НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 4, с. 356–363

УДК 546.27

КАРБОНИЗАЦИЯ БРОМИРОВАННОГО АДАМАНТАНА И ОБРАЗОВАНИЕ НАНОАЛМАЗОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

© 2020 г. Е. А. Екимов[1, 2, *], С. Г. Ляпин[1], Ю. В. Григорьев[3]

[1]*Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук, Калужское ш., 14, Троицк, Москва, 108840 Россия*

[2]*Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Ленинский пр., 53, Москва, 119991 Россия*

[3]*ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" Российской академии наук, Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия*

**e-mail: ekimov@hppi.troitsk.ru*

Поступила в редакцию 09.07.2019 г.
После доработки 03.09.2019 г.
Принята к публикации 24.10.2019 г.

Изучены особенности карбонизации дибромоадамантана $C_{10}H_{14}Br_2$ при давлении 8 ГПа и температурах до 1700°C. Показано, что начиная с температуры разложения дибромоадамантана 600–700°C, основным твердофазным продуктом карбонизации являются наноалмазы. Относительно невысокие, хорошо контролируемые параметры синтеза образцов, дают возможность управлять размером, морфологией и структурой наноалмазов.

Ключевые слова: наноалмаз, высокое давление, синтез, галогенированный адамантан

DOI: 10.31857/S0002337X20030021

ВВЕДЕНИЕ

Получение наноалмазов с уникальными свойствами из углеводородов под давлением побудило интерес к разработке контролируемого массового синтеза наноалмазов для нужд наноэлектроники и биомедицины [1, 2]. К настоящему времени массовый, хорошо контролируемый синтез при высоких статических давлениях осуществлен только в случае сильно легированных бором наноалмазов [3]. Контролируемое получение нелегированных наноалмазов пока не реализовано, что ограничивает их применение в качестве платформы для источников одиночных фотонов, датчиков локальных электромагнитных полей и температуры, а также в качестве люминесцирующих маркеров в биомедицине. Несмотря на то что массовый синтез чистых наноалмазов был осуществлен из адмамантана под давлением 9.4 ГПа [4, 5], очень узкий диапазон получения (1200–1300°C) не позволяет контролировать их размер. Кроме того, синтез при давлениях более 8 ГПа доступен пока только в лабораторных условиях.

Анализ литературы по синтезу наноалмазов из углеводородов позволяет выделить "структурный" и "химический" факторы, влияющие на сценарий карбонизации углеводородов и параметры синтеза алмазов [6–8]. С одной стороны, сообщается о благоприятном влиянии мостиковой структуры углеродного остова молекул с sp^3-гибридизированым углеродом на зарождение и рост зародышей алмаза в твердофазном продукте карбонизации [6, 8]. С другой стороны, показано, что присутствие гетероатомов может существенно облегчить образование наноалмазов из мостиковых углеводородов, как, например, в случае синтеза легированных бором наноалмазов из боробициклононандимера $C_{16}H_{30}B_2$, и обеспечить их массовый синтез уже при давлении 8 ГПа, доступном для промышленного производства [3, 9]. Предсказать, какие гетероатомы в составе углеводородов будут способствовать образованию наноалмазов, пока не удается. Известно, что гетероатомы азота в органических соединениях отрицательно сказываются на синтезе алмаза, стимулируя образование графита [7]. Кислород в составе органических соединений способствует появлению водного флюида в процессе карбонизации и быстрой перекристаллизации в нем углерода с образованием микрокристаллического алмаза [10].

В настоящей работе на примере дибромоадамантана $C_{10}H_{14}Br_2$ показано, что галогенопроизводные адамантана могут быть прекрасными прекурсорами для массового синтеза наноалмазов при доступном для промышленности давлении 8 ГПа. Предполагается, что способность брома насыщать углеродные связи способствует образованию кла-

