

УДК 546.26-162

К.А.КОРЗУН, А.А.КОВАЛЕВСКИЙ, Д.А.КОТОВ, С.В.ГРАНЬКО

**СОСТАВ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ  
ГРАФЕНОПОДОБНОГО МАТЕРИАЛА,  
ПОЛУЧАЕМОГО ПРИ ПРЕОБРАЗОВАНИИ УГЛЯ**

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
Минск, Беларусь*

*Поступила в редакцию 19.01.2017 г.*

*В работе приведены результаты изучения материала, полученного преобразованием углей в многослойные графеновые структуры в результате механохимической активации. Исследование проводилось с помощью сканирующей и просвечивающей микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, Оже-, ИК- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На основании экспериментальных исследований морфологии, химического состава и структуры полученного материала предложен механизм образования многослойного графена из наночастиц.*

**Ключевые слова:** уголь, наночастицы, многослойный графен, спектр комбинационного рассеяния, дифрактограмма.

Повышенный интерес к графену и его производным связан с рядом его уникальных свойств: электронных, оптических, механических и других. Из множества обзоров очевидно, что графеновые материалы могут найти применение в устройствах для хранения энергии. На наш взгляд, в плане получения графеноподобных материалов особый интерес представляют угли. Они, как известно, по сути своей являются природными наноструктурированными материалами, в основе которых лежит углерод. Нами установлена возможность преобразования активированных и коксованных углей в материал со свойствами графена в результате механохимической обработки [1].

Преобразование активированных и коксованных углей при обработке определяет степень их очистки от посторонних примесей и условиями механохимической обра-

---

*Адрес для корреспонденции:* Корзун Кристина Александровна. 220013, Республика Беларусь, г. Минск, ул. П.Бровки, 6, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники. E-mail: kristin.korzun@gmail.com

ботки, в том числе и временем механического воздействия. Исходная размерность наночастиц угля влияет на процесс преобразования угля в материал со свойствами графена. Можно сделать вывод, что процесс механохимической активации углей во многом является определяющим при получении графеноподобных материалов и устройств на их основе.

Наблюдающееся на электронной дифрактограмме практически полное исчезновение дифракционных колец, а на рентгенограммах значительное снижение интенсивности и уширение линий, характерных для углерода, свидетельствуют о диспергировании, то есть глубоком измельчении частиц угля (рис. 1).

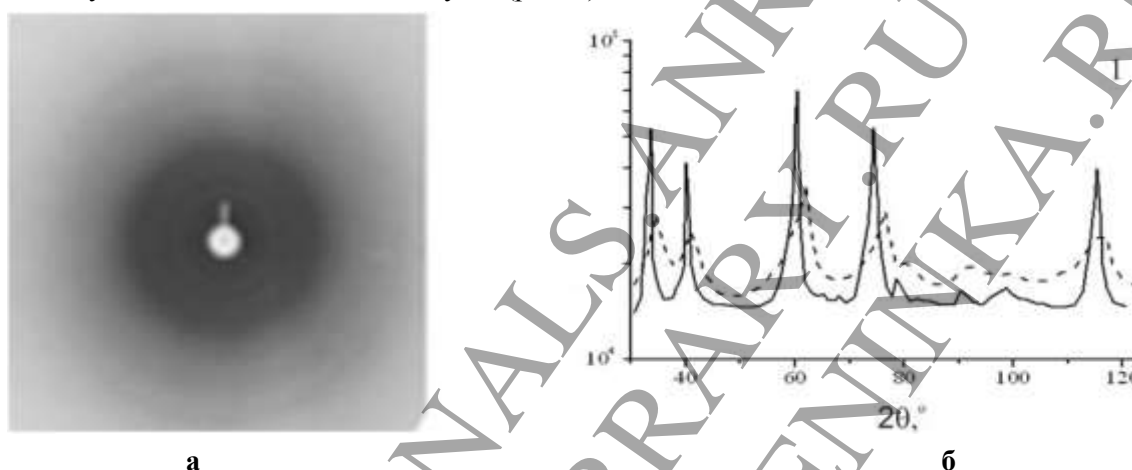


Рис. 1. Электронно- (а) и рентгенограммы (б), измельченных наноразмерных частиц угля.

