj@ysu.edu.cn

石墨具有层状结构, 层间弱的 van der Waals 力致使石墨容易沿层间方向滑移和解理。因此石墨材料的机械性能普遍较差^[13]。在利用石墨粉直接烧结合制备石墨块材时, 由于石墨粉为板片状, 具有各向异性, 取向不同的石墨片之间很容易形成“卡片搭桥”结构, 增加了石墨致密化难度。此外, 石墨层间原子是通过强共价键相连的, 烧结过程中原子扩散系数低。因此, 通过石墨粉体的致密化烧结合来合成高密、高强的石墨块体比较困难^[14]。现在石墨制品主要通过煤焦和沥青等含碳前驱体高温下炭化和石墨化来制备^[15-16]。这种制备工艺较为复杂, 需要经历多次浸渍、煅烧, 周期长且制备出的材料均匀性也难以保障。目前机械性能最好的商业化石墨制品来自于日本东洋炭素公司, 其单轴压缩强度高达~210 MPa, 抗折强度为~100 MPa^[17]。

非晶碳是一类原子排列长程无序的碳材料。由于碳原子键合方式的多样性以及短程组织结构的可变性, 非晶碳展现了丰富的组织结构类型和性能组合。例如, 玻璃碳是由无序弯曲多层石墨烯碎片和类富勒烯结构组成^[6-8], 其单轴压缩强度高达~1 GPa, 还具有轻质、导电特性^[6]。利用物理化学沉积法获得的高 sp^3 含量非晶碳膜(ta-C)是一种超硬的半导体材料^[12]。这些非晶碳材料表现出优异的力学性能以及独特的光电特性, 受到人们越来越多的关注。

研究者们利用亚稳碳前驱体在放电等离子烧结合(SPS)过程中的相变获得了高强非晶碳。例如, Ran 等^[14]以不同粒径(100、50、10 nm)的纳米金刚石混合粉体为原料, 通过 SPS 烧结合, 在 80 MPa、1 600 °C 条件下合成了一种非晶碳, 并命名为超强碳块材(UHSBC)。这种非晶碳由类洋葱结构基元构成, 结构基元间通过外层石墨烯的交联合并在一起^[14]。类洋葱结构基元是通过金刚石石墨化形成的, 受初始金刚石晶粒尺寸和形状的影响, 表现出不同的结构特征。小粒径(10 nm)金刚石颗粒转变成的类洋葱基元具有规则的同心圆结构, 大粒径金刚石颗粒转变成的类洋葱基元具有扁平的胶囊状结构^[14]。类洋葱结构可以限制原子层间的滑移和解理, 提高块材的机械性能, 该非晶碳的纳米压痕硬度、杨氏模量和抗折强度分别高达 2.6 GPa、31.3 GPa 和 150.0 MPa, 远高于商业化的高强石墨^[14]。此外, 金刚石的石墨化过程伴随着体积膨胀, 可以提高合成块材的致密度, 该非晶碳的密度达到 1.84 g/cm³^[14]。在此研究基础上, 他们在鳞片石墨中添加了质量分数为 0~50%的纳米金刚石粉末, 通过 SPS 烧结合在 80 MPa、

1 700 °C 条件下实现了鳞片石墨的致密化, 合成块材的密度高达~1.96 g/cm³^[18]。这种块体碳材料的硬度、杨氏模量和抗折强度分别高达 1.4 GPa、21.0 GPa 和 125.0 MPa, 相比于石墨有了很大改善^[18]。这是由于金刚石石墨化形成的纳米洋葱碳嵌入鳞片石墨中起到了结构的固化作用。Wu 等^[9]以 C₆₀ 为原料, 在 50 MPa、1 100~2 000 °C 的温度范围内进行 SPS 烧结合, 合成了一类高强非晶碳块材。这类非晶碳由交联的弯曲多层石墨烯片段构成^[9]。而且, 随着合成温度的升高, 这些多层石墨烯片段会融合长大, 其原子层厚度从 2~3 层增加到 7~8 层, 面内尺寸从 1~2 nm 增长到~8 nm, 同时其曲率也会逐渐降低, 有序度增加^[9]。测得的性能最好样品的纳米压痕硬度、压痕弹性回复率和单轴压缩强度分别达到 3.80 GPa、85.50%和 1.25 GPa^[9]。

