

Наноминералогия

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES OF GEOLOGY AND TECHNICAL SCIENCES

ISSN 2224-5278

Volume 1, Number 415 (2016), 46 – 51

ZONE STRUCTURIZATION OF CARBON

T. A. Shabanov, V. A. Glagolev

Institute of geological sciences named after K. I. Satpayev, Almaty, Kazakhstan

Key words: packing of layers, structure, carbon, TEM-investigation.

Abstract. Graphite is used in many fields of science and technics. Depending on operation conditions the material is created where desired property is enhanced

It is known that the availability of moire pattern can observed at small movement of graphite ribbons/films/layers relative to one another. It means that in substance the particles are presented in the field with changed structural order.

- It is possible that this displacement is connected with metal availability – catalyst included in construction of walls (the tubular-fibrous structures).

- The formation of graphite during introduction of carbon surface scraps.

- The appearance of graphite lamellas from carbon planes, where clusters are the structural units. So, the reflection of electrons (particularly at the TEM studies) originating from outside negatively charged membranes of the nodes in this ordered system, and it is difficult to judge about composition of the nucleus constituting this periodic structure. For example, the same structural dimensions "c" has kaolinic ($\sim 7\text{\AA}$) / micaceous ($\sim 10\text{\AA}$) formations of silicon having a complex structures that consisting of atomic groups.

Consequently, the graphite structures can be formed as if the layers have certain intervals consisting of two or more monoatomic (graphene) planes, and the wider planar formations consisting basically of carbon atoms.

УДК 549; 549.2/.8; 549:548

ЗОНАЛЬНАЯ СТРУКТУРИЗАЦИЯ УГЛЕРОДА

Т. А. Шабанова, В. А. Глаголев

Институт геологических наук им. К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: упаковка слоев, структура, углерод, ПЭМ-исследования.

Аннотация. Известно, что появление муаровых картин может наблюдаться при небольшом смещении графитовых лент/плёнок/слойёв относительно друг друга. В веществе частицы могут присутствовать наноразмерные области с измененной структурной упорядоченностью. Возможно, это смещение связано с:

- наличием металла – катализатора, входящего в построение стенок (трубок);

- формированием графита при внедрении обрывка углеродной плоскости;

- возникновением графитовых ламелей из углеродных плоскостей, структурными единицами которых являются кластеры. Поскольку отражения электронов (в частности, при ПЭМ исследованиях) происходят от внешних отрицательно заряженных оболочек узлов в этой упорядоченной системе, сложно судить о составе ядер составляющих эту периодическую структуру. Например, такие же структурные размеры по «с» имеют каолиновые ($\sim 7\text{\AA}$) / слюдистые ($\sim 10\text{\AA}$) образования кремнезёмов, имеющих сложные структуры, состоящие из групп атомов.

Следовательно, графитовые структуры могут быть образованы как в случае, если возникает периодичность в слоях, состоящих из двух и более моноатомных (графеновых) плоскостях, так и более широких плоскостных образований, состоящих в основном из атомов углерода.

Введение. Графит используется во многих областях науки и техники. В зависимости от условий эксплуатации создаётся материал, в котором усиливается нужное свойство. Это стимулирует исследование свойств углеродистых материалов, в том числе на наноразмерном уровне. Графит, например, обладает тем уникальным набором качеств, которые делают его незаменимым для задач ядерной физики и энергетики [1]. Схема формирования углеродных соединений показывает стадии преобразования/становления от аморфизированного углеродистого вещества до графита (рисунок 1).

Рисунок 1 –
а – Схема
преобразования
углеродистого
вещества;
б – схема
устройства
графитовой
пачки 2H
(ABAB....)

