

В. И. КАСАТОЧКИН, Л. Е. ШТЕРЕНБЕРГ, В. Н. СЛЕСАРЕВ, Ю. Н. НЕДОШВИН

### ЗАВИСИМОСТЬ СИНТЕЗА АЛМАЗА ОТ ПРИРОДЫ ИСХОДНОГО УГЛЕРОДА

(Представлено академиком Л. Ф. Верещагиным 6 III 1970)

В настоящее время достаточно аргументировано представление о полиморфном превращении графита в алмаз в условиях каталитического синтеза как о твердофазной перестройке графитовой кристаллической решетки (<sup>1</sup>). Убедительным подтверждением этого служит наблюдаемое ориентационное соответствие графитовых и алмазных кристаллитов при синтезе алмаза из пирографита (<sup>2</sup>).

При рассмотрении механизма каталитического превращения следует учитывать переход углеродных атомов из состояния тригональной гибридизации ( $sp^2$ ) в состояние тетраэдрической гибридизации ( $sp^3$ ), а также вероятное образование промежуточных  $\pi$ -комплексов графитовых монослоев с атомами металла катализатора. Гибридизованные тетраэдрические ( $sp^3$ ) атомы переходного металла (с заполненной  $d$ -оболочкой) в  $\pi$ -комплексе могут служить затравкой эпитаксиального роста алмазной решетки. Следует ожидать, что процесс каталитического синтеза будет определяться транспортом металла катализатора, а также образованием промежуточного комплекса, зависящими от природы исходного углеродного материала.

Исследование разнообразных органических полимеров показало, что образование алмаза в условиях каталитического синтеза зависит от химического строения исходного полимера (<sup>3</sup>).

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования синтеза алмаза из углерода цепного строения — карбина ( $-C\equiv C-C\equiv C-$ ) и некоторых переходных форм углерода, отличающихся по способности гомогенно графитироваться по гомогенному механизму. Критерием такой способности служит рентгенографический показатель графитации  $\gamma_0$ , выражающий относительное сближение слоев конденсированного ароматического углерода при термической обработке в нейтральной среде до  $3000^\circ$  (<sup>4</sup>)

$$\gamma_0 = (3,43 - d_{002}) / (3,43 - 3,358),$$

где  $d_{002}$  — межслоевое расстояние (в Å) в образце, обработанном при  $3000^\circ$ ; 3,358 — межслоевое расстояние в искусственном графите; 3,43 — межслоевое расстояние в углероде турбостратного строения, характерное для предкристаллизационной стадии гомогенно графитирующегося углерода ( $1900^\circ$ ) и для неграфитирующегося углерода, обработанного при  $3000^\circ$ .

В качестве образцов графитирующихся переходных форм углерода были использованы кокс из поливинилхлорида ( $CH_2-CHCl-$ ) и термическая сажа ( $\gamma_0 = 0,775$ ) и в качестве образцов неграфитирующихся — кокс из поливинилиденхлорида ( $-CH_2-CCl_2$ ), канальная сажа ( $\gamma_0 = 0,187$ ) и ацетиленовая сажа ( $\gamma_0 = 0,264$ ).



Все образцы переходных форм углерода были предварительно обработаны в аргоне при 1800°. Карбин прогревался в вакууме до 1000° с медленным подъемом температуры. Углеродные материалы в виде порошков, предварительно спрессованные под давлением 0,1 кбар, вместе с металлом-катализатором помещались в реакционную зону в камере высокого давления с прямым, а также независимым обогревом разработанной в Институте высоких давлений АН СССР (2). Давление определялось путем калибровки камеры с помощью известных фазовых переходов (6, 7) висмута (25,4; 26,9; 89,0 кбар), таллия (36,9 кбар) и бария (59 кбар). Температура измерялась хромель-алюмелевой термпарой. Были определены выходы алмаза отмывкой непрореагировавшего углерода хлорной кислотой. Для кинетической характеристики процесса были записаны кривые изменения электросопротивления в зависимости от времени выдержки в реакторе. Определена так-

Таблица 1

Характеристика исходных углеродных материалов, условия и результаты экспериментов по синтезу алмазов

Материал	$\mu \cdot 10^{18}$ , пмц/г	Графитируемость углерода, %	Давление, кбар	Т-ра, °С	Время, сек	Выход алмаза, %
Графит	0,0	1,0	90	1700	7	~100
Карбин	100	не графитируется	70	1500	180	алмазы не получены
			70	1600	45	
Кокс из поливинил- хлорида	<0,01	графитируется	85	1500	10	82
Кокс из поливинилиден- хлорида	<0,01	не графитируется	85	1700	80	28
Сажа термическая	<0,01	0,775	85	1700	5	94
Сажа канальная	0,8	0,187	85	1700	50	57
Сажа ацетиленовая		0,284	90	1700	55	49

же величина концентрации парамагнитных центров в исходных образцах углерода и алмаза на приборе РЭ-1301.

В табл. 1 приводится характеристика исходного углеродного материала, условия синтеза и выхода алмаза. Как показывают результаты экспериментов, карбин в указанных условиях синтеза не превращается в алмаз.

При сравнении коксов и саж наблюдается зависимость выходов алмаза от способности их гомогенно графитироваться. Так, неграфитирующийся углерод кокса из поливинилиденхлорида при значительно большем времени выдержки в камере и более высокой температуре дает более низкий выход алмаза по сравнению с графитирующимся углеродом кокса из поливинилхлорида. Выход алмаза из углерода термической сажи, характеризующийся более высоким показателем графитации, значительно превышает выход алмаза из углерода канальной и ацетиленовой сажи с меньшим показателем графитации.

