

05.3;12

Фуллерены — катализатор фазового перехода графит–алмаз

© А.Я. Вуль, В.М. Давиденко, С.В. Кидалов,
С.С. Орданьян, В.А. Яшин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
АООТ «Абразивный завод "Ильич"», С.-Петербург
С.-Петербургский государственный технологический институт

Поступило в Редакцию 15 декабря 2000 г.

Экспериментально исследовано влияние фуллеренов на фазовый переход графит–алмаз. Показано, что использование фуллеренов в качестве каталитической добавки к графиту при синтезе искусственных алмазов при сравнительно небольших давлениях (4.5–5.5 GPa) и температурах (около 1200°С) позволяет получить более высокий (в 1.8 раза) процент перехода графит–алмаз, чем в случае, когда шихта содержит графит и/или фуллерен в качестве исходного материала. Добавление фуллеренов в графит при синтезе позволяет также снизить давление и температуру синтеза.

Открытие новой аллотропной модификации углерода — фуллеренов [1] поставило вопрос о возможности структурного фазового перехода фуллерен — алмаз, по аналогии с переходом графит–алмаз, поскольку и в графите и в фуллереновой молекуле каждый углеродный атом эквивалентно связан с тремя соседними, т.е. находятся в sp^2 гибридованном состоянии [2]. С момента открытия метода синтеза фуллеренов в макроскопических количествах [3] были начаты экспериментальные исследования этого вопроса. Статья с интригующим названием "Фуллерен C_{60} тверже алмаза?" [4], в которой на основании теоретических оценок было высказано предположение, что модуль объемного сжатия фуллерена превосходит модуль алмаза, стимулировала исследования фазовых переходов в фуллеренах, происходящих при высоких давлениях, и несколько изменила их направленность. Сегодня можно считать установленным, что полимеризованные при высокотемпературной обработке и высоком давлении ($T \approx 1000^\circ\text{C}$, $P \approx 10\text{ GPa}$) фуллереновые фазы C_{60} действительно являются конкурентами алмаза по твердости при сохранении большей пластичности [5]. Однако эконо-

мическая перспектива промышленного использования таких материалов остается под вопросом, поскольку типичные значения давлений для промышленного синтеза существующих твердых материалов (алмаза и нитрида бора) значительно ниже и лежат в диапазоне 4–8 GPa [6,7]. Непосредственно вопросам синтеза алмаза из фуллеренов уделялось значительно меньше внимания, хотя первый патент на замену фуллереном имеет приоритет 10-летней давности [8]. Предположение о том, что замена графита фуллереном C_{60} при синтезе алмаза приведет к снижению параметров синтеза из-за искривленности поверхности кластера фуллерена и связанного с этим некоторого ”примешивания” sp^3 гибридизации связей между атомами углерода, характерной для алмаза (на это прямо указано в известной монографии (см. [2], с. 61)), казалось перспективным. Однако полная замена графита фуллереном не подтвердила этого предположения. Оказалось [9], что синтез алмаза из фуллерена происходит даже при ббльших температурах ($T > 1400^\circ\text{C}$) и давлениях ($P > 6\text{ GPa}$), чем из графита, а процент фазового перехода фуллерен–алмаз зависит от используемого металла-катализатора и может лишь для некоторых катализаторов достигать наблюдаемого при переходе графит–алмаз. Природа наблюдаемого эффекта сочетания металла-катализатора и фуллерена осталась неясной.

В представляемой работе развивается другой подход — использование фуллеренов в качестве дополнительного катализатора при стандартном процессе синтеза алмазов из графита в камерах высокого давления [10,11].

Хотя до настоящего времени не существует общепринятой точки зрения на детали механизма синтеза алмаза из графита [12], большинство исследователей придерживаются модели, согласно которой кристаллы алмаза растут из углерода, растворенного в металле-катализаторе, поэтому температурный диапазон роста ограничен снизу температурой плавления металла и линией равновесия алмаз–графит на фазовой диаграмме углерода. Иногда встречаются отклонения от этого случая, иллюстрирующие незавершенность модели [13]. Во-первых, встречаются указания на рост кристаллов из твердого раствора, образуемого углеродом и металлом-катализатором; во-вторых, рост кристаллов иногда происходит при температуре, значительно превышающей температуру плавления металла-катализатора, что не согласуется с принятой моделью.

Основываясь на первых экспериментах [14], можно было предполагать, что растворение фуллерена в металле-катализаторе будет происходить при более низкой температуре, чем температура растворения графита, что должно приводить к снижению параметров синтеза алмазов. Более высокий химический потенциал искривленной поверхности молекулы фуллерена послужил основой такого предположения [15]. Растворившийся фуллерен, по нашему мнению, образует центры кристаллизации, из которых и происходит рост кристаллов алмаза, при этом источником основной массы углерода для синтеза алмаза остается графит. Такой подход позволяет использовать малые, фактически каталитические, добавки фуллерена в графит для синтеза алмазов.

