

Исследование структуры и физико-химических свойств углеродных материалов

УДК 548.74/.75:546.26-162

Исследование строения графитов и некоторых других sp^2 углеродных материалов методами микро-спектроскопии КР и рентгеновской дифрактометрии

С. С. Букалов, Л. А. Михалицын, Я. В. Зубавичус, Л. А. Лейтес, Ю. Н. Новиков

СЕРГЕЙ СЕРГЕЕВИЧ БУКАЛОВ — кандидат физико-математических наук, руководитель Научно-технического центра по спектроскопии КР РАН, старший научный сотрудник лаборатории молекулярной спектроскопии Института элементоорганических соединений РАН им. А.Н. Несмеянова (ИНЭОС РАН). Область научных интересов: процессы упорядочения в молекулярных системах, фазовые переходы, молекулярная динамика.

ЛЕОНИД АЛЕКСАНДРОВИЧ МИХАЛИЦЫН — аспирант лаборатории молекулярной спектроскопии ИНЭОС РАН. Область научных интересов: спектроскопия КР углеродных материалов.

ЯН ВИТАУСОВИЧ ЗУБАВИЧУС — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории структурных исследований полимеров ИНЭОС РАН. Область научных интересов: рентгеновская дифракция слоистых соединений.

ЛАРИСА АЛЕКСАНДРОВНА ЛЕЙТЕС — доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории молекулярной спектроскопии ИНЭОС РАН. Область научных интересов: колебательная спектроскопия.

ЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ НОВИКОВ — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией элементоорганической химии твердого тела ИНЭОС РАН. Область научных интересов: синтез, структура, химические и каталитические свойства интеркалированных соединений на базе слоистых структур.

119991 Москва, ул. Вавилова, 28, ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, тел. (495) 135-92-62,
E-mail buklei@ineos.ac.ru

Введение

Графит и другие sp^2 углеродные материалы (УМ) находят широкое применение в современных высокотехнологичных в различных отраслях машиностроения и электротехники, атомной и космической промышленности [1–3]. Наличие дефектов и неоднородностей УМ на микроуровне определяет прочность изделий на их основе, поэтому чрезвычайно важным представляется разработка универсального экспресс-метода идентификации УМ и выявления их структурных особенностей, степени упорядоченности и однородности.

Особенно важно, чтобы метод анализа был неdestructивным, не требующим специальной подготовки образца. Одним из наиболее адекватных методов такого рода является лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), поскольку каждой из двух модификаций углерода присущ свой специфический спектр КР первого порядка [4–12], характеризующийся определенными параметрами: числом, положением, контуром и полушириной спектральных линий. Кроме того, лазерные КР спектрометры последнего поколения, снабженные сверхчувствительными ССД детекторами и микроскопами, предоставляют уникальную возможность проведения КР-микрорентгенографии образцов с пространственным разрешением по-

рядка нескольких микрон [6], то есть получения информации об однородности либо неоднородности образца, а в последнем случае — о пространственном распределении различных структурных форм в образце УМ.

Несмотря на то, что по спектрам КР различных модификаций углерода и углеродных материалов имеется обширная литература (см. обзор [5]), ее анализ показывает, что некоторым проблемам, как теоретическим, так и экспериментальным, уделялось недостаточно внимания. В частности, систематическое КР-микрорентгенографирование УМ ранее не проводилось.

Задачей данной работы является детальное исследование параметров линий в спектрах КР различных sp^2 углеродных материалов с одновременным изучением этих же образцов методом рентгеновской дифрактометрии и разработка на этой основе экспресс-метода идентификации УМ с помощью микро-спектроскопии КР, определения деталей их структуры, степени упорядоченности и однородности.

Методика исследования

Спектры КР регистрировали в широком спектральном диапазоне 150–3500 cm^{-1} с помощью лазерного КР спектрометра LabRAM фирмы Jobin Yvon,

снабженного микроскопом, TV камерой и охлаждаемым CCD детектором. Возбуждающей служила линия 632,8 нм He-Ne лазера. Мощность лазерного излучения не превышала 1 мВт. Сбор рассеянного света осуществляли по схеме на отражение (180°). Спектральная ширина щели составляла 2 см⁻¹. Разложение сложных контуров проводили с помощью программы Origin 7.5.