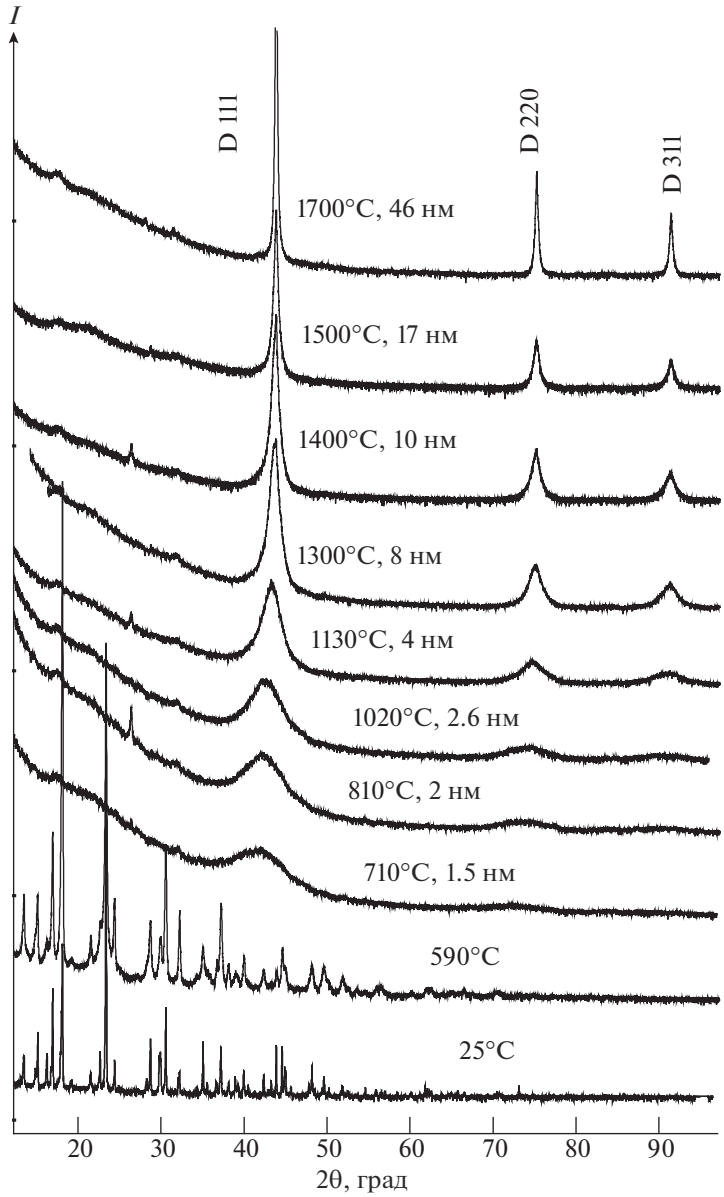

Рис. 1. Эволюция состава образцов и среднего размера наноалмазов, полученных из 1,3-dibromoadamantane при увеличении температуры синтеза при давлении 8 ГПа (на малых углах присутствуют пики от пленки майлара и случайно попавших в образец кусочков графитового нагревателя).

стеров с sp^3-гибридизированным углеродом, обеспечивая “наноалмазный” сценарий карбонизации углеводорода. Некоторые предварительные результаты были опубликованы в коротком сообщении в рубрике “Letter to the editor” в журнале Carbon [11].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы были получены в камере высокого давления типа “тороид” при давлении 8 ГПа. Спрессованная таблетка исходного материала $C_{10}H_{14}Br_2$ (чистотой 99%, Aldrich) диаметром 4 и высотой 4 мм загружалась в графитовый тигель-нагреватель и контейнер из литографского камня ($CaCO_3$ – основа). Температура контролировалась в каждом эксперименте с помощью термопар хромель–алюмель и ВР5/20, спай которых размещали на внешней стороне нагревателя, на середине его высоты. Продолжительность синтеза не превышала 2 мин.

Дифрактограммы ($CuK_{\alpha 1}$-излучение) были получены в конфигурации на просвет с использованием пленки майлара в качестве держателя образца. Рамановские спектры записаны при комнатной температуре на длине волны возбуждающего

излучения 488 нм с использованием объектива с увеличением ×10, мощность возбуждающего излучения в анализируемом пятне не превышала долей мВт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Разложение дибромоадамантана, зафиксированное по убыли массы (около 10%), начинается при температуре 590°C; большая часть материала сохраняется в исходной кристаллической структуре (рис. 1). Цвет образца белый, как и цвет исходного вещества. При повышении температуры образцы теряют около 50% массы, образуя легко фрагментируемое прозрачное стеклообразное вещество (рис. 2) с алмазными пиками на дифрактограммах; пики, принадлежащие исходному материалу, на дифрактограммах не обнаружены. Слабые пики графита, присутствующие на некоторых дифрактограммах, связаны со случайным попаданием материала графитовой капсулы в образец при его извлечении из реакционного объема. Интенсивность этих пиков меняется случайным образом, а их ширина остается неизменной с ростом температуры синтеза. С увеличением температуры синтеза дифракционные пики алмаза становятся у́же, свидетельствуя об увеличении размера кристаллитов.

Интересно, что содержание водорода и брома в бромированном адамантане как раз соответствует наблюдаемым потерям массы. Однако учитывая, что в образцах, по данным микрорентгеноспектрального анализа, сохраняется от 0.14 (1700°C) до 0.75 (1300°C) ат. % брома, потери углерода также имеют место. Значения среднего размера кристаллитов, указанные на рис. 1, были рассчитаны по формулам Шеррера и Вильямсона–Холла (для температур синтеза 1130–1700°C). Как следует из расчетов, размеры кристаллитов монотонно увеличиваются от 1.5 до 46 нм с ростом температуры синтеза.