高温高压可以诱导 sp^2 杂化向 sp^3 杂化的碳转变, 在高温高压条件下处理亚稳碳前驱体有望制备出高性能非晶碳。例如 Hu 等^[10-11]在 5~25 GPa 的高压条件下热处理玻璃碳获得了一类 sp^2 - sp^3 混合杂化的非晶碳, 其中 sp^3 成分最高可达~22%, 弥散分布在不同取向石墨烯层的弯曲区域或者夹层之间, 形成了三维连接的石墨烯网络结构^[10]。这类非晶碳的平均层间距在 3.13~3.46 Å 之间, 小于玻璃碳前驱体间距(3.6 Å), 被称为“压缩玻璃碳”^[10-11]。压缩玻璃碳具有优异的机械性能, 在 25 GPa、800 °C 获得的样品中, sp^3 成分约为 16%, 其硬度、压缩强度、杨氏模量和压痕弹性回复率分别为 26、9、313 GPa 和 70%^[10]。而在 5 GPa、1 000 °C 获得的样品中 sp^3 成分约为 10%, 其硬度、压缩强度、杨氏模量和压痕弹性回复率分别为 10.0、2.5、62.0 GPa 和 90%^[11]。

碳黑是由碳氢化合物经不完全燃烧或受热分解形成的一种非晶碳粉末, 常被用做颜料或者是橡胶的补强剂^[19]。本研究在工业压力 6 GPa 条件下热处理碳黑前驱体获得了一种由类洋葱结构基元构成的非晶碳块材, 与之前报道的超强碳块材^[14]相比, 这种非晶碳内部的类洋葱结构基元更加规则, 类洋葱碳基元之间通过弯曲的多层石墨烯缠绕包裹在一起, 结合更加紧密, 其密度达 2.17 g/cm³。这种块材表现出了优异的机械性能和良好的导电性。

1 实验

1.1 样品制备

使用原料为 Alfa Aesar 公司生产的碳黑粉末

(100% compressed, 纯度大于 99%)。高压合成使用六面顶压机, 该装置标准配件为立方叶腊石块(传压介质)、石墨管(加热层)、氧化锆管(保温层)、以及六方氮化硼坩埚(隔热层), 使用 C 型热电偶进行原位温度测量, 通过校压曲线来标定压力。首先将碳黑粉末装入硬质合金模具预压成型(双向加压 4 MPa, 保压 5 min), 预压坯体为 $\phi 5 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 的圆柱体。将坯体装入组装块, 放进压腔中进行高压高温处理。设定压力为 6 GPa, 设定温度为 1 700、1 800、1 900 °C 和 2 000 °C, 升温速率和降温速率均为 100 °C/min, 保温时间 30 min。到达保温时间后缓慢降至室温, 随后卸压, 取出样品。将合成的样品表面进行抛光, 用于组织结构和性能表征。采用 Archimedes 排水法测量了合成样品的密度。

1.2 结构表征与性能测试

使用 X 射线衍射仪(XRD, Smartlab Rigaku, Japan)对样品进行相分析, 电压和电流分别是 45 kV 和 200 mA, 扫描步长 0.02 °, 扫描速率 5 (°)/min。使用 Raman 光谱仪(Lapha300R, WITec, Germany)对样品进行分析, 激光波长为 532 nm。利用高分辨透射电子显微镜(Arm300F2, JOEL, Japan)对样品进行显微组织结构分析, 电子束加速电压为 300 kV。

使用纳米压痕仪(G200, KLA-Tencor, American)得出样品的载荷-位移曲线, 依据 Oliver 等^[20]提出的模型计算样品的纳米压痕硬度、压痕弹性回复率和杨氏模量, Poisson 比设定为 0.2, 测试使用的压头是 Berkovich 型金刚石压头。测试载荷为 50 mN, 加载、保载和卸载时间分别为 15、10 s 和 10 s。

