# НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 546.05+544.1

# СИНТЕЗ БОРИРОВАННЫХ ГРАФИТОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

© 2022 г. Р. Х. Баграмов<sup>1,\*,\*\*</sup>

<sup>1</sup> Институт физики высоких давлений им. В.Ф. Верещагина, Москва, Троицк, Россия \*E-mail: bagramov@mail.ru \*\*E-mail: bagramov@hppi.troitsk.ru Поступила в редакцию 25.12.2021 г.

После доработки 25.12.2021 г. Принята к публикации 07.01.2022 г.

Исследовано влияние бора на синтез и структурные особенности графитов, получаемых в условиях высоких давлений их исходных смесей, содержащих углеводороды. Показано, что бор способствует процессам, приводящим к образованию графита, снижая необходимую для синтеза температуру. При этом он входит в решетку графита по принципу замещения, приводит к увеличению параметра решетки *a* и уменьшению *c*. Это обусловливает смещение пиков рентгеновской дифракции, но не вызывает их дополнительного уширения, что говорит о том, что бор одновременно не вызывает неоднородных локальных искажений структуры. Проведенные *ab initio*-расчеты позволяют объяснить это тем, что вокруг внедренных атомов бора формируется эффективный заряд, что вызывает их взаимное отталкивание. Присутствие в исходной системе фтора приводит к торможению графито-образования. Таким образом, метод высоких давлений и температур может эффективно использоваться для синтеза графитов, структуру и размер частиц которых в нано- и микродиапазонах можно регулировать, в том числе, введением примесей, ускоряющих или тормозящих графитообразование.

DOI: 10.56304/S1992722322040033

#### введение

Синтез алмазов из исходных материалов, содержащих бор, происходит при меньших давлениях и температурах [1—4], чем из чистых углеродных веществ путем прямого перехода [5]. Также известно, что бор способствует графитизации в условиях обычных давлений [6]. Графит часто рассматривают как промежуточную стадию при синтезе алмаза из углеродсодержащих веществ, поэтому положительная роль бора в синтезе алмаза, вероятно, связана с особенностями структуры борированного графита.

Борированные углеродные материалы становятся все более востребованными в высокотехнологичных отраслях. Легированные бором графены и графиты находят достаточно широкое применение [7] и считаются перспективными для использования в Li-ионных батареях [8], электрохимии [9, 10] и катализаторах [11]. Выявлено, что борирование улучшает способность графита аккумулировать водород [12, 13]. Таким образом, исследование процессов синтеза и структуры борированных графитов представляет практический интерес.

Для получения борированных графитов в настоящей работе использовали такие углеводороды, как адаманантан (имеющий "каркасное" строение молекулы, напоминающее решетку алмаза) и нафталин (простой циклический углеводород, состоящий из двух гексагональных колец). В качестве источника бора использовали аморфный порошкообразный бор и ортокарборан.

#### МЕТОДЫ

Исходные компоненты смешивали так, чтобы атомное соотношение В/С в смесях составило 5/95. Смесь адамантана и аморфного субмикронного порошка бора назвали АдмВ (бор имел чистоту >99.2%; содержание примесей (мас. %): O < < 0.5; Mg, Fe, Si < 0.3). Смесь адамантана (Sigma-Aldrich, 995%) и ортокарборана  $C_2B_{10}H_{12}$  (Yuanli Technology, 98.0%) назвали АдмКарб. Смешивание проводили в гексане с наложением ультразвука. Термобарическую обработку проводили в аппаратах "тороид" [14]. Спектры рентгеновской дифракции получали при помощи Huber Imaging Plate Guinier camera G670 (Си $K_{\alpha 1}$ -излучение, Ниber Technology, Tutzing, Germany). Спектры комбинационного рассеяния получали при комнатной температуре на установке на основе спектрометра TriVista 555, оснащенной ССD-детектором.



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов, полученных из смеси адаманатан + бор (B/C = 5/95 ат.) при 7.5 ГПа и 1250 (*I*), 1450 (*2*), 1700°С (*3*).



