

# 高温高压实验中金属添加物对实验反应速率的影响: 以柯石英-刚玉-蓝晶石体系中添加铂金粉末为例\*

吕明达, 刘 曦, 熊志华, 王 霏

(北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871)

**摘要:**在金刚石压腔和大腔体压机等高压设备上进行高温高压实验时, 出于压力测量、激光加温、降低矿物生长速率等目的, 通常在所研究的体系中添加 Pt、Au、Fe 等金属。添加这些金属所必需满足的一个前提条件是, 它们不与研究体系发生化学反应, 这一点往往受到研究者的重视; 然而, 这些金属添加物是否会影响化学反应速率却往往被忽视。以刚玉( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )和柯石英( $\text{SiO}_2$ )在高温高压条件下合成蓝晶石( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ )的反应为研究对象, 通过在实验中添加不同含量的 Pt 粉末, 研究添加 Pt 粉末对该反应的影响。结果表明: Pt 粉末的加入会促进合成反应的进行, 而且 Pt 粉末含量越多, 其促进作用越明显。研究结果可为解读相关高温高压实验结果提供重要依据。

**关键词:** 高温高压实验; 金属添加物; 反应速率; 铂金; 柯石英-刚玉-蓝晶石体系

**中图分类号:** O521.2

**文献标志码:** A

**doi:** 10.11858/gywlxb.2015.02.003

## 1 引 言

金刚石压腔(DAC)是由两粒尺寸、形状、设计及物理性质基本一致的金刚石对顶形成的一个高压压腔。由于金刚石具有极大的硬度和强度, 因此金刚石压腔可以产生高达 500 GPa 以上的压力<sup>[1-3]</sup>; 金刚石对于大多数电磁波而言是透明的, 如高能 X 射线、红外光等, 因此可以利用金刚石压腔对样品进行高压下的散射、衍射、吸收等原位探测, 以获取样品的电子、结构等信息; 利用金刚石的透明性, 还可以通过激光对样品进行加温, 在高压下可达到 4 000 K 左右的温度<sup>[4-6]</sup>。大腔体压机(LVP)中顶锤向中心加压而形成一个立方体高压腔(压力一般小于 100 GPa), 可以模拟地球下地幔的温压条件。顶锤之间存在缝隙, 使由同步辐射光源产生的 X 射线等可以从中穿过, 以达到高压下原位测试样品的目的<sup>[7-8]</sup>。金刚石压腔、大腔体压机与同步辐射技术相结合的实验方法被广泛应用于物理学、材料科学和地球科学等领域中, 例如研究高压下物质结构转变、物理性质原位测量等<sup>[9-12]</sup>。

在金刚石压腔、大腔体压机上进行高温高压实验时, 如何对腔体内部的压力进行精确测量和标定是一个至关重要的问题; 高压矿物物理学研究也把建立可靠的压力标定方法作为最重要的研究内容之一。目前常采用的标压物质, 如 Pt、Au、MgO、NaCl 等研究程度较高, 可由该物质的体积利用其状态方程计算出压力<sup>[13]</sup>。例如, 做 DAC 实验时在样品中加入 Pt(铂金)粉末, 一方面可作为内部标压物质, 同时还可以吸收激光辐射而对样品加热<sup>[14-18]</sup>, 有时还会起到稀释作用、降低矿物晶体的生长速率<sup>[19]</sup>。

\* 收稿日期: 2014-10-06; 修回日期: 2014-12-25

基金项目: 国家自然科学基金(41273072)

作者简介: 吕明达(1989—), 男, 硕士研究生, 主要从事实验地球化学研究. E-mail: Lv.MD@pku.edu.cn

通讯作者: 刘 曦(1971—), 男, 研究员, 主要从事实验地球化学研究. E-mail: Xi.Liu@pku.edu.cn

Pt 等物质作为添加物的前提是不参与化学反应,也不会对体系的化学反应造成影响。然而,Pt 等金属添加物是否会对实验产生促进或者阻碍作用,以及这一作用与其含量是否有关,这些问题往往被研究者所忽视。通常来讲,如果在反应物中加入不参与反应的某种物质,在总体积不变的前提下,这种物质会在反应物之间起到物理隔离的作用,使反应物之间的接触面积减小,从而降低反应速率<sup>[20]</sup>。此外,如果该物质具有与反应物非常不同的导热性,可以改变样品与周围环境之间的热传递,也会对化学反应造成一定的影响<sup>[21-23]</sup>。再者,如果这种物质具有特殊结构而降低反应的活化能,则会加速化学反应的进行<sup>[24-26]</sup>。因此研究高温高压实验中 Pt 等金属添加物是否会对研究体系造成影响,对实验设计以及对实验结果进行合理解释都具有重要的意义。

本研究以刚玉( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;Corundum,缩写为 Cor)和柯石英( $\text{SiO}_2$ ;Coesite,缩写为 Coe)在高温高压条件下合成蓝晶石( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ;Kyanite,缩写为 Ky)的反应为研究对象,通过在实验中添加不同含量的 Pt 粉末,研究添加 Pt 粉末对该反应的影响。

## 2 实验方法

研究表明,刚玉和柯石英可以在合适的高温高压条件下发生反应生成蓝晶石<sup>[27-29]</sup>。本研究的合成实验在北京大学高温高压实验室的 CS-IV 6×14 MN 型六面顶大压机上完成,所用实验组装如图 1 所示。将样品粉末放入直径为 5 mm 的铂金管中,压实并焊接好,再将焊接好的样品仓放在石墨加热炉的中心,以使温度测量更加准确。传压介质为氮化硼和叶蜡石。利用 B 型热电偶( $\text{Pt}_{94}\text{Rh}_6\text{-Pt}_{70}\text{Rh}_{30}$ )进行实验温度的测量和控制;热电偶安装在氧化铝管中,以避免与样品仓直接接触。