使用力学性能测试系统(MTII/Fullman-SEM tester 2000, American)测试样品在室温下的单轴压缩强度, 加载速度设为 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 试样尺寸为 $\phi 2 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的圆柱体。利用视频引伸计(Mercury RT, Sobriety SRO, Czech)测量样品在单轴压缩过程中的应变。基于三点弯曲法测量样品的抗折强度, 跨距为 1.8 mm, 加载速率为 0.01 mm/min, 试样制成尺寸为 0.50 mm $\times$ 0.75 mm $\times$ 2.50 mm 的长方体。测试了日本东洋炭素公司生产的 ISO-68 型石墨的压缩和抗折强度进行对比。在相同的试样尺寸和测试条件下, 测得的 ISO-68 型号石墨的压缩强度和抗折强度分别为 186.5 MPa 和 78.1 MPa, 与东洋炭素公司给出的性能指标(171.5 MPa、76.4 MPa)^[17]接近。

使用美国 Quantum Design 公司生产的 PPMS 设备测量样品的室温电阻, 结合电阻率计算公式得出样品的室温电阻率。试样尺寸为 0.28 mm $\times$ 1.68 mm $\times$

2.80 mm。

2 结果与讨论

2.1 组织结构分析

图 1 为 6 GPa、1 700~2 000 °C 处理碳黑后获得样品的 X 射线衍射(XRD)谱。图 1 中虚线标记的峰位分别对应于标准石墨的(002)、(100)、(004)以及(110)特征衍射峰^[21]。原料碳黑仅有 4 个宽化的衍射峰, 其中对应于石墨层间距的(002)衍射峰与标准石墨的峰相比偏左, 计算得到的平均层间距 d 值为 3.48 Å, 大于标准石墨的层间距 3.35 Å。经过高温高压处理之后, 样品的(002)衍射峰往右偏移, 与石墨的衍射峰位一致, 表明内部类石墨层的平均层间距减小, 接近石墨。此外, 与前驱体碳黑相比, 合成块材的(002)衍射峰的峰宽变窄, 表明材料中类石墨结构的堆积更加有序^[22–23]。不同温度合成的样品具有相似的衍射峰, 表明这些样品的内部组织结构类似。

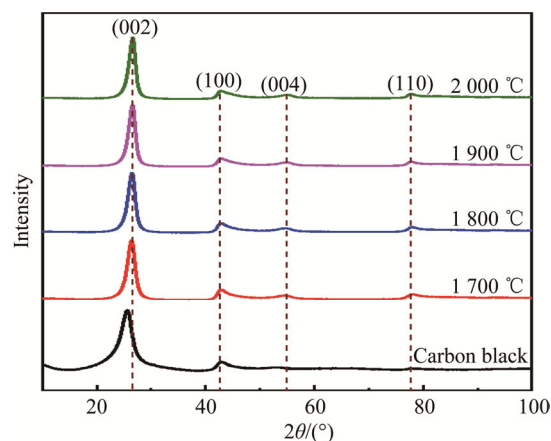


图 1 在 6 GPa、1 700~2 000 °C 处理碳黑后获得样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of samples obtained by treating carbon black at 6 GPa and 1 700–2 000 °C

图 2 为碳黑在 6 GPa、1 700~2 000 °C 处理之后获得样品的 Raman 光谱。由图 2 可见, 样品的 Raman 峰主要有 D 峰、G 峰和二阶 Raman 峰。在 $1\,361 \text{ cm}^{-1}$ 处的 D 峰代表石墨中的缺陷和无序^[11,24], 在单晶石墨的 Raman 光谱中没有这个峰。在 $1\,596 \text{ cm}^{-1}$ 处的 G 峰是由 sp^2 键合碳原子的面内拉伸振动引起的^[11,24]。D 峰和 G 峰的强度比通常被认为与材料中石墨畴的平均面内尺寸成反比^[24], 可以用于估计石墨材料的缺陷或无序程度。而对于非晶碳, Ferrari 等^[25]认为 D 峰的增强表明结构的有序化, 与石墨中的情况相反, 认为 D 峰的强度与非晶结构中六元环的含量成

