

06

## Механизм синтеза макроскопических монокристаллов из алмазных наночастиц при высоких давлениях и температурах

© Е.Д. Эйдельман<sup>1,2</sup>, А.Я. Вуль<sup>1</sup><sup>1</sup> ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Eidelman@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 4 октября 2024 г.

В окончательной редакции 17 ноября 2024 г.

Принято к публикации 30 ноября 2024 г.

Предложен механизм образования субмикронных монокристаллов алмаза из алмазных наночастиц при высоких давлениях и температуре (НРНТ-синтез) в присутствии некоторых соединений, содержащих С–О–Н-группы, без использования металла-катализатора. Механизм основан на представлении, что в определенных условиях при пиролизе таких соединений создается дополнительное (относительно приложенного статического) давление, обеспечивающее синтез и приводящее к образованию макроскопических монокристаллов.

**Ключевые слова:** НРНТ-синтез алмаза, алмазные наночастицы, макроскопические монокристаллы.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.07.60071.20139

В [1,2] впервые экспериментально показано, что при использовании в качестве реакционной смеси порошка алмазных наночастиц детонационного синтеза размером около 4 нм (DND4) и добавок в виде соединений, содержащих С–О–Н-группы, с последующей обработкой при высоком давлении 5–8 ГПа и температуре 1300–1800 °С (НРНТ-синтез) синтезируются алмазные монокристаллы размером до 15 мкм. Указанные давление и температура недостаточны для хорошо известного синтеза алмаза из графита в присутствии металла-катализатора (см., например, [3]).

Авторам известны две гипотезы, объясняющие синтез субмикронных монокристаллов алмаза (MDSC) в указанных условиях.

Первая гипотеза [2] предполагает, что формирование MDSC из наночастиц DND4 при указанных технологических условиях происходит по механизму ориентированного присоединения, рассмотренному в [4]. Этот механизм предполагает присоединение частиц DND4 друг к другу по принципу „грань к грани“. В таком механизме органические соединения служат средой, облегчающей ориентацию наночастиц DND4 относительно друг друга [2].

Второй предлагаемый механизм синтеза связывает формирование MDSC с растворением частиц DND4 в сверхкритической жидкости углеводородов с последующей рекристаллизацией [5,6].

Ни одна из этих гипотез не объясняет наблюдаемую пространственную неоднородность формирования микрокристаллов. Результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показывают, что синтез MDSC происходит в отдельных, малых по сравнению с размером образца областях — „порах-гнездах“ (рис. 1, а, б).

Рассмотрим детали синтеза [7,8] с точки зрения предлагаемой модели (рис. 2).

Модель основана на гипотезе, предполагающей превышение  $P$ – $T$ -параметров в локальных областях — замкнутых порах. В этих областях значения давления  $P = P_0 + \Delta P$  больше, чем средние по объему камеры высокого давления значения  $P_0$ , и соответствуют области кристаллизации алмаза (рис. 3).

При оценке величин  $P$  и  $T$  предполагаем, что указанные выше соединения, содержащие С–О–Н-группы, введенные в реакционную смесь, при достижении некоторой температуры переходят в сверхкритическое состояние — флюид. При оценке давления такой флюид можно рассматривать и как жидкость, и как газ.