样品的制备与合成方法如下。首先,将分析纯的刚玉和石英分别放置于铂金坩埚中,在 600 °C 下用马弗炉(KSL1100)烧制 72 h,除去反应物中的  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$ 。刚玉采用 Alfa Aesar 公司生产的  $\alpha$  相  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (CAS:1344-28-1),纯度 99.9%,粒径 20~50  $\mu\text{m}$ ;石英采用 Alfa Aesar 公司生产的  $\text{SiO}_2$  (CAS:14808-60-7),纯度为 99.5%,粒径不大于 61  $\mu\text{m}$ 。将干燥后的产物按照摩尔比 1:1 称量并在玛瑙研钵中均匀混合,再将该混合物在 400 °C 下用马弗炉(KSL1100)干燥 48 h,之后置于 110 °C 恒温干燥箱中备用。接着,按照质量分数为 0、约 10%和约 20%分别称量分析纯的 Pt 粉末,并与之前制备好的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  混合物均匀混合、干燥。Pt 粉末采用 Alfa Aesar 公司生产的无定形 Pt 粉末(CAS:7440-06-4),纯度为 99.9%,粒径为 0.2~1.6  $\mu\text{m}$ 。将 3 份制备好的初始物质,分别装入直径为 5 mm 的铂金管中并焊接;3 个样品的准确初始成分见表 1。

在高温高压实验之前,将所有的组装部件在 800 °C 下用马弗炉(KSL1100)干燥 24 h,排除  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  的干扰。高温高压的实验条件为:温度 1000 °C,压力 5 GPa,反应时间为 1 h。实验完成之后取出样品,分别取一小片样品放入树脂中镶嵌、抛光,其余样品在玛瑙研钵中充分研磨后备用。

高温高压实验所得到的产物分别通过光学显微镜、场发射扫描电镜(SEM+EDS;FEI Quanta 650

FEG)以及拉曼光谱(Renishaw System RM-1000)进行表征;测试实验室为北京大学造山带与地壳演化

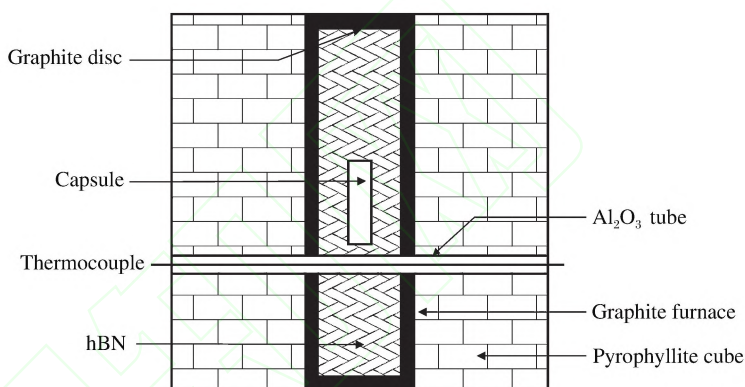


图 1 实验组装示意图

Fig. 1 Experimental assembly

表 1 高压实验中初始物质的成分(质量分数)

Table 1 Compositions of the starting materials used in experiments (Mass fraction)

Exp. No.	$w_{\text{Al}_2\text{O}_3}/(\%)$	$w_{\text{SiO}_2}/(\%)$	$w_{\text{Pt}}/(\%)$
LMD525	62.96	37.04	—
LMD526	55.99	32.90	11.10
LMD527	47.25	27.83	24.92

教育部重点实验室。拉曼光谱的采集是在抛光后的样品表面进行的,采集模式为背散射模式,采集温度是室温,使用  $\text{Ar}^+$  光源,光源功率为 20 mW,波长为 514.5 nm。拉曼光谱的信号采集时间为 10 s,采集次数为 1 次。聚焦狭缝为 50  $\mu\text{m}$ ,物镜倍率为  $\times 50$ 。拉曼光谱的数据采集范围为  $200\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ ,所得的拉曼光谱的数据分辨率约为  $1\text{ cm}^{-1}$ 。

对实验产物中各物相含量的分析采用粉末 X 射线衍射(XRD)方法。测试是在北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室的 X'Pert Pro MPD 型 XRD 仪器上进行的;XRD 仪器配备 Cu 靶,测试中使用的加速电压为 40 kV,束流为 40 mA,扫描步长为  $0.017^\circ$ ,扫描时间为 10 秒/步。实验测试在室温下进行,实验所得的 XRD 图谱采用 MDI Jade 5.0 软件进行处理。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 实验产物表征

图 2 为实验产物的 SEM 图片(图 2(a)、图 2(b)、图 2(c))和光学显微镜图片(图 2(d)、图 2(e)、图 2(f))。从图 2(a)、图 2(b)、图 2(c)中可以看出,实验产物主要为一种金属相和 3 种非金属相。通过 EDS 分析可知,亮色金属相的化学成分为 Pt,团簇状非金属相为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,暗黑色碎片状分布的非金属相为  $\text{SiO}_2$ ,其余浅灰色非金属相为  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ 。从图 2(d)、图 2(e)、图 2(f)中可以看出,实验产物在光学显微镜下(反射光)可观察到 4 个相,与 SEM 观察结果吻合。由于样品 LMD525 中不含 Pt,因此在这个样品中没有观察到 Pt;样品 LMD526 中含有约 10%(质量分数)的 Pt,量比较少,在这个样品中很难观察到 Pt;而样品 LMD527 中含有近 25%(质量分数)的 Pt,在这个样品中比较容易观察到 Pt。同时,3 个样品中均含有化学成分为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  的 3 个非金属相,说明体系中发生了化学反应。因此,可以通过对各个物相的定量检测获得  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  的转化率随 Pt 含量的变化规律。

