

05:07:11

## Механизм электрохимического синтеза алмазоподобного углерода

© В.П. Новиков, В.П. Дымонт

Институт физики твердого тела и полупроводников АН Беларуси

Поступило в Редакцию 28 ноября 1996 г.

В работе описаны необычные особенности низкотемпературного электрохимического синтеза алмазоподобного углерода. Показано, что электрохимический синтез углерода катализируют переходные металлы, а формированию пленки на электроде предшествует образование коллоидного раствора и желе углерода.

В [1,2] нами была показана возможность получения алмазоподобных углеродных пленок электрохимическим методом из жидкого электролита. Процесс получения пленок обладает рядом особенностей. Необычным представляется электролитический рост пленок при высоком их сопротивлении, а также сильное влияние материала анода на процесс синтеза и свойства пленок. Эти особенности можно объяснить, предположив, что синтез углерода в этом процессе катализируют ионы металла, а зарождение частиц углерода происходит в прианодной области с последующим их электрофоретическим движением к электроду.

Цель данной работы состоит в проверке данных предположений, а также в дальнейшем исследовании свойств электрохимически синтезированного углерода.

Синтез осуществлялся по методике, описанной в [1]. В качестве электролита использовался раствор ацетилена в жидком аммиаке. Параметры процесса осаждения варьировались в следующих пределах: температура раствора от  $-33$  до  $-70^{\circ}\text{C}$ ; напряжение 2–5 В; продолжительность цикла 5–10 ч.

Для выяснения влияния материала электрода на процесс синтеза углерода нами были опробованы два электродных материала — никель и графит.

Для обнаружения коллоидных частиц электролит после проведения электролиза выливался в плоскую чашку и выпаривался.

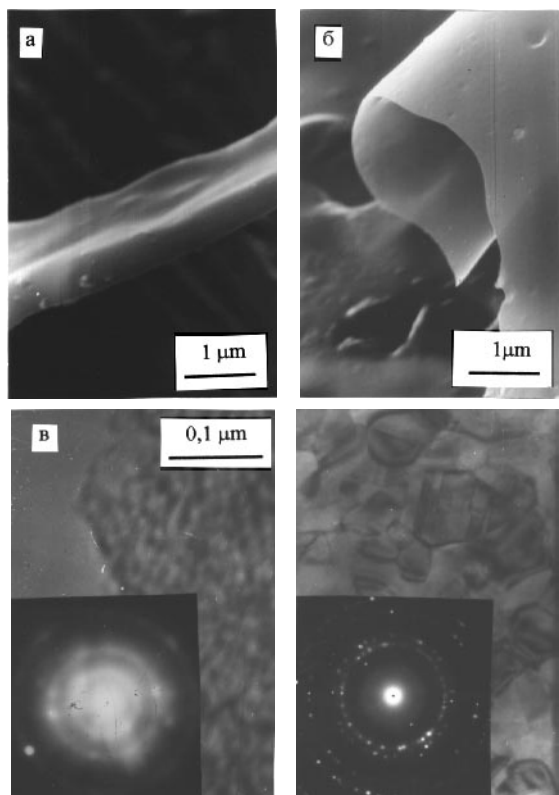
Значения межплоскостных расстояний углерода, полученного электролитическим методом, и алмаза

Электролитический углерод		Алмаз ( $a = 0.357$ нм)(данные ASTM)	
Интенсивность	$d$ , нм	$d$ , нм	$h^2 + k^2 + l^2$
с.	0.36	0.357	1
сл.	0.24	0.251	2
о.с.	0.21	0.206	3
сл.	0.18	0.178	4
с.	0.13	0.126	8
сл.	0.11	0.107	12

Для обнаружения геля использовалась ткань, натянутая на поверхность анода. В этом случае гель удерживался капиллярными силами в ячейках ткани.

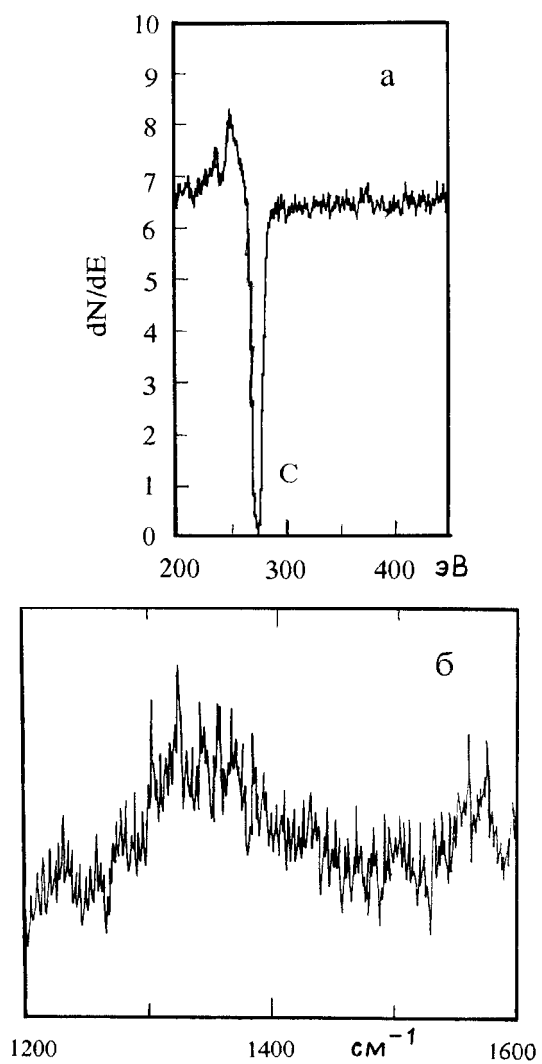
Проведя эксперименты по описанной выше методике, мы установили, что при использовании электрода из никеля на поверхности твердой стеклообразной пленки формировался слой бесцветного, прозрачного желеобразного вещества, а после выпаривания электролита на дне чашки оставалась прозрачная желеобразная пленка. В то же время электролиз с графитовым анодом не приводил к синтезу пленок и образованию осадка. Однако добавление в электролит растворимых солей никеля (а также некоторых других переходных металлов; Со, Fe) инициировало процесс электрохимического синтеза углерода с графитовым анодом. Эти эксперименты доказывают, что в процессе электрохимического синтеза углерода существенную роль играют ионы переходных металлов.