На рис. 3 показаны результаты анализа уширения линий наноалмаза методом Вильямсона–Холла. Оценка неоднородной деформации ε для наноалмазов размером 4–8 нм (синтезированных при температурах 1130–1300°C) дает значения 0.19–0.23%, отвечающие интервалу величин ε 0.02–0.327% для наноалмазов детонационного синтеза размером около 5 нм [12]. Степень деформации в наноалмазах заметно снижается при увеличении размера синтезируемых нанокристаллов: например, ε для кристаллов размером 17–46 нм составляет 0.036–0.04%. Из анализа полученных данных можно предположить, что увеличение температуры синтеза способствует получению

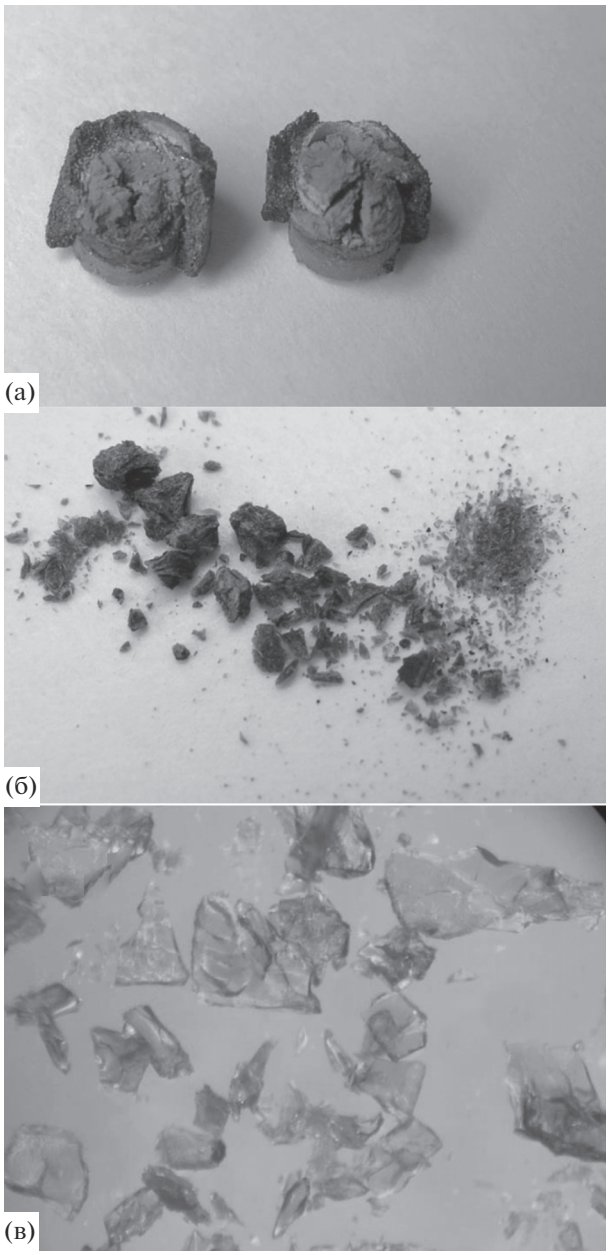

Рис. 2. Вскрытая ячейка высокого давления с образцом после синтеза (а), образец наноалмаза (б) и его фрагменты (в).

наноалмазов с более совершенной структурой. Для сравнения, значение ε для наноалмазов размером около 45 нм, полученных дроблением микроалмазов, составляет около 0.4% [12].

С ростом температуры синтеза вместе с эволюцией структуры наблюдаются изменения в морфологии кристаллов: округлая форма сменяется на хорошо ограненную поверхностями (111) (рис. 4). Размеры кристаллов, измеренные непосредственно на изображениях, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**), и