正比。由图 2 可见, 相较于原料碳黑, 在 1 700、1 800 °C 和 1 900 °C 获得样品的 D 峰与 G 峰的强度比逐渐增加, 按照 Ferrari 等的理论来分析, 表明随着处理温度的升高, 样品的有序度不断提高^[25]。然而, 当处理温度进一步提高到 2 000 °C 之后, 样品中 D 峰与 G 峰的强度比反而降低, 这是由于样品进一步石墨化, 有序度增加^[24]。

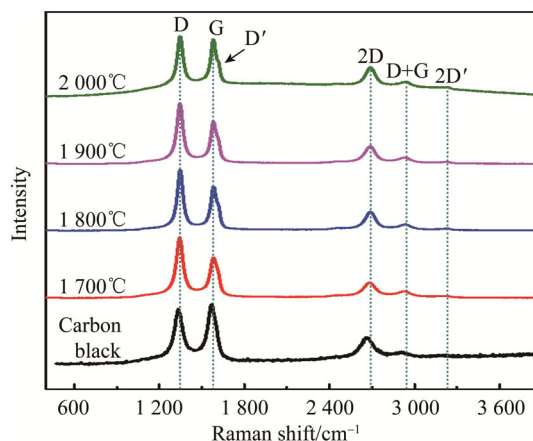


图 2 在 6 GPa、1 700~2 000 °C 处理碳黑后获得非晶碳的 Raman 光谱

Fig. 2 Raman spectra of amorphous carbon obtained by treating carbon black at 6 GPa and 1 700–2 000 °C

另外, 发现不同温度获得样品的 G 峰都有明显不对称性, 这是由 1 620 cm^{-1} 附近的 D' Raman 峰引起的, D' 的出现与类石墨结构边缘的 E_{2g} 振动模式有关, 也表明结构的有序度提高^[26]。在二阶的 Raman 光谱中还有 3 个不同的 Raman 峰, 分别是 2D 峰(2 714 cm^{-1})、D+G 峰(2 954 cm^{-1})以及 2D' 峰(3 230 cm^{-1})。由图 2 可见, 合成非晶碳样品的 2D 峰与原料碳黑相比向右偏移, 表明经过高温高压处理之后, 材料内部的类石墨结构的层数增加^[27]。而在不同温度合成的样品中, 2D 峰的变化不明显, 表明随着合成温度的升高材料内部类石墨结构的层数变化不大。

图 3a 和图 3b 为原料碳黑的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图像, 图 3b 为图 3a 中方框区域的局部放大。由图 3a 和图 3b 可见, 原料碳黑由弯曲并相互纠缠的多层石墨烯组成。这些多层石墨烯层的厚度在 5~10 层之间, 通过卷曲缠绕形成球形的团聚体。团聚体的内部有多个类洋葱结构单元, 直径在 10 nm 以内。而团聚体外部是比较有序的多层石墨烯层, 包裹着内部的类洋葱结构单元, 并将相邻的团聚体缠绕连结在一起。

在 6 GPa、1 700~2 000 °C 获得的非晶碳的

HRTEM 照片如图 3c~图 3f 所示, 这类非晶碳是由类洋葱的结构基元组成。结构基元的核心为无序紊乱的非晶结构, 直径约为 3~5 nm。外层是同心圆结构的类石墨层, 厚度可达 20 层。这些同心圆结构比较规则, 接近球形, 但是仍然存在一些褶皱和随机的弯曲。另外, 在碳黑中起连结团聚体作用的多层石墨烯层经过高温高压处理后, 仍然随机缠绕在类洋葱结构基元周围, 将多个相邻的结构基元紧密的连接在一起。从样品的选区电子衍射(SAED)结果中可以观察到比较明亮的衍射环, 对应于 HRTEM 中观察到的较为有序的类洋葱层状结构, 与 XRD 结果比较一致。