**Рис. 2.** Дифрактограммы образцов, полученных из смеси адаманатан + бор (B/C = 5/95 ат.) при 1700°С и давлениях 5.5 (1), 6.5 (2), 7.5 Гпа (3).

Сканирующую электронную микроскопию проводили на установке JSM-6390 JEOL.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Эксперименты показали, что при достаточно высоких давлениях (выше 7.5 ГПа) и температурах (выше 1600–1700°С) из смеси АдмВ образуются алмазы. А при более низких температурах, но в области термодинамической стабильности алмаза происходит синтез графита (рис. 1). Согласно [1, 3, 4] в системах, содержащих углеводороды и бор, синтез алмаза происходит при параметрах ниже, чем необходимо для прямого перехода [5]. Проведенные эксперименты подтверждают это, но исследование алмаза не входило в цели настоящей работы.

При давлениях ниже 7.5 ГПа из смесей углеводородов АдмВ и АдмКарб, содержащих бор, конечным продуктом синтеза всегда был графит. На рис. 2 представлены соответствующие дифрактограммы для смеси АдмВ. происходил синтез как графита, так и алмаза. Фотография одного из таких образцов, полученного из смеси АдмКарб, показана на рис. 3. Это можно объяснить тем, что параметры (давление и температура) в процессе синтеза немного изменяются. Это может происходить, в частности, из-за того, что плотность синтезируемых веществ выше, чем исходных. Тогда в течение превращения происходят уменьшение удельного объема (объема на единицу массы) и некоторое уменьшение давления. Таким образом, в процессе синтеза сначала создаются условия для синтеза алмаза, а затем для синтеза графита. Существуют и другие теории. Одна из них рассматривает образование графита как промежуточную стадию при превращении в алмаз, т.е. исходные вещества сначала превращаются в графит, который затем превращается в алмаз. Таким образом, одновременное присутствие графита и алмаза – это результат неполного прохождения двухстадийного превращения. Подробное изучение настоящего явления не входило в цели настоящей работы.

Отметим, что при определенных параметрах



**Рис. 3.** Фотография образца, содержащего как графит, так и алмаз, полученного из смеси адамантан + + карборан (B/C = 5/95 ат.) при 7.5–6.5 ГПа и 1700°С.

Изучение особенностей борированного графита показало следующее. На рис. 4 представлены дифракционные пики (110) и (004) графитов, полученных из адамантана и смеси АдмКарб при 5 ГПа и 1600°С. Отметим, что дифракционные линии образца, полученного из смеси АдмКарб, смещены относительно линий образца, полученного из чистого адамантана. Это говорит о том, что решетка графита, полученного из смеси адамантан + карборан (B/C = 5/95 ат.), деформирована, при этом анализ смещения линий позволяет говорить об увеличении параметра а и уменьшении параметра с, т.е. о наличии "глобального" искажения. Заметим, что линии графита, полученного из смеси АдмКарб, в среднем менее уширены относительно графита, полученного из адамантана, что говорит о меньших локальных искажениях. В [15] была предложена формула для вычисления содержания бора, находящегося в позициях замещения. Для длины связи В–С 0.148 нм зависимость параметра *a* от концентрации бора  $x_{\rm B}$ имеет следующий вид:  $a = 0.24612 + 0.031x_{\rm B}$  (нм). Содержание бора, рассчитанное по данной формуле, для образца АдмКарб/5ГПа/1600°С составило 1.54 ат. %.

На рис. 5 представлены спектры комбинационного рассеяния для тех же образцов, что и на рис. 4. На них присутствуют линии с центрами около 1590 см<sup>-1</sup> (*G*-мода), 1370 см<sup>-1</sup> (*D*-мода) и 1620 см<sup>-1</sup> (*D*'-мода). Видно, что у графита из смеси адамантан-карборан имеются признаки большей дефектности: пики D и D' увеличены. Это может быть приписано как его структурному несовершенству [16, 17], так и большому содержанию атомов примеси бора [18]. Поскольку примесь бора не увеличивает ширину рентгеновских линий и не вызывает дополнительных локальных искажений структуры, эффект увеличения D и D' можно отнести только к влиянию бора как примеси [4], когда по аналогии с борированным алмазом [19] высокая концентрация бора влияет на пробег фононов в графите [20].

