文章编号：1000-5773(2009)01-0009-08

纳米 SiO_2 形成柯石英的 p-T 相图*

张广强[1]，徐 跃[2]，孙敬姝[1]，许大鹏[1]，王德涌[1]，张 琳[1]，
薛燕峰[1]，宋更新[1]，刘晓梅[1]，苏文辉[1,3,4]

(1. 吉林大学物理学院，吉林长春 130023；
2. 吉林大学测试科学实验中心，吉林长春 130023；
3. 哈尔滨工业大学凝聚态科学与技术研究中心，黑龙江哈尔滨 150001；
4. 中国科学院国际材料物理中心，辽宁沈阳 110015)

摘要：使用纳米 SiO_2 粉体为原料，在 2.0～4.2 GPa、150～1200 ℃范围内进行了一系列的高压高温实验研究，得到了该压力温度范围内晶化产物 α-石英与柯石英的 p-T 相图，而且该相图中的相边界在 650 ℃以下斜率为负，在 650 ℃以上基本水平。通过 X 射线衍射仪(XRD)、Raman 光谱仪(Raman)、傅立叶红外光谱仪(FT-IR)、DSC-TGA 差热分析仪(TG-DTA)等表征手段，发现纳米 SiO_2 原粉中水分(包含 Si—OH 和吸附水)的存在能显著降低合成柯石英的温度和时间，在 4.2 GPa 压力下得到了目前合成柯石英的最低温度 190 ℃。常压下，合成的柯石英在 800 ℃以下能够稳定存在，在 1000 ℃以上转化为 α-方石英。

关键词：纳米二氧化硅；α-石英；柯石英；高压高温；硅羟基
中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

石英是自然界中普遍存在的一种矿物，有多种可以在不同压力温度下相互转化的晶型。柯石英是石英的超高压变体，1953 年 Coes 首次在实验室中合成出柯石英[1]，而天然柯石英是由美籍华裔矿物学家 Chao 于 1960 年在美国亚利桑那州的 Meteor 陨石坑内首次发现[2]，1984 年 Chopin 和 Smith 分别在西阿尔卑斯的变质沉积岩和挪威西部片麻岩区高压榴辉岩中发现柯石英[3-4]。随后地质学家们又相继发现了多个有柯石英或其假相的超高压变质地带。柯石英的合成及其结构转化研究受到地质学家和矿物学家关注的理由是为了解释地表柯石英的存在及了解相应的地质构造。依据一些实验结果，人们提出了板块折返学说[5-6]，认为地表柯石英是地球板块首先俯冲到 90 km 或者更深的上地幔，然后再折返回地表的过程中形成的。

柯石英在高压高温下的合成条件是解释自然界中柯石英形成机制的根本依据，人们已经从各个方面做了大量的人工合成工作，例如 L. Coes[1] 使用硅酸钠和磷酸氢二铵在 3.5 GPa、750 ℃、15 h 条件下得到了柯石英；Manabu Kato 等[7] 使用超细二氧化硅(粒径 8 nm)在 4.0 GPa、800 ℃、60 min 或 5.0 GPa、350 ℃、20 min 条件下得到了柯石英；刘晓旸等[8] 使用 MFI 在 4.0 GPa、1300 ℃、20 min 条件下合成出柯石英；苏文辉等[9-10] 使用高能球磨处理的 α-石英粉在 3.0 GPa、700 ℃、1 min 条件下得到了柯石英；孙敬姝等[11] 使用掺杂石墨的 α-石英在 3.7 GPa、700 ℃、40 min 条件下得到了柯石英，等等。已

* **收稿日期**：2008-03-04；**修回日期**：2008-04-07
基金项目：国家自然科学基金(30370406，10374022，10674034)
作者简介：张广强(1979－)，男，博士研究生，主要从事高压高温合成研究. E-mail：guangqiang_zhang@yahoo.com.cn
通讯作者：许大鹏(1960－)，男，博士，教授，博士生导师，主要从事高压物理研究. E-mail：xudp@jlu.edu.cn

有的实验结果显示,原料初始状态对柯石英的合成条件有显著的影响,因此从不同初始状态的原材料着手,研究柯石英的高压高温合成是一项非常有意义的工作。考虑到自然界中广泛存在着纳米物质和其具有的奇异特性,本工作选用了富含硅羟基的非晶态纳米二氧化硅粉体为初始原料,在高压高温下研究其晶化过程和柯石英的形成。

2 实 验

2.1 原料

起始原料:纳米 SiO_2 粉体。

2.2 实验方法

称量一定量的纳米 SiO_2 粉体,使用 DY-20 红外压片机在 200 MPa 下压成直径 6 mm 的圆柱,装入高压组装件内,在 500 t 两面顶 Belt 式压机上进行高压高温处理,具体过程参见文献[12-13]。压力测量是以 Bi、Tl 和 Ba 作为压力定标物质,通过其相变点来标定。温度的测量选用 Pt30%Rh-Pt6%Rh 热电偶测定。