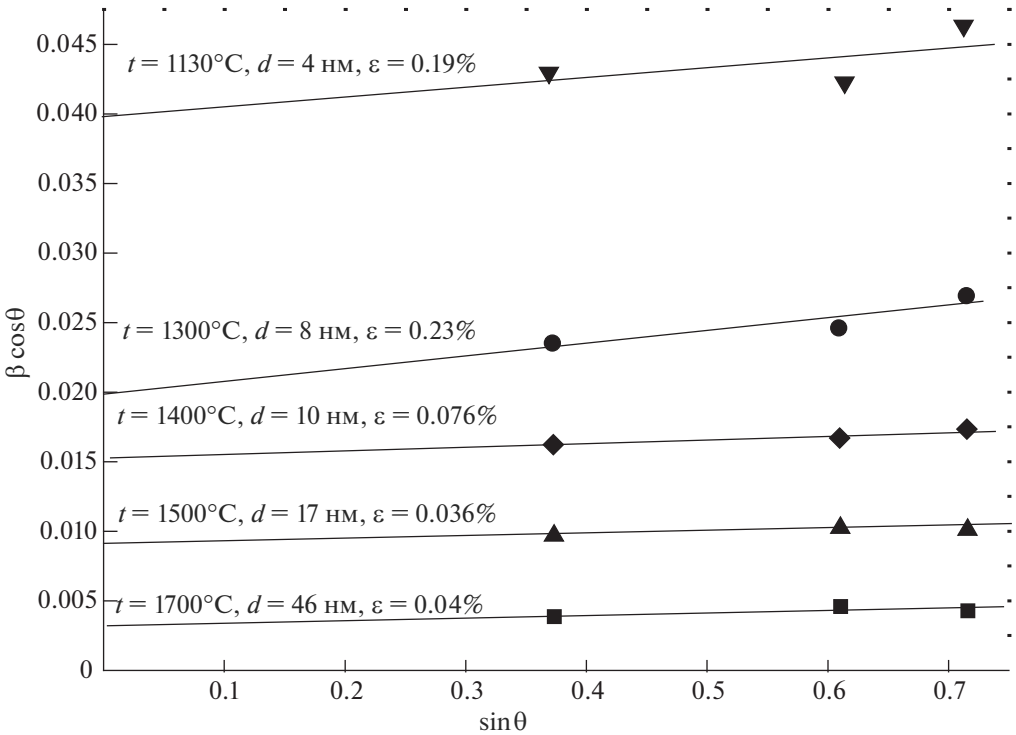

Рис. 3. Анализ уширения дифракционных линий наноалмазов методом Вильямсона–Холла (ширина дифракционной линии – β, средний размер кристаллитов – *d*, степень неоднородной деформации – ε).

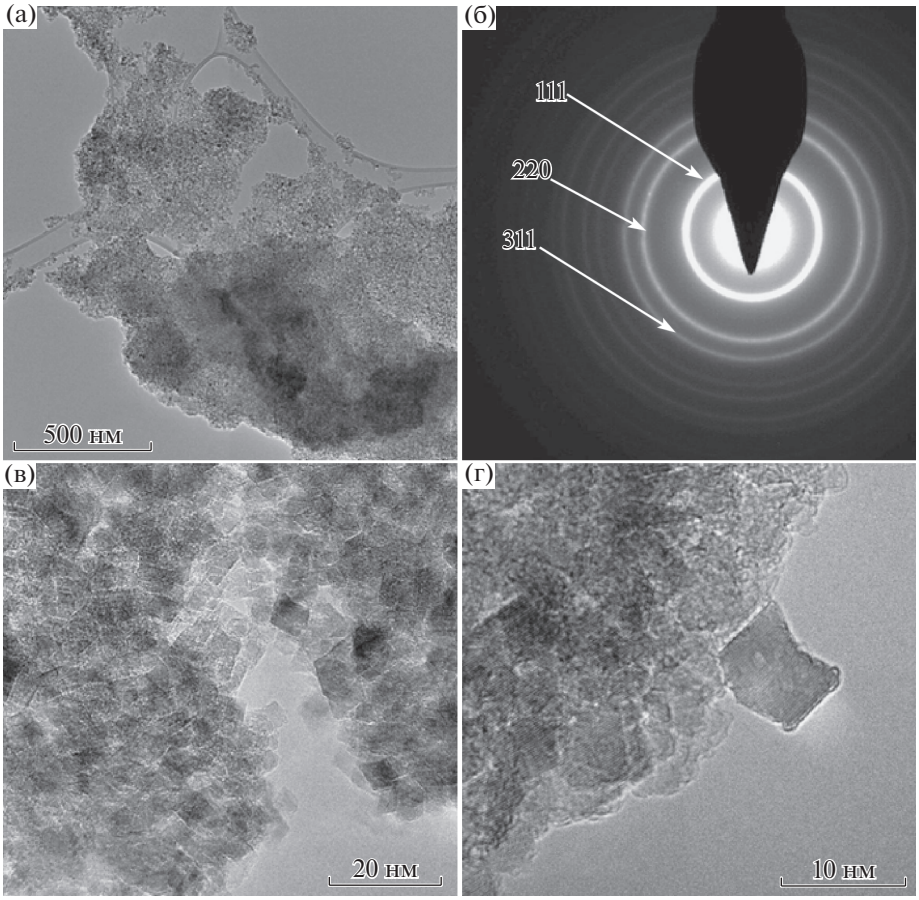

Рис. 4. Изображения наноалмазов, полученные методом ПЭМ, и электронограммы с образцов, синтезированных при 1300 (а–г) и 810°C (д–ж); электронограммы б и е получены с изображений а и д соответственно.

