

УДК 621.315,592; 539.141:537.868:531

НАНОСТРУКТУРЫ УГЛЕРОДА И КРЕМНЕЗЕМОВ**Т.А. Шабанова, А.В. Фатчева**Институт геологических наук им. К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан
Shabanova-tatyana@list.ru

Статья посвящается доктору химических наук, профессору З.А.Мансурову, без которого невозможно было бы сделать данную работу. В прошлом веке он стал одним из зачинателей работ по визуализации. Электронная микроскопия является едва ли не единственным методом, который позволяет наблюдать и фиксировать одновременное существование различных частиц/фаз и может определять кристалличность, фазовую принадлежность каждой частицы, присутствующей в образце. Профессор З.А. Мансуров поверил в возможности этого метода и понял, что в комплексе с другими методами исследования, далеко не всегда однозначные результаты микроскопии дают целостность восприятия материалов. З.А.Мансуров следит за тем, чтобы результаты научных работ предварительно были доложены и обсуждены на международных конференциях и только затем опубликованы в печати. Для обучения молодежи им организовано проведение в Казахстане конференций по нанотехнологиям.

Аннотация

Приведены некоторые из достижений в топологии наноразмерных частиц. Мультидисциплинарность науки о нановеществе подтверждается связью химических и геологических наук. Показана возможность формирования локальных зон графитизации. Вероятно, графит есть частный случай кристаллической упаковки слоев графена/графана. Следовательно, одной из аллотропных модификаций углерода является графен/графан, а не исторически сложившийся графит.

Ключевые слова: топология, наночастицы, графит, графен, графан, углерод

Введение

По расчетам математиков развитие происходит циклически [1-2]. На каждом этапе «движители», или как бы сейчас сказали – инновации, свои: паровой двигатель, атомная энергетика, компьютеры... Новый цикл, приходящийся на начало исследования нановещества, вероятно, будет проходить под знаком нанотехнологий.

Исследования, где используются молекулы углерода и кремнезема, являются большими разделами химии. Всестороннее изучение этих веществ проводится не одно столетие. Однако подавляющая часть полученных продуктов определялась косвенными методами – по определенным характеристикам. Метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) относятся к немногим методам, позволяющим визуализировать объект. Так, при анализе большого количества данных, появилась визуальная классификация морфоструктур нанобъектов, полученных химическим путем [3-5]. Что отражено в переизданной книге – курс лекций по синтезу и технологиям

наноструктурированных материалов [6-7]. Были обнаружены фуллереновые морфоструктуры [8-9], разработана модель и сделана математическая оценка (имеющей широкие следствия) реакционной нанозоны [10], гидрофобных систем [11], предложен механизм продолжения карбидного цикла, различные схемы образования структур и др. [12-15].

Химические реакции, протекающие по заданному сценарию и с определенными свойствами продуктов, являются эталонными по сравнению с процессами, проходящими в природе. Но обнаружив частицы (например, синтезированный и природный графит определенного вида), можно говорить об условиях, существовавших в момент их зарождения [16]. Эта теснейшая связь между синтезированным и природным веществами является важным звеном в технологиях добычи и обогащения минерального сырья. Мультидисциплинарность науки о нановеществе связывает химические науки и геологию.

На основе многочисленных наблюдений образцов проявлений в природных условиях были определены минимально необходимые

методы при анализе кремнеуглеродистых сланцев (пачкающие породы темного цвета, состоящие в основной массе из углерода и кремнезема). Все существующие методы наблюдения дают различные количественные и качественные значения. Для описания углеродсодержащих образцов оптимальными (с некоторыми допусками) оказались следующие:

- термогравиметрический анализ (ДТА, Q-1000/D) – для подтверждения наличия углеродистых частиц и выявления их различий;
- рентгенофазовый анализ (РФА, ДРОН - 2) – для определения фазового состава веществ, их сравнительного содержания в пробе;
- просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ, JEM – 100СХ, сухое препарирование) – для выявления наноиндивидов твердых углеродов и кремнеземов, сосуществования различных по морфоструктуре частиц. «Сухое препарирование» – один из методов пробоподготовки вещества образцов с минимальным воздействием извне: дробление без растирания, исключение взаимодействия с растворителями, без изменения температуры и без создания искусственных условий. Фотографируются «на просвет» морфология и структура и только частиц образца, на которые не воздействуют условия, существующие в нанозоне наблюдения ПЭМ.

