

СИНТЕЗ АЛМАЗОПОДОБНОГО УГЛЕРОДА ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

В.П. Новиков, Н.Н. Ищенко, А.Н. Стецик, А.В. Мудрый
Институт Физики Твердого Тела и Полупроводников АН РБ
220072 Минск, П. Бровки, 17

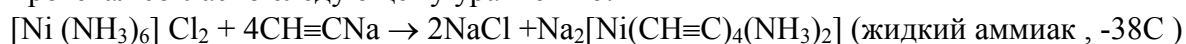
Аморфные и наноструктурированные формы углерода находят применение как сорбенты, катализаторы, ионообменные вещества и т. д. Основным методом их получения является пиролиз органических соединений. Углеродные структуры такого типа построены на основе конденсированных ароматических циклов и являются практически идентичными с химической точки зрения [1].

Низкотемпературный химический синтез углерода позволяет создать большее разнообразие углеродных структур, дополнив их метастабильными модификациями, неустойчивыми в условиях пиролиза. Использование переходных металлов в синтезе углерода дает возможность получать более упорядоченные его формы за счет пространственной координации углеродных групп в металлоорганических комплексах. Так например, дегидрополиконденсация ацетилен, инициированная солями меди, приводит к образованию линейной формы углерода - карбин [2].

В работе [3] нами предложен электрохимический синтез углерода и раствора ацетилен в жидком аммиаке на анодах из переходных металлов. Углерод, полученный в данных экспериментах был построен преимущественно на основе sp^3 - связей и имел достаточно высокий структурный порядок.

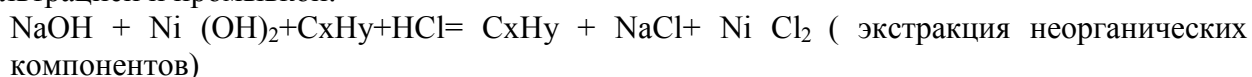
В данной работе предлагается низкотемпературный синтез наноструктурированного алмазоподобного углерода и демонстрируется возможности применения его в качестве сорбента и ионообменного материала. Идея предлагаемого синтеза состоит в использовании процесса окисления и гидролиза ацетилидных комплексов переходных металлов для получения углерода.

Синтез. Известно, что ионы переходные металлы, в частности железо, никель и кобальт образуют с ацетилидными группами комплексные ионы [4]. В присутствии влаги происходит их гидролиз. Продукты, возникающие в результате данных превращений, в литературе до сих пор не исследованы. Нами было установлено, что одним из продуктов гидролиза является гидрогенезированный углерод. Металл-ацетилидный комплекс синтезировался путем взаимодействия моноацетилида натрия с хлораммиакатом никеля в среде жидкого аммиака. Реакция проводилась в сосуде Дюара в среде жидкого аммиака. Синтез протекал согласно следующему уравнению:



Трансформация данного комплекса в углерод производилась путем пропускания кислорода и осторожном добавлении воды в среду синтеза.

$\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CH}\equiv\text{C})_4(\text{NH}_3)_2] + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{NaOH} + \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C}_x\text{H}_y$. После испарения избытка аммиака образец, содержащий продукты реакции фильтровался и высушивался. Гидрооксид никеля удалялся из этой композиции путем обработки ее соляной кислотой с последующей фильтрацией и промывкой.



Свойства. Полученное вещество представляло собой пористые гранулы желтого цвета. Данное вещество не растворимо ни в одном из растворителей и выдерживает длительное кипячение в сильных кислотах и щелочах. Сильные окислители, такие как хлорная кислота и хромовая смесь медленно разлагают его при кипячении. Нагревание

вещества до 250С не приводят к заметному изменения его свойств. При температуре выше 350С происходит некоторое изменение его цвета и потеря массы.

Полученное вещество является рентгеноаморфным, однако в области малых углов наблюдается пик рассеяния, свидетельствующий о наличии фракции наночастиц с характерным размером 5 nm (см. рис.1.). Химический элементный анализ показал, что порошки состоят из 85-95 ат. % углерода, и 15-5ат.% водорода. Образцы могли содержать так же около 1 -% кислорода и азота. Исследования функционального состава показало, что содержание неопределенных (неароматических) связей в структуру составляет 10 -20% по отношению к общему числу углеродных связей в структуре.

Колебательные спектры. Спектры инфракрасного поглощения (FIR) и спектры комбинационного рассеяния света (КР) дают возможность получить определенную информацию о характере химических связей исследуемого соединения. Спектры FIR снимались на установках Specord-M-40 в диапазонах частот 500 см^{-1} - 3500 см^{-1} . Спектры комбинационного рассеяния исследовались на спектрометре Ramalog-880 на лазерном излучении с $\lambda=515\text{ нм}$. Спектры КР образцов полученного нами углерода содержали ряд пиков, характерных для аморфного алмазоподобного гидрогенизированного углерода, а именно, зону с максимумом 1350 см^{-1} и зону с максимумом 1650 см^{-1} . FIR спектр в области валентных колебаний углеродных связей содержит четыре широких, интенсивных полосы. Их центры расположены при $1700, 1600, 1400$ и 1030 см^{-1} . Данные линии могут быть сопоставлены со следующими характеристическими частотами колебаний углеродных структур. Полоса 1700 см^{-1} - изолированные двойные связи; 1600 см^{-1} - ароматические углеродные циклы; 1400 см^{-1} и 1030 см^{-1} -одинарные С-С связи. Как FIR, так и КР спектры содержали систему линий в диапазоне $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$. Все наблюдаемые в спектре линии колебания водорода ($2960\text{ см}^{-1}, 2927\text{ см}^{-1}$ и 2856 см^{-1}) соотносятся с частотами колебаний водорода связанного с углеродам в состоянии sp^3 гибридизации (см. рис. 3). Этот факт позволяет сделать вывод о том, что данная структура построена преимущественно на основе sp^3 гибридных связей и по этому признаку может быть отнесена к аморфному алмазоподобному углероду. Образцы выдержанные при температуре выше 400С приводит к уменьшению интенсивности линий водорода и одновременно появлению в спектре линий между 3000 см^{-1} и 3060 см^{-1} соответствующим валентным колебаниям водорода связанного с sp^2 - гибридным углеродом. Одновременно наблюдается относительный рост интенсивности полосы 1600 см^{-1} связанной модами колебаний ароматической системы. Таким образом, колебательный спектр, образцов подвергнутых термообработке приобретает особенности, типичные для пиролитического углерода.