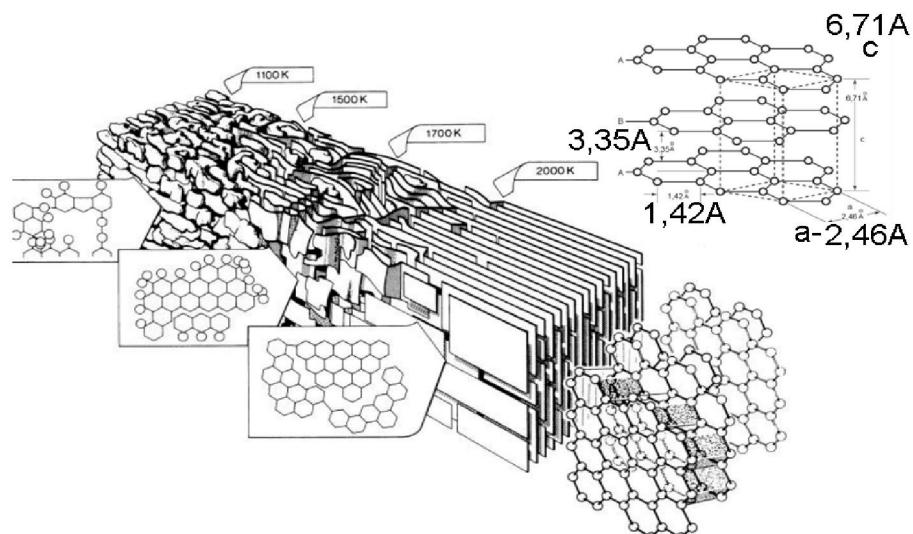
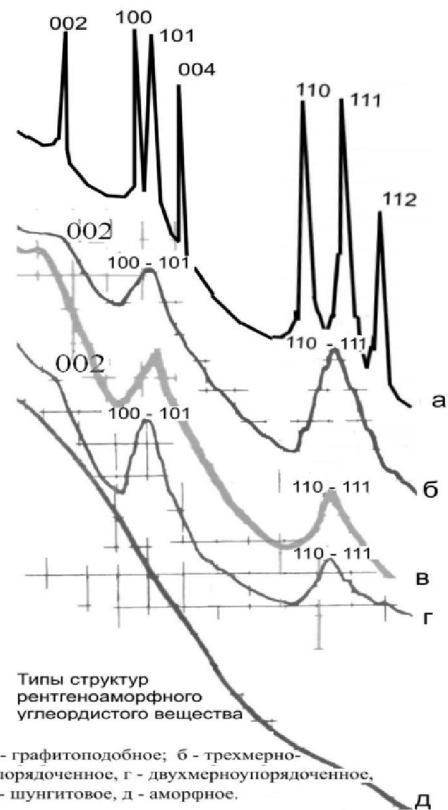


Рисунок 2 –
Денситограммы электронограмм,
полученных от углеродистых веществ
с разной степенью упорядоченности



То есть, происходит постепенное преобразование от «неправильно» ориентированных слоёв, сложенных агрегатами мелких уплощенных частиц, через становление слоев, до специализированной графитовой упаковки. В 1988 г. аналогичное построение было предположено исходя из интенсивностей рефлексов дифракционных картин пучка электронов [2], полученным от концентратов углеродистого вещества (рисунок 2) в зоне воздействия природного повышенного радиационного фона.

Полученные материалы были отражены в отчете, касающемся присутствия урана в породах и тектонических подвижках и диссертации, а также в статье [3]. Как показано в [2] по соотношению интенсивностей рефлексов можно определить принадлежность к структурной «упорядоченности» углеродистого вещества.

В данной работе исследовались синтезированные и природные углеродные материалы. Изучение проводились с помощью просвечивающего электронного микроскопа (JEM 100CX)

Результаты и их обсуждение

При искривлении слоёв могут наступать условия соответствующие образованию графита. Известно, что появление муаровых картин может наблюдаться при небольшом смещении графитовых лент/плёнок/слоёв относительно друг друга. В цитируемой и наших работах [1, 4], слои углерода могут сворачиваться в структуры, напоминающие цветы роз (рисунок 3).