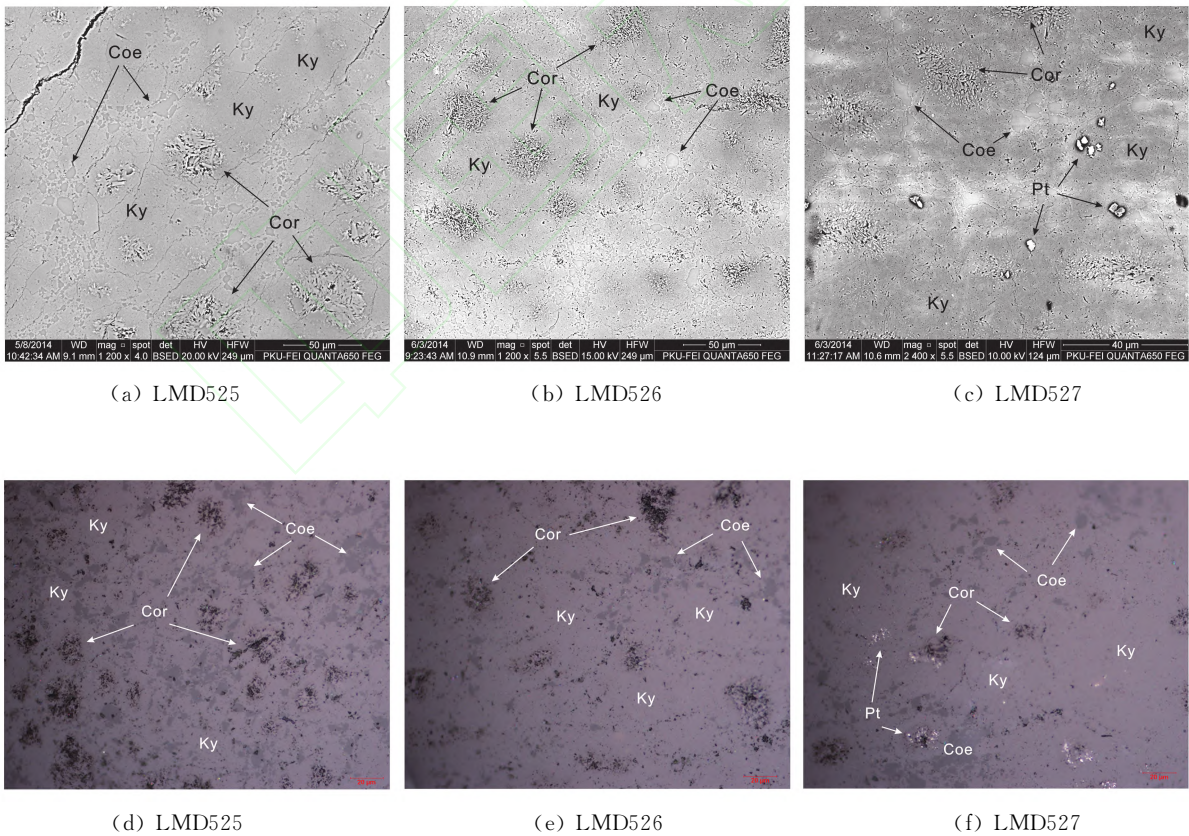


图 2 实验产物的 SEM((a)、(b)、(c))及光学((d)、(e)、(f))显微镜照片  
 Fig. 2 SEM images and optical microscope photos of experimental products

对 3 个非金属相进行拉曼光谱分析以获得其结构信息,测试结果如图 3 所示。通过对测试所得的拉曼光谱进行基线校正、特征峰指认和对比,可以发现团簇状非金属相与刚玉的特征峰相吻合<sup>[30]</sup>,浅灰色均匀非金属相与蓝晶石的拉曼振动特征峰相吻合<sup>[31]</sup>,暗黑色碎片状分布的非金属相虽然与蓝晶石的特征峰十分相似,但  $522\text{ cm}^{-1}$  处的柯石英拉曼振动特征峰<sup>[32]</sup>十分强烈,可以断定这个相为柯石英。研究表明,在  $1010\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $2.9\text{ GPa}$  的温压条件下,石英可在 6 min 内全部转化为柯石英<sup>[33]</sup>;所以在本实验的温压条件下( $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $5\text{ GPa}$ ),初始物质石英会迅速发生相变而转化为柯石英,柯石英再与刚玉发生反应生成蓝晶石。因此,实验产物中的柯石英和刚玉是反应物的残余,蓝晶石是反应的生成物。由于 3 种物相混合而很难在某一点检测到纯的、单一的物相,使得其拉曼光谱有一定的相似性,但通过对特征峰的指认,仍可以将 3 种物相清晰地鉴定出来。

将实验产物充分研磨之后,分别进行 XRD 测试。对测试获得的图谱用 MDI Jade 5.0 软件进行基线校正和平滑,再进行物相的检索和特征峰<sup>[34]</sup>的指认,得到的结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,3 个样品中均含有蓝晶石、刚玉、柯石英 3 个非金属相,LMD526 和 LMD527 两个样品中含有金属相 Pt,其结果与光学显微镜、扫描电镜、拉曼光谱的观察和测试结果相吻合。同时可以看出,Pt 的 XRD 特征峰按照 LMD525→LMD526→LMD527 的顺序从无到有、再变强,与 3 个样品中 Pt 粉末含量的递增相吻合,而其余 3 个相的特征峰强度则相对 Pt 而言均逐渐变弱。

