

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ ИЗ ФУЛЛЕРЕНОСОДЕРЖАЩЕЙ САЖИ

© В.А.Муханов, Н.Г.Спицына, Л.И.Буравов,
А.Я.Вуль, Э.Б.Ягубский

Одна из привлекательных возможностей применения фуллеренов заключается в использовании их как исходного вещества при синтезе алмазов, а также новых сверхтвердых материалов, в том числе и превосходящих алмаз по твердости [1,2]. Такая возможность была подтверждена экспериментально в нескольких работах, причем в большинстве случаев сжатие фуллеренов C_{60} (или смеси $C_{60}-C_{70}$) до требуемой величины давления (около 20 ГПа) производилось путем ударного нагружения; при этом подчеркивалась важность негидростатической составляющей деформации [1,3,4]. Как сообщалось в [3], характерный размер кристаллитов алмаза не превышал десятки нанометров.

В данной работе приведены результаты исследования синтеза алмазов из фуллереносодержащей сажи с использованием стандартной аппаратуры для статического синтеза алмазов из графита. Предварительное сообщение было сделано ранее нами в [5].

Фуллереносодержащая сажа (ФСС) была получена методом электродугового распыления графита аналогично [6]. Растворимую фракцию экстрагировали толуолом в аппарате Сокслета, полученный раствор упаривали в роторном

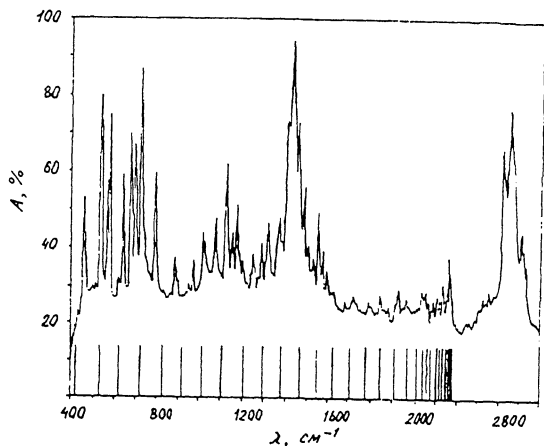


Рис. 1. ИК Фурье-спектр порошка экстракта ФСС и данные расчета частот колебаний линейной кумуленовой цепочки C_{70} (вертикальные линии).

испарителе. Содержание растворимой фракции в ФСС составляло 6%, при этом по данным высокоэффективной жидкостной хроматографии содержание C_{60} составляло 85%, C_{70} — 14%, высшие фуллерены — менее 1%. В инфракрасном Фурье-спектре порошка толуольного экстракта сажи (рис. 1), кроме характерных полос поглощения, которые можно связать с фуллеренами C_{60} и C_{70} (1493, 1432, 1135, 796, 675, 643, 578, 536 и 462 $см^{-1}$), наблюдается ряд дополнительных полос, которые могут быть объяснены только присутствием линейных углеродных цепочек C_n [7,8].

Данные рентгенофазового анализа $CuK\alpha$ показали, что фуллереносодержащая сажа представляет собой смесь хорошо упорядоченного вдоль оси с графита с межплоскостным расстоянием 3.35 А.

Имеющиеся на дифрактограммах широке галло при углах $2\vartheta = 8.7^\circ$ (межплоскостное расстояние $d = 5.10$ А), небольшой рефлекс при $2\vartheta = 5.3^\circ$ ($d = 8.35$ А) и мощное галло при $2\vartheta < 3^\circ$ ($d = 20$ А) связаны с присутствием в саже слабоупорядоченных веществ (полиацетиленов, фуллеренов и др.).

Эксперименты под высоким давлением проводились в аппаратах квазигидростатического давления “наковальня с лункой” с твердосплавными матрицами типа “чечевица”, поддерживаемые стальными кольцами, охлаждаемыми проточной водой [9,10]. Калибровку давления в реакционном

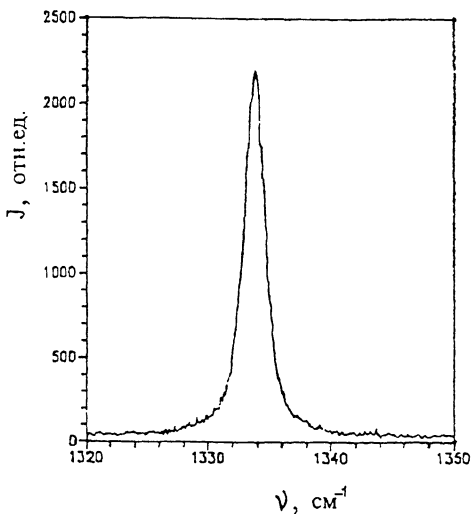


Рис. 2. Рамановский спектр одного из полученных монокристаллов алмаза.