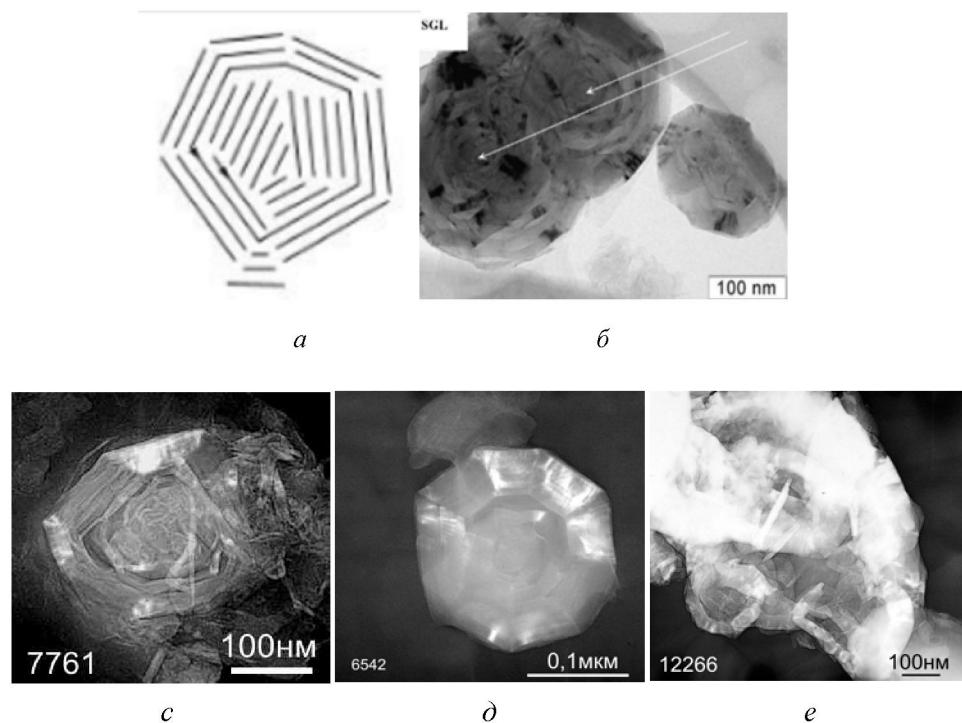


Рисунок 3 – а – Схема образования окружной структуры ; ПЭМ-фото; б – образец углеродного композита с появляющимися гетерогенно-графитовыми областями (позитивное изображение) [1]; ПЭМ [4], с, д – «розы» синтетические (cobальт); е – «розы» в природе (проявление Сары-Агаш, Казахстан)

Образование графитовой фазы для углеродистого вещества с Со-катализатором, вероятно, можно показать на следующем примере. На рисунке 4а показана окружная частица, а на рисунке 4б микродифракционная картина от этой частицы. На электронограмме, полученной от вещества этих частиц видно, что рефлексы принадлежат углеродистому веществу с неграфитовой упаковкой.

Углеродистое вещество, показанное на рисунке 4с, имеет частично графитовые рефлексы (рисунок 4д), а частично его структура не имеет графитовой упорядоченности.