2.3 表征

使用日本日立 H-8100T 透射电子显微镜(TEM)、日本 Rigaku-D/Max-rA 12 kW 转靶 X 射线衍射仪(XRD)、美国 Nicolet 公司的 AVATAR 型傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)、美国 TA 公司的 SDT2960 型 DSC-TGA 差热分析仪(TG-DTA)和法国 Jobin Yvon 公司的 JY-HR800 型共聚焦 Raman 光谱仪(Raman)对样品进行结构表征。

3 结果与讨论

3.1 高压高温下纳米 SiO_2 的晶化

原料纳米 SiO_2 为蓬松粉体,纯度 99.9 %,图 1 是纳米 SiO_2 的 TEM 图,可以看出其粒径大约 20 nm,电子衍射图是一个大光斑,说明初始状态为非晶态。

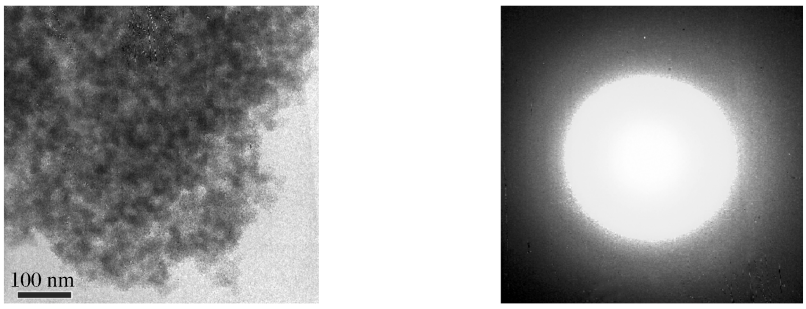


图 1 纳米 SiO_2 原料的 TEM 图

Fig. 1 TEM image of nanometer SiO_2 powder

对纳米 SiO_2 原粉进行了一系列的高压高温处理,保压保温时间均为 40 min,图 2 和图 3 分别是其在 3.9 GPa 和 4.2 GPa 压力下晶化产物的典型 XRD 谱,其它实验结果见表 1。结合图 2、图 3 和表 1,分析纳米 SiO_2 原粉在高压高温下的晶化过程为:在 2.0～3.3 GPa 压力、320～1 200 ℃温度范围内,纳米 SiO_2 晶化成六方 α-石英单相,没有柯石英生成。在 3.5 GPa 压力下,320 ℃时纳米 SiO_2 晶化成 α-石英单相;590 ℃时晶化成 α-石英和柯石英混相,主相是 α-石英;800 ℃以上时晶化成柯石英单相。在 3.9 GPa压力下,190 ℃时纳米 SiO_2 不能晶化,仍为非晶态;250 ℃时晶化成 α-石英和柯石英混相;320 ℃以上晶化成柯石英单相。而在 4.2 GPa 压力下,纳米 SiO_2 晶化成柯石英所需的温度更低,190 ℃就晶化成单相的柯石英。

由于 Raman 技术在鉴定 SiO_2 晶型方面具有独特效果,因此使用微区高分辨 Raman 谱仪对在

2.0 GPa、800 ℃和 3.9 GPa、320 ℃得到的样品进行了 Raman 表征,如图 4 所示。在 2.0 GPa、800 ℃合成样品的 Raman 谱上,可清晰地看到 4 个拉曼峰,分别位于 388、467、604 和 646 cm^{-1}。其中最强峰 467 cm^{-1}是 α-石英的特征峰,388 cm^{-1}是 α-石英的 E_T 峰;而 604 cm^{-1}峰属于 α-石英的一个过渡相,同时出现了一个未知的 646 cm^{-1}峰。在 3.9 GPa、320 ℃合成样品的 Raman 谱上,可以观察到 272 和 522 cm^{-1}两个峰。其中 522 cm^{-1}峰最清晰,是柯石英最强的 Raman 特征峰,对应柯石英的反对称伸缩振动 B_g 峰;272 cm^{-1}峰是柯石英的次强峰[14-15]。上述实验结果表明,在 2.0 GPa、800 ℃温压条件下得到的样品是含有某种亚稳相的 α-石英,不形成柯石英;在 3.9 GPa、320 ℃合成了单相性很好的柯石英。

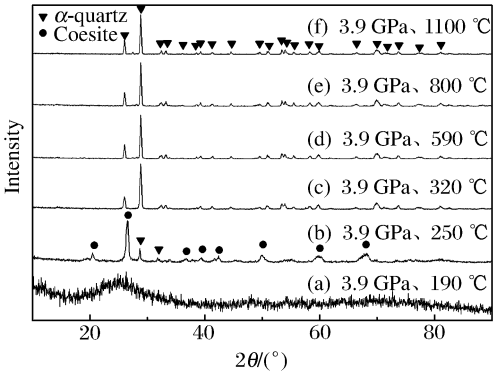


图 2　纳米 SiO_2 原粉在 3.9 GPa、190～1 100 ℃保温保压 40 min 合成样品的 XRD 谱

Fig. 2　XRD patterns of samples synthesized under 3.9 GPa and 190～1 100 ℃ for 40 min