Степень полиаморфной трансформации определяется отношением трансформируемой молекулярной структуры углей псевдокристаллической фазы в новую более совершенную фазу углерода в течение заданного времени. Влияние продолжительности измельчения проявилось в конкурирующей роли реакций деструкции органических веществ в составе углей, сопряженных с разрывом химических связей и образованием свободных радикалов, с реакциями поликонденсации и структурирования. Данные рентгеноструктурного анализа указывали на интенсивную аморфизацию углей с увеличением длительности процесса механоактивации от 28 до 48 часов. Образованные на основе чистого углерода графеновые хлопья характеризуются хорошим качеством кристаллической двумерной структуры и высокой термической устойчивостью.

Проведение фазового анализа дифрактограмм растираемых наноразмерных углей показало, что увеличение длительности процесса механоактивации от 28 до 48 часов приводит к повышению содержания углерода в псевдографене от 95.4 до 99.8%, при этом наблюдалось уменьшение межслоевого расстояния от 15 до 8.9-10 нм, а размера углеродного слоя по толщине от 21.0 до 5-12 нм. Число слоев в пакете увеличивалось от 2 до 15.

По нашему мнению, одной из наиболее вероятных возможностей образования слоистых структур является ассоциация молекул углерода в структуры типа молекулярных комплексов с переносом заряда.

С кинетической точки зрения, уровень полиаморфной трансформации зависит от энергетического барьера, препятствующего прохождению процесса. Другими словами, для того чтобы трансформация проходила, необходима определенная временная активация. Это не противоречит постулату, приведенному в [2], что эволюция наносистемы на различных стадиях получения включает важнейший параметр – время.

В свою очередь скорость трансформации при измельчении угля также зависит от размера исходных частиц угля и от соотношения массы шаров к массе угля.

Данные спектров комбинационного рассеяния (КР) и рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) исследуемых многослойных графеновых структур представлены на рис. 2. КР-спектры состоят из трех характерных для графеновых структур полос: D, G и 2D, соответственно, в областях 1350, 1580 и 2700  $\text{см}^{-1}$ .

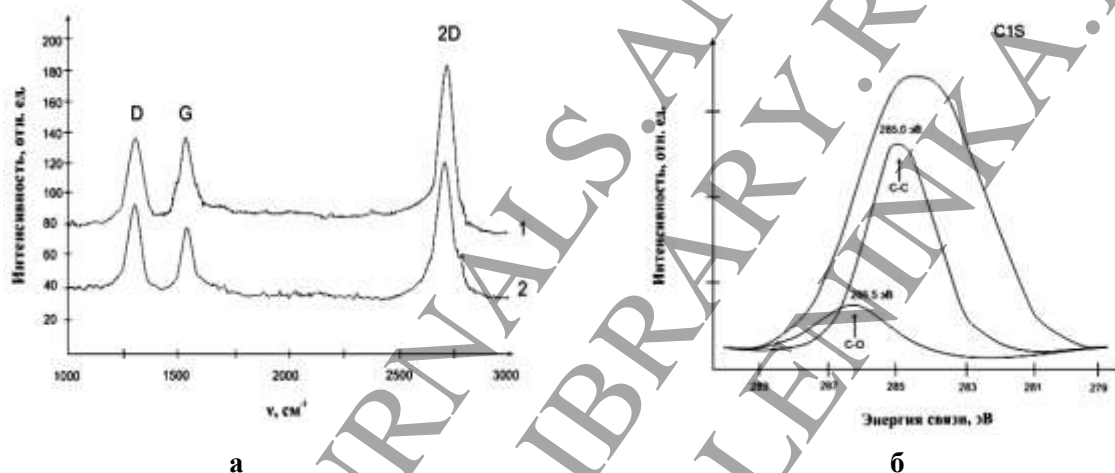
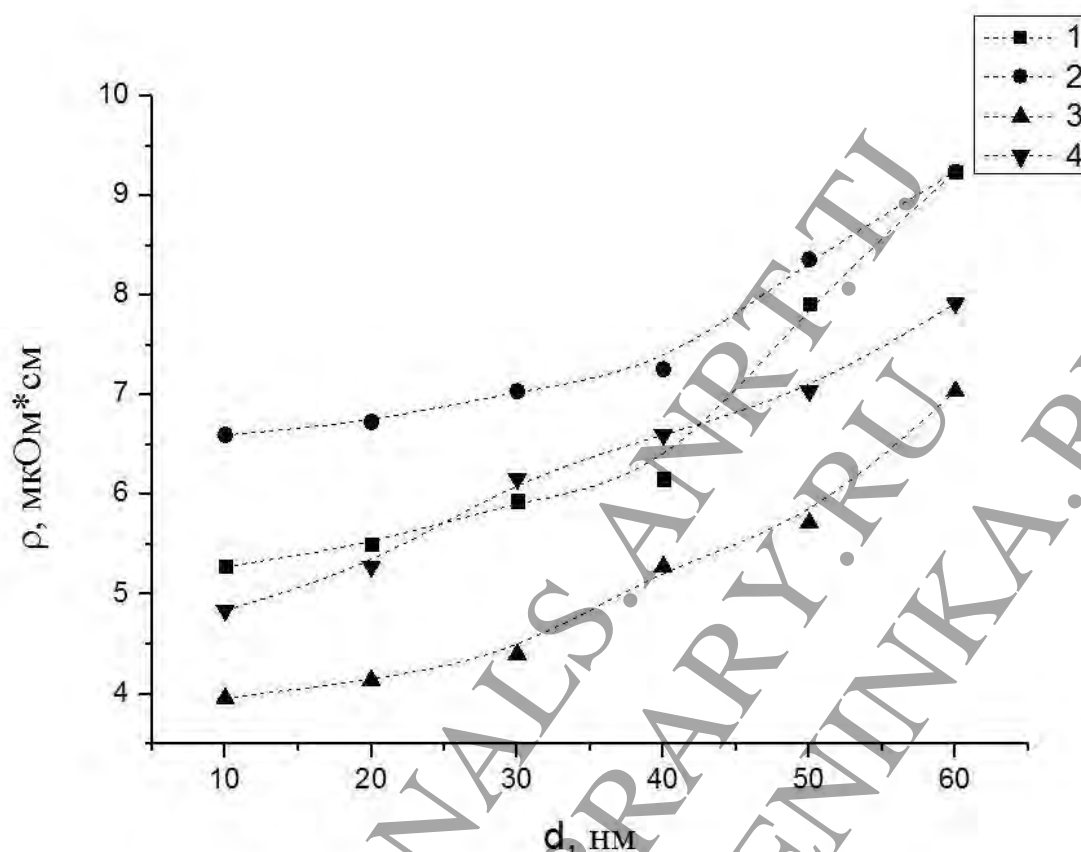