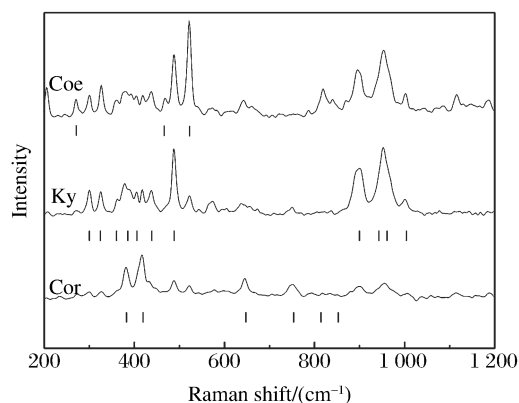


图 3 LMD526 样品中柯石英、蓝晶石和刚玉 3 种物相的 Raman 光谱分析结果

Fig. 3 Raman spectra of coesite, kyanite and corundum in LMD526

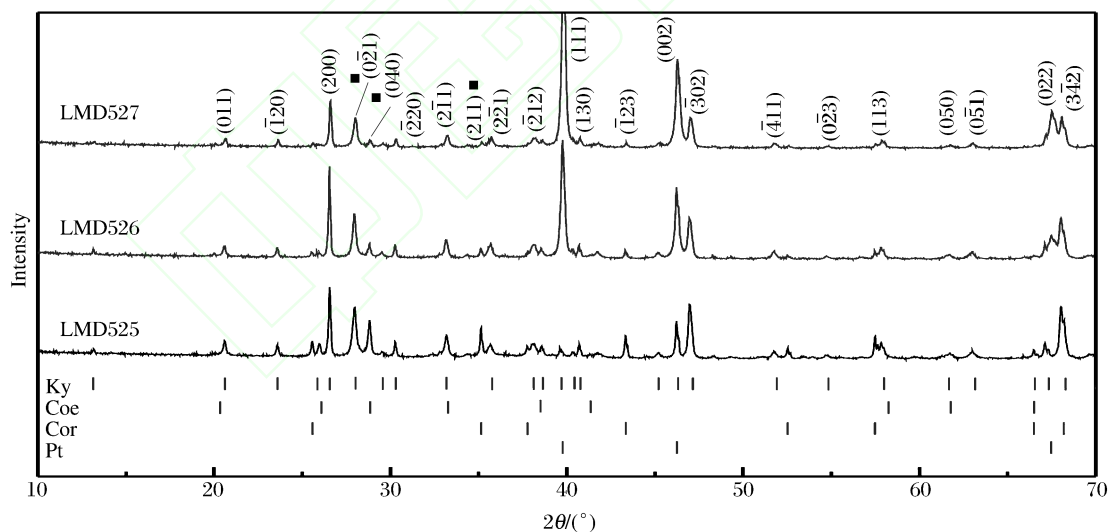


图 4 实验产物的 XRD 图谱(■表示物相定量时所选取的 3 个峰)

Fig. 4 XRD patterns of experimental products (Peaks marked by ■ were chosen to quantify the phase proportion)

### 3.2 XRD 物相定量

在获得实验产物的 XRD 图谱之后,利用 MDI Jade 5.0 软件可以计算出产物中各个相的质量分数近似值。

由于本研究的核心内容是产物中蓝晶石的含量随 Pt 含量的增多而发生变化的规律,而 Pt 不参与

化学反应,意味着实验前后 Pt 的质量不会发生变化,但 Pt 的 XRD 峰却对其他非金属相的定量造成干扰,因此在做物相定量分析时将 Pt 相的峰去掉,使实验产物中蓝晶石+刚玉+柯石英的含量为 100%。

### 3.2.1 定量方法

首先对  $K$  值进行定义:一般情况下,将刚玉作为普适内标物,如果某一物相 A 与刚玉按 1:1 的质量分数混合后,测得的物相 A 最强峰的积分面积除以刚玉最强峰的积分面积,即为  $K$  值,可写为

$$K_A = I_0^A / I_0^{Al_2O_3} \quad (1)$$

PDF 卡片上的 RIR 值,即是  $K$  值。若一个样品中同时存在 A、B、C 等多个相,可以选用物相 A 作为内标,通过 PDF 卡片查到每个相的 RIR 值,由此计算出以 A 相为内标时、样品中每个相的相对  $K$  值,即

$$k_A = K_A / K_A, k_B = K_B / K_A, k_C = K_C / K_A, \dots, k_X = K_X / K_A \quad (2)$$

由此可得,如果一个系统中存在  $N$  个相,其中 X 相的质量分数为

$$w_X = \frac{I_X}{k_X \sum_{i=1}^N \frac{I_i}{k_i}} \quad (3)$$

式中: $i=1,2,3,\dots,N$ ,  $N$  表示样品中有  $N$  个相, $w_X$  为 X 相的质量分数, $I$  为某个相最强峰的积分面积(在 Jade 5.0 中,该值以 Area 表示), $k_X$  为以 A 相为内标物质的 X 相的相对  $K$  值。

### 3.2.2 物相质量分数的计算

对实验产物中的 3 种物相进行定量分析,由(3)式可得各物相的质量分数为

$$w_{Ky} = \frac{I_{Ky}}{k_{Ky} [(I_{Ky}/k_{Ky}) + (I_{Cor}/k_{Cor}) + (I_{Coe}/k_{Coe})]} \quad (4)$$

$$w_{Cor} = \frac{I_{Cor}}{k_{Cor} [(I_{Ky}/k_{Ky}) + (I_{Cor}/k_{Cor}) + (I_{Coe}/k_{Coe})]} \quad (5)$$

$$w_{Coe} = \frac{I_{Coe}}{k_{Coe} [(I_{Ky}/k_{Ky}) + (I_{Cor}/k_{Cor}) + (I_{Coe}/k_{Coe})]} \quad (6)$$

由(4)式~(6)式可知,若想计算出各物相的质量分数,则需要将每个物相的最强峰的积分面积  $I$  值与相对  $K$  值分别计算出来。

以样品 LMD525 为例,通过 MDI Jade 5.0 计算出各物相最强峰的积分面积和  $K$  值(RIR 值)如表 2 所示,即: $I_{Ky}=26830$ ,  $I_{Cor}=9217$ ,  $I_{Coe}=13482$ ,  $K_{Ky}=0.36$ ,  $K_{Cor}=1.00$ ,  $K_{Coe}=0.83$ 。由各相的  $K$  值以及(2)式可以计算出以蓝晶石为内标各相的相对  $K$  值: $k_{Ky}=1.00$ ,  $k_{Cor}=2.78$ ,  $k_{Coe}=2.31$ 。

将每个物相的积分面积  $I$  值和相对  $K$  值代入(4)式~(6)式,可得: $w_{Ky}=74.57\%$ ,  $w_{Cor}=9.21\%$ ,  $w_{Coe}=16.22\%$ 。

同理可计算出样品 LMD526、LMD527 中 3 个相的近似质量分数,计算结果见表 2,当计算误差小于 1%时取 1%。图 5 表示产物中蓝晶石的含量随初始物质中 Pt 含量的变化规律,从图中可以看出, Pt 所起到的促进作用非常明显。

从上述结果可以看出, Pt 粉末的加入可以提高刚玉和柯石英合成蓝晶石的转化率,并且 Pt 粉末含量越多,其促进作用越明显。需要说明的是,定量过程中的误差主要来自于对 XRD 图谱的平滑、放缩和基线校正。为了降低误差,在定量过程中只计算每个物相最强峰的积分面积,计算的系统误差在表 2 的括号中表示。同时,由于 XRD 物相定量的方法属于半定量,虽然不能够将每个物相的绝对含量