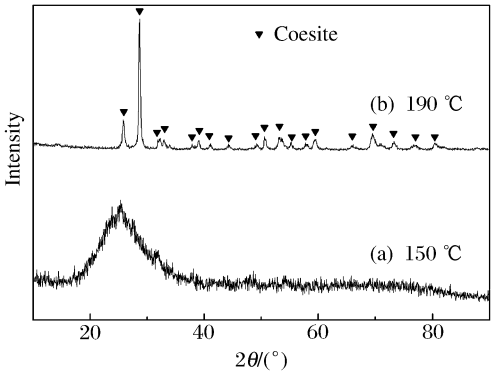


图 3　纳米 SiO_2 原粉在 4.2 GPa,150 ℃和 190 ℃保温保压 40 min 合成样品的 XRD 谱

Fig. 3　XRD patterns of samples synthesized under 4.2 GPa, at (a) 150 ℃ and (b) 190 ℃ for 40 min

表 1　纳米 SiO_2 原料在不同压力温度下的晶化结果

Table 1　Experimental results that nanometer SiO_2 was conducted under various pressures and various temperatures

p/(GPa)	150 ℃	190 ℃	250 ℃	320 ℃	590 ℃	800 ℃	1 100 ℃	1 200 ℃
2.0				α-Quartz	α-Quartz	α-Quartz	α-Quartz	α-Quartz
3.0				α-Quartz	α-Quartz	α-Quartz	α-Quartz	α-Quartz
3.3				α-Quartz	α-Quartz	α-Quartz	α-Quartz	α-Quartz
3.5				α-Quartz	α-Quartz+Coesite	Coesite	Coesite	Coesite
3.9		Amorphous	α-Quartz+Coesite	Coesite	Coesite	Coesite	Coesite	Coesite
4.2	Amorphous	Coesite	Coesite	Coesite	Coesite	Coesite	Coesite	Coesite

把表 1 的数据绘到 p-T 图中得到晶化产物柯石英和 α-石英的相边界,如图 5 所示。相图中 α-石英和柯石英的相边界 650 ℃以下斜率为负。1982 年 S. R. Bohlen 和 A. L. Boettcher 使用柯石英和 α-石英的混合物为初始原料在高压高温下得到的 p-T 相图[16]中,α-石英和柯石英相边界斜率为正,和本实验结果相反。这种差别的具体原因尚不清楚,可能是初始原料不同所导致,需要进一步的研究。

已报道的二氧化硅 p-T 相图很少涉及 450 ℃以下的低温区域,由于 450 ℃以下普通原料很难晶化成柯石英,即使能够得到柯石英也需要漫长的时间。例如:1953 年 Coes[1] 合成柯石英的条件是 3.5 GPa、750 ℃、15 h,1975 年 Manabu Kato[7] 在 4.0 GPa、800 ℃、60 min 或 5.0 GPa、450 ℃、10 min 条件下合成了柯石英,1993 年刘晓旸[8] 在 4.0 GPa、1 300 ℃、20 min 条件下合成柯石英,2006 年苏文辉[10] 在 3.0 GPa、700 ℃、1 min 条件下合成了柯石英,2006 年孙敬姝[11] 在 3.7 GPa、700 ℃、40 min 条件下合成柯石英。本研究以纳米 SiO_2 粉体为初始原料,不使用任何催化剂,在 4.2 GPa、190 ℃、40 min 条件下就能得到单相柯石英,比已报道的柯石英的合成温度低很多。就目前的实验结果而言,对较低温度

晶化成柯石英这一现象，我们还不能给出动力学方面的理论解释。

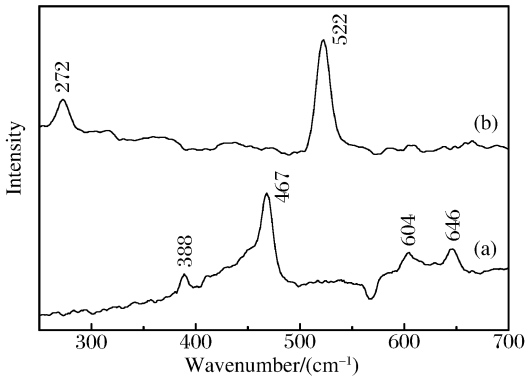


图 4 纳米 SiO_2 原粉分别在(a)2.0 GPa、800 ℃和(b)3.9 GPa、320 ℃处理 40 min 样品的室温 Raman 谱

Fig. 4 Room temperature Raman spectra of samples synthesized at (a) 2.0 GPa, 800 ℃ and (b) 3.9 GPa, 320 ℃ for 40 min