Данные рентгеновской дифрактометрии были получены на приборе ДРОН-3 с использованием излучения CuK_α (1,5418 Å), монохроматизированного графитовым монохроматором на вторичном пучке, в геометрии Брега-Брентано (режим генератора 36 кВ × 20 мА, сканирование 0/20, шаг по углу 0,02°).

Образцы природных графитов предварительно обрабатывали кипячением с концентрированной соляной кислотой до прекращения окрашивания раствора с последующим отмыванием в водно-спиртовом растворе KOH, затем водой до нейтральной реакции промывных вод и высушиванием при 140 °С. Образец цейлонского графита был размолот в шаровой мельнице с шарами из нержавеющей стали в течение двух минут в лаборатории механохимии Института химической физики им. Н.Н.Семенова РАН.

Образцы шунгитов из Карелии с содержанием углерода 60–80% не подвергались предварительной обработке. Образцы стеклоуглеродов и турбоэпитаксиальных графитов были предоставлены ФГУП НИИ конструкционных материалов на основе графита.

Спектры КР различных графитов

Прежде всего следовало систематически изучить спектры различных образцов графита. Известно, что наиболее распространенная модификация графита имеет гексагональную кристаллическую решетку; пространственная группа симметрии $D_{6h}^4(P6_3mc)$. Элементарная ячейка графита содержит четыре атома. Оптические моды в центре зоны Бриллюэна ($\kappa = 0$) распределяются по типам симметрии следующим образом [8, 9]:

$$\Gamma = A_{2u}(\text{ИК}) + E_{1u}(\text{ИК}) + 2E_{2g}(\text{КР}) + 2B_{2g}(\text{неакт}) \quad (1)$$

Таким образом, у идеального графита в спектре КР первого порядка должны наблюдаться 2 линии, отно-

сящиеся к колебаниям типа E_{2g} и соответствующие смещению атомов углерода в базисной плоскости, в ИК спектре — 2 полосы (типа A_{2u} и E_{1u}). В действительности в спектре КР монокристаллического графита проявляется только одна интенсивная линия при ~1580 см⁻¹. Второе КР-активное колебание не удается наблюдать, т.к. оно имеет очень низкую частоту — 42 см⁻¹ [9]. В спектрах КР менее упорядоченных образцов графита появляется дополнительная линия в области ~1350 см⁻¹, интенсивность которой различается для образцов различного происхождения (рис. 1), а точное положение зависит от длины волны возбуждающего излучения [10]. Первую линию обычно обозначают как G (graphite), вторую — как D (disorder, defects), поскольку ее происхождение связывают с нарушением правил отбора за счет конечных размеров кристаллитов, разупорядоченности и разного рода дефектов. Несмотря на то, что спектрам КР графитов посвящено много работ [8–19], ни в одной из них не было проведено систематических измерений параметров линий G и D , т.е. их точного положения и полуширины в зависимости от происхождения и структурных особенностей образцов. Нами выполнены такие измерения в спектрах многих образцов графитов различного генезиса, как природных (цейлонский, вьетнамский, завальевский, джезказганский, ботогольский и др.), так и синтетических (более полутора тысяч спектров КР различных графитов). При этом обнаружено, что в спектре КР идеального графита единственная линия G имеет частоту 1581 ± 1 см⁻¹ и полуширину $12,5 \pm 0,5$ см⁻¹. Разупорядочение графитов сопровождается появлением в спектре линии D и ростом ее интенсивности, при этом частота линии G может изменяться в пределах от 1570 до 1585 см⁻¹, полуширина увеличивается от 13 до 25 см⁻¹ (рис. 2). Чем больше интенсивность линии D , тем шире линия G . Однако интенсивность линии D в спектрах графитов всегда остается меньше таковой для линии G . Как было отмечено ранее [9], при появлении линии D рядом с линией G возникает и слабая линия D' с частотой от 1600 до 1620 см⁻¹, чаще всего — как плечо на линии G . Положение линии D зависит от длины волны возбуждающего излучения [10]; при возбуждении спектра КР линией 632,8 нм ее частота составляет 1330 ± 5 см⁻¹, а полуширина ~40 см⁻¹.