объеме проводили при комнатной температуре с использованием реперов: висмут, таллий, иттербий, селенид свинца. Точность измерения давления ± 0.05 ГПа. Калибровочная кривая температуры в реакционном объеме в зависимости от мощности нагрева была определена в предварительных экспериментах. Точность измерения температуры составляла ± 50 С.

После обработки сверхвысоким давлением 4 ГПа при высокой температуре 1000 ± 50 С в течение 10 мин на дифрактограмме образца исчезают широкие рефлексы, соответствующие $d = 5.10$ А и $d = 8.35$ А, а основная графитовая линия уширяется вдвое, при этом межплоскостное расстояние увеличивается до 3.36 А, абсолютная интенсивность рефлекса увеличивается вдвое. Эти явления связаны с графитизацией неграфитовых форм углерода, содержащихся в исходном материале, и их неполным упорядочением [9].

После проведения пресс-спеканий длительностью несколько минут полученные алмазосодержащие спеки подвергали химической обработке с целью выделения алмазов. Эксперименты, проведенные в присутствии металлов-растворителей углерода, показали, что происходит образование кристаллов алмаза при давлении около 2 ГПа и температуре выше 1000°C . Обнаруженные линии комбинационного рассеяния света на частоте 1332 см^{-1} с шириной линии около 2 см^{-1} однозначно свидетельствуют о наличии алмазной структуры (рис. 2). Полученные кристаллы ал-

мазов были рассеяны по зернистости, при этом оказалось, что размеры кристаллов находятся в диапазоне 100–800 мкм. Проведенные на этой же аппаратуре сравнительные опыты по синтезу алмаза из графита в присутствии катализатора показали, что доля крупных алмазов 800/600 мкм существенно меньше даже при повышении температуры до 1500°C и давлении до 3.5 ГПа.

Таким образом, в работе показано, что использование фуллереносодержащей сажи позволяет заметно смягчить параметры статического синтеза алмазов в стандартной аппаратуре и получить кристаллы размером до 800 мкм.

Авторы благодарят В.Ю. Давыдова за измерение спектра комбинационного рассеяния и Н.В. Серебрякову за измерение ИК Фурье-спектра экстракта ФСС.

Список литературы

- [1] *Requiero N.N., Monceau P., Hodeau J.L.* // *Nature*. 1992. V. 355. P. 237–239.
- [2] *Ruoff R.S., Ruoff A.L.* // *Nature*. 1991. V. 350. P. 663–664.
- [3] *Hirai H.H., Kondo K., Ohwada T.* // *Carbon*. 1993. V. 31. P. 1095–1098.
- [4] *Hirai H.H., Kondo K., Yashizawa N., Shiraishi M.* // *Chem. Phys. Lett.* 1994. V. 226. P. 595–599.
- [5] *Spitsina N.G., Mukhanov V.A., Buranov L.I., Yagubskii E.B., Vul'A. Ya.* // *International Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters"*. June 19–24, 1995. St. Petersburg. Abstracts of Invited Lectures and Contributed Papers. P. 48.
- [6] *Koch A.S., Rhemani K.C., Wudl F.* // *J. Org. Chem.* 1991. V. 56. P. 4543.
- [7] *Weltner W., Mcleod D.* // *J. Chem. Phys.* 1966. N. 45. P. 3096.
- [8] *Спицына Н.Г., Бойко Г.Н., Кудрявцев Ю.П., Бабаев В.Г., Гусева М.Б., Евсюков С.Е.* // *Изв. Академии наук. Сер. Химическая*. 1995. Т. 7. С. 1387–1389.
- [9] *Kosowsky S.D., Hsu C.H., Chen N.H., Moshary F., Pershan P.S., Silvera I.F.* // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 48. P. 8474–8475.
- [10] *Самойлович М.И., Заднепровский Б.И.* *Синтез минералов*. Т. 1. М.: Недра, 1987. С. 321–329.

Институт химической
физики РАН

п. Черногловка, Московской обл.

Всесоюзный
научно-исследовательский
институт синтеза
минерального сырья

г. Александров, Владимирской обл.

Физико-технический
институт им. А.Ф. Иоффе
С.-Петербург

Поступило в редакцию
22 мая 1996 г.