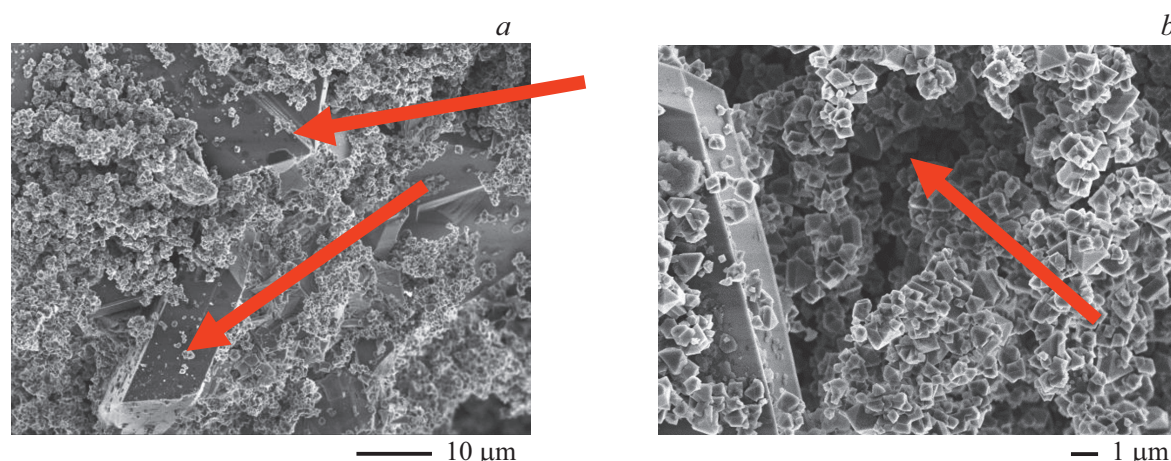
Примем для качественной оценки дополнительного давления, что флюид — это идеальный газ [9,10]. Тогда увеличение давления, определяемое добавкой, введенной в реакционную смесь  $\Delta P_s$ , вычисляется как

$$\Delta P_s = \frac{\rho}{M} RT.$$

В качестве примера приведем расчет этого дополнительного давления, возникающего в замкнутой поре при температуре  $T \approx 1400$  °С в случае добавки пентаэритрита  $C(CH_2OH)_4$ , имеющего молярную массу  $M \approx 136$  g/mol. Предполагается, что в этой поре пентаэритрит сохраняет плотность  $\rho \approx 1.4$  g/cm<sup>3</sup>, которую имел при нормальных условиях. Подставляя  $R \approx 8.3$  J/(mol · К), получим  $\Delta P_s \approx 0.12$ – $0.13$  ГПа.

Очевидно, что в процессе нагревания соединения, содержащее С–О–Н, распадается. Для пентаэритрита возможно несколько вариантов распада:

- 1)  $C(CH_2OH)_4 = 4H_2 + CH_4 + 4CO$  (девять молекул);
- 2)  $C(CH_2OH)_4 = 3CH_4 + 2CO + O_2$  (шесть молекул);
- 3)  $C(CH_2OH)_4 = 3CH_4 + 2CO_2$  (пять молекул).



**Рис. 1.** СЭМ-изображения областей „пор-гнезд“, окруженных синтезированными алмазными монокристаллами микронных размеров. В качестве реакционной смеси для синтеза использовались детонационные алмазы с размером частиц около 4 нм и пентаэритрит при давлении 7 ГПа и температуре 1400 °С. *a* — стрелками показаны микрокристаллы размером более 10 μм, *b* — стрелкой показана макропора, внутренняя поверхность которой покрыта выросшими микрокристаллами.

Приращение давления (в ГПа) при разложении некоторых С–О–Н-добавок

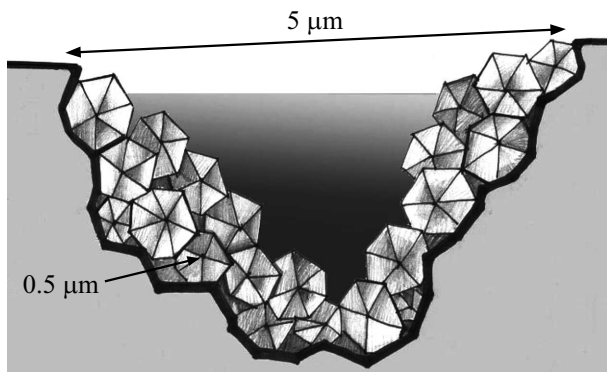
Параметр	Добавка					
	Этанол C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		Глицерин C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>		Пентаэритрит C(CH <sub>2</sub> OH) <sub>4</sub>	
Плотность при нормальных условиях, г/см <sup>3</sup>	0.79		1.25		1.39	
Увеличение числа молекул после разложения	10/3		15/2 (в присутствии C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )		6	
<i>T</i> , °С	После разложения в критической точке	После разложения до отдельных атомов	После разложения в критической точке	После разложения до отдельных атомов	После разложения в критической точке	После разложения до отдельных атомов
1300	0.73	2.2	1.23	2.4	0.78	2.7
1500	0.96	2.9	1.50	2.8	0.95	3.1
1800	0.30	3.0	2.23	3.2	1.08	3.8

Очевидно, что возрастание давления прямо пропорционально числу молекул и для рассматриваемого случая пентаэритрита после распада находится в интервале  $\Delta P = (5-9)\Delta P_s \approx 0.65-0.78$  ГПа.