Исследование поглощения в оптическом диапазоне ($200\text{--}900\text{ нм}$) обнаружило прозрачность этого материала в видимой области спектра. Спектра поглощения, типичен для полупроводника, с размытым краем поглощения. Эффективная шириной запрещенной зоны определенная по краю поглощения составляет около 2,5 eV. Спектр люминесценции данного материала представляет собой полосу с максимумом при 550 нм (см. рис. 2).

Синтезированный нами углеродный материал по ряду признаков (преобладание sp^3 гибридных связей, оптическая прозрачность,) сходен с гидрогенизированным алмазоподобным углеродом. В отличие от большинства известных форм углерода, кратные С=С связи обнаруженного нами вещества имеют неароматический характер.

Заключение. Высокая удельная поверхность данного материала, химическая активность двойных связей, устойчивость к действию растворителей и агрессивных сред делают его вещество предшественником для получения сорбентов, ионообменных материалов и катализаторов. Наличие двойных связей позволяет легко создать в нем функциональные группы. Так например, обработка углеродного вещества раствором

пермангоната калия в кислой среде приводит к окислению двойных связей и появлению карбоксильных групп. В результате этого вещество приобретает кислотные функции и способно обратимо связывать катионы металлов с ионообменной емкостью около 10-15 миллиграмм-эквивалент на грамм углеродного вещества.

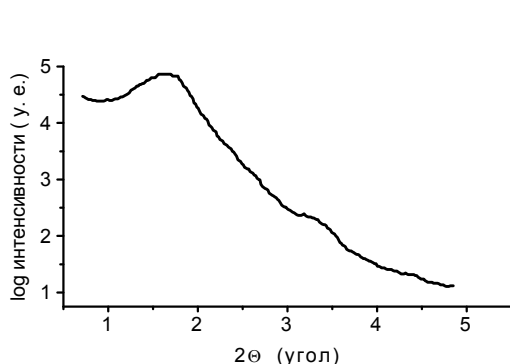


Рис.1. Спектр малоуглового рассеяния рентгеновских лучей нанодисперсного алмазоподобного углерода.

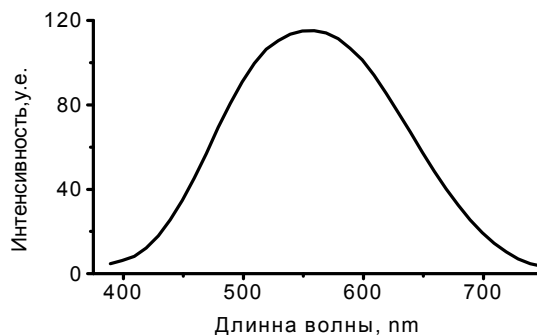


Рис.2 Спектр люминесценции нанодисперсного алмазоподобного углерода.

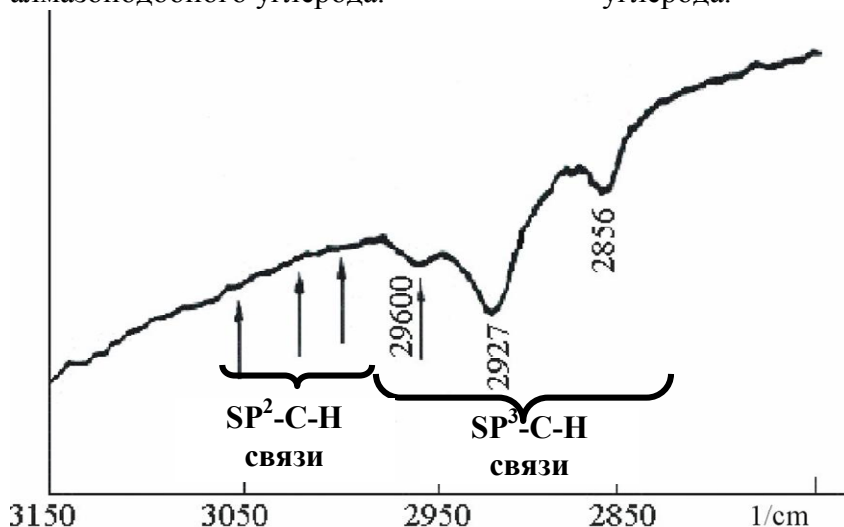


Рис.3 Фрагмент FTIR спектра углерода в области валентных C-H колебаний, доказывающий алмазоподобную природу материала (валентные колебания соответствующие SP²-гибридным связям в спектре не проявляются.)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] P. Scharff. Carbon **36**, 5-6, 481 (1998).
- [2] A.J. Hay. J. Chem. Soc. Part. A-1, 7, 1625 (1969)
- [3] V.P. Novikov and V.P. Dymont. Appl. Phys. Lett. 70 (2), 1997, p. 200-202.
- [4] Ольдекоп Ю.А., Майер Н.А. Введение в элементоорганическую химию. Минск. Наука и техника с. 240". (1973)