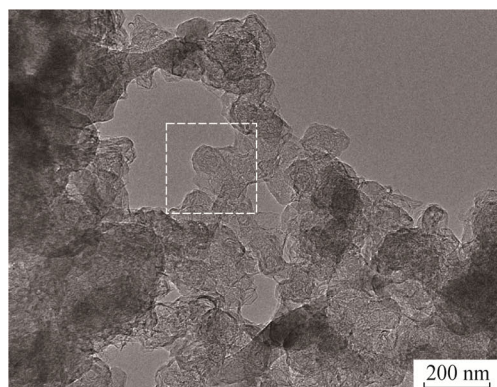
与之前报道的超强碳块材^[14]相比, 这种非晶碳内部的类洋葱结构基元更加规则, 接近球形。从前驱体碳黑中保留下来的弯曲多层石墨烯缠绕包裹着相邻的类洋葱碳基元, 并在合成压力的作用下结合的更加紧密。密度测试结果表明这种非晶碳的密度为 $(2.17 \pm 0.01) \text{ g/cm}^3$, 合成温度对获得非晶碳的密度影响不大。

2.2 性能测试与分析

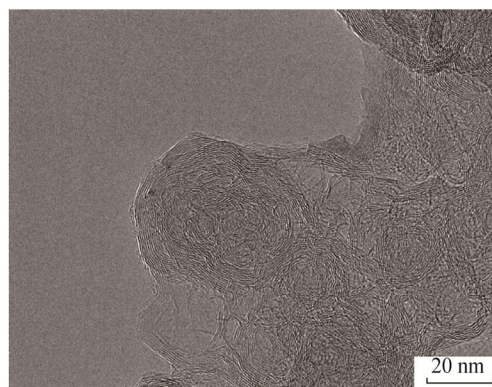
测试了不同温度合成的非晶碳以及之前报道^[17]的 ISO-68 型石墨的机械性能, 测得的 1 800 °C 合成的非晶碳以及 ISO-68 型石墨的纳米压痕载荷-位移曲线如图 4 所示, 根据载荷-位移曲线分别计算出相应的纳米压痕硬度、压痕弹性回复率和杨氏模量。此外, 还测量了不同样品的单轴压缩和抗折强度, 测试结果均列在表 1 中。这种非晶碳的纳米压痕硬度、压痕弹性回复率和杨氏模量分别在 4.5~5.1 GPa、71.7%~82.3%和 45.4~51.2 GPa 之间, 单轴压缩和抗折强度分别在 856.6~956.4 MPa 和 205.1~216.0 MPa 之间。在 1 800 °C 获得的样品具有最佳的机械性能, 其纳米压痕硬度、压痕弹性回复率、压缩强度和抗折强度分别为 5.1 GPa、80.1%、956.4 MPa 和 216.0 MPa。同时列出了 ISO-68 型石墨^[17]的机械性能。通过对比可以发现, 这种非晶碳的纳米压痕硬度、压缩强度和抗折强度分别是 ISO-68 型石墨的 5.8、5.6 倍和 2.8 倍, 机械性能优异。机械性能的提升与显微组织结构有关。对于石墨材料, 层间 van der Waals 力的结合强度低, 在应力作用下容易发生劈裂, 导致机械性能较差。而在这种由类洋葱结构基元构成的非晶碳材料中, 结构基元中的类石墨层是弯曲闭合的, 结构基元之间由弯曲的多层石墨烯缠绕包裹连结在一起。这种组织结构可以避免层间的滑移和解理, 能充分利用类石墨结构层内方向的

高强度来提高材料的宏观块体强度。在 2 000 °C 获得样品的性能出现了小幅度下降,这是由于较高的热处理温度导致其内部的类洋葱结构单元略微长大,更加有序,缠绕包裹在相邻结构基元周围的弯曲多层石墨烯减少造成的。另外,这种非晶碳与之

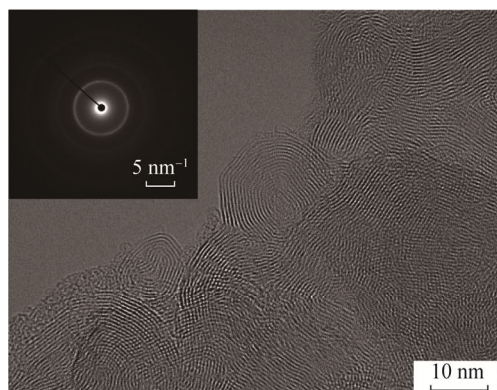
前报道的超强碳块材^[14]相比,表现出更高的机械性能,这是由于这种非晶碳中的类洋葱结构基元更加规则,而且在高温高压作用下,块体的烧结密度更高,外层缠绕的多层石墨烯与基元之间的结合强度更高,导致了性能的进一步提升。