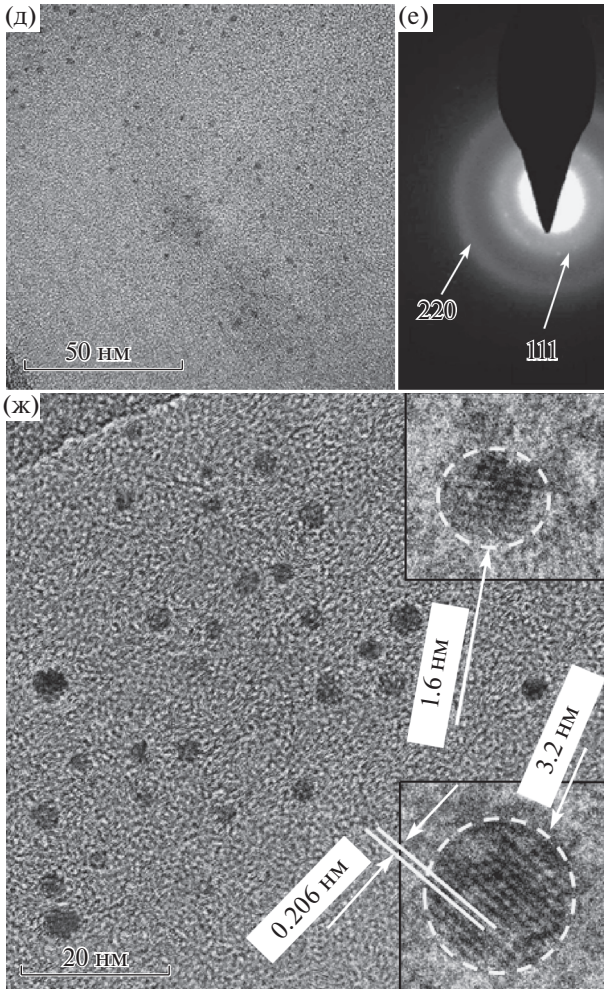

Рис. 4. Окончание

оцененные по данным РФА, заметно различаются, что вполне объяснимо. Если методы Вильямсона–Холла и Шеррера дают оценку размера по нижней границе в объемном образце, то ПЭМ предоставляет точные данные по размерам кристаллов, но для локальной области образца. В то же время, оценки, сделанные по данным РФА, дают ясную картину относительных изменений размеров кристаллов с температурой синтеза. Наблюдаемое систематическое смещение положений дифракционных пиков наноалмаза в сторону меньших углов при уменьшении температуры синтеза указывает на увеличение параметра решетки алмаза с уменьшением размера кристаллов. Как показано в теоретических работах [13, 14], решетка в наноалмазах может испытывать растяжение с увеличением параметра ячейки до 0.5%. Наши эксперименты показывают качественное согласие с расчетами, хотя параметры решетки полученных наноалмазов еще предстоит уточнить.

В отличие от пиролиза чистого адамантана при давлении 8–9 ГПа [5] особенностью карбонизации бромоадамантана является отсутствие стадии образования совершенного графита, что подтверждается данными электронной дифракции и рамановской спектроскопии (рис. 5). В то же время, исследования методом рамановской спектроскопии показывают присутствие разупорядоченного sp^2-углерода в образцах, синтезированных при температурах ниже 1000°С. При увеличении температуры синтеза образование наноалмаза становится доминирующим процессом, уменьшение времени выдержки с 2 мин до 10 с не показывает каких-либо изменений в характере карбонизации (рис. 5). Тем не менее, неалмазные “луковичные” наноструктуры с бóльшим, чем у графита, межслоевым расстоянием обнаруживаются в виде “бахромы” практически на всех кристаллах, исследованных методом ПЭМ. Образование разупорядоченного sp^2-углерода, по-видимому, происходит одновременно с наноалмазом и является неотъемлемой особенностью получения наноалмазов [14].