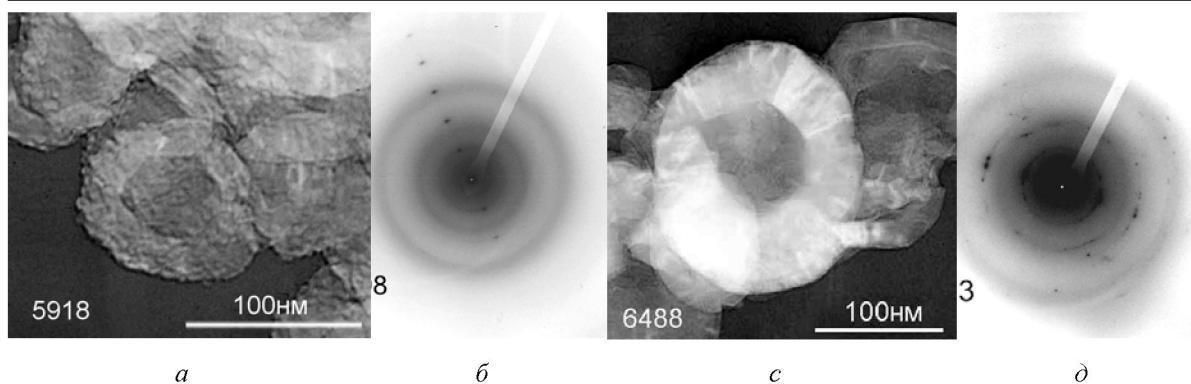
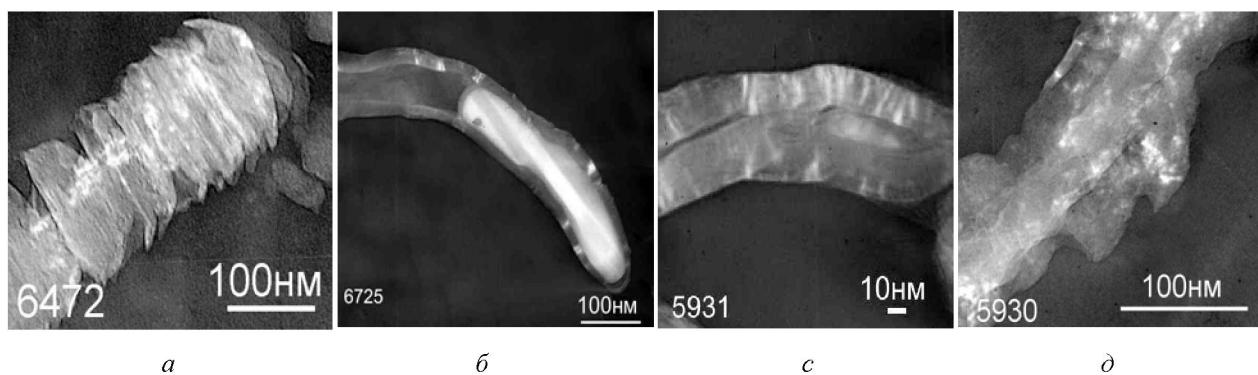


Рисунок 4 – ПЭМ – фото округлых частиц (Со-катализатор)

Отделить в углеродной массе более сильные отражения графита и слабые рефлексы неграфитового вещества можно с помощью денситограмм (аналогично показанным на рисунке 2). В веществе частицы присутствуют области с измененной структурной упорядоченностью (светлое – более плотное, негативное изображение). То есть, в углеродистой неграфитовой структуре могут проявляться области графитовых упаковок.

Предполагаемые пути смещения слоев.

- Возможно, это смещение связано с наличием металла – катализатора [5] (входящего в построение стенок трубчато-волокнистых частиц). На рисунке 5 показаны трубчато-волокнистые структуры, выращенные при участии катализаторов (Ni, Co).

Рисунок 5 – ПЭМ-фото. Присутствие гетерогенных фаз в трубчато-волокнистых структурах:
а – Со-катализатор; б – Ni-катализатор; в, г – Со-катализатор

Но рефлексы от небольшого количества хаотически расположенных атомов металла в углеродных структурах достаточно слабые и не проявляются на электронограммах.

- Формирования графита при внедрении обрывка углеродной плоскости. На схеме работы [1] показано смещение слоёв за счёт внедрения кусочка углеродного слоя (рисунок 6).