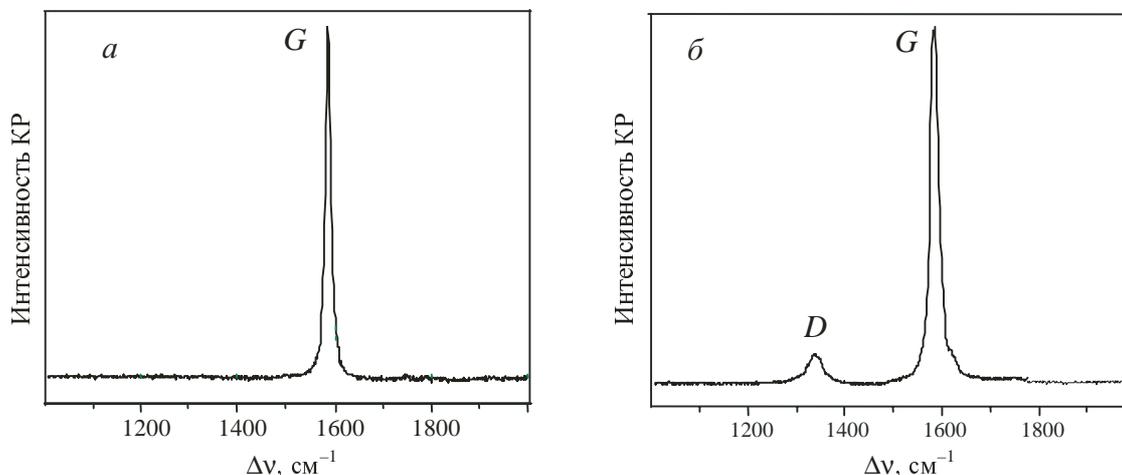


Рис. 1. Спектры КР монокристаллического (а) и поликристаллического (б) образцов графита