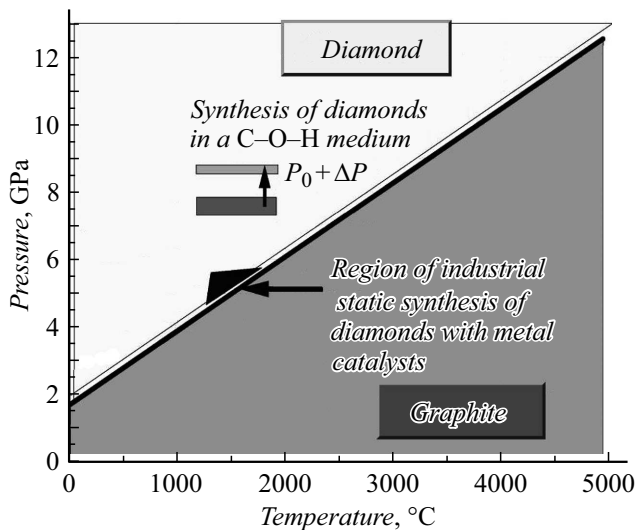
Приращение давления в присутствии добавки этанола, глицерина, пентаэритрита приведено в таблице. Представлены средние значения давлений.

Давление  $\Delta P$ , которое приведено в таблице, добавляется к статическому давлению. Общее суммарное давление может достичь и даже превысить давление, необходимое для протекания процесса кристаллизации алмаза из графита при температуре  $T \approx 1200-1800$  °С (рис. 3).

Как видно из формул разложения на примере пентаэритрита, в критической точке не происходит разложения основной массы соединений, содержащих С–О–Н-группы, до свободных атомов углерода. Тем не менее малая часть свободных атомов углерода образуется и участвует в формировании алмазных микрокристаллов. В случае если при используемых *P–T*-параметрах из соединений, содержащих С–О–Н, не образуется свободных атомов углерода, то, как можно было ожидать в рамках предлагаемой модели, формирование алмазных микрокристаллов должно быть затруднено. Это подтверждается в эксперименте. При использовании в качестве добавки бензола, имеющего наибольшую энергию связи



**Рис. 2.** Схематическое изображение единичной микропоры, внутренняя поверхность которой покрыта синтезированными алмазными микрокристаллами.



**Рис. 3.** Участок фазовой диаграммы углерода с указанием типичных  $P$ – $T$ -областей промышленного синтеза алмаза из графита с использованием металла-катализатора и синтеза кристаллов MDSC из наночастиц DND4.

в молекуле по сравнению с энергией приведенных в таблице соединений, алмазные микрокристаллы не формируются.

Рассмотрим еще раз предположения, сделанные при построении предлагаемой модели.

При повышенном давлении в замкнутой микропоре ее стенки предполагались непроницаемыми для жидкости в сверхкритическом состоянии. В противном случае давление в поре в статическом режиме не должно отличаться от давления снаружи. При этом избыточное давление внутри поры не должно превышать предел прочности „на разрыв“ материала стенок. Такое предположение представляется нам оправданным, поскольку в реальных экспериментах по НРНТ-синтезу алмаза сначала в камере создается высокое давление и только затем начинается нагрев, при этом время синтеза составляет единицы секунд [1,6]. Это означает, что материал стенок,

по крайней мере некоторых пор, представляет собой формирующуюся алмазную фазу. Этот материал может быть непроницаем для сверхкритической жидкости, и его предел прочности достаточен для справедливости модели. Как известно, предел прочности на сжатие кристаллов синтетического алмаза составляет около 17 GPa.