Известно, что растворимость бора в графите может достигать 2.35 ат. % при 2350°С. При этом бор уменьшает параметр c и увеличивает параметр a решетки графита [21]. В зависимости от содержания бора в графите происходят характерные смещения пиков рентгеновской дифракции и изменения спектров комбинационного рассеяния [18, 22]. В данном случае наблюдаемые в графите при легировании бором отсутствие дополнительного уширения линии рентгеновской дифракции при наличии их "смещения" и одновременное увеличение линий D и D' комбинационного рас-



**Рис. 4.** Дифракционные пики (110) и (004) графитов, полученных при 5 ГПа и 1400°С из адаманатана (I), смеси адамантан + карборан (B/C = 5/95 ат.) (2).



**Рис. 5.** Спектры комбинационного рассеяния графитов, полученных при 5 ГПа и 1400°С из адаманатана (а), из смеси адамантан+карборан (B/C = 5/95 аг.) (б).



Рис. 6. Дифрактограммы образцов, полученных из нафталина (а) и фторнафталина (б) при 8 ГПа, 1400°С (*1*) и при 8 ГПа,1800°С (*2*).

сеяния позволяют предположить, что бор вызывает "глобальное" искажение решетки графита и при этом не вызывает неоднородных локальных искажений.

С целью уточнения характера связей атомов бора в решетке графита были проведены *ab initio*расчеты для двух углеродных кластеров, терминированных атомами водорода. Вычисления проводили методом Хартри–Фока (**HF**) [23], реализованном в GAMESS(US) [24]. Использовали "restricted open shell version of HF" для кластеров  $C_{13}H_9$  (не легированного аналога  $BC_{12}H_9$ ) и  $BC_{21}H_{12}$  с нечетным общим числом электронов. Подробности расчета, представленные в [25], позволили сделать вывод, что вокруг внедренных по принципу замещения в решетку графита ато-

РОССИЙСКИЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ том 17 № 4 2022

мов бора формируется эффективный отрицательный заряд, приводящий к взаимному отталкиванию таких атомов. Это, в частности, приводит к увеличению средней длины связей С-С и С-В, что наблюдается экспериментально на смещении дифракционных пиков. Это также способствует "расталкиванию" атомов бора и, по-видимому, может приводить к их "более упорядоченному расположению", т.е. более периодично и равноудаленно. Это могло бы быть объяснением представленных экспериментальных результатов исследования структуры методом рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния.

Приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что бор способствует графитизации, при этом у получаемых графитов дифракционные пики менее уширены. Далее приведены результаты экспериментов, показывающие, что при введении в исходную шихту иных примесей процесс графитизации можно затормозить. На рис. 6 представлены дифрактограммы образцов, полученных из нафталина (С<sub>10</sub>Н<sub>8</sub>) и фторнафталина (octafluoronaphthalene  $C_{10}F_{10}$ ) при 8 ГПа. Видно, что присутствие фтора при отсутствии водорода существенно снижает степень графитизации как при 1400°С, так и при 1800°С. Проведенная оценка областей когерентного рассеяния показала, что для графитов, полученных из нафталина при 1400°С, они составляют 85 Å, а при 1800°С – 1290 Å. Материал. полученный из фторнафталина при 1400°С, остается рентгеноаморфным, а при 1800°С размер областей когерентного рассеяния для него составляет ~335 Å. Таким образом, добавление в исходную шихту фтора позволяет регулировать размер получаемых частиц графита вплоть до нанодиапазона.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что при давлениях и температурах в области стабильности алмаза можно получать графиты различной дисперсности, включая нано- и микродиапазоны. При этом высокое давление понижает температуру синтеза. Кристаллическое совершенство и размер частиц можно дополнительно регулировать введением таких добавок, как бор и фтор. При этом бор способствует графитизации, а фтор при отсутствии водорода ее тормозит.