В работе [15] сообщается о размерно-зависимом фазовом превращении наноалмаза в графит в области стабильности алмаза: утверждается, что при достижении критического размера нанокристалла около 18 нм наноалмазы становятся термодинамически нестабильными и превращаются в графит при давлении 8 ГПа и температуре около 1350°С. Данные нашей работы не подтверждают сделанный вывод. Мы получили наноалмазы со средним размером до 46 нм и не наблюдали их превращения в графит в интервале температур до 1700°С в области стабильности алмаза при 8 ГПа. При 1400–1700°С, из-за градиента температуры в реакционной ячейке, в самой горячей зоне реакционного объема, на стенках нагревателя, наблюдали появление кристаллов вплоть до субмикронного размера (рис. 6), т.е. никаких ограничений в росте наноалмазов не наблюдается. Поскольку в работе [15] фазовый переход наноалмазов в графит в области стабильности алмаза зафиксирован, по сути, в процессе их спекания (спекались наноалмазы, полученные детонационным методом), то наиболее вероятной причиной образования графита могла быть графитизация алмаза в порах, где давление существенно ниже приложенного [16, 17]. Следует заметить, что графитизация наноалмаза в порах с увеличением температуры спекания не рассматривалась в качестве альтернативного объяснения появления графита в образцах, хотя исходная пористость наноалмазов при давлении 8 ГПа могла быть более 40% [16].

На рамановских спектрах, кроме алмазной линии, присутствуют линии 1140 и 1450 см$^{-1}$ транс-

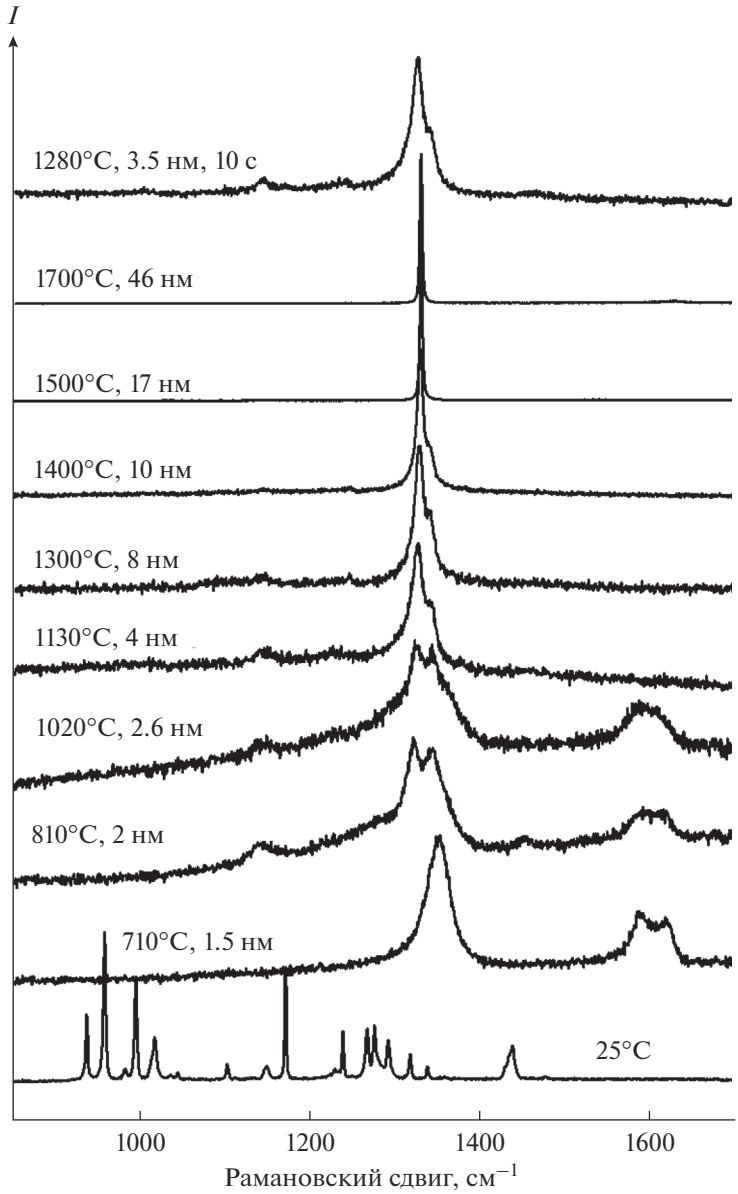

Рис. 5. Эволюция спектров рамановского рассеяния образцов с увеличением температуры синтеза.

полиэтиленовых фрагментов, линии 1350, 1590–1620 см$^{-1}$, идентифицированные как *D*- и *G*-линии разупорядоченного и аморфного sp^2-углерода [18], и линия 1340 см$^{-1}$. В образце, полученном при 710°C, линия алмаза вместе с линией 1340 см$^{-1}$ не обнаруживаются. Можно предположить, что высокое сечение рассеяния разупорядоченного sp^2-углерода "скрывает" присутствие наноалмазов рамером 1–2 нм. С уменьшением размера наноалмазов рамановская линия алмаза закономерно смещается в сторону меньшей частоты и уширяется, что обычно объясняют эффектом пространственного ограничения фононов в малых частицах (конфайнмента) [19]. Интенсивности всех неалмазных линий уменьшаются с увеличением температуры синтеза и размера синтезируемых кристаллов алмаза, свидетельствуя об их природе, связанной с ростовой средой и поверхностью.