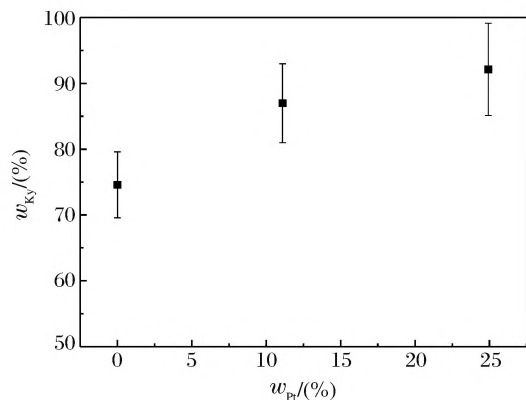


图 5 实验产物中蓝晶石含量与起始物质中 Pt 含量的关系

Fig. 5 Kyanite in experimental products (mass fraction) versus Pt in starting materials

精确地测出,但可以给出各相大致的相对含量,而本研究重点关注蓝晶石含量的变化规律,因而 XRD 物相定量方法是可行的。

表 2 高压实验产物的 XRD 物相鉴定及定量结果

Table 2 Results of phase identification and phase proportion in the high-pressure experimental products

Exp. No.	Phase	File ID	$2\theta/ (^{\circ})$	$D/(\text{nm})$	$I/(\%)$	$(h\ k\ l)$	RIR	Area(Error)	$w/(\%)$
LMD525	Ky	PDF # 87-1708	27.944	0.31903	100	$(0\ \bar{2}\ 1)$	0.36	26830(1799)	74.57(5)
	Coe	PDF # 77-1726	28.809	0.30964	100	$(0\ 4\ 0)$	0.83	13482(831)	16.22(1)
	Cor	PDF # 83-2080	35.118	0.25532	100	$(2\ 1\ 1)$	1.00	9217(553)	9.21(1)
LMD526	Ky	PDF # 87-1708	27.926	0.31923	100	$(0\ \bar{2}\ 1)$	0.36	28224(1948)	86.99(6)
	Coe	PDF # 77-1726	28.792	0.30982	100	$(0\ 4\ 0)$	0.83	6004(360)	8.01(1)
	Cor	PDF # 83-2080	35.101	0.25544	100	$(2\ 1\ 1)$	1.00	4510(271)	5.00(1)
LMD527	Ky	PDF # 87-1708	27.993	0.31847	100	$(0\ \bar{2}\ 1)$	0.36	28337(2157)	92.11(7)
	Coe	PDF # 77-1726	28.811	0.30962	100	$(0\ 4\ 0)$	0.83	3320(200)	4.67(1)
	Cor	PDF # 83-2080	35.182	0.25488	100	$(2\ 1\ 1)$	1.00	2760(167)	3.22(1)

Note: RIR refers to the area ratio of the strongest peak of phase A to the strongest peak of Cor, determined in a mixture of 50% phase A+50% Cor (mass fraction).

从理论上讲,初始反应物中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  的摩尔比是 1 : 1,二者反应生成  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  所消耗的摩尔比例也是 1 : 1,因此产物中残余的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  的摩尔比也应该是 1 : 1,但实际实验产物中残余的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  的摩尔比分别是 0.33 : 1、0.37 : 1 和 0.41 : 1。可能由以下原因所致:其一,初始反应物中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  是按照摩尔比 1 : 1 进行称量,然后在玛瑙研钵中充分研磨、均匀混合,在此过程中可能会有  $\text{SiO}_2$  混入,造成  $\text{SiO}_2$  含量偏高;其二,高压实验产物在玛瑙研钵中研磨时,也可能有  $\text{SiO}_2$  混入,造成  $\text{SiO}_2$  的含量偏高;其三,实验产物中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  的质量分数是对 XRD 图谱进行分析计算得出的,由于在本研究体系中物相比较多,各个相的 XRD 谱峰会互相重叠、互相影响,而且在计算的时候只选取了每个相的最强峰计算其面积(如图 4 所示),因此 XRD 定量方法精度不高,只能大致反映出各个物相的质量分数,造成产物中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  的摩尔比与真实值可能有偏差。

### 3.3 Pt 的催化作用及意义

在本研究中,Pt 不直接参与蓝晶石合成的反应,但当加入 Pt 粉末之后却可以提高产物中蓝晶石的含量,这表明 Pt 粉末的加入提高了蓝晶石合成反应的速率,对其原因作如下探讨。

第一, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{SiO}_5$  为放热反应。Pt 金属具有良好的导热性,其导热率为  $71.4\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{k})$ <sup>[24]</sup>,远高于刚玉的  $29.31\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{k})$ <sup>[25]</sup> 及柯石英的  $1.4\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{k})$ <sup>[26]</sup>;如果在样品中均匀混合 Pt 粉末,会将反应产生的热量迅速传导至样品仓外部,使反应向合成蓝晶石方向加速进行,从而提高蓝晶石合成反应的速率。然而,这种影响与金属的体积分数密切相关。由刚玉、石英、Pt 的密度可计算出 Pt 在反应物中的体积分数。以实验 LMD527 为例,Pt 的质量分数为 24.92%,而体积分数仅为 5.23%;由图 2 也可看出,Pt 分布极为分散。由于实验中所添加的 Pt 粉末的体积分数较低,因此只可能对实验样品的导热性能产生微弱改变;相应地,其对蓝晶石合成反应速率的影响也会比较小。

第二,文献[20]的结果表明,Pt 粉末均匀加入到初始物质中,尽管不直接参与化学反应,但会在反应物之间形成物理隔离,减少反应物之间的接触面积,从而降低反应速率。但本研究结果却与之相反(见图 5),这说明由于 Pt 的加入而产生的物理隔离效应对化学反应速率的影响很小,其原因同样在于 Pt 在反应物中的体积分数很小,很难对反应物起到物理隔绝的作用。可见,当 Pt 在反应物中的质量分数为 0~24.92% 时,其导热效应和物理隔离作用均十分微弱。当然,如果继续增加 Pt 的含量,其体积分数也会不断增大,导热效应和物理隔离作用也会随之增加,此时对化学反应速率会造成怎样的影响值得进一步研究。