Бор входит в решетку графита по принципу замещения. При синтезе при 5 ГПа и 1600°С из смеси адаманан + ортокарборан (B/C = 5/95 ат.) его концентрация составила ~1.54 ат. %. Наблюдаемый при помощи рентгеновской дифракции эффект глобального искажения решетки (увеличение параметра *а* и уменьшение *c*), не сопровождающийся увеличением локальных искажений (которые приводили бы к уширению дифракционных пиков), может быть объяснен тем, что бор располагается в решетке графита упорядоченно. Это подтверждается расчетами для кластеров  $BC_{12}H_9$  и  $BC_{21}H_{12}$ , показавшими, что при замещении атомов углерода бором они остаются плоскими, при этом вокруг примесных атомов формируется эффективный отрицательный заряд, который приводит к их взаимному кулоновскому отталкиванию, что может объяснить их регулярное, равноудаленное положение в графитовом слое.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ekimov E.A., Kudryavtsev O.S., Khomich A.A. et al. // Adv. Mater. 2015. V. 27. P. 5518. https://doi.org/10.1002/adma.201502672
- Ekimov E.A., Sidorov V.A., Rakhmanina A.V. et al. // Inorg. Mater. 2006. V. 42. P. 1198. https://doi.org/10.1134/S0020168506110057
- 3. Zibrov I.P., Filonenko V.P. // Crystals. 2018. V. 8. P. 297. https://doi.org/10.3390/cryst8070297
- Bagramov R., Filonenko V., Zibrov I. et al. // Phys. Status Solidi. RRL. 2020. V. 14. P. 2000247. https://doi.org/10.1002/pssr.202000247
- Irifune T., Kurio A., Sakamoto S. et al. // Nature. 2003. V. 421. P. 599. https://doi.org/10.1038/421599b
- Murty H.N., Biedermant D.L., Heintz E.A. // Fuel. 1977. V. 56. P. 305. https://doi.org/10.1016/0016-2361(77)90013-8
- Agnoli S., Favaro M. // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 5002. https://doi.org/10.1039/C5TA10599D
- Fujimoto H., Mabuchi A., Natarajan C., Kasuh T. // Carbon. 2002. V. 40. P. 567. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00152-X
- 9. Lv R., Chend G., Lie Q. et al. // PNAS. 2015. V. 112. P. 14527. https://doi.org/10.1073/pnas.1505993112
- Duan M., Tian C., Hu Y. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. P. 31721. https://doi.org/10.1021/acsami.7b05689
- Jiang Z., Zhao X., Tian X. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. P. 19398. https://doi.org/10.1021/acsami.5b05585
- Zhu Z.H., Lu G.Q., Hatori H. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 1249. https://doi.org/10.1021/jp0516590
- Qajar A., Holbrook B.-P.M., Peer M. et al. // Carbon. 2015. V. 89. P. 392. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.03.053
- Khvostantsev L.G., Slesarev V.N., Brazhkin V.V. // High Press. Res. 2004. V. 24. P. 371. https://doi.org/10.1080/08957950412331298761
- Hishiyama Y., Inagaki M. // Carbon. 2001. V. 39. P. 137. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00207-4
- Tuinstra F., Koenig J.L. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 1126. https://doi.org/10.1063/1.1674108

477

- Nemanich R.J., Solin S.A. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. P. 392. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.20.392
- Hagio T., Nakamizo M., Kobayashi K. // Carbon. 1989.
  V. 27. P. 259. https://doi.org/10.1016/0008-6223(89)90132-2
- Mortet V., Vlckova Zivcova Z., Taylor A. et al. // Carbon. 2017. V. 115. P. 279. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.01.022
- 20. Ferrari A.C., Robertson J. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 075414. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.075414

- 21. Lowell C.E. // J. Am. Ceram. Soc. 1967. V. 50. № 3. P. 142. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1967.tb15064.x
- 22. *Hishiyama Y., Irumano H., Kaburagi Y., Soneda Y. //* Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 245406. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.245406
- 23. *Szabo A., Ostlund N.S.* Modern Quantum Chemistry. New York: Dover Publications Inc., 1989.
- 24. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347. https://doi.org/10.1002/jcc.540141112
- 25. *Bagramov R.H., Filonenko V.P., Zibrov I.P. et al.* // Materialia. 2022. V. 21. P. 101274. https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101274