Не смотря на все предосторожности с обработкой образцов, выяснилось, что есть некоторое разночтение в используемой терминологии, например, понятий углерод – графит.

Известно, что графит, является пространственной формой. Атомы углерода в нем соединены в шестиугольные кольца и образуют слой. В пространстве такие слои гексагональных сеток несколько смещены между собой и могут иметь гексагональную (А-В-А-В) и ромбоэдрическую (А-В-С-А-В-С) упаковку. Графит является кристаллическим веществом, определяемым рентгенофазовым анализом. Его дифрактограмма состоит из определенного набора достаточно сильных по интенсивности рефлексов. Рефлексы от других разновидностей твердых углеродов более слабые, диффузные и часто не проявляются на рентгенограммах.

Кроме графитов существуют шунгиты, графены и др. углеродистые образования. Как известно, графены [17] – это плоские структуры – листы, состоящие из гексагонально упакованных атомов углерода. Графан – немного изогнутые (волнообразные) листы графена

[18], напряженность в которых снимается атомами водорода. В общем случае, вероятно, графит есть слои графена/графана сформированные в кристаллической упаковке графитов. Хотя исторически сложилось, что графит есть аллотропная модификация углерода.

Теоретическое разделение слоев – образование наноразмерных областей «графита».

Зачастую углеродистое вещество имеет пленочную структуру и может образовывать слои. Например, схема строения слоистых соединений графита различных степеней насыщения приведена в работе [19]. И как большая часть слоистых веществ, углеродистое и кремнистое вещества могут сворачиваться и иметь включения. Включениями могут быть как простые соединения с водородом, кислородом, более сложные – кластерные включения, сложные ароматические соединения, спирты, парафины, сажи, нефти, так и куски пленок.

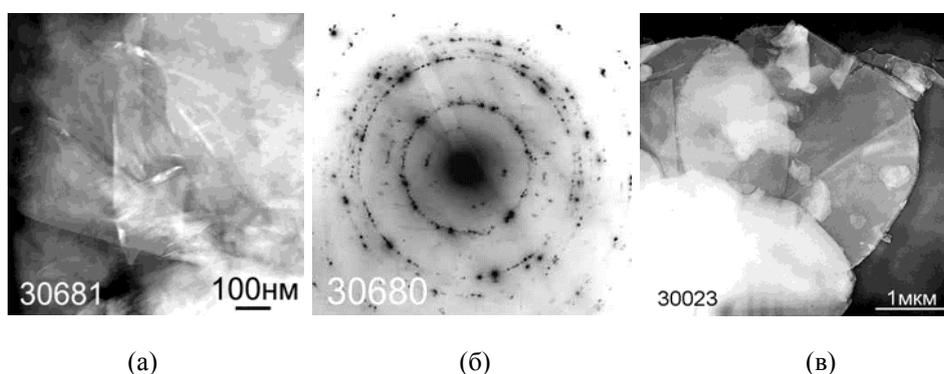
В слоях графена/графана возможны локальные области, соответствующие графитовым структурным упаковкам. То есть, возможно появление нанобластей с «графитовыми» построениями решетки (рисунок 1) [20]. На рисунке 1 – «графитовыми» локальными зонами могут быть области сужения между базовыми плоскостями. Это объясняет существующее размытие отражений в плоскости 002 на дифрактограммах графитов и отклонение параметров от классического значения. Особенно это обстоятельство имеет для природных объектов. Возможные примеси могут быть рудными элементами [20]. Следовательно, возможно образование композитных соединений.

Наблюдаемое (ПЭМ) разделение слоев, углерод-углеродные образования.