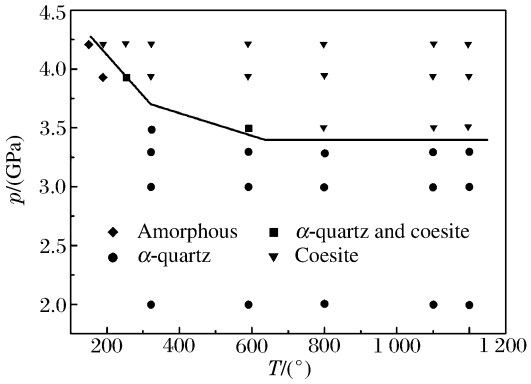


图 5 纳米 SiO_2 原粉经高压高温处理后得到晶化产物的 p-T 相图

Fig. 5 p-T phase diagram of products synthesized from nanometer SiO_2

3.2 Si—OH 对柯石英合成条件的影响

为了考察原料状态与柯石英形成条件之间的关系，对纳米 SiO_2 原粉进行了常压烧结处理，图 6 是纳米 SiO_2 原粉及其在 400 ℃、700 ℃烧结 2 h 后样品的 XRD 谱。从图中可以看出，纳米 SiO_2 原粉的 XRD 谱上除了一个很弱的未知峰(位于 25.3°)外只有位于 20°～30°之间的一个很宽的衍射包，表明纳米 SiO_2 原粉基本上为非晶态，和 TEM(图 1)的结果吻合。400 ℃和 700 ℃烧结样品 XRD 谱与纳米 SiO_2 原粉基本相同，说明经 400 ℃和 700 ℃烧结 2 h 后纳米 SiO_2 仍然是非晶态。而位于 25.3°的未知峰，强度很弱。纳米 SiO_2 原料纯度为 99.9%(杂质不计水分)，其在高压高温下晶化产物的 XRD 谱中没有 SiO_2 相之外任何杂质的衍射峰也验证了原料纯度较高，所以能够肯定该峰源于 Si、O、H 3 种元素或者其中的两种元素构成的某种结构。但我们用 Si、O、H 可能构成化合物的 XRD 标准谱与该峰进行了仔细的对比，没有发现任何一种化合物的主峰与该峰吻合。到目前为止还不能确定其归属，推测该峰可能是非晶中由 Si、O 构成的局域短程有序结构所致。

分别对 400 ℃和 700 ℃烧结 2 h 后的纳米 SiO_2 样品进行 3.9 GPa、320 ℃、40 min 的高压高温处理，其 XRD 谱见图 7。从图 7 中可以看出在此温压条件处理后，400 ℃烧结后的纳米 SiO_2 晶化成 α-石英和柯石英混相，但柯石英的含量很少；而700℃烧结后的纳米SiO_2晶化很差，大部分仍为非晶态，仅有很少

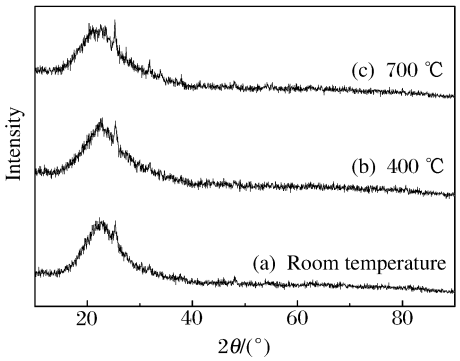


图 6 纳米 SiO_2 在不同温度下烧结 2 h 后得到样品的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of samples sintered at various temperatures for 2 h

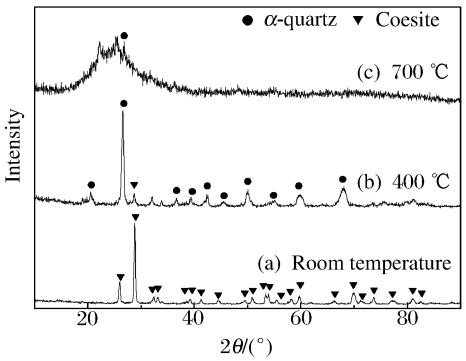


图 7 纳米 SiO_2 经不同温度烧结 2 h 后再经 3.9 GPa、320 ℃处理 40 min 得到样品的 XRD 图

Fig. 7 XRD patterns of samples synthesized under 3.9 GPa and 320 ℃ for 40 min from nanometer SiO_2 sintered at various temperatures for 2 h

量晶化成 α-石英。然而未烧结的纳米 SiO_2 原粉在 3.9 GPa、320 ℃处理 40 min 已晶化成单相柯石英。这是非常有趣的现象,400 ℃和 700 ℃热处理后的纳米 SiO_2 和未处理的原粉结晶状态相似,均为非晶态,但是它们在相同的压力温度条件下晶化结果却截然不同。为了进一步了解产生这种现象的原因,对纳米 SiO_2 原粉及其在 400 ℃和 700 ℃烧结 2 h 后的样品分别进行了 TG-DTA 和 FT-IR 测试。