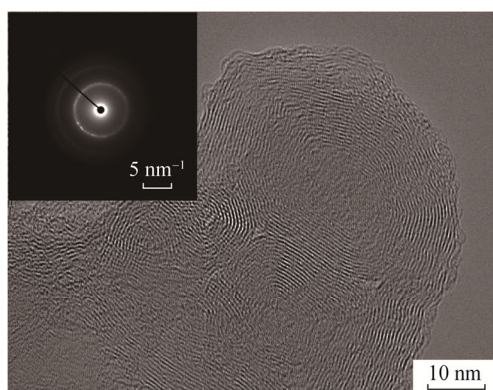
(a) HRTEM image of raw carbon black



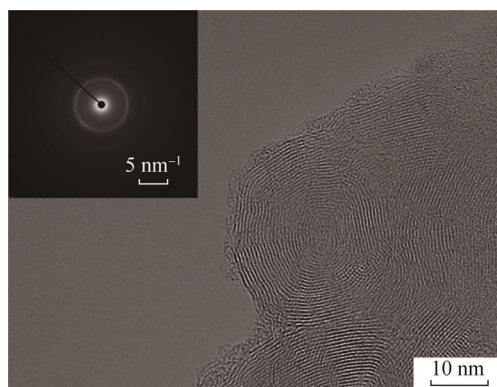
(b) HRTEM image of raw carbon black



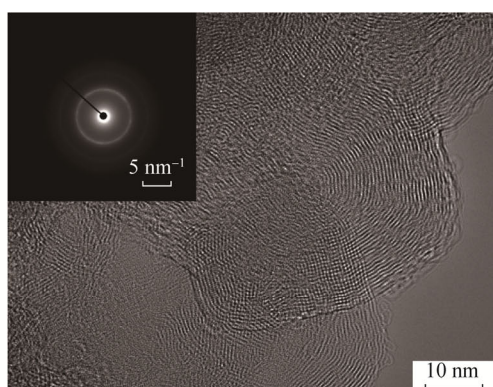
(c) 1 700 °C



(d) 1 800 °C



(e) 1 900 °C



(f) 2 000 °C

图3 原料碳黑以及经 6 GPa、1 700 °C、1 800 °C、1 900 °C 和 2 000 °C 处理后获得非晶碳的 HRTEM 照片和选区电子衍射
Fig. 3 HRTEM and SAED analysis of raw carbon black and amorphous carbon obtained at 6 GPa and 1 700 °C, 1 800 °C, 1 900 °C and 2 000 °C

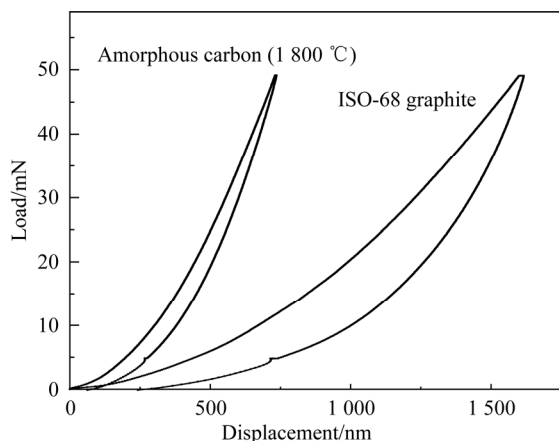


图 4 1 800 °C 合成的非晶碳以及 ISO-68 型石墨的纳米压痕载荷-位移曲线

Fig. 4 Nanoindentation load-displacement curves of amorphous carbon synthesized at 1 800 °C and ISO-68 graphite

