

# Особенности структуры и температурная стойкость шунгитового углерода к графитации

© С.В. Холодкевич, В.И. Березкин, В.Ю. Давыдов\*

Научно-исследовательский Центр экологической безопасности Российской академии наук, 197110 Санкт-Петербург, Россия

\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kholod@ip.nwpi.ru

(Поступила в окончательном виде 6 февраля 1999 г.)

Методом комбинационного рассеяния света экспериментально исследуются структурные изменения природного стеклоуглерода шунгитов-I разновидности при их температурной обработке в диапазоне 500–2700°C в инертной атмосфере. Оказалось, что в объеме образцов термообработки приводят к незначительному увеличению содержания графитовой фазы, в то время как в приповерхностных областях процесс графитации шунгитового стеклоуглерода может быть выражен гораздо сильнее. Наблюдаемую стойкость шунгита к графитации можно объяснить в рамках модели структуры, согласно которой шунгитовый стеклоуглерод состоит из плотноупакованных наноструктур, представляющих собой полые многослойные глобулы, окруженные углеродом случайной сетки.

Природные шунгиты представляют собой силикатные образования, содержащие естественный стеклоуглерод в количествах от единиц до 99.6% в некоторых образцах. Эти неупорядоченные структуры характеризуются разнообразием состава и наряду с углеродом содержат кварц, окислы металлов, алюмосиликаты, слюду и т.д. Все составляющие "перемешаны" удивительно однородно [1–3].

Из данных по рентгеноструктурному анализу известно, что области когерентного рассеяния рентгеновских лучей представляют собой микрокристаллиты, содержащие 3–6 искаженных и сильнодефектных графитоподобных атомных слоев с количеством ароматических колец в слое на порядок больше. Электронографические исследования [1] и рамановские спектры [4] дают практически одинаковую величину размеров графитоподобных микрокристаллитов для углерода шунгитов-I (с наибольшим содержанием углерода — до 98%), равную  $\sim 25 \text{ \AA}$ .

Одной из особенностей природного стеклоуглерода шунгитов является его стойкость к графитации вплоть до температур около 3000°C. В различных типах шунгитов процесс частичного графитирования заканчивается при разных температурах в диапазоне от 2200 до 2800°C [2], но до конца его провести не удастся. По мнению авторов [2], это объясняется присутствием углерода в цепочечном виде, который характеризуется устойчивыми связями типа  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  и  $=\text{C}=\text{C}=\text{C}$ , являющимися главным препятствием графитации шунгитов. Авторы [5] основной причиной неграфитируемости считают присутствие гетероатомов в шунгитовом веществе.

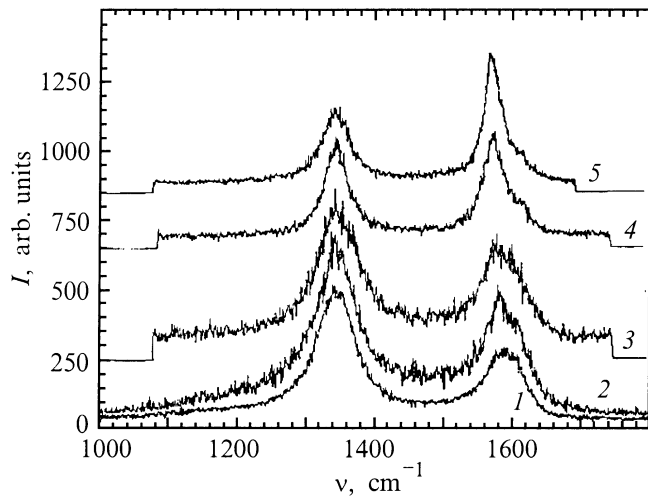
В настоящей работе методом комбинационного рассеяния света (КРС) исследуются структурные изменения шунгитового углерода, подвергнутого температурным обработкам.

