

МОДЕЛЬ МЕХАНИЗМА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВЛИЯНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ НА ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ГРАФИТ-АЛМАЗ

С.В. Кидалов^{1*}, В.И. Соколов², Ф.М. Шахов¹, А.Я. Вуль¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
ул. Политехническая, д. 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия;

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, д. 28, Москва, 119991 Россия;

*Факс: +7 812 2470073 E-mail: Kidalov@mail.ioffe.ru

Недавно [1] нами было показано, что коэффициент преобразования графит-алмаз увеличивается в 1.4 раза при $P=4,5$ ГПа и $T=1200^\circ\text{C}$ при добавлении фуллеренов (от 0.09 до 0,3% от массы графита) в смесь металлов-катализаторов и графита.

Предложена модель участия молекул фуллерена в образовании алмаза из графита. Выдвинута гипотеза, что возникающие в процессе синтеза реакции циклоприсоединения фуллерена на краях графитовых листов приводят к образованию адамантановых (алмазоподобных) структур. Это приводит к зародышеобразованию кристаллов алмаза, последующий рост которых происходит путем объемной перестройки всей массы графита из-за наличия локальной перестройки sp^2 решетки графита в алмазную решетку с sp^3 гибридизацией. Модель позволяет качественно понять наблюдавшееся авторами увеличение коэффициента преобразования графит – алмаз при добавлении фуллеренов в смесь графита с металлами-катализаторами.

Фуллерен при нагреве до температуры синтеза и приложении давления располагается вблизи краев графеновых листов и происходит реакция циклоприсоединения с образованием структур, подобных адамантану без водорода. Такие структуры становятся зародышами для роста наноалмазов, так как подобны по строению решетке алмаза. Циклоприсоединение переводит два атома углерода графита из sp^2 в sp^3 состояние, осуществляя, таким образом, возмущение участка графенового листа, которое может стать исходным звеном всего процесса. Одновременно такой же переход претерпевают пары атомов фуллеренового каркаса. Здесь важную роль может играть [2+2] циклоприсоединение, хорошо известное для фуллерена, например, димеризация или реакция с дегидробензолом.

Привязка фуллерена к графиту немедленно доставляет несколько новых реакционных

центров (в виде двойных связей), в пределе - до пяти центров вместо одного. Далее следует процесс формирования кристалла наноалмаза, который до определенного времени связан с фуллереном. Край решетки графита перестраивается в sp^3 гибридизацию и становится адамантаноподобным (алмазоподобным), а далее адамантан вовлекает всю остальную решетку в перестройку. В дальнейшем начинается рост более крупных наноалмазов из объема графита путем участия уже адамантаноподобных структур в реакциях циклоприсоединения. Фуллерен перестает участвовать в реакции с графитом на этом этапе процесса. Алмаз (его поверхность) сама становится участником реакций циклоприсоединения и весь графит, графеновые листы, перестраиваются уже вследствие реакции циклоприсоединения с алмазом.

По мере роста кристалла алмаза энергия «виртуальной» двойной связи на его поверхности уменьшается (чем больше кристалл, тем меньше напряженность поверхностной двойной связи и ниже ее реакционная способность), температурный режим становится слишком жестким для циклоаддуктов и происходит обратная реакция – распад с освобождением наноалмаза и фуллерена, возможно, в измененном виде.

В интересующем нас аспекте фуллерены имеют два существенных преимущества перед другими диенофилами - они устойчивы до высоких температур и состоят только из атомов углерода, что позволяет им при необходимости встраиваться в полимерную углеродную структуру.

Литература

1. V.M. Davidenko, S.V. Kidalov, F.M. Shakhov, M.A. Yagovkina, V.A. Yashin, A.Ya. Vul'. *Diamond and Related Materials*. 2004, 13, 2203– 2206.