Как мы уже отмечали, интересной особенностью карбонизации бромированного адаманана при 8 ГПа является отсутствие стадии образования графита, характерной для карбонизации чистого адамантана. Известно, что бром, как и другие галогены, активно реагирует с ненасыщенными углеводородами и практически не взаимодействует с насыщенными в отсутствие катализаторов и специальных условий. Можно предположить, что при разложении бромированного адамантана бром блокирует образование графита с ненасыщенны-

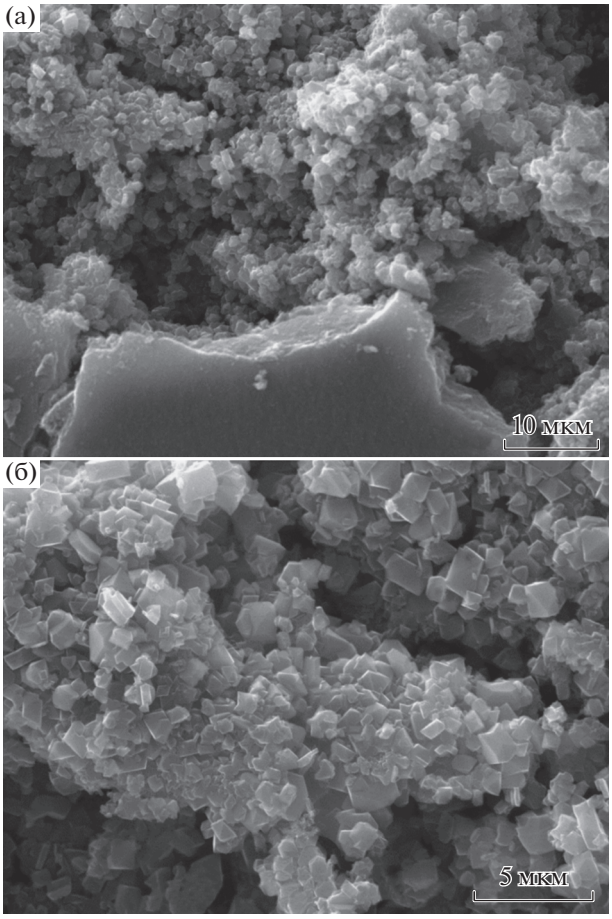

Рис. 6. Микрофотографии микрокристаллов алмаза, полученных вблизи нагревателя при температуре в ячейке 1700°С.

ми связями и стабилизирует углеродные кластеры с sp^3-гибридизированным углеродом. В то же время, бром на поверхности алмазного кластера должен препятствовать росту наноалмазов, что и происходит в эксперименте: так, например, рост кристаллов в ростовой системе С–Н, образующейся при разложении адамантана, идет заметно быстрее [5]. Расчеты показывают, что бром может замещать до 50% водорода на поверхности алмаза [20]. Уменьшение концентрации брома в образцах с увеличением размера кристаллов вполне коррелирует с предполагаемым его присутствием на поверхности алмазов в виде адсорбированного слоя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием РФА, рамановской спектроскопии и ПЭМ изучен процесс карбонизации бромированного адамантана при давлении 8 ГПа и температурах до 1700°С. Особенностями разложения бромированного адамантана являются доминирующее образование наноалмазов и отсутствие стадии формирования графита.

Показано, что медленный рост кристаллов в ростовой системе с участием брома, во-первых, создает благоприятные условия для получения наноалмазов с огранкой и высоким совершенством структуры и, во-вторых, обеспечивает контролируемый массовый синтез наноалмазов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-12-00407).

Авторы благодарят И.П. Зиброва, Н.Ф. Боровикова и К.М. Кондрину за помощь в проведении исследований.