## 1. Методика эксперимента

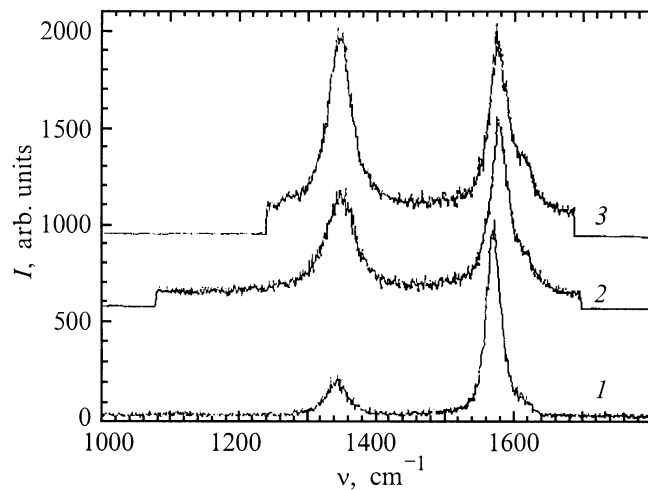
Использовались образцы шунгита-I из одной партии с характерными размерами в несколько  $\text{mm}$  и удельным весом  $1.85 \text{ g/cm}^3$ . Измерения проводились в геометрии рассеяния назад. Спектры возбуждались 5145 Å-линией  $\text{Ag}^+$ -лазера при мощностях падающего на образцы излучения от 5 до 30 mW. Размеры области возбуждения находились в пределах 20–50  $\mu\text{m}$ . Для сканирования поверхности образцов использовалась микрометрическая приставка с шагом  $\sim 50 \mu\text{m}$ . Измерялись как исходные, так и подвергнутые температурной обработке образцы при 500, 1000, 2000 и 2700°C. Для предотвращения окисления образцов температурную обработку проводили в атмосфере аргона в специальной СВЧ-печи. После нагрева образец в течение 5–10 минут выдерживался при заданной температуре, затем печь выключалась, и образец медленно охлаждался вместе с ней до комнатной температуры, при которой и проводились измерения. Размеры микрокристаллитов вычислены путем сравнения интегральных интенсивностей соответствующих полос рассеяния [6], предварительно обработанных по специальной программе для выделения контуров.

## 2. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены спектры КРС исходных (кривая 1) и прошедших предварительную температурную обработку образцов (кривые 2–5). Вид спектров образцов шунгита аналогичен спектрам большинства других углеродных неупорядоченных структур. Наибольшей интенсивностью обладают две основные наблюдаемые полосы с центрами при 1355 и 1580–1590  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающие  $A_{1g}$ - и  $E_{2g2}$ -модам колебаний атомов кристаллического графита соответственно. Первая запрещена правилами отбора и проявляется в аморфной фазе углерода. По-



**Рис. 1.** Спектры КРС шунгита-I после отжига в инертной атмосфере при различных температурах.  $T$  °C: 1 — 20, 2 — 500, 3 — 1000, 4 — 2000, 5 — 2700. Для удобства кривые смещены по вертикальной оси.



**Рис. 2.** Спектры КРС шунгита-I после отжига при 2700 °C в инертной атмосфере. 1 — от приповерхностной области, 2 и 3 — объем образца от разных точек скола.

ложение, полуширины и соотношение интенсивностей этих полос для кривой 1 практически совпадают как с данными, приведенными в [4], так и с аналогичными особенностями спектров КРС так называемой "луковичной" формы углерода [7].

Температурная обработка образцов приводит к тому, что в спектрах наблюдаются некоторые изменения, наиболее характерным из которых является изменение соотношения интенсивностей основных полос рассеяния света. При увеличении температуры отжига это соотношение несколько изменяется в пользу более высокочастотной полосы (кривые 2, 3), и для температуры 2000 °C полосы примерно равны по амплитуде (кри-

вая 4). Наиболее сильные изменения наблюдаются в образцах, подвергнутых нагреву до 2700 °C (кривая 5): высокочастотная полоса заметно превышает по интенсивности низкочастотную, что указывает на несколько большую упорядоченность структуры углерода, т.е. на его частичное графитирование.