Очевидно, что к появлению композитных материалов может привести возникновение «графитовой упорядоченности» (локальное упорядочение графита) в неграфитовой структуре вещества [20]. В этом случае, по данным ПЭМ, на фоне аморфизированной массы «графитовая» структура образует микродифракционную картину с сильными рефлексами (рис. 2а,б). Тот же образец не обнаруживает графитовой упорядоченности при рентгенофазовом анализе. Вероятно, это не исключает возможности наличия очень мелких, не регулярных графитовых образований, находящихся за пределами чувствительности метода РФА.



Рис. 1 – Схематическое изображение подвижных междуузлий – а, ВРЭМ микрофотография дислокационных петель в пространстве между графеновыми плоскостями. Стрелками указаны концы графеновой плоскости внедрения [21]



(а) – углеродистое вещество, (б) – дифрактограмма (проявление Майколь), (в) – Шунгитовое вещество (месторождение Коксу)

Рис. 2 – ПЭМ – снимки

Кремнезем-углеродные образования

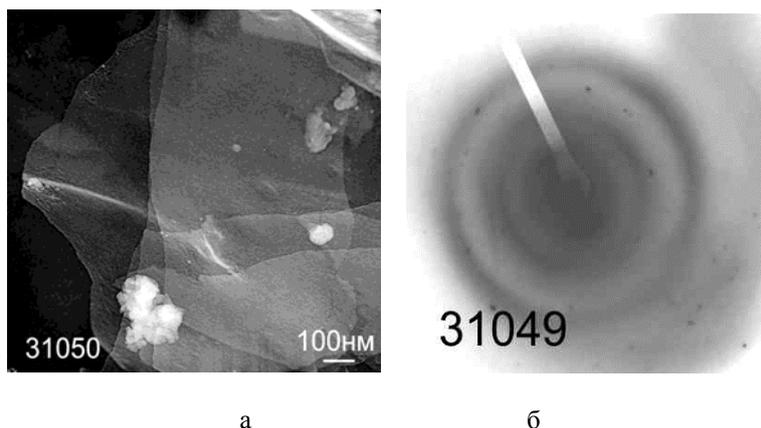
Примесь в углероде может быть и молекула кремнезема. Поскольку отражения электронов (в частности, при ПЭМ исследованиях) происходят от внешних отрицательно заряженных оболочек узлов в упорядоченной системе, сложно судить о составе ядер, составляющих эту периодическую структуру. Например, известно, что параметр «с» графита может меняться в пределах от 6,7(2R) до 10,1Å (3R), при постоянстве размеров в плоскостях ($d_{100, 010} = 2,13 \text{ \AA}$). И, также известно, что такие же структурные размеры по «с» имеют каолиновые (~7 Å) /слоистые (~10 Å) образования кремнезёмов. То есть, в общем случае, в узле периодической структуры может находиться как атом, так и сложное самодостаточное образование (кластер).

Между углеродными слоями в качестве примесей могут быть кремнекислородные слои. К таким соединениям нами были отнесены шунгиты – кремнеуглеродистые компози-

ты. Они имеют усеченную оксидокремнистую дифракционную картину, и незначительное количество рефлексов от примесных минеральных фаз (рис. 2в) [22].

Наблюдаемое графан / графеновое разделение слоев

Отмечаемые в природных образованиях углеродные пленки могут быть графеновыми / графеновыми упаковками. Например, в высокотемпературных карбонатитовых включениях графитов Ильменского заповедника (Россия), в графитах наблюдаются углеродные пластинчатые соединения с трехмерно упорядоченной структурой [15] (рис. 3а). То есть эти упаковки не формируют упаковку графита. На дифракционных картинах видно, что рефлексы образуют стандартные три кольца углеродистых соединений (рис. 3б). Диффузность и «тяготе-ние пика» зависят от упаковки углерода, то есть и от формирования слоёв.



а б
Углеродистое вещество – а, его дифрактограмма – б
(Миасс, Ильменский заповедник. Природный графит (копь 14)).