采用 PPMS 测定了非晶碳的室温电阻率，其范

围为 75.7~115.8 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ ，其中 1 800 °C 条件下获得样品的室温电阻率为 115.8 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ ，而 2 000 °C 获得的样品由于热处理温度较高，其内部组织结构相对更加有序，从而表现出了最佳的导电性，室温电阻率约为 75.7 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ 。这类高强非晶碳块材的电阻率高于石墨材料的电阻率(9.0~15.5 $\mu\Omega\cdot\text{m}$)^[17]。

3 结论

以碳黑为前驱体，经过 6 GPa、1 700~2 000 °C 处理之后获得的非晶碳由规则的类洋葱结构基元构成，结构基元之间通过弯曲的多层石墨烯缠绕包裹在一起。其密度为(2.17±0.01) g/cm³，最佳性能样品的纳米压痕硬度、压痕弹性回复率、单轴压缩强度和抗折强度分别高达 5.1 GPa、80.1%、956.4 MPa 和 216.0 MPa，电阻率低至 75.7 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ 。这种具有优异机械和导电性能的非晶碳块材具有良好的应用前景。

表 1 不同温度合成样品的机械性能

Table 1 Mechanical properties of samples synthesized at different temperatures

Synthesis temperature	Density/(g·cm ⁻³)	Young's modulus/GPa	Nanoindentation hardness/GPa	Indentation elastic recovery/%	Compressive strength/MPa	Flexural strength/MPa
1 700 °C	2.16	45.2	5.1	82.3	953.2	206.6
1 800 °C	2.17	45.6	5.1	80.1	956.4	216.0
1 900 °C	2.18	50.1	5.0	77.1	870.4	214.6
2 000 °C	2.18	50.4	4.5	71.7	856.6	205.1
ISO-68 Graphite ^[17]	1.82	13.2	0.88		171.5	76.4

参考文献:

- [1] KRATZSCHMER W, LAMB L D, FOSTIROPOULOS K, et al. Solid C₆₀: A new form of carbon[J]. Nature, 1990, 347(6291): 354–358.
- [2] LIJIMA S, ICHIHASHI T. Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter[J]. Nature, 1993, 363(6430): 603–605.
- [3] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene[J]. Nat Mater, 2009, 6: 11–19.
- [4] ZHANG S S, LI Z H, LUO K, et al. Discovery of carbon-based strongest and hardest amorphous material[J]. Natl Sci Rev, 2021, 9(1): nwab140.
- [5] ZHANG S S, WU Y J, LUO K, et al. Narrow-gap, semiconducting, superhard amorphous carbon with high toughness, derived from C₆₀ fullerene[J]. Cell Rep Phys Sci, 2021, 2: 100575.
- [6] GARION C. Mechanical properties for reliability analysis of structures in glassy carbon[J]. World J Mech, 2014, 4(3): 44181.
- [7] ZHAO Z S, WANG E F, YAN H, et al. Nanoarchitected materials composed of fullerene-like spheroids and disordered graphene layers with tunable mechanical properties[J]. Nat Commun, 2015, 6(1): 1–10.
- [8] HARRIS P J. New perspectives on the structure of graphitic carbons[J]. Crit Rev Solid State, 2005, 30(4): 235–253.
- [9] WU Y J, ZHANG S S, LIANG Z T, et al. Strong amorphous carbon prepared by spark-plasma sintering C₆₀[J]. J Am Ceram Soc, 2021, 104(4): 1655–1660.
- [10] HU M, HE J L, ZHAO Z S, et al. Compressed glassy carbon: An ultrastrong and elastic interpenetrating graphene network[J]. Sci Adv, 2017, 3(6): e1603213.
- [11] HU M, ZHANG S S, LIU B, et al. Heat-treated glassy carbon under pressure exhibiting superior hardness, strength and elasticity[J]. J Materomics, 2021, 7(1): 177–184.
- [12] RWA J O, ANDRIENKO I, PENG J L, et al. Thermally induced sp² clustering in tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films[J]. J Appl Phys, 2004, 96(11): 6286–6297.
- [13] HOWE P J. Properties of graphite[J]. J Am Ceram Soc, 1952, 35(11): 275–283.
- [14] RAN J J, LIN K P, YANG H T, et al. A new family of carbon materials with exceptional mechanical properties[J]. Appl Phys A, 2018, 124(3): 1–7.
- [15] TOJO J. Production process and major applications for isotropic graphite[J]. TANSO, 2008, 234: 234–243.
- [16] SHEN K, HUANG A H, HU K, et al. Advantages of natural microcrystalline graphite filler over petroleum coke in isotropic graphite preparation[J]. Carbon, 2015, 90: 197–206.
- [17] TOYO TANSO, Property Data of Isotropic Graphite. 2021. Available