Рис. 2. КР- (а) и РФЭС (б) – спектры многослойных графеновых структур.

Присутствие D-полосы обусловлено содержанием в этих структурах либо аморфной фазы, либо разрушенных  $sp^2$  – гибридных углеродных связей в углеродных кольцах графеновой структуры (разорванные связи по краям графеновых конгломератов, появление  $sp^2$  – гибридных углеродных связей). Наличие G-полосы на КР-спектрах указывает на существование  $sp^2$  – гибридных углеродных связей в плотных гексагональных графеновых структурах. Форма, положение и интенсивность 2D-полосы чувствительны к качеству графеновых слоев и их количеству при численности, по крайней мере, до 5 [3-5].

Измельчение углей при соотношении массы угля к массе шаров 1:100, при исходном размере частиц 70...50 нм в среде аргона при ускорении 400  $\text{м/с}^2$  в течение 48 часов, не только способствует уменьшению содержания посторонних примесей в формируемом материале, но сопровождается образованием графеновых хлопьевидных стружек, характеризующихся наименее дефектной структурой (рис.3). Кроме того, значение частотной характеристики 2D-полосы 2700  $\text{см}^{-1}$  на КР-спектре, свидетельствует о том, что ему свойственна структура двумерного графена [3,6,7].



**Рис. 3.** Зависимость удельного электрического сопротивления многослойного графена от толщины слоев: 1 и 3 – из активированного угля, 2 и 4 – из коксованного угля, 1, 2 – свежеприготовленный многослойный графен, 3, 4 – прошедший обработку в среде аргона с водородом при температуре 350°C.

Разное качество структуры слоев в различных условиях их формирования иллюстрируют и формы 2D-полос на КР-спектрах, представленных на рис. 2а. Как видно из КР-спектров, по соотношению интенсивности пиков G и 2D и ширине пика 2D на полувысоте, образцы многослойного графена, полученные как измельчением активированного угля, так и коксованного, практически соответствуют по виду однослойному графену, обладающему достаточно высоким структурным совершенством. Тем не менее наличие высокого пика D указывает на наличие граней у данного материала. Это связано с механизмом формирования графена в результате механохимической активации через промежуточное образование графита. Следует отметить незначительное отличие в спектрах, относящихся к многослойному графену, сформированному при механохимической обработке коксованных углей. На их спектрах наблюдается несколько худшее соотношение пиков G и 2D. Это свидетельствует о явном наличии не совсем совершенной поверхности образца. Можно предположить, что это является следствием преобразования углерода в многослойный графен, хлопья которого характеризуются высокой размерной полидисперсно-

стью, и это свидетельствует о некоторой исходной трехмерной разупорядоченности слоев в этом материале [8,9].