Рис. 3 – ПЭМ – снимки

В слоистых соединениях - углеродистых сланцах, образуются, очевидно, графеновые/графеновые слои в углеродистом веществе. Они не имеют структуры графитов, но могут содержать включения. Вероятно, они же капсулируют (покрывают) фазы других минералов.

В технологической цепочке все покрытия, образующиеся при добыче и при обогащении полезных ископаемых, могут менять изначальные свойства рудных фаз. И природные, и сформировавшиеся при рудном переделе оболочки, и модифицированная поверхность частиц, не всегда учитываются классическими технологиями.

Это является одним из факторов, влияющих на рост отвалов из упорных руд, на процессы, идущие после переработки – в хвостохранилищах, экологические и демографические аспекты.

Заключение

Очевидно, что графит является частным случаем построения кристаллической решетки графенами/графанами. Возможно целенаправленное создание условий (например, введение примеси) при формировании слоев углерода и возникновения локальной «графитовой» упорядоченности. Если это положение подтвердится другими публикациями, то возможно, при подборе включений, можно будет воссоздавать многие другие требуемые структуры из близких по параметрам веществ.

В природных условиях углеродсодержащее вещество в основном имеет не классическую графитовую структуру $d_{002} = 3,35\text{Å}$, а

имеет большую $\sim d_{002} = 3,4-3,6\text{Å}$. Очевидно, углеродистые структуры образованы графеновыми или графановыми образованиями, и, вероятно, содержат включения. Часто это вещество покрывает (капсулирует) частицы пород.

Значительно реже оно образует самостоятельные выделения – углеродсодержащие (в том числе и графитовые) проявления и месторождения.

Авторы выражают благодарность за консультации Глаголеву В.А., Мофа Н.Н., Саматову И.Б., Слюсареву А.П., за невидимую глазом работу химикам и минералагам.

Литература

1. Кондратьев Н.Д. Большие циклы конъюнктуры // Вопросы конъюнктуры. – М., 1925. – Т.1. – С. 25-79.
2. Милецкий Г.Г. Проектирование будущего. Роль нанотехнологий в новой реальности. <http://iee.org.ua/ru/prognoz/1735/>
3. Мансуров З.А., Шабанова Т.А., Мофа Н.Н., Глаголев В.А. Углеродные наноматериалы: структура и морфология поверхностей // Инженерно-физический журнал, – 2014. – Т. 87, №5. – С. 186 – 195.
4. Шабанова Т.А. Углерод и кремнийсодержащие наноматериалы: синтез, структура и морфология поверхностей. – LAP, Saarbrücken, Deutschland, 2012. – 320 p.
5. Шабанова Т.А. Морфоструктуры наноразмерных конденсированных углеродных и оксиднокремнистых частиц. // «Горение и плазмохимия». – 2011. – Т. 9. – С. 51–58.
6. Мансуров З.А., Шабанова Т.А. Синтез и технологии наноструктурированных материа-

лов. – Алматы. КазНУ им. аль-Фараби, 2008. – 196 с.

7. Мансуров З.А., Шабанова Т.А., Мофа Н.Н. Синтез и технологии наноструктурированных материалов. – Алматы. КазНУ им. аль-Фараби, 2012. – 316 с.

8. Shabanova T.A. Mansurov Z.A. Glagolev V.A. Hyperfullerents. // *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, David Publishing Company. – 2012. – V. 6. – P. 989-996.

9. Шабанова Т.А., Приходько Н.Г., Ауелханкызы М., Мансуров З.А. Фуллериты и «структуры роста» нанобъектов. // *Инженерно-физический журнал*, – 2016, – Т. 89, №4, – С.1034 – 1041.

10. Нужнов Ю.В., Шабанова Т.А., Мансуров З.А. К механизму образования двухстеночных нанотрубок. // *Горение и плазмохимия* – 2010, – Т. 8, № 4. – С. 293-299.

11. Назпкызы М., Мансуров З.А., Пури И.К., Лесбаев Б.Т., Шабанова Т.А., Циганов И.А. Получение супергидрофобной углеродной поверхности при горении пропана. // *Нефть и газ*. – 2010. – №5 (59). – С. 27-34.