Результаты экспериментов, которые подтвердили справедливость такого подхода, изложены далее, некоторые данные были приведены в опубликованном ранее патентном описании [10].

Эксперименты были проведены на прессе усилием 10 MN в типовом аппарате высокого давления с камерой, представляющей собой две усеченные полусферы объемом 4.4 cm^3 . В качестве исходного материала для синтеза использовался графит в смеси с катализатором никель-марганец. Нагрев камеры высокого давления осуществлялся переменным током частотой 50 Hz в режиме стабилизации электрической мощности с погрешностью 1%. Давление стабилизировалось с погрешностью не более 1%. Для анализа полученных синтетических материалов была применена типовая технология химического обогащения продуктов синтеза алмазов с последующей классификацией алмазов по крупности.

На рис. 1 приведены результаты исследования эффективности перехода графит–алмаз с использованием фуллеренового катализатора в количестве, лежащем в интервале $10^{-2} - 3 \cdot 10^{-1} \text{ mass.}\%$ от массы графита. Фуллерен вводился как в чистом виде, так и в виде фуллеренсодержащей сажи или в виде смеси фуллеренов C_{60} и C_{70} . Процентное содержание фуллеренового катализатора в двух последних случаях пересчитано на содержание чистого фуллерена. Из рис. 1 видно, что фуллерен проявляет определенный каталитический эффект и существует оптимальная концентрация фуллеренового катализатора в графите в диапазоне от 0.01 до 0.3 mass.%. Как видно, при оптимальных условиях достигается увеличение процента перехода графит–алмаз в 1.8 раза.

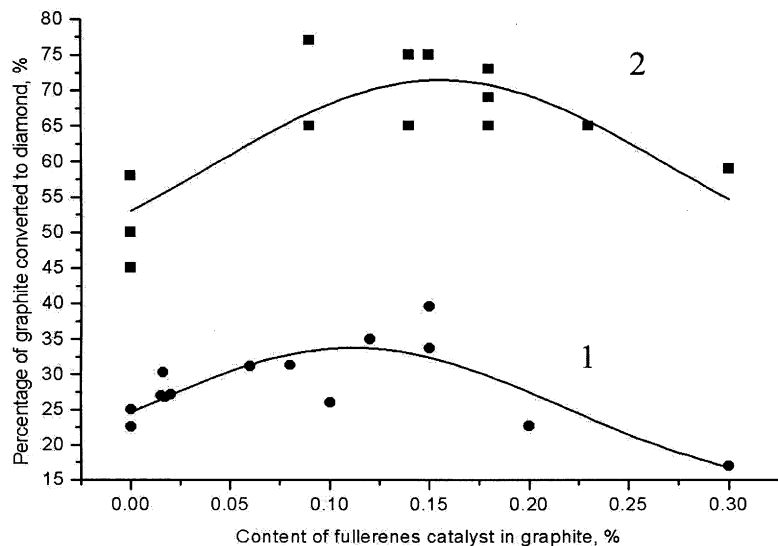


Рис. 1. Зависимость процента перехода графит–алмаз при статическом синтезе из смеси графита с металлом при добавлении фуллеренового катализатора. Кривая 1 — при давлении 4.5 GPa и времени синтеза 10 min (кружки), кривая 2 — при давлении 5.5 GPa и времени синтеза 90 s (квадраты).

Для проверки статистического разброса данных были проведены также исследования влияния фуллеренового катализатора на промышленных установках усилием 6.3 MN в аппарате высокого давления при давлении 5.5 GPa при температуре в области термодинамической устойчивости алмаза.

Были проведены четыре серии испытаний (а–г) при одном и том же составе шихты, отличающихся в незначительных количествах только содержанием фуллеренов: а) 780 опытов без фуллеренов; б) 1740 опытов с использованием фуллеренового катализатора в количестве 0.15%; в) 1710 опытов с использованием фуллеренового катализатора в количестве 0.225%; г) 1780 опытов с использованием фуллеренового катализатора в количестве 0.3%. Усреднение данных по сериям показало, что процент перехода графит–алмаз составляет 50.5, 56.5, 66.1, 60.2%