图 8 是纳米 SiO_2 原粉的 TG-DTA 曲线,在 13～120 ℃之间 TG 曲线上有一个约为 5.5%的迅速失重,DTA 曲线上对应一个吸热峰,位于 61 ℃附近,因此该区间是纳米粒子表面吸附水分和吸附杂质的脱附。在 120～700 ℃范围,失重是一个平缓的过程,约为 5.7%,由于纳米原粉的纯度为 99.9%,在此温度区间如此大的失重只能对应某种形式的结构水的脱离,DTA 曲线在此温度区间上没有明显的吸热或放热峰,表明该种形式水分的脱离不是发生在某一特定温度,而是一个缓慢的过程。

图 9 是纳米 SiO_2 原粉及其在 400 ℃、700 ℃烧结 2 h 后的红外吸收光谱,红外测试使用的是 KBr 压片法。从谱中可以看出,纳米 SiO_2 原粉共有 6 个吸收峰,位于 1631 cm^{-1}和 3440 cm^{-1}附近的是吸附水的吸收峰,分别对应 H－O－H 的弯曲振动吸收峰和 O－H 的伸缩振动吸收峰;位于 471 cm^{-1}附近的是Si－O－Si 弯曲振动特征峰,803 cm^{-1}附近是 O－Si－O 对称伸缩振动特征峰,1100 cm^{-1}附近为 Si－O－Si反对称伸缩振动特征峰;特别值得注意的是位于 958 cm^{-1}附近的吸收峰,是 Si－OH 弯曲振动特征峰。而经400 ℃和 700 ℃烧结 2 h 后的吸收谱线与原粉谱线对比,发现 Si－O 键振动对应的 3 个峰(位于 471、803 和 1100 cm^{-1})变化不明显,说明纳米 SiO_2 在 400 ℃和 700 ℃烧结 2 h 后结构变化不大,仍为非晶状态,没有 α-SiO_2 或者 SiO_2 的其它晶型出现,与图 6 中的 XRD 结果吻合;吸附水对应的 1631 cm^{-1}和3435 cm^{-1}峰稍有变弱趋势,但是变化并不明显,这是由于 KBr 极易吸水,3 条谱线中吸附水的吸收峰除了有纳米 SiO_2 的贡献外,还有 KBr 吸收水的贡献;而 3 个样品的 Si－OH 振动峰(958 cm^{-1})非常明显,纳米 SiO_2 原粉谱线中该峰非常清晰, 400 ℃烧结后该峰明显减弱, 而 700 ℃烧结后完全消失。这表明纳米 SiO_2 原粉含有一定量的 Si－OH,400 ℃烧结 2 h 后 Si－OH 明显减少,700 ℃烧结 2 h 后 Si－OH 完全消失。由此可知,图 8 中 120～850 ℃范围 5.7%的失重对应原粉中 Si－OH的失水,反应式可简单表示为

$$Si-O-H+H-O-Si \xlongequal{} Si-O-Si+H_2O\uparrow$$

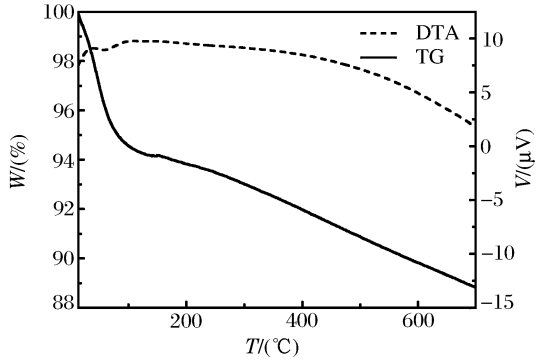


图 8　纳米 SiO_2 原粉的 TG-DTA 图

Fig. 8　TG-DTA curve of nanometer SiO_2 powder

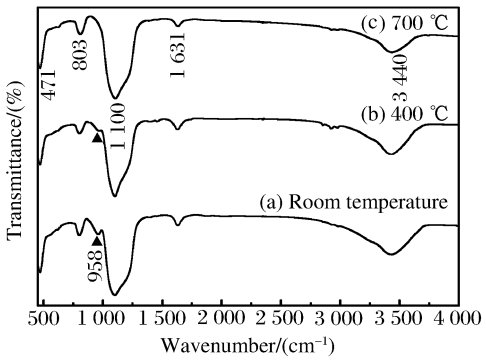


图 9　纳米 SiO_2 原粉经不同温度烧结 2 h 后的红外透射谱

Fig. 9　FT-IR Spectra of nanometer SiO_2 sintered at various temperatures for 2 h

综合以上分析,纳米 SiO_2 原粉和 400 ℃、700 ℃烧结后的一个明显差别在于水含量,包括 Si－OH 和吸附水,这应是它们在 3.9 GPa、320 ℃、40 min 高压高温处理后晶化产物截然不同的主要原因。高温高压体系中水的存在有利于原子扩散,降低反应势垒,大大加速反应进程。因此,未经处理的样品与经 400 ℃和 700 ℃热处理的样品其高温高压处理后的产物不同。