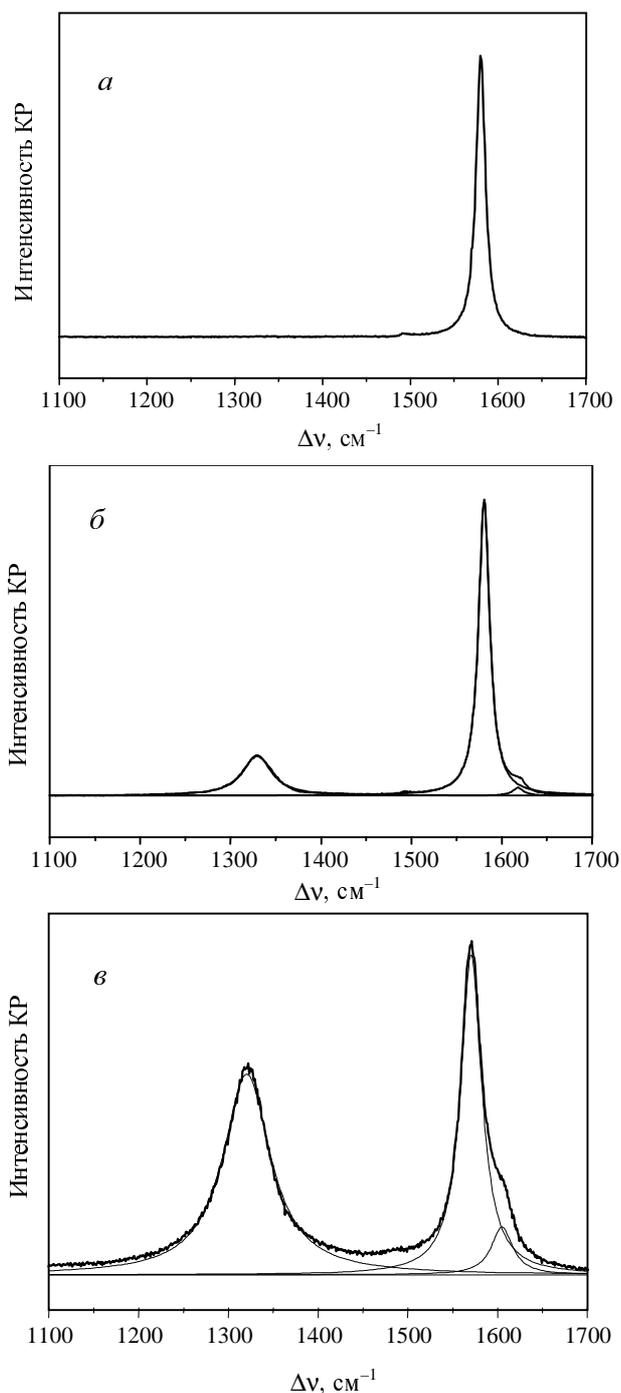


Рис. 2. Эволюция спектра КР графита по мере его разупорядочения.

a — высоко упорядоченный графит $\nu_G = 1580 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu_{1/2} = 12,6 \text{ см}^{-1}$, *б* — «слегка» разупорядоченный графит $\nu_G = 1580 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu_{1/2} = 15,3 \text{ см}^{-1}$, *в* — сильно разупорядоченный графит $\nu_G = 1580 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu_{1/2} = 22,5 \text{ см}^{-1}$. Приведено разложение контуров линий *G* и *D*

Статистическая обработка полученного массива измерений позволила нам предложить следующий критерий: с точки зрения спектроскопии КР, углеродный материал можно классифицировать как графит,

если в его спектре КР наблюдается линия *G* с частотой в области $1570\text{--}1585 \text{ см}^{-1}$ и полушириной $12\text{--}25 \text{ см}^{-1}$ и линия *D* с частотой $1325 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ (при возбуждении спектра линией $632,8 \text{ нм}$ и полушириной $\sim 40 \text{ см}^{-1}$). При этом соотношение интенсивностей линий $I_D/I_G < 1$.

К вопросу о применимости соотношения Кёнига для оценки размеров кристаллитов

В 1970 году Туинстра и Кёниг [8], впервые зарегистрировавшие спектр КР графита, предложили эмпирическую зависимость для определения размера частиц графита в базисной плоскости L_a через соотношение пиковых интенсивностей линий I_D/I_G . Величины L_a были определены с помощью рентгеновской дифрактометрии (РД). Эта зависимость получила широкое распространение в литературе, впоследствии [11] ее описали эмпирической формулой (2)

$$L_a = C (I_D/I_G)^{-1} \quad (2)$$

которую неоднократно уточняли, видоизменяли и анализировали, учитывая, в частности, зависимость положения и интенсивности линии *D*, а также коэффициента *C* от длины волны возбуждающего света [10, 13, 17, 18, 20–23]. Если Туинстра и Кёниг измеряли пиковые интенсивности линий КР (величины, не имеющие физического смысла), не учитывая их полуширину, то авторы [13, 20] применяют уже соотношение интегральных интенсивностей. В работе [20] предложено использовать в формуле типа (2) соотношение I_D/I_{D+G} вместо I_D/I_G . Феррари и Робертсон [22] отмечают, что формулы типа (2) применимы только для частиц графита размером более 20 \AA .

Однако следующие обстоятельства заставляют усомниться в принципиальной применимости зависимости Кёнига.

1. Условия рентгенодифракционного и КР экспериментов существенно различны в том, что касается «рабочего» объема образца. Луч лазера фокусируется на поверхности площадью в несколько $\mu\text{м}^2$ и проникает в образец графита всего на глубину 100 нм . В то же время, объем образца, вносящий вклад в формирование рентгенодифракционной картины, составляет несколько кубических миллиметров, поэтому прямое сопоставление данных КР и РД, вообще говоря, не корректно.