第三,由阿伦尼乌斯方程<sup>[35]</sup>

$$k_0 = Ae^{-E_a/RT} \quad (7)$$

可知,若要提高反应速率,需提高反应温度或者降低反应活化能((7)式中: $k_0$  为反应速率常数, $A$  为指前因子, $E_a$  为反应活化能( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), $T$  为热力学温度, $R$  为通用气体常数)。

为了满足 XRD 测试需求,合成足够量的样品,实验的样品仓比较大,存在着较大的温度梯度,包括纵向和横向的温度梯度。横截面的温度梯度较小,可以忽略不计<sup>[36]</sup>;本实验样品仓长达 10 mm,纵向温度梯度可达  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{mm}$ <sup>[36]</sup>,可见样品仓中间的温度远高于两端的温度。由于 Pt 的导热效应,如果在样品中均匀混合 Pt 粉末,能够比较好地将样品仓中间的热量传导到样品仓两端,从而降低样品仓中的纵向温度梯度,致使样品仓中间的温度比没有添加 Pt 粉末的实验中的温度低,降低了样品仓内的平均温度,从而降低反应速率。但实验结果却与之相反,表明不同实验中样品仓内温度梯度的差异,不会对蓝晶石合成反应的反应速率造成显著影响;另一方面也表明,由于反应物中 Pt 的体积分数较小,使得不同实验样品仓内平均温度差异不大。

由上述讨论可知,若要提高本研究中的化学反应速率,最可能的途径是降低反应的活化能,因此 Pt 的催化作用可能是最重要的因素。由于 Pt 属于过渡金属,其晶体结构和化学键具有特殊性;许多学者通过实验并结合能带理论、价键理论和配位场理论等理论方法,描述了 Pt 金属化学键的特性,并且证明其特性与催化作用关系密切,因此 Pt 是一种很好的金属催化剂<sup>[21-23]</sup>。在本研究中,由于 Pt 的加入很有可能降低了石英和刚玉反应生成蓝晶石的活化能,因而蓝晶石的产率也会随着 Pt 的加入而提高。同时,催化剂只会改变化学反应速率而不改变化学反应方向,因此 Pt 的加入只会加快石英和刚玉反应生成蓝晶石的速率,而对该反应的逆反应不会起作用。

通过以上讨论可以看出,高温高压实验中,在添加内部标压物质时,需要考虑其对实验反应速率的影响。如果是研究矿物的物理性质<sup>[37-39]</sup>,如体弹模量等,则 Pt 等贵金属的添加对实验结果的影响可能不大。如果是原位观察矿物相变及确定相边界<sup>[19,40-43]</sup>,由于 Pt 等贵金属对正向、逆向反应的活化能的影响可能不一致,将导致对正向、逆向反应速率的影响不一致,那么所得实验结果与所研究体系的真实情况可能会存在偏差。Pt 等贵金属添加物对所研究体系的正向、逆向反应的不同影响值得进一步深入研究。

## 4 结 论

(1) 以刚玉和柯石英在高温高压条件下合成蓝晶石的反应为研究对象,通过在实验中添加不同含量的 Pt 粉末,研究添加 Pt 粉末对该反应的影响。结果表明:Pt 粉末的加入会促进合成反应的进行,Pt 粉末含量越多,促进作用越明显。

(2) 在高温高压实验中,Pt 等贵金属添加物所导致的样品仓中温度梯度的不同、物理隔离作用等对反应速率的影响不显著;其对样品仓内、外的热量传导的促进作用可能对反应速率有一定的影响;其对相关化学反应可能起到金属催化剂的作用,从而影响反应的活化能,进而显著影响反应速率。

(3) 本实验结果对高温高压实验的设计和解释具有重要意义。在选择 Pt 等贵金属作为标压物质、激光吸收物质或稀释剂时,需要慎重考虑 Pt 等贵金属对化学反应的影响。

感谢北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室的王河锦教授、张波副教授、孙楠副教授和任景秋老师在样品测试和分析过程中所给予的帮助,感谢两位审稿人提出的修改意见。本研究受到国家自然科学基金和北京大学大型仪器开放测试基金的资助,在此一并致谢。

## References:

- [1] Akahama Y, Kawamura H. Diamond anvil Raman gauge in multimegabar pressure range [J]. High Press Res., 2007, 27(4): 473-482.
- [2] Dubrovinsky L, Dubrovinskaia N, Prakapenka V B, et al. Implementation of micro-ball nanodiamond anvils for high-pressure studies above 6 Mbar [J/OL]. Nat Commun, 2012, 3: 1163. <http://www.nature.com/ncomms/>