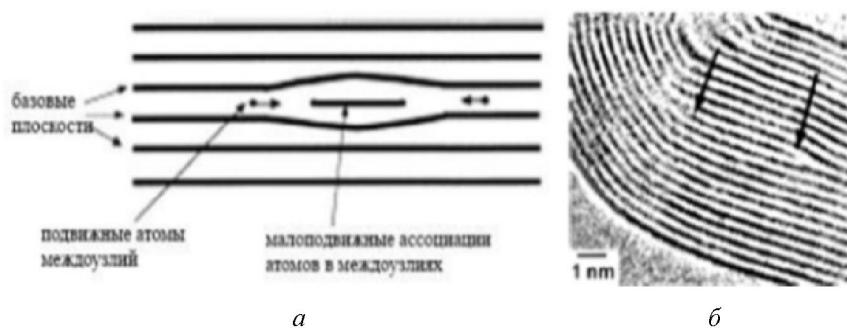


Рисунок 6 – а – Схематическое изображение подвижных междуузлий; б – ВРЭМ микрофотография дислокационных петель в пространстве между графеновыми плоскостями. Стрелками указаны концы графеновой плоскости внедрения [1]

Размеры внедряемой плоскости, с некоторыми допусками, может соответствовать области образования графитовых структурных упаковок. Причем параметр «с» графита может меняться в пределах от 6,7(2Н) до 10,1(3Р), при постоянстве размеров в плоскостях ($d_{100, 010} = 2,13 \text{ \AA}$). Такая структура - частичная (фазовая) упорядоченность слоев углерода до графитового состояния не является редким состоянием для наноразмерных частиц.

Пока по формированию «графитовых» зон углеродистого вещества доминируют синтезированные объекты, природные образования встречаются реже (рисунок 7). Вероятно, это связано с концентрацией углерода в наноразмерной зоне образования частиц.

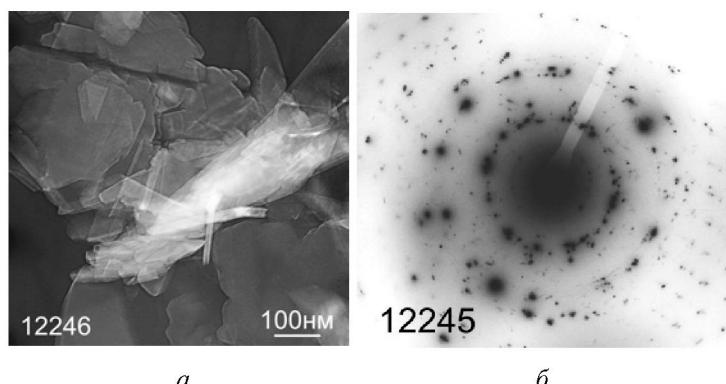


Рисунок 7 – а – ПЭМ фото плоских частиц одной из копей проявления Сары Арка (Казахстан); б – электронограмма этих частиц, показывающая, что графитизация носит локальный характер

Такое состояние углерода характерно для округлых, трубчатых, волокнистых структур. Области графитовой упорядоченности могут возникать в неграфитовых упаковках углерода, аналогично гетерогенно-графитовым [1] областям (рисунок 3б), проявляющимся в центре структур, образующих «соцветия роз».

- возникновение графитовых ламелей из углеродных плоскостей, структурными единицами которых являются кластеры. Поскольку отражения электронов (в частности, при ПЭМ исследованиях) происходят от внешних отрицательно заряженных оболочек узлов в этой упорядоченной системе, сложно судить о составе ядер составляющих эту периодическую структуру. Например, такие же структурные размеры по «с» имеют каолиновые (~7 Å) /слюдистые (~10 Å) образования кремнеземов, имеющих сложные структуры, состоящие из групп атомов.

Следовательно, «графитовые» структуры могут быть образованы как в случае, если некой периодичностью обладают слои, состоящие из двух и более моноатомных (графеновых) плоскостей, так и более объёмных плоскостных образований, состоящих в основном из атомов углерода.

Выводы. Области «графитовой» упорядоченности могут возникать в неграфитовых упаковках углерода. К возникновению графитовых ламелей могут приводить как внедрение частиц металлов или плоскостей (не обязательно углеродных) в структуры углерода, так и в кластерные углеродные решетки.