На КР-спектре материала, полученного при растирании активированного угля в среде аргона, 2D-полоса является интенсивной и узкой (рис.2, спектр 1). Напротив, в КР-спектрах многослойного графена, полученного из коксованного угля при таких же условиях, она несколько расширена (рис.2, спектр 2). Можно сделать вывод, что активированный уголь в большей степени способствует формированию многослойного графена, по свойствам близкому к двумерному, и качество его структуры выше по сравнению с материалом, полученным из коксованного угля, то есть он характеризуется более высоким структурным совершенством.

В спектрах присутствует полоса в области  $1580\text{ см}^{-1}$ , соответствующая дважды вырожденным деформационным колебаниям элемента графеновой структуры – шестичленного углеродного кольца в  $E_{2g}$  электронной конфигурации  $D_{6h}^4$  кристаллической симметрии. Вторая полоса в области  $1350\text{ см}^{-1}$  соответствует вибрационным состояниям разрушенной гексагональной решетки вблизи границ углеродных кристаллитов и свидетельствует о наличии в синтезируемом массиве частично упорядоченных переходных форм углерода. Наличие двух пиков на данных частотах с сопоставимой интенсивностью характерно для графитизированных материалов, состоящих из разупорядоченных углеродных нанокристаллов [7-9], углеродных нановолокон [10] или углеродных нанотрубок с высокой степенью дефектности. Таким образом, КР спектр свидетельствует о графитизированной структуре угля, измельченного методом механохимической активации.

В целом, данные КР-спектров исследованных материалов говорят о том, что при преобразовании углей в процессе механохимической обработки продукт, полученный при растирании в течение 48 часов, близок по структуре к графену. Это свидетельствует о том, что в этом случае произошли наиболее существенные преобразования и изменения структуры углей.

Дополнительно на рис. 2б представлены фотоэлектронные спектры остовных  $C1s$ -уровней образца многослойного графена, полученного в результате механохимической активации активированного угля, и представлены результаты их разложения на составляющие. Из рис. 2 видно, что  $C1s$ -спектр является сложным и может быть разложен на две отчетливо выраженные и характерно сдвинутые относительно друг друга составляющие в виде симметричных пиков с максимумами на 285.0 и 286.5 эВ. Отметим, что разница в энергиях связи  $C1s$ -пиков, относящихся к атмосферному углероду и углероду в исследуемом материале, невелика и не может быть надежно подтверждена методом РФЭС без варьирования угла направленности рентгеновского излучения. Тем не менее, учитывая сравнительную интенсивность  $C1s$ -пика с  $E_b$ , равном 285.0 эВ и наличие данного пика в спектре образца, поверхность которого распылялась в вакууме ионами аргона (т.е. наличие адсорбированных углеводородов исключается), можно констатировать, что  $C1s$ -пик с  $E_b$  равном 285 эВ соответствует связи  $C=C$  в полученном многослойном графене, хотя

конкретный характер гибридизации углерода (например,  $sp^2$  или  $sp^3$ ) не может быть однозначно установлен на основе полученного разложения.

На рис. 3 представлены зависимости удельного электрического сопротивления многослойного графена, которые свидетельствуют о высокой проводимости этого материала близкой к проводимости однослойного графена и ее зависимости от толщины слоя. Более того, обнаружено уменьшение проводимости с толщиной. Это обусловлено значительным вкладом границ раздела между слоями в величину удельного сопротивления материала. В свою очередь наблюдалось повышение проводимости материала в процессе обработки его в среде аргона с водородом при температуре  $350^\circ\text{C}$ . Эта закономерность обусловлена подчисткой его поверхности вследствие восстановительных реакций в результате воздействия водорода.

Причем это не разрушает его кристаллическую структуру, а напротив, совершенствует ее, что существенно влияет на способность проявлять очень высокую электропроводность из-за носителей заряда, представляющих собой безмассовые дираковские фермионы.