В части исследований методом ПЭМ использовалось оборудование ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shenderova O.A., Shames A.I., Nunn N.A., Torelli M.D., Vlasov I., Zaitsev A.* Review Article: Synthesis, Properties, and Applications of Fluorescent Diamond Particles // J. Vac. Sci. Technol. B. 2019. V. 37. P. 030802.
2. *Екимов Е.А., Кондрин М.В.* Нетрадиционный синтез нано- и микрокристаллических алмазов при высоких статических давлениях // УФН. 2019. Т. 189. С. 208–216.
3. *Ekimov E.A., Kudryavtsev O.S., Turner S., Korneychuk S., Sirotinkin V.P., Dolenko T.A., Vervald A.M., Vlasov I.* The Effect of Molecular Structure of Organic Compound on Direct High-Pressure Synthesis of Boron-Doped Nanodiamonds // Phys. Status Solidi. A. 2016. V. 213. P. 2582.
4. *Ekimov E.A., Kudryavtsev O.S., Mordvinova N.E., Lebedev O.I., Vlasov I.I.* High-Pressure Synthesis of Nanodiamonds from Adamantane: Myth or Reality? // ChemNanoMat. 2018. V. 4. P. 269–273.
5. *Екимов Е.А., Кондрина К.М., Мордвинова Н.Е., Лебедев О.И., Пастернак Д.Г., Власов И.И.* Особенности синтеза наноалмаза из адамантанапри высоких давлениях и температурах // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 5. С. 475–480.
6. *Onodera A., Suito K., Morigami Y.* High-Pressure Synthesis of Diamond from Organic Compounds // Proc. Jpn. Acad. B. 1992. V. 68. P. 167–171.
7. *Wentorf R.H.* The Behavior of Some Carbonaceous Materials at Very High Pressures and High Temperatures // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 3063–3069.
8. *Onodera A., Suito K.* Synthesis of diamond from carbonaceous materials // Proc. of AIRAPT-17, Hawaii, 1999. P. 875–880.

9. *Ekimov E.A., Kudryavtsev O.S., Khomich A.A., Lebedev O.I., Dolenko T.A., Vlasov I.I.* High-Pressure Synthesis of Boron-Doped Ultrasmall Diamonds from an Organic Compound // Adv. Mater. 2015. V. 27. P. 5518–5522.

10. *Kondrina K.M., Kudryavtsev O.S., Vlasov I.I., Khmelnitskiy R.A., Ekimov E.A.* High-Pressure Synthesis of Microdiamonds from Polyethylene Terephthalate // Diam. Relat. Mater. 2018. V. 83. P. 190–195.

11. *Ekimov E.A., Lyapin S.G., Grigoriev Yu.V., Zibrov I.P., Kondrina K.M.* Size-Controllable Synthesis of Ultrasmall Diamonds from Halogenated Adamantanes at High Static Pressure // Carbon. 2019. V. 150. P. 436–438.

12. *Costa G.C.C., Shenderova O., Mochalin V., Gogotsi Y., Navrotsky A.* Thermochemistry of Nanodiamond Terminated by Oxygen Containing Functional Groups // Carbon. 2014. V. 80. P. 544–550.

13. *Skrobas K., Stelmakh S., Gierlotka S., Palosz B.* A Model of Density Waves in Atomic Structure of Nanodiamond by Molecular Dynamics Simulations // Diam. Relat. Mater. 2019. V. 91. P. 1–14.

14. *Stelmakh S., Skrobas K., Gierlotka S., Palosz B.* Atomic Structure of Nanodiamond and Its Evolution upon Annealing up to 1200°C: Real Space Neutron Diffraction Analysis Supported by MD Simulations // Diam. Relat. Mater. 2019. V. 93. P. 139–149.

15. *Davydov V.A., Rakhmanina A.V., Rols S., Agafonov V., Pulikkathara M.X., Wal R.L., Khabashesku V.N.* Size-Dependent Phase Transition of Diamond to Graphite at High Pressures // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 12918–12925.

16. *Kondo K., Sawai S., Akaishi M., Yamaoka S.* Deformation Behaviour of Shock-Synthesized Diamond Powder under High Pressure and High Temperature // J. Mater. Sci. Lett. 1993. V. 12. P. 1383–1385.

17. *Екимов Е.А., Зотеев А., Боровиков Н.Ф.* Спекание наночастиц алмаза в присутствии кобальта // Неорган. материалы. 2009. Т. 45. № 5. С. 545–548.

18. *Ferrari A.C., Robertson J.* Raman Spectroscopy of Amorphous, Nanostructured, Diamond-Like Carbon, and Nanodiamond // Phil. Trans. R. Soc. A. 2004. V. 362. P. 2477.

19. *Osswald S., Mochalin V.N., Havel M., Yushin G., Gogotsi Y.* Phonon Confinement Effects in the Raman Spectrum of Nanodiamond // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 075419.

20. *Tiwari A.K., Goss J.P., Briddon P.R., Wright N.G., Horsfall A.B., Rayson M.J.* Bromine Functionalisation of Diamond: An ab initio Study // Phys. Status Solidi A. 2012. V. 209. P. 1703–1708.