- journal/v3/n10/pdf/ncomms2160.pdf
- [3] Mao H K, Wu Y, Chen L C, et al. Static compression of iron to 300 GPa and  $\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  alloy to 260 GPa-implications for composition of the core [J]. *J Geophys Res*, 1990, 95(B13): 21737-21742.
- [4] Boehler R, Vonbargen N, Chopelas A. Melting, thermal-expansion, and phase-transitions of iron at high-pressures [EB/J]. *J Geophys Res*, 1990, 95(B13): 21731-21736.
- [5] Ming L, Bassett W A. Laser-heating in diamond anvil press up to 2 000 °C sustained and 3 000 °C pulsed at pressures up to 260 kilobars [J]. *Rev Sci Instrum*, 1974, 45(9): 1115-1118.
- [6] Shen G Y, Rivers M L, Wang Y B, et al. Laser heated diamond cell system at the Advanced Photon Source for *in situ* X-ray measurements at high pressure and temperature [J]. *Rev Sci Instrum*, 2001, 72(2): 1273-1282.
- [7] Mezouar M. Synchrotron high-pressure high-temperature techniques [M]//*High-Pressure Crystallography: From Fundamental Phenomena to Technological Applications*. Netherlands: Springer, 2010: 23-33.
- [8] Wang Y. Large volume presses for high-pressure studies using synchrotron radiation [M]//*High-Pressure Crystallography: From Fundamental Phenomena to Technological Applications*. Netherlands: Springer, 2010: 81-96.
- [9] He Q, Liu X, Li B, et al. Expansivity and compressibility of strontium fluorapatite and barium fluorapatite determined by *in situ* X-ray diffraction at high-*T/P* conditions; Significance of the M-site cations [J]. *Phys Chem Miner*, 2013, 40(4): 349-360.
- [10] Chang L, Chen Z, Liu X, et al. Expansivity and compressibility of wadeite-type  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  determined by *in situ* high *T/P* experiments, and their implication [J]. *Phys Chem Miner*, 2013, 40(1): 29-40.
- [11] Wang S, Liu X, Fei Y, et al. *In situ* high-temperature powder X-ray diffraction study on the spinel solid solutions ( $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x$ ) $\text{Cr}_2\text{O}_4$  [J]. *Phys Chem Miner*, 2012, 39(3): 189-198.
- [12] He Q, Liu X, Hu X, et al. Solid solutions between lead fluorapatite and lead fluorvanadate apatite: Compressibility determined by using a diamond-anvil cell coupled with synchrotron X-ray diffraction [J]. *Phys Chem Miner*, 2012, 39(3): 219-226.
- [13] Shen G, Wang Y. High-pressure apparatus integrated with synchrotron radiation [J]. *Rev Mineral Geochem*, 2014, 78(1): 745-777.
- [14] Funamori N, Jeanloz R. High-pressure transformation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [J]. *Science*, 1997, 278(5340): 1109-1111.
- [15] Kurashina T, Hirose K, Ono S, et al. Phase transition in Al-bearing  $\text{CaSiO}_3$  perovskite: Implications for seismic discontinuities in the lower mantle [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 2004, 145(1/4): 67-74.
- [16] Ono S, Hirose K, Murakami M, et al. Post-stishovite phase boundary in  $\text{SiO}_2$  determined by *in situ* X-ray observations [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2002, 197(3/4): 187-192.
- [17] Tutti F. Formation of end-member  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  hollandite-type structure (lingunite) in diamond anvil cell [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 2007, 161(3/4): 143-149.
- [18] Tutti F, Dubrovinsky L S, Saxena S K, et al. Stability of  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  hollandite-type structure in the Earth's lower mantle conditions [J]. *Geophys Res Lett*, 2001, 28(14): 2735-2738.
- [19] Ono S, Nakajima Y, Funakoshi K. *In situ* observation of the decomposition of kyanite at high pressures and high temperatures [J]. *Am Miner*, 2007, 92(10): 1624-1629.
- [20] Levenson Y, Emmanuel S. Pore-scale heterogeneous reaction rates on a dissolving limestone surface [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2013, 119: 188-197.
- [21] Terada Y, Ohkubo K, Mohri T, et al. Thermal conductivity in Pt-based alloys [J]. *J Alloys Compound*, 1999, 285(1/2): 233-237.
- [22] Manga M, Jeanloz R. Thermal conductivity of corundum and periclase and implications for the lower mantle [J]. *J Geophys Res*, 1997, 102(B2): 2999-3008.
- [23] Horai K, Susaki J. The effect of pressure on the thermal-conductivity of silicate rocks up to 12 kbar [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 1989, 55(3/4): 292-305.
- [24] Correa A, Nolan S P, Cavallo L. N-heterocyclic carbene complexes of Au, Pd, and Pt as effective catalysts in organic synthesis [J]. *Top Curr Chem*, 2011, 302: 131-155.
- [25] Gasteiger H A, Kocha S S, Sompalli B, et al. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs [J]. *Appl Catalys B-Environm*, 2005, 56(1/2): 9-35.
- [26] Miyake M, Miyabayashi K. Development of facile preparation methods for precisely structure-controlled Pt nanocrystals

- and their application as olefin hydrogenation model catalysts [J]. *J Japan Petrol Instit*, 2013, 56(4): 214-220.
- [27] Liu X, Ohfuji H, Nishiyama N, et al. High-P behavior of anorthite composition and some phase relations of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system to the lower mantle of the Earth, and their geophysical implications [J]. *J Geophys Res*, 2012, 117: B09205.
- [28] Liu X, Shieh S R, Fleet M E, et al. Compressibility of a natural kyanite to 17.5 GPa [J]. *Prog Nat Sci*, 2009, 19(10): 1281-1286.
- [29] Liu X, Nishiyama N, Sanehira T, et al. Decomposition of kyanite and solubility of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in stishovite at high pressure and high temperature conditions [J]. *Phys Chem Miner*, 2006, 33(10): 711-721.
- [30] Mikowski A, Soares P, Wypych F, et al. Fracture toughness, hardness, and elastic modulus of kyanite investigated by a depth-sensing indentation technique [J]. *Am Miner*, 2008, 93(5/6): 844-852.
- [31] Bucher K, de Capitani C, Grapes R. The development of a margarite-corundum blackwall by metasomatic alteration of a slice of mica schist in ultramafic rock, Kvesjoen, Norwegian Caledonides [J]. *Canad Miner*, 2005, 43(1): 129-156.
- [32] Cernok A, Ballaran T B, Caracas R, et al. Pressure-induced phase transitions in coesite [J]. *Am Miner*, 2014, 99(4): 755-763.
- [33] Perrillat J P, Daniel I, Lardeaux J M, et al. Kinetics of the coesite-quartz transition: Application to the exhumation of ultrahigh-pressure rocks [J]. *J Petrol*, 2003, 44(4): 773-788.
- [34] Harlov D E, Newton R C. Reversal of the metastable kyanite plus corundum plus quartz and andalusite plus corundum plus quartz equilibria and the enthalpy of formation of kyanite and andalusite [J]. *Am Miner*, 1993, 78(5/6): 594-600.
- [35] Laidler K J. The development of the Arrhenius equation [J]. *J Chem Edu*, 1984, 61(6): 494-498.
- [36] He Q, Tang J J, Wang F, et al. High temperature stable assembly designed for cubic press [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2014, 28(2): 145-151. (in Chinese)  
何强, 唐俊杰, 王霏, 等. 一种适用于极端高温条件的六面顶压机实验组装 [J]. *高压物理学报*, 2014, 28(2): 145-151.
- [37] Hirao N, Ohtani E, Kondo T, et al. Hollandite II phase in KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> as a potential host mineral of potassium in the Earth's lower mantle [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 2008, 166(1/2): 97-104.
- [38] Nishiyama N, Rapp R P, Irifune T, et al. Stability and *p-V-T* equation of state of KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-hollandite determined by *in situ* X-ray observations and implications for dynamics of subducted continental crust material [J]. *Phys Chem Miner*, 2005, 32(8/9): 627-637.
- [39] Takafuji N, Yagi T, Miyajima N, et al. Study on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content and phase stability of aluminous-CaSiO<sub>3</sub> perovskite at high pressure and temperature [J]. *Phys Chem Miner*, 2002, 29(8): 532-537.
- [40] Gréaux S, Nishiyama N, Kono Y, et al. Phase transformations of Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>12</sub> grossular garnet to the depths of the Earth's mantle transition zone [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 2011, 185(3/4): 89-99.
- [41] Sueda Y, Irifune T, Yamada A, et al. The phase boundary between CaSiO<sub>3</sub> perovskite and Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + CaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> determined by *in situ* X-ray observations [J]. *Geophys Res Lett*, 2006, 33(10): L10307.
- [42] Irifune T, Nishiyama N, Kuroda K, et al. The postspinel phase boundary in Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> determined by *in situ* X-ray diffraction [J]. *Science*, 1998, 279(5357): 1698-1700.
- [43] Liu L. High-pressure phase transformations of albite, jadeite and nepheline [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1978, 37(3): 438-444.