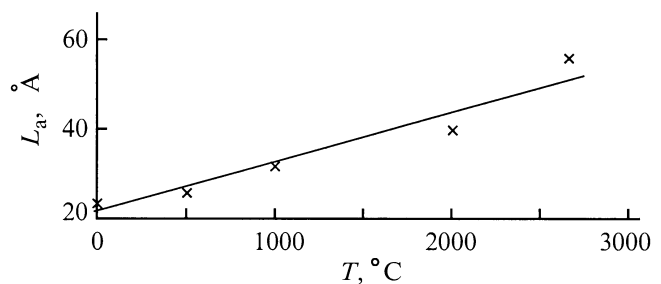
С целью проверки того, относится ли данный эффект ко всему объему образца или только к его приповерхностной области, были проведены дополнительные измерения сколов образцов. Оказалось, что до 2000 °C включительно спектры КРС от поверхности и объема практически не отличаются. При 2700 °C степень графитации поверхности существенно выше (кривая 1 на рис. 2) чем объемных областей (кривые 2, 3). В связи с этим на кривой 5 рис. 1 показан спектр КРС объемной области образца.

### 3. Обсуждение результатов

Процесс графитации в углеродных материалах обычно идет по следующей схеме. При температурах  $\sim 1000$ –2000 °C увеличивается диаметр слоев  $L_a$  путем слияния соседних сеток и присоединения неупорядоченных атомов углерода. Межплоскостные расстояния  $d$  практически не меняются. При температурах свыше 2000 °C рост сеток замедляется, а величина  $d$  значительно уменьшается, при этом происходит азимутальное упорядочение слоев по отношению друг к другу. Далее происходит упаковка гексагональных сеток в параллельные слои с образованием пакетов различной толщины [8].

На рис. 3 показана зависимость размера микрокристаллитов  $L_a$  от температуры отжига, соответствующая данным рис. 1. Видно, что наблюдается монотонный рост, и если в исходном образце  $L_a \sim 24$  Å, то после термообработки  $L_a$  увеличивается более чем в 2 раза. Для образца, соответствующего кривой 1 на рис. 2,  $L_a \sim 162$  Å. Межслоевое расстояние  $d$  в шунгитах уменьшается незначительно и при 2800 °C может стать равным, например,  $d = 3.436$  Å при исходном  $d = 3.497$  Å [2]. Последняя величина близка к средней для шунгитов. Напомним, что у кристаллического графита  $d = 3.355$  Å.

Представленные экспериментальные данные подтверждают, что в высокоуглеродистых шунгитах после высо-



**Рис. 3.** Зависимость размеров микрокристаллитов шунгита-I от температуры отжига образцов.

котемпературных обработок полная графитация образцов не наблюдается ни в объеме, ни на поверхности. В противном случае полоса при  $1355\text{ см}^{-1}$  должна была бы полностью исчезать. Причины тому следует искать, по-видимому, в особенностях структуры и состава шунгитов.

Шунгиты имеют сложный минералогический состав. Даже в высокоуглеродистых шунгитах-I самые разнообразные примеси могут присутствовать в количестве до нескольких процентов. Однако примесные атомы, на наш взгляд, не только не могут служить препятствием графитации шунгитов, а, наоборот, должны содействовать ей. Дело в том, что целый ряд металлов, а также кремний, как хорошо известно [9], обладает каталитическим действием на процесс графитации углеродных материалов. Интенсификация процесса происходит через карбидообразование и возникновение эвтектических расплавов типа  $\text{Me-MeC}$ ,  $\text{MeC-C}$  (где  $\text{Me}$  — атом металла или кремния), когда чередующиеся акты синтеза-разложения карбидов ведут к образованию графита. Примеси, не участвующие в карбидообразовании, т. е. не являющиеся катализаторами, существенного влияния на процесс не оказывают [8,9]. В шунгитах подавляющее большинство неуглеродных составляющих обладают каталитическим действием.