Собранное с поверхности электрода и из объема электролита желеобразное вещество проявляло необычное поведение: при нагревании в интервале  $+20$ – $+100^\circ\text{C}$  оно самопроизвольно трансформировалось в совокупность тонких бесцветных, прозрачных волокон и листов. В интервале  $100$ – $900^\circ\text{C}$  размер и форма этих образований оставались неизменными. Однако при температуре выше  $950^\circ\text{C}$  происходило дальнейшее уменьшение толщины и увеличение длины волокон и листов (рис. 1). Отожженные образцы не растворялись в кислотах, а также в органических растворителях. Их сопротивление превышало  $10^{12}$  Ом·см.



**Рис. 1.** Электронные микрофотографии алмазоподобного углерода, полученного из геля: *a, б* — микрорельеф поверхности образцов, отожженных при  $950^{\circ}\text{C}/2\text{ч}$ ; *в* — изображение образца "на просвет", полученного высушиванием геля при  $50^{\circ}\text{C}$ , и *г* — образца, отожженного при  $900^{\circ}\text{C}/2\text{ч}$ . На вставках приведены соответствующие картины электронной дифракции.

Согласно данным Оже-спектроскопии, углерод в отожженных образцах волокон составлял 95–99.9 масс.%. Никель, азот и кислород в сумме составляли  $\leq 5\%$ . Послойное ионное травление показало, что состав пленки не меняется по толщине. Спектр рамановского рассеяния, приведенный на рис. 2, позволяет отнести полученное вещество к алмазоподобному углероду.



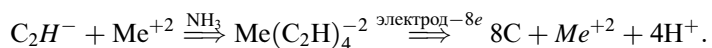
**Рис. 2.** Спектры образца, полученного высушиванием геля при 50°C (а — Оже-спектр, б — спектр рамановского рассеяния).

Структура углерода, полученного электрохимическим способом, исследовалась методом электронной дифракции на просвет. Образцы, полученные из геля при комнатной температуре, содержали как аморфную, так и кристаллическую компоненты. Отожженные при 900°C образцы имели поликристаллическое строение с размером кристаллитов 0.1 мкм (рис. 1). Значения межплоскостных расстояний  $d$ , вычисленные по данным дифрактограмм, согласовались с аналогичными величинами, рассчитанными для алмаза (см. таблицу). В то же время в дифракционной картине полученного вещества проявлялись рефлексы, совпадающие по положениям с запрещенными в алмазе. Подобное явление наблюдается в алмазных пленках и объясняется искажением кристаллической решетки [3]. Однако для нашего случая подобная интерпретация представляется неубедительной, поскольку интенсивность "запрещенных" рефлексов сравнима с интенсивностью разрешенных. Можно предположить, что полученное вещество является новой модификацией углерода.

Мы предлагаем механизм электрохимического синтеза углерода, учитывающий факт каталитического действия переходных металлов на этот процесс, а также известное свойство ионов переходных металлов образовывать комплексы с ацетиленом [4]. Можно предположить, что попавшие в электролит ионы включаются в следующие реакции:

- 1) координацию молекул ацетилена за счет образования  $\pi$ -комплекса;
- 2) дегидрогенизацию олигомеров и образование молекул-радикалов. Такие молекулы-радикалы затем полимеризуются в алмазоподобное вещество.

Суммарно этот процесс может быть выражен следующими уравнениями:



Важную роль в механизме синтеза, вероятно, играет способность аммиака стабилизировать свободные радикалы [5], благодаря чему процесс синтеза может протекать не только на поверхности электрода, но и в объеме электролита с образованием коллоидного раствора углерода. Частицы углерода электрофоретически движутся к аноду. Концентрируясь, они формируют вблизи анода слой геля, а затем твердую пленку.

Таким образом, приведенные выше эксперименты показывают, что электрохимический синтез углерода кализируют ионы переходных металлов, а формированию пленки на электроде предшествует образование коллоидного раствора и геля. Это вещество после сушки или отжига имеет свойства, характерные для алмаза: прозрачность, высокое электросопротивление, термостабильность — и в то же время отличается от него структурой и способностью самопроизвольно образовывать волокна и листы. Это позволяет предположить, что полученное вещество является новой формой углерода.

В заключение отметим: благодаря тому, что обнаруженное вещество может быть получено в форме геля, а так же благодаря его способности спонтанно образовывать листы и волокна, он является удобным компонентом в технологии композиционных материалов.

## Список литературы

- [1] Новиков В.П., Дымонт В.П. // Докл. АН Беларуси. 1996. Т. 40. № 1. С7 60–63.
- [2] Новиков В.П., Дымонт В.П. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 7. С. 39–43.
- [3] Spenser E.G., Schmidt P.H., Joy D.C. et al. // Applied Phys. Lett. 1976. V. 29. N 1. P. 118–122.
- [4] Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. Т. II. М.: Химия, 1970. С. 474.
- [5] Реми Г. Курс неорганической химии. Т. II. М.: Мир, 1974. С. 716.