Различия в ходе синтеза алмаза из разных образцов углерода особенно выразительно проявляются на кривых электросопротивления, которые в известной мере отражают кинетику процесса.

На рис. 1 приводится кривая зависимости электросопротивления от времени выдержки в камере для графитирующегося кокса из поливинилхлорида и неграфитирующегося кокса из поливинилиденхлорида. Углерод кокса отличается малой скоростью процесса алмазообразования.

При сравнении кривых электросопротивлений саж, отличающихся способностью гомогенно графитироваться, для канальной и ацетиленовой саж с меньшим показателем графитации наблюдается инкубационный период процесса алмазообразования, в то время как для термической сажи ( $\gamma_0 = 0,775$ ) инкубационный период отсутствует. Причину наблюдаемых различий в скорости процесса и выходах алмаза следует искать в особенностях химического строения углерода изученных образцов.



Неспособность карбина преобразовываться в алмаз в условиях синтеза, которая наблюдалась также и ранее (2), может быть объяснена тем, что карбин состоит лишь из атомов с *sp*-гибридизацией, и в его цепных молекулах содержатся только тройные сопряженные, а также двойные кумулированные связи (4). Условия образования промежуточных *л*-комплексов с тетраэдрической гибридизацией атомов переходного металла, как следует предполагать, в этой системе не обеспечивается за отсутствием конденсированных ароматических слоев углерода.

Как было показано ранее (5), неграфитирующийся углерод характеризуется наличием термически прочных боковых связей между пачками монослоев конденсированного ароматического углерода типа сопряженных тройных ( $-C\equiv C-$ ) и кумулированных двойных ( $=C=C=$ ) связей,

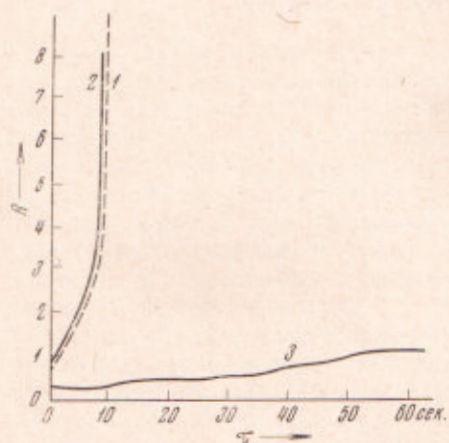


Рис. 1. Зависимость электропроводности от времени в процессе синтеза алмазов из графита (марки ОСЧ) (1), кокса поливинилхлорида (2) и кокса поливинилиденхлорида (3)

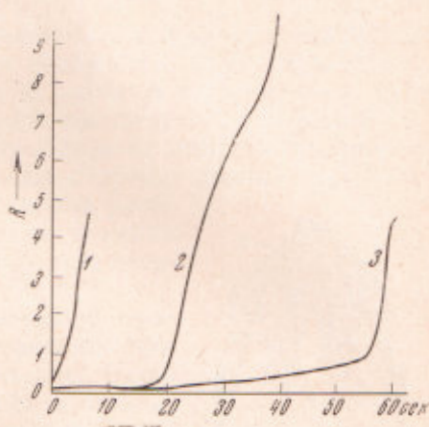


Рис. 2. Зависимость электропроводности от времени в процессе синтеза алмазов из сажи термической (1), канальной (2), ацетиленовой (3)

образующих полимерный углеродный каркас. Неспособность гомогенно графитироваться, а также величина показателя графитации для неполно графитирующихся и графитирующихся углеродных материалов, как предполагалось, связана с густотой пространственной сетки связей, затормаживающих процесс гомогенного графитирования. Иными словами, способность углерода гомогенно графитироваться связана с концентрацией атомов в состоянии *sp*-гибридизации, входящих в полимерное сочетание с атомами другого типа гибридизации.

В отличие от этого пространственные сетки боковых связей графитирующегося углерода осуществляются менее прочными двойными связями полиенового типа ( $-CH=CH-$ ), деструктурирующими при высокой температуре и не препятствующими азимутальной ориентации ароматических углеродных слоев в кристаллическую решетку графита.

Данные, приведенные в настоящем исследовании, указывают на корреляцию между скоростью процесса алмазообразования, а также выходом алмаза и содержанием в углеродном веществе тройных связей (концентраций атомов с *sp*-гибридизацией) исходного углеродного материала. Известно, что неграфитирующийся углеродный материал, в отличие от графита, характеризуется жесткостью структуры благодаря наличию термически и химически прочных боковых связей между пачками атомных слоев и поэтому не набухает в жидкой среде сильного окислителя, а также в потоке нейтронов. Наблюдаемое торможение процесса алмазообразования, следует предполагать, связано с дополнительными затруднениями транспорта

атомов металла-катализатора и образования  $\pi$ -комплексов в жесткой полимерной структуре неграфитирующегося углерода.

Авторы выражают благодарность акад. Л. Ф. Верещагину за внимание к работе.

Институт горючих ископаемых  
Москва

Поступило  
26 II 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> K. Lousdal, U. L. Millidge, E. Nave, *Mineral. Mag.*, **33**, 485 (1958).  
<sup>2</sup> Л. Ф. Верещагин, Я. А. Калашников и др., *Современные проблемы физической химии*, 1, М., 1968, стр. 173. <sup>3</sup> R. H. Wentorf, *J. Phys. Chem.*, **69**, 9 (1965).  
<sup>4</sup> В. И. Касаточкин, *Структурная химия углерода*, «Наука», 1969, стр. 7. <sup>5</sup> В. И. Касаточкин, А. М. Сладков и др., *ДАН*, **177**, № 2, 358 (1967).