Что касается цепочечного углерода, то он может присутствовать как в базовых плоскостях, так и осуществлять жесткую связь между ними. Считается, что в шунгитах-I на 5–6 атомов в слое может приходиться 1–2 атома углерода, имеющего прочную связь с соседней плоскостью [1,2]. При столь высокой концентрации атомов цепочечного углерода их присутствие в структуре шунгитового вещества можно было бы, на наш взгляд, фиксировать прямыми методами, такими, как например ИК-поглощение или КРС в области  $2100\text{--}2300\text{ см}^{-1}$ , характерной для линейных углеродных цепочек [10]. Однако к настоящему времени зафиксировать эти особенности в шунгитах не удалось. С другой стороны, если иметь в виду, что соседние углеродные слои как в продольном, так и в поперечном направлениях могут объединяться за счет дефектов структуры, например винтовых и краевых дислокаций, то вводить допущение о линейных молекулах углерода нет необходимости [8].

Шунгит по степени разупорядоченности является, вероятно, одним из крайних членов в ряду твердого углерода, так как отсутствие на его рентгенограммах трехмерных рефлексов типа  $(hkl)$  не дает оснований представлять шунгитовый углерод как мелкодисперсный или плохо кристаллизованный графит. Структура шунгитов-I должна существенно отличаться также и от структуры синтетического стеклоуглерода (для которого характерны жесткие перекрещивающиеся кратные углеродные связи, связи графитоалмазного типа и мостиковый кислород [9]), так как при примерно одинаковых  $L_a$ , содержании углерода и пористости удельный вес второго обычно составляет величину  $1.4\text{--}1.5\text{ г/см}^3$ , в

то время как для первого наиболее характерны величины  $1.79\text{--}1.85\text{ г/см}^3$  [1], что находится на уровне высококачественных монокристаллических промышленных графитов и превышает уровень других известных форм природного аморфного углерода.

По данным электронно-микроскопических исследований, основным элементом строения шунгитового вещества является глобула, представляющая собой предположительно пустотелую частицу, по форме близкую к шаровой, с размерами  $\sim 100\text{ \AA}$  и с многослойной оболочкой [11]. Области когерентного рассеяния рентгеновских лучей представляют собой наиболее протяженные плоские стенки глобулы, т. е. области однотипного расположения слоев атомов углерода. Между глобулами находится углерод, обеспечивающий связь между ними [12]. Он, по-видимому, наименее организован и представляет собой углерод случайной сетки. Такая структура подобна "луковичной" форме углерода, образующейся при температуре  $\sim 1000^\circ\text{C}$  в результате структурного фазового перехода алмаз-графит на поверхности  $\sim 40\text{ \AA}$ -кластеров алмаза, полученных методом детонационного синтеза из углерода взрывчатых веществ [7]. Здесь глобула не пустотелая, а содержит алмазный нанокластер. Что касается шунгитов, то при термообработках уменьшается кривизна слоев вследствие слияния глобул и образования относительно более крупных полых частиц [12]. Увеличение эллиптичности также даст наблюдаемый рост видимых размеров микрокристаллитов.

Известно, что в неграфитирующихся углеродных материалах структура остается несовершенной даже после длительных обработок при очень высоких температурах, и если имеются глобулы, то они не изменяют своей морфологии вплоть до температур сублимации углерода [13]. Если процесс графитации рассматривать как превращение двумерной структуры в трехмерную, то в шунгитах на фоне видимого укрупнения микрокристаллитов их общая взаимная ориентация остается хаотической. Здесь можно отметить, что эффективность графитирования, например, промышленных саж убывает с уменьшением размера сферических сажевых частиц из-за влияния возрастающей кривизны их поверхности, и наиболее дисперсные сажи, канальные, с размерами частиц  $100\text{--}400\text{ \AA}$  не графитируются [14]. Таким образом, шунгитовые микрокристаллиты, объединенные в глобулы, не способны к полному взаимному слиянию вследствие их малого размера и отсутствия взаимной ориентации. Иными словами, свойство неграфитируемости изначально задано самой структурой шунгитового вещества.