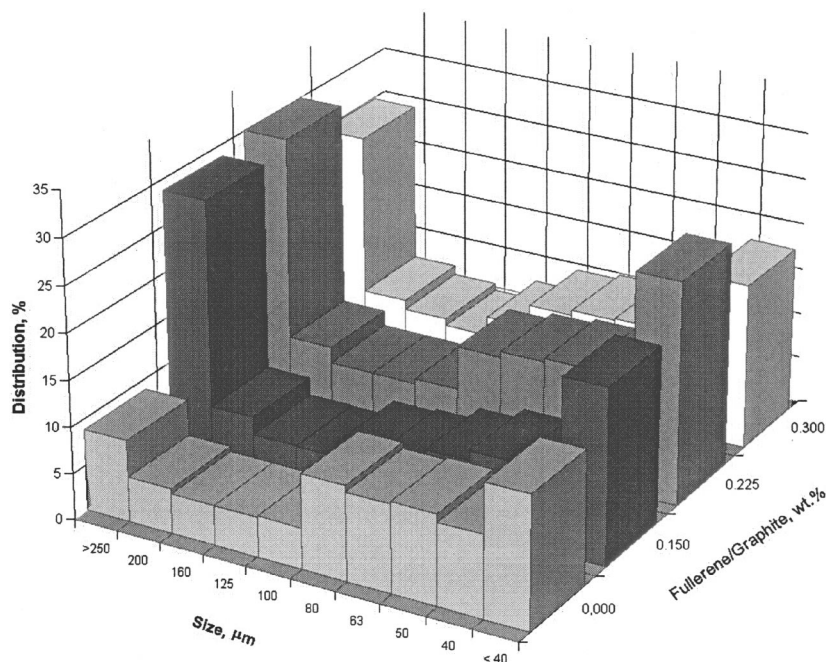


Рис. 2. Диаграмма распределения по размеру алмазов для серии испытаний "а"–"г" на промышленных установках усилием 6.3 MN. Интеграл распределения представляет собой процент перехода графит–алмаз для каждой серии при различном содержании фуллеренового катализатора.

соответственно. Результаты отсева по крупности и сводные данные, усредненные по сериям, приведены на рис. 2. Из рис. 2 видно, что при использовании фуллеренового катализатора возникает существенное перераспределение крупности алмазов в сторону больших и меньших значений. Количество крупных ($> 250 \mu\text{m}$) и мелких ($< 40 \mu\text{m}$) алмазов увеличивается практически в два раза по отношению к опытам без фуллеренов. Поскольку время синтеза во всех сериях одинаково, то можно сделать предположение об увеличении скорости роста из-за наличия фуллеренового катализатора и/или о том, что фуллерены служат "центрами кристаллизации" и рост на них алмазов начинается

раньше (при более низком давлении и температуре), чем из графита, за счет чего в продуктах синтеза преобладают крупные алмазы.

На основании проведенных испытаний можно сделать следующие выводы.

Фуллерены проявляют каталитический эффект при синтезе алмаза из графита в присутствии стандартных металлов-катализаторов.

Добавление фуллеренов позволяет увеличить степень перехода графит–алмаз до 35% при синтезе при давлении 4.5 GPa и до 75% при давлении 5.5 GPa, что в 1.8 раза больше, чем при использовании графита.

Испытания, проведенные на больших сериях, показали, что использование фуллеренов в качестве каталитической добавки в графитовую шихту может быть экономически целесообразно в условиях промышленного синтеза алмазов.

Список литературы

- [1] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al. // Nature. 1985. V. 318. P. 162–163.
- [2] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. Academic Press, 1996.
- [3] Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K. et al. // Nature. 1990. V. 347. P. 354–358.
- [4] Ruoff R.S., Ruoff A.L. // Nature. 1991. V. 350. P. 663–664.
- [5] Brazhkin V.V., Lyapin A.G., Popova S.V. et al. // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. P. 219–226.
- [6] Fugunaga O., Ko Y.S., Konoue M. et al. // Diam. Relat. Mat. 1999. V. 8. P. 2036–2042.
- [7] Верецагин Л.Ф. Избранные труды. Синтетические алмазы и гидрэкструзия. М.: Наука, 1982.
- [8] Utilization de fullerenes comme produits de depart dans la fabrication de diamant. Nunez-Requero Manuel PCT WO 93/02212. July 10, 1992, National Priority date (France) July 15, 1991, was published February 4, 1993. FR2684090A1:
- [9] Bocquillon G., Bogicevic C., Fabre C. et al. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 12 924–12 927.
- [10] Method for production artificial diamonds. PCT application Vul' A., Kidalov S., Kozyrev S., Davidenko V., Yashin V., Ordanyan S., Lysanov V. Priority date Aug. 22, 1997. RU1997000114492, Patent RU N2131763.

- [11] *Baidakova M.V., Davidov V. Yu., Kidalov S.V.* et al. Ya. Diamond nanocrystals made from fullerene soot. 23rd Biennial Conference on Carbon. 18–23 July 1997. Penn State University (USA), Extended Abstracts and Program, 1997. P. 354–355.
- [12] *Setaka N.* Development of Diamond Science and Technology in Japan. In: Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology. Eds. K.E. Spear and J.P. Dismukes. John Wiley & Sons, Inc. 1994. P. 57–90.
- [13] *Kanda H., Akaishi M., Yamaoka S.* // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 68. P. 784–786.
- [14] *Mukhanov V.A., Spitsyna N.G., Buravov L.I.* et al. // Techn. Phys. Letters. 1996. V. 22. P. 731–732.
- [15] *Brazhkin V.V., Lyapin A.G., Antonov Y.V.* et al. // JETP Lett. 1995. V. 62. P. 350–355.