Полученный новый материал состоит из стопки плоских листов графена с  $sp^2$ -гибридизацией. Таким образом, механохимическая активация нанотрубок позволяет получить новые материалы по структуре, составу и электрофизическим свойствам близких к графену. Они могут использоваться в наноэлектронике и для создания новых композиционных материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ковалевский А.А., Лабунов В.А., Строгова А.С., Цыбульский В.В., Шевченко А.А. Исследование влияния среды при тонком измельчении на состав углей. – *Материалы. Технологии. Инструмент*, 2012, т.17, №3, с.71-78.
2. Грайфер Е.Д., Макотченко В.Г., Назаров А.Г., Ким Сю-Дж, Федоров В.Е. Графен: химические подходы к синтезу и модифицированию. – *Успехи химии*, 2011, т.80, №8, с.784-804.
3. Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В. и др. Исследование строения графитовых и некоторых других  $sp^2$  углеродных материалов методами микроспектроскопии КР и рентгеновской дифракции. – *ПХЖ*, 2006, т.1, №1, с. 83-91.
4. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. – *Phys. Rev. B*, 2000, v.61, № 20, pp.14095-14107.
5. Casiraghi C. Ferrari A. C., Robertson J. Raman spectroscopy amorphous carbon. – *Phys. Rev. B*, 2005, v.72, № 8, pp.1-13.
6. Kelires P. C. Structural Properties and energetic of amorphous forms of carbon. – *Phys. Rev. B*, 1993, v. 47, № 4, pp.1829-1839.
7. Larouche N., Barry L. Classifying nanostructured carbons using graphitic indices derived from Raman spectra. – *Carbon*, 2010, v.48, №. 3, pp. 620-629.
8. Burian A. Daniel P., Duber S., Dore J. Raman scattering studies of the graphitization process in anthracene- and saccharose-based carbons. – *Phil. Mag. B*, 2001, v. 81, №. 5, pp. 525-540.
9. Pusz S. Duber S., Kwiecińska B.K. The study of textural and structural transformations of carbonized anthracites. – *Fuel Proc. Technology*, 2002, v. 77-78, pp. 173-180.

10. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. – М.: Техносфера, 2003, с.336.

**К.А.КОРЗУН, А.А.КОВАЛЕВСКИЙ, Д.А.КОТОВ, С.В.ГРАНКО**  
**ТАРКИБ ВА ПАРАМЕТРҲОИ ЭЛЕКТРОФИЗИКӢИ МАВОДИ**  
**ГРАФЕНМОНАНД, КИ БО УСУЛИ ТАБДИЛДОДАНИ АНГИШТ**  
**ҲОСИЛ КАРДА ШУДААСТ**

*Донишгоҳи давлатии информатика ва радиоэлектроникаи Беларус,*  
*Минск, Беларус*

Дар кори мазкур натиҷаҳои омӯзиши маводе оварда шудааст, ки тариқи табдилёбии ангишт ба сохторҳои бисёрқабатаи графенӣ дар натиҷаи ғайрифаъолсозии механохимикӣ ҳосил карда шудааст. Тадқиқот бо истифода аз усулҳои нусхабардорӣ сканӣ ва трансмиссионӣ, спектроскопияи пароканиши комбинатсионӣ, Оже-, ИК- ва спектроскопияи рентгенӣ-фотоэлектронӣ гузаронида шудааст. Дар асоси тадқиқотҳои таҷрибавии морфология, таркиби кимиёвӣ ва сохтори маводи ҳосил карда шуда механизми ба вучуд омадани графени бисёрқабатаи наноангиштҳо пешниҳод карда шуд.

**Калимаҳои калидӣ:** ангишт, нанозарраҳо, графени бисёрқабата, спектри пароканиши комбинатсионӣ, дифрактограмма.

**K.A.KORZUN, A.A.KOVALEVSKY, D.A.KOTOV, S.V.GRANKO**  
**COMPOSITION AND ELECTROPHYSICAL PARAMETERS**  
**OF GRAPHENE-LIKE MATERIAL PRODUCED**  
**UNDER COAL TRANSFORMATIONS**

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics*

Results of study of the material obtained by converting coal into multilayer graphene structure as a result of mechanical activation are given in the work. The research was conducted by use of scanning and transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, Auger, IR and X-ray photoelectron spectroscopy. The mechanism of formation of multilayer graphene nanocoals is proposed by on the basis of experimental studies morphology, chemical composition and structure of the obtained material.

**Key words:** coal, nanoparticles, multilayer graphene, Raman spectrum, diffractogram.