3.3　纳米 SiO_2 在高压高温下晶化过程的研究

考察高压高温下保压保温时间对产物结构的影响,在图 5 中相边界线上方和下方各选取一点,坐标

分别为(3.0 GPa、590 ℃)和(3.9 GPa、590 ℃),在这两点对应的压力温度条件下改变保压保温时间对纳米 SiO_2 原粉进行处理,观察晶化产物的结构变化。图 10 是纳米 SiO_2 原粉在 3.9 GPa、590 ℃分别处理 40 min 和 1 min 得到样品的 XRD 谱,从图中可以看出,对于处理时间分别为 1 min 和 40 min 的样品,其衍射峰峰位完全对应,晶化产物均为单相的柯石英。可见 3.9 GPa、590 ℃条件下纳米 SiO_2 在很短的时间(1 min 以内)就完全转化成柯石英。图 11 是纳米 SiO_2 原粉在 3.0 GPa、590 ℃分别处理 40 min 和 60 h得到样品的 XRD 谱,对比发现,两种样品的衍射峰峰位也完全吻合,都是单相 α-石英,区别在于处理 60 h 样品比处理 40 min 样品的衍射峰更加尖锐,说明延长高压高温处理时间只是使晶化产物粒径变大。这些结果说明,无论是在图 5 中相边界上方还是下方对应的压力温度条件,通过延长高压高温处理时间不能改变晶化产物的晶型,只对晶化产物的粒径有所影响。

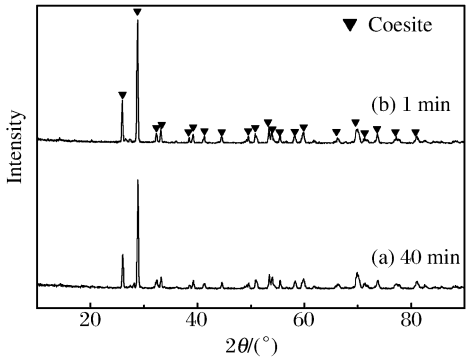


图 10 纳米 SiO_2 原粉在 3.9 GPa、590 ℃分别处理 40 min 和 1 min 得到样品的 XRD 谱

Fig. 10 XRD patterns of samples synthesized under 3.9 GPa and 590 ℃ for (a) 40 min and (b) 1 min, respectively

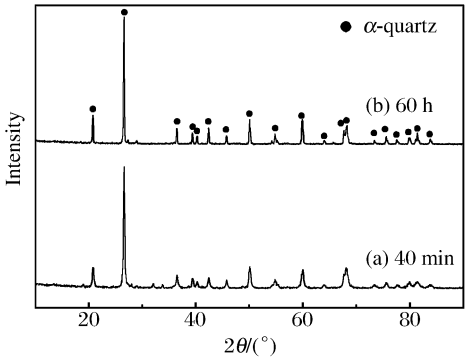


图 11 纳米 SiO_2 原粉在 3.0 GPa、590 ℃分别处理 40 min 和 60 h 得到样品的 XRD 谱

Fig. 11 XRD patterns of samples synthesized under 3.0 GPa and 590 ℃ for (a) 40 min and (b) 60 h, respectively

为了了解纳米 SiO_2 原粉在高压高温下形成的柯石英是否是由原料先形成 α-石英再转化而来,在 590 ℃对纳米 SiO_2 原粉进行了阶梯加压处理,即先把纳米 SiO_2 原粉在 2.0 GPa、590 ℃处理 40 min,再继续保温升压到 3.9 GPa 处理 40 min。XRD 分析显示(图 12(a))最终得到的晶化产物是单相 α-石英,然而纳米 SiO_2 原粉直接在 3.9 GPa、590 ℃处理 40 min却晶化成单相柯石英(图 12(b))。由表 1 可知,纳米 SiO_2 在 2.0 GPa、590 ℃处理 40 min 晶化成单相 α-石英,再保温升压到 3.9 GPa 处理40 min,相当于 α-石英直接在 3.9 GPa、590 ℃处理 40 min,而阶梯加压的结果不形成柯石英,表明纳米 SiO_2 原粉在高温高压下不经过 α-石英相而直接晶化成柯石英。