Появление «графитовых» областей в некоторых материалах может быть нивелировано неуглеродистыми образованиями.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Жмуриков Е.И., Бубненков И.А., Покровский А.С., Харьков Д.В., Дрёмов В.В., Самарин С.И. Графит в науке и ядерной технике. – Новосибирск, 2013. – 198 с.
- [2] Курмакаева Ф.А., Шабанова Т.А. Электронно-микроскопическое изучение рассеянного углеродистого вещества месторождений Казахстана // Известия АН КазССР. Сер. геологическая. – 1988. – № 2. – С. 81-86.
- [3] Паталаха Г.Б. Метаморфизм руд стратиформных свинцово-цинковых месторождений (Казахстан): Дис. ... докт. геоло-го-минералогических наук. – Т. 1. – Алма-Ата, 1988. – 182 с.; Паталаха Г.Б. Реконструкция процессов формирования руд в глубоко метаморфизованных стратиформных свинцово-цинковых месторождениях // Изв. АН КазССР. Серия геологическая. – 1985. – № 5. – С. 50-57.

[4] Мансуров З.А., Шабанова Т.А., Нужнов Ю.В., Моя Н.Н. Модели образования некоторых углеродных структур // Мат-лы 5 Междунар. симпозиума «Физика и химия углеродных материалов / Наноинженерия». – Алматы, 2008. – С. 69-73.

[5] Маруф Хигази, Т.А. Шабанова, М.А. Бийсенбаев, З.А. Мансуров. Влияние интерметаллидов Fe-Ni-Co на образование углеродных нанотрубок. // Вестник КазНУ. Сер. химическая. – 2007. – № 4 (48). – С. 7-10.

REFERENCES

- [1] Zhmurikov E.I., Bubnenkov I.A., Pokrovsky A.S., Harkov D.V., Dryomov V.V., Samarin S.I. Graphite in the science and nuclear technics (Technical equipment). Novosibirsk, 2013. 198 p.
- [2] Kurmakaeva F.A., Shabanova T.A. TEM-studying of absent-minded carbonaceous substance of deposits of Kazakhstan // News AN KazSSR. Sulfurs. Geological. 1988. № 2. P. 81-86.
- [3] Patalaha G.B. Metamorphic ores stratiformnyh svincovо-zinc deposits (Kazakhstan): Dis. ... doct. geologo-mineralogical sciences. Vol. 1. Alma-Ata, 1988. 182 p.; Patalaha G.B. Reconstruction of processes of formation of ores in deep глубоко metamorfisirovanyh stratiformnyh svincovо-cyncovyh mestorostdeniyah // News of an academy of sciences KasSSR, Ser. Geologicescaya. 1985. № 5. P. 50-57.
- [4] Mansurov Z.A., Shabanova T.A., Nuzhnov J.V., Moya N.N. Models of formation of some carbon structures // Materials 5 International symposiums «Physics and chemistry of carbon materials / Nanoingeniers». Almaty, 2008. P. 69-73.
- [5] Maruf Higazy, Shabanova T.A., Bijsenbaev M.A., Mansurov Z.A. Influence of metalsmix Fe-Ni-Co on formation carbon nanotubs // The Bulletin Treasury. Sulfurs. Chemical. 2007. № 4 (48). P. 7-10.

КӨМІРТЕГІНІҢ БЕЛДЕМДІК ҚҰРЫЛЫМДЫЛЫҒЫ

Т. А. Шабанова, В. А. Глаголев

Қ. И. Сәтбаев атындағы геология ғылымдары институты, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: қабаттар бұмасы, құрылым, көміртегі.

Аннотация. Графитті құрылымдардың графитті емес бөлшектерде кезеңді білінуі элементтер бұмасына қоспалардың (сонымен қоса металдардың) кіруімен қоздырылатын қабаттардың жылжымен және басқа құрылымдардың үзінділерімен байланысты.

Поступила 02.02.2016 г.