При оценке избыточного давления в поре в модели используется формула состояния идеального газа. Это самое грубое предположение в предлагаемой модели. Вопрос о том, насколько оно корректно для сверхкритической жидкости, остается открытым. Мы полагаем, что это предположение не меняет качественно полученных результатов.

Итак, в работе предлагается модель образования субмикронных монокристаллов алмаза из алмазных наночастиц при высоких давлении и температуре (НРНТ-синтез) в присутствии некоторых соединений, содержащих С–О–Н-группы, без использования металла-катализатора. Обращает на себя внимание тот факт, что природные месторождения алмаза имеют форму гигантских трубок.

Модель основана на наблюдаемом эффекте пространственной неоднородности синтеза микрокристаллов, происходящего не равномерно по всему образцу, а в отдельных, малых по сравнению с размерами образца областях — „гнездах“, и на предположении о повышении давления результатов разложения соединений, содержащих С–О–Н-группы, в замкнутых полостях — порах образца.

## Благодарности

Авторы признательны Ф.М. Шахову за многократные полезные обсуждения и критические замечания и Д.А. Саксееву за высококачественные результаты исследования микрокристаллов алмаза на сканирующем электронном микроскопе.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках проекта ФТИ им. А.Ф. Иоффе FFUG-2024-0019.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] С.В. Кидалов, Ф.М. Шахов, А.В. Швидченко, А.Н. Смирнов, В.В. Соколов, М.А. Яговкина, А.Я. Вуль, Письма в ЖТФ, **43** (1), 21 (2017). DOI: 10.21883/PJTF.2017.01.44085.16417 [S.V. Kidalov, F.M. Shakhov, A.V. Shvidchenko, A.N. Smirnov, V.V. Sokolov, M.A. Yagovkina, A.Y. Vul', Tech. Phys. Lett., **43** (1), 53 (2017). DOI: 10.1134/S1063785017010084].

- [2] A.T. Dideikin, E.D. Eidelman, S.V. Kidalov, D.A. Kirilenko, A.P. Meilakhs, F.M. Shakhov, A.V. Shvidchenko, V.V. Sokolov, R.A. Babunz, A.Ya. Vul, *Diamond Relat. Mater.*, **75** (3), 85 (2017). DOI: 10.1016/j.diamond.2017.02.009
- [3] F.P. Bundy, *Science*, **137**, 1057 (1962). DOI: 10.1126/science.137.3535.1057
- [4] W. Lv, W. He, X. Wang, Y. Niu, H. Cao, J.H. Dickerson, Z. Wang, *Nanoscale*, **6** (5), 2531 (2014). DOI: 10.1039/C3NR04717B
- [5] F.J. Humphreys, M. Hatherly, *Recrystallization and related annealing phenomena* (Elsevier, 2004), p. 451.
- [6] F.M. Shakhov, A.M. Abyzov, K. Takai, *J. Solid State Chem.*, **256**, 72 (2017). DOI: 10.1016/j.jssc.2017.08.009
- [7] Ф.М. Шахов, С.В. Кидалов, П.Г. Баранов, Р.А. Бабунц, Д.А. Саксеев, А.Е. Алексенский, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, *Способ получения кристаллических алмазных частиц*, патент РФ № 2576055 (заявл. 09.12.2013, опубл. 27.02.2016).
- [8] Ф.М. Шахов, С.В. Кидалов, А.Я. Вуль, *Способ получения кристаллических алмазных частиц*, патент РФ № 2628617 (заявл. 21.11. 2015, опубл. 21.08.2017).
- [9] Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд, *Молекулярная теория газов и жидкостей* (ИИЛ, М., 1961). [J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird, *Molecular theory of gases and liquids* (Wiley, N.Y., 1954).]
- [10] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Теоретическая физика. Статистическая физика*, 3-е изд., испр. (Наука, М., 1976), т. V, ч. I. [L.D. Landau, E.M. Lifshitz. *Statistical physics*, 3rd ed. (Elsevier, 1980), vol. 5, pt. 1.].