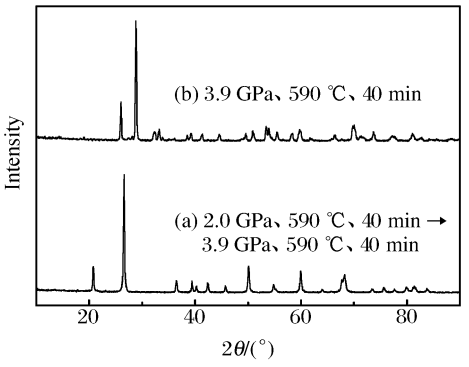


图 12 纳米 SiO_2 原粉在不同合成条件下得到样品的 XRD 谱

Fig. 12 XRD patterns of samples synthesized under various conditions

3.4 柯石英在常压高温下的稳定性

对由纳米 SiO_2 原料合成的柯石英,使用常压高温烧结和变温拉曼测试两种方法考察了其在常压高温下的稳定性。图 13 是柯石英的高温拉曼谱,温度范围为 20～550 ℃。柯石英样品室温(20 ℃)Raman 谱在 521 cm^{-1}处的峰为柯石英的反对称伸缩振动 B_g 峰,是柯石英的最强特征峰;272 cm^{-1}处的峰为柯石英的次强峰。实验结果表明,随着温度的升高,柯石英 Raman 谱峰强度变化不大,说明柯石英在 20～550 ℃区间稳定存在。

图 14 是柯石英在常压下、600 ℃以上不同温度烧结 5 h 后样品的 XRD 图,从图中可以看出, 800 ℃以下烧结 5 h 后柯石英不发生相变,能够稳定存在,与高温拉曼结果吻合,说明柯石英在常压 800 ℃以下稳定性很好;1 000 ℃烧结 5 h 后大部分转化为 α-方石英(α-Cristobalite),很少量的柯石英相能保留下来; 在 1 200 ℃烧结 5 h 后柯石英完全发生相变,转化成方石英和少量的鳞石英(Tridymite)。上述实验显示,柯石英在常压下各温度烧结均不转化成 α-石英。

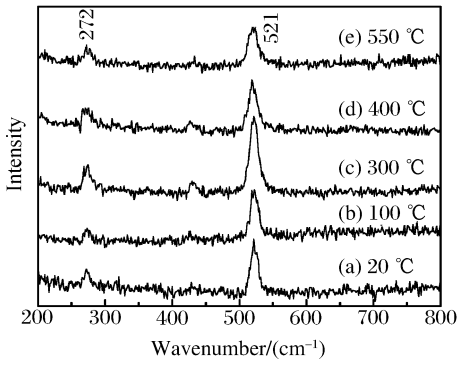


图 13　柯石英的变温拉曼谱

Fig. 13　Raman spectra of the coesite at various temperatures

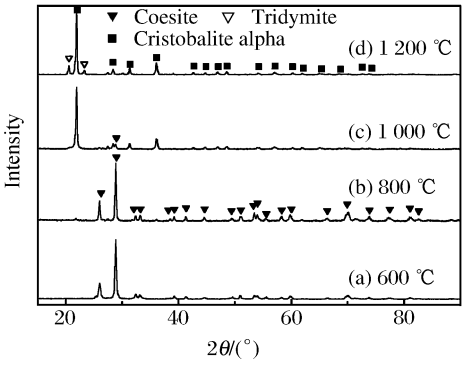


图 14　柯石英在不同温度下烧结 5 h 得到样品的 XRD 谱

Fig. 14　XRD patterns of coesite sintered at various temperatures for 5 h

4　结　论

在 2.0～4.2 GPa、150～1 200 ℃范围内,使用纳米 SiO_2 粉体为原料进行了一系列的高压高温实验,得到了此压力温度范围内形成 α-石英和柯石英的 p-T 相图,该相图中相边界在 650 ℃以下斜率为负,与 S. R. Bohlen 和 A. L. Boettcher 的相边界斜率相反。用 FT-IR 谱观测到纳米 SiO_2 原粉含有大量的水分(包含 Si－OH 和吸附水),发现富含水分的纳米 SiO_2 原粉比经高温处理失掉水分的纳米 SiO_2 在高压下晶化成柯石英需要的温度明显降低,在 4.2 GPa 压力下得到了目前合成柯石英最低的温度 190 ℃。通过调整高压高温处理时间和阶梯加压相结合等实验方法,发现高压下纳米 SiO_2 原粉在很短时间内(<1 min)即可完全晶化,延长时间不能改变晶化产物的晶型,只是使晶化产物的晶粒度变大。稳定性研究表明,柯石英在常压下、800 ℃能够稳定存在,在 1 000 ℃以上转化为 α-方石英。

References:

[1] Coes L Jr. A New Dense Crystalline Silica [J]. Science, 1953, 118: 131-132.

[2] Chao E C T, Shoemaker E M, Madsen B M. First Natural Occurrence of Coesite [J]. Science, 1960, 132: 220-221.

[3] Chopin C. Coesite and Pure Pyrope in High-Grad Bluechists of the Western Alps－A First Record and Some Consequences [J]. Contrib Mineral Petrol, 1984, 86: 107-118.

[4] Smith D C. Coesite in Clinopyroxene in the Caledonides and Its Implications for Geodynamics [J]. Nature, 1984, 310: 641-644.