12. Mansurov Z.A., Mofa N.N., Shabanova T.A. Synthesis of powder materials with particles encapsulated into carbon containing nanostructural films // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2010, – №1. – V. 12. – P. 45-54.

13. Mansurov Z.A., Mofa N.N., Shabanova T.A., Aknazarov S.Kh. Synthesis and application of dispersed systems based on quartz with sacrificial nanostructural formations // *J. Nanotechnics*. – 2009. – №1(17). – P. 61-69.

14. Mansurov Z.A., Shabanova T.A., Mofa N.N., Glagolev V.A. The morphological structure of carbon- and silicon containing nanoparticles. // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2012. – V. 14. – P. 25–29.

15. Шабанова Т.А. Схема образования морфоструктур частиц различного порядка (на примере углеродистых частиц). // *Комплексное использование минерального сырья*. – 2010. – №2 (269). – С. 102-113.

16. Мансурова Р. М., Шабанова Т.А., Глаголев В.А., Мофа Н.Н., Мансуров З.А. Структуры углеродных наночастиц. // *Международная конференция HighMatTech*. – Украина, Киев, – 2007. – CD

17. Elias D.C., Nair R.R. et al. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane // *Science*. – 2009. – V. 323. – P. 610-613.

18. Sofo J., Chaudhari A., Barber G. Graphane: a two-dimensional hydrocarbon // *Physical Review B* – 2007. – V. 75. – P. 153401.

19. Довгаль А.Н., Костиков А. А., Кузнецов А. А., Черномаз В.Н. Слоистые соединения графита // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий* – 2012. – Т. 60. – С. 32-39.

20. Шабанова Т.А., Глаголев В.А. Зональная структуризация углерода // *Известия НАН РК. сер. геологии и технических наук*. – 2016. – №1. – С. 46-51.

21. Жмуриков Е.И., Бубненко И.А., Покровский А. С., Харьков Д. В., Дрёмов В.В., Самарин С.И. Графит в науке и ядерной технике. – Новосибирск. – 2013. – 198 с.

22. Шабанова Т.А., Садыков Б.С., Сабаев Ж.Ж., Мофа Н.Н. Углеродсодержащий минерал Таурит, его механохимическая обработка и структурные изменения. // *VIII Международный симпозиум «Физика и химия углеродных материалов нанотехнологии»*, – Алматы, – 2014. – С. 290 – 294.

NANOSTRUCTURES CARBON AND SILICA

T.A. Shabanova, A.V. Fatcheva

K.I. Satpaev Institute of geological sciences, Almaty PK.
Shabanova-tatyana@list.ru

Abstract

Some of achievements in topology nanosize particles are resulted. It is a lot of disciplines about nanosubstance proves to be true communication of chemical and geological sciences. The opportunity of formation of local zones formation of graphites is shown. Probably, graphite is a special case of crystal packing of layers graphenes/graphanes. Hence, one of allotropic updatings of carbon is graphene/graphane, and historically developed graphite.

Key words: topology, nanoparticles, graphite, graphene, carbon, graphane

КРЕМНЕЗЕМДЕРДІҢ ЖӘНЕ КӨМІРТЕКТИҢ НАНОҚҰРЫЛЫМДАРЫ

Т.А.Шабанова, А.В.Фатчева

Қ.И. Сәтпаев атындағы геологиялық ғылымдардың институты, Алматы ҚР.
Shabanova-tatyana@list.ru

Аңдатпа

Наноразмерлі бөлшектің топологиядағы кейбір жетістіктері келтірілген. Химиялық және геологиялық ғылымдардың нанобөлшек туралы байланысы ғылымның көптүрлігімен дәлелденеді. Локалды аймақтардың түзілу мүмкіндігі көрсетілген. Графит – графеннің/графанның қабаттарының кристалдық қапталуының жеке жағдайы екені мүмкін. Сондықтан графен/графан тарихи қалыптасқан графит емес көміртектің аллотропиялық бір модификациясы.

Түйінді сөздер: топология, нанобөлшектер, графит, графен, графан, көміртегі