from: http://www.toyotanso.com.tw/news_detail.php.

- [18] LIN K P, FANG H L, GAO A, et al. Nanoburl Graphites[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(17): 2007513.
- [19] WANG M J, GRAY C A, REZNEK S A, et al. Carbon black[J]. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2000, 4: 762–768.
- [20] OLIVER W C, PHARR G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments[J]. *J Mater Res*, 1992, 7(6): 1564–1583.
- [21] POPOVA A N. Crystallographic analysis of graphite by X-ray diffraction[J]. *Coke Chem*, 2017, 60(9): 361–365.
- [22] KLUG H P, ALEXANDER L E. X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials[M]. John Wiley & Sons, Inc, 1974.
- [23] MANOJ B, KUNJOMANA A G. Study of stacking structure of amorphous carbon by X-ray diffraction technique[J]. *Int J Electrochem*, 2012, 7(4): 3127–3134.
- [24] TUINSTR A F, KOENIG J L. Raman spectrum of graphite[J]. *J Chem Phys*, 1970, 53(3): 1126–1130.
- [25] FERRARI A C, ROBERTSON J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon[J]. *Phys Rev B*, 2000, 61(20): 14095.
- [26] SZE S K, SIDDIQUE N, SLOAN J J, et al. Raman spectroscopic characterization of carbonaceous aerosols[J]. *Atmos Environ*, 2001, 35(3): 561–568.
- [27] GUPTA A, CHEN G, JOSHI P, et al. Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films[J]. *Nano lett*, 2006, 6(12): 2667–2673.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



赵智胜, 燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室高压科学中心教授, 博士生导师。先后主持了国家自然科学基金重大研究计划重点支持项目、国家重点研发计划课题、国家自然科学基金优秀青年基金、国家自然科学基金面上项目等。2017 年获得国家优秀青年基金、河北省杰出青年基金, 入选河北省第七批“百人计划”、河北省政府特殊津贴专家。研究方向为超硬材料与结构陶瓷, 主要包括理论设计和实验合成新型碳和氮化硼材料、高性能陶瓷粉体和块材制备等方面。在 *Science Advances*、*Nature Commun.*、*Annu. Rev. Mater. Res.*、*Physical Review Letters*、*Journal of the American Chemical Society* 等国际学术期刊上发表 SCI 论文 126 篇, 他引 3315 次; 授权国际专利 7 项, 中国发明专利 5 项, 正在申请国内外专利 20 多项。



武英举, 燕山大学理学院博士后, 讲师。参与了国家自然科学基金重大研究计划重点支持项目、国家重点研发计划课题、国家自然科学基金面上项目等课题, 在 *Sci. China Mater.*、*Cell. Rep. Phys. Sci.*、*J. Mater. Chem. A*、*Nano. Res.*、*Nano. Energy*、*J. Am. Ceram. Soc.* 等刊物上共发表文章 28 篇, 已被引用 110 余次。申请国内外发明专利 7 项, 其中四项已授权。目前主要从事新型与高性能亚稳碳材料以及室温高弹塑性氮化硼陶瓷材料的设计与合成等方面的工作。



欧阳魏, 燕山大学材料科学与工程学院在读博士研究生。2015 年毕业于辽宁科技大学并获得学士学位。目前主要研究方向为高强、高硬和高弹性碳材料的高温高压合成以及组织与性能调控。参与的课题项目包括: 兼具高强、高硬和高弹性碳材料的高温高压合成; 纳米孪晶超硬材料组织与性能调控; 新型和高性能亚稳材料等。