## Influence of Metal Additives on the Reaction Rate of High-Pressure and High-Temperature Experiments: Add Platinum Powder into the Coesite-Corundum-Kyanite System

LÜ Ming-Da, LIU Xi, XIONG Zhi-Hua, WANG Fei

(School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** In the high-pressure and high-temperature experiments with the diamond anvil cell and large volume press, metal powder (such as Pt, Au, Fe) is usually added for the purposes of pressure meas-

urement, laser heating and mineral growth rate reduction. It is widely acknowledged that these metal additives should not react with the system under investigation. However, no enough attention has been paid to the issue whether or not these metal additives affect the reaction rate. Under appropriate  $p$ - $T$  conditions, corundum and coesite combine to form kyanite. With the addition of different amounts of Pt powder into the system, we investigated the effect of adding Pt powder on the kyanite formation reaction. We found that adding Pt powder promotes the synthesizing reaction, and the promoting effect increases with the amount of added Pt powder. These results can provide important constraints in interpreting relevant high-pressure and high-temperature experiments.

**Key words:** high-pressure and high-temperature experiment; metal additives; reaction rate; platinum; coesite-corundum-kyanite system

### 《高压物理学报》征稿简则

《高压物理学报》是我国高压物理领域唯一的专业性学术刊物,在国内外公开发行。力求及时报道高压物理学科基础理论和应用研究方面具有创新性、高水平、有重要意义的研究成果,读者对象为国内外科技工作者。征稿内容为动态及静态高压技术,人工合成新材料,高温高压下材料的力学、光、电、磁等特性以及物质微观结构的研究,动态及静态高压研究中的测试技术,高温高压下的相变,高温高压物态方程等。接受中、英文稿件。

1. 来稿应具有科学性、先进性和实用性,论点明确、论据可靠、数据准确、逻辑严谨、文字简练、图表清晰。每篇论文的篇幅应在 6 000~8 000 字以内,请使用中华人民共和国法定计量单位。论文格式请参考近期出版的《高压物理学报》。请使用网站([www.gywlxb.cn](http://www.gywlxb.cn))的作者投稿系统进行投稿。

2. 所投稿件不得涉及国家及本单位机密,投稿时请附本单位保密审查意见,由审查者签名并加盖公章。

3. 文章标题字数应在 20 字以内。文中图、表应有自明性,所有图题、图注、表题、表注均为中、英文对照,图、表中的文字一律用英文。

4. 第一作者应确保全体作者同意文章署名,需提供第一作者、通讯作者简介(姓名、出生年、性别、职称、学位、研究方向等),以及所有联系方式(通信地址、邮政编码、电话号码、传真、电子邮箱等),以备联系。请注明论文(工作)的资助项目(资助项目名称和批准号),简要介绍工作背景和论文意义。

5. 来稿应保证文章版权的独立性,严禁抄袭,文责自负,请勿一稿多投。

#### 重点注意事项

▲ **中英文摘要** 摘要用第三人称书写,语言要简练,应有具体内容。要求:(1) 拥有与论文同等量的主要信息,重点包括 4 个要素:即研究目的、方法、结果和结论。(2) 以提供论文梗概为目的,不得评论、解释论文内容。中文摘要应在 200~400 个字之间,英文摘要不少于 120 个实词。为便于 Ei Compendex 以及国外其它数据库收录,英文摘要中尽量避免特殊字符(各种数学符号、上下脚标及希腊字母)及由特殊字符组成的数学表达式;第一句不要与英文题名重复;尽量用短句子并避免句形单调;用过去时态叙述主要工作,用现在时态叙述结论,尽量用主动语态代替被动语态。

▲ **参考文献** 参考文献应是公开出版物。请充分著录参考文献,引用条数不宜太少,并尽量引用近期国内外文献,采用“顺序编码制”著录。中文参考文献必须附英译文,著录项目应齐全。

▲ **版权与稿酬** 《高压物理学报》已加入《中国学术期刊(光盘版)》、万方数据——数字化期刊群、中国核心期刊(遴选)数据库、中文科技期刊数据库、中国期刊网、台湾中文电子期刊服务——思博网(CEPS)等,并被 Ei Compendex 光盘收录。凡经本刊录用的稿件,其著作权(包括光盘版和网络版版权)便自动转让给《高压物理学报》编辑部,编辑部不再另行通知。来稿一经发表,即付稿酬(包括光盘版和网络版稿酬)。

《高压物理学报》一贯秉承服务科学、服务读者、服务作者的办刊理念,慎重对待每一篇来稿,尊重作者劳动。优秀稿件享有快速发表通道,重大创新性成果可在 3 个月内刊出。

通信地址:四川绵阳 919 信箱 110 分箱《高压物理学报》编辑部,邮政编码:621999

网 站: [www.gywlxb.cn](http://www.gywlxb.cn); 电子邮件: [gaoya@caep.cn](mailto:gaoya@caep.cn)

电 话: (0816)2490042; 传 真: (0816)2485139