В связи с вышеизложенным становится понятно, почему процесс графитации на поверхности образцов проходит гораздо глубже. В объемных областях подавляющее большинство глобул остается неразрушенным вследствие их плотной упаковки, и микрокристаллиты не имеют возможностей к выравниванию взаимной ориентации. Напротив, на поверхности благодаря дополнительной

поверхностной энергии могут разрываться связи, стабильные в объемных областях образца, и глобулы, теряя замкнутость, могут разрушаться на микрокристаллитные фрагменты более интенсивно, чем в объеме, создавая дополнительные условия для укладки углеродных слоев в регулярную кристаллическую решетку. Однако процесс графитации и на поверхности не проходит до конца, так как исходная структура ограничивает пределы укрупнения микрокристаллитов и разрушения глобул, т.е. само шунгитовое вещество и после термообработок представляет собой в высокой степени разупорядоченный материал.

Анализ полученных в настоящей работе результатов позволяет сделать следующие выводы.

В диапазоне температур 500–2700°C размеры графитоподобных микрокристаллитов шунгитового стеклоуглерода увеличиваются в 2–3 раза в объемных областях, а на поверхности образцов эти элементы структуры могут увеличиваться почти на порядок. Графитации достичь не удастся в любом случае, что, по нашему мнению, не связано ни с атомами примесей, ни с возможным присутствием атомов цепочечного углерода.

Вероятно, только полное разрушение глобул может стать предпосылкой превращения шунгитового стеклоуглерода в ультрадисперсный графит.

На вид спектров КРС "луковичной" формы углерода в большей степени оказывают влияние размеры глобулярных наноструктур, чем степень и характер заполнения их внутреннего пространства. Поэтому предположение о пустотелости глобул в шунгитах требует дополнительных подтверждений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 98-03-32684).

## Список литературы

- [1] Шунгиты — новое углеродистое сырье / Под ред. В.А. Соколова, Ю.К. Калинина, Е.Ф. Дюккиева. Карелия, Петрозаводск (1984). 182 с.
- [2] Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования / Под ред. В.А. Соколова, Ю.К. Калинина. Карелия, Петрозаводск (1975). 240 с.
- [3] Шунгитовые породы Карелии / Под ред. А.М. Шлямина. Карелия, Петрозаводск (1981). 182 с.
- [4] С.В. Холодкевич, В.В. Поборчий. Письма в ЖТФ **20**, 3, 22 (1994).
- [5] Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии / Под ред. М.М. Филиппова. Карельский научный центр РАН, Петрозаводск (1994). 208 с.
- [6] F. Tuinstra, J.L. Koenig, J. Chem. Phys. **53**, 3, 1126 (1970).
- [7] А.Е. Алексенский, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, В.Ю. Давыдов, Ю.А. Певцова. ФТТ **39**, 6, 1125 (1997).
- [8] В.П. Соседов, Е.Ф. Чалых. Графитация углеродистых материалов. Металлургия, М. (1987). 176 с.
- [9] В.И. Костиков, Н.Н. Шипков, Я.А. Калашников, Б.К. Дымов, В.П. Шевяков, И.А. Бубненко. Графитация и алмазообразование. Металлургия, М. (1991). 224 с.
- [10] М.Б. Гусева, В.Г. Бабаев, В.М. Бабина, Н.Д. Новиков, В.В. Хвостов. В кн.: Аморфные и микрокристаллические полупроводники. Тез. докл. Всерос. симпози. СПб (1998). С. 55.
- [11] V.V. Kovalevski, N.N. Rozhkova, A.Z. Zaidenberg, A.N. Yermolin. Molec. Mater. **4**, 1–3, 77 (1994).
- [12] В.В. Ковалевский. ЖНХ **39**, 1, 31 (1994).
- [13] А.С. Фиалков. Углеродистые материалы. Энергия, М. (1979). 320 с.
- [14] В.Б. Фенелонов. Пористый углерод. Изд-во ин-та катализа СО РАН, Новосибирск (1995). 518 с.