[5] Hsu K J. Exhumation of High-Pressure Metamorphic Rocks [J]. Geology, 1991, 19: 107-110.

[6] Coleman R G, Wang X. Ultrahigh Pressure Metamorphism [M]. Cambridge: Cambridge Univ Press, 1995.

[7] Kato M, Sawamoto H, Kumazawa M, et al. Synthesis of Coesite from Ultra Fine Particles [J]. Japn J Appl Phys, 1975, 14(2): 181-183.

[8] Liu X Y, Su W H, Wang Y F. Transformation of MFI to β-Quartz and Coesite under High Pressure and High Temperature [J]. J Chem Soc, Chem Commun, 1993, 11: 891-892.

[9] Liu S E, Xu D P, Liu X M, et al. Modelling Synthesis in Laboratory of Coesite in the Earth's Crust and Its Forma-

tion Mechanism [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2006, 20(2): 163-171. (in Chinese)
刘曙娥,许大鹏,刘晓梅,等. 地表柯石英的实验室模拟合成及其形成机制的研究 [J]. 高压物理学报, 2006, 20(2): 163-171.

[10] Su W H, Liu S E, Xu D P, et al. Effects of Local Mechanical Collision with Shear Stress on the Phase Transformation from α-Quartz to Coesite Induced by High Static Pressure [J]. Phys Rev B, 2006, 73: 144110.

[11] Sun J S, Liu X M, Xu D P, et al. Synthesis and Characterization of High-Pressure Metamorphic SiO_2 Minerals [J]. Chem J Chinese U, 2006, 27(11): 2022-2025. (in Chinese)
孙敬姝,刘晓梅,许大鹏,等. 高压变质二氧化硅矿物的合成及表征 [J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(11): 2022-2025.

[12] Su W H. Mössbauer Effect Used to Study Rare-Earth Oxides Synthesized by a High-Pressure Method [J]. Phys Rev B, 1988, 37(1): 35-37.

[13] Li L P. Valence Characteristics and Structural Stabilities of the Electrolyte Solid Solutions $Ce_{1-x}RE_xO_{2-\delta}$ (RE = Eu, Tb) by High Temperature and High Pressure [J]. Chem Mater, 2000, 12: 2567-2574.

[14] Liu L, Mernagh T P, Hibberson W O. Raman Spectra of High-Pressure Polymorphs of SiO_2 at Various Temperatures [J]. Phys Chem Miner, 1997, 24: 396-402.

[15] Xu P C, Li R B, Wang Z H, et al. Raman Study of High-Pressure Metamorphic Coesite in the Central China [J]. Geology Science of the North-Western China, 1992, 13(2): 111-119. (in Chinese)
徐培苍,李如璧,王志海,等. 华中高压变质柯石英的拉曼谱学研究 [J]. 西北地质科学, 1992, 13(2): 111-119.

[16] Bohlen S R, Boettcher A L. The Quartz Coesite Transformation: A Precise Determination and the Effects of Other Components [J]. J Geophys Res, 1982, 87(B8): 7073-7078.

p-T Phase Diagram of Coesite Synthesized from Nanometer SiO_2 Powder

ZHANG Guang-Qiang[1], XU Yue[2], SUN Jing-Shu[1], XU Da-Peng[1], WANG De-Yong[1], ZHANG Lin[1], XUE Yan-Feng[1], SONG Geng-Xin[1], LIU Xiao-Mei[1], SU Wen-Hui[1,3,4]

(1. *College of Physics, Jilin University, Changchun* 130023, *China*;
2. *Test Science Experiment Center, Jilin University, Changchun* 130023, *China*;
3. *Center for Condensed Matter Science and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin* 150001, *China*;
4. *International Center for Materials Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang* 110015, *China*)

Abstract: With nanometer SiO_2 powder as initial material, the *p-T* phase diagram (2.0～4.2 GPa, 150～1 200 ℃) of α-quartz and coesite was obtained by a series of experiments under high pressure and high temperature, and the slope of the boundary in the phase diagram is negative below 650 ℃ and is basically horizontal above 650 ℃. By means of transmission electron microscopy(TEM), X-ray diffractometer(XRD), Raman spectrometry(Raman), fourier transform infrared spectrometry(FT-IR), thermogravimetry and differential thermal analysis measurements(TG-DTA), the phenomenon that the water in the nanometer SiO_2 can decrease the synthesis temperature of coesite and quicken reaction velocity was found, and the nanometer SiO_2 can be crystallized into coesite under 4.2 GPa and 190 ℃, which is much lower than the synthesis temperatures of coesite that have been reported. Under ambient pressure, the coesite synthesized from nanometer SiO_2 can stably exist at 800 ℃ and is transformed into cristobalite above 1 000 ℃.

Key words: nanometer SiO_2; α-quartz; coesite; high pressure and high temperature; Si－OH