2. Зависимость Кёнига предполагает *гомогенность* частиц графита; оценка размера кристаллитов по полуширине рентгенодифракционной линии справедлива лишь для узкого мономодального распределения кристаллитов по размерам. В случае широких распределений требуется привлечение более сложных методов анализа профилей линий (в частности, гармонического анализа) или дополнительных данных, например, по малоугловому рентгеновскому рассеянию. Однако вопрос о реальном распределении частиц графита по размерам ранее никем не поднимался. Одним из возможных подходов к решению этой задачи может быть микрокартографирование образцов методом спектроскопии КР.

3. Интенсивность рентгенодифракционных линий для определенной кристаллической структуры в кинематическом приближении пропорциональна квадрату объема когерентно рассеивающего домена (кристаллита), т.е. шестой степени линейного размера

кристаллита. Таким образом, крупные и хорошо упорядоченные кристаллиты будут вносить существенно больший относительный вклад в экспериментально наблюдаемую дифракционную картину. С другой стороны, в формирование линии *D* в спектре КР доминирующий вклад вносят малые по размеру кристаллиты [23], по этой причине можно ожидать, что спектроскопия КР более чувствительна к ним, чем РД и, следовательно, значения L_a , полученные на основе уравнения типа (2), будут ниже, чем измеренные с помощью РД.

Приведенные выше доводы, по нашему мнению, вполне очевидны. Тем не менее, соотношение Кёнига в разных его вариациях применяли и продолжают поныне применять для оценки размеров частиц различных УМ [9, 12, 13, 20, 21, 24–28], даже несмотря на то, что в работе [23] было проведено сравнительное исследование большого числа УМ одновременно методами КР и РД, в результате которого линейная зависимость Кёнига в целом не воспроизвелась.

Мы поставили своей задачей исследовать применимость формулы типа (1) для оценки величины L_a в различных sp^2 углеродных материалах, для чего были проведены измерения одних и тех же образцов методами рентгеновской дифрактометрии и КР микрокартографирования. В качестве первого объекта изучения был выбран природный цейлонский графит как наиболее структурно совершенный [29]. Элементный анализ показал, что вещество после очистки содержит 99,90% углерода.

Образец в виде пластинки исследовали методом РД. Результаты показали высокую кристалличность образца (рис. 3). Несмотря на ярко выраженную планарную текстуру, приводящую к доминированию дифракционных линий серии 001 (002, 004 и 006), в

дифрактограмме присутствуют все разрешенные правилами погасаний линии общего индекса гексагонального графита; интенсивность наиболее интенсивной из них (101) составляет менее 1% от интенсивности линии 004. Линий, указывающих на возможное присутствие ромбоэдрического графита, не наблюдается. Параметры ячейки, определенные по 9 рефлексам в интервале углов 2θ 20–90°, равны $a = 2,4663(8)$, $c = 6,717(2)$ Å (пространственная группа $P6_3mc$), что совпадает в пределах погрешности с литературными данными [2, 3]. Если рассматривать кристаллиты графита как дискообразные образования, то их диаметр можно оценить по формуле Селякова–Шеррера по полной ширине на половине высоты дифракционной линии (110); при таком подходе для исследованных образцов цейлонского графита с учетом аппаратного уширения линий и уширения, связанного с дублетной природой используемого излучения ($CuK_{1,2}$), получено значение $L_a \sim 1200$ Å. В дифрактограммах пластинок цейлонского графита присутствуют 3 линии, не индексируемые в предположении кристаллической структуры гексагонального графита с $d = 3,467, 1,733$ и $1,156$ Å. По всей видимости, они указывают на присутствие в образцах незначительной примеси турбостратного графита с межслоевым расстоянием $3,467$ Å, отвечая таким образом индексам 002, 004 и 006 соответственно (линия 002 маскируется диффузным фоном вблизи доминирующей линии 002 гексагонального графита). Интенсивность линии 004 турбостратного графита составляет всего 1,8% от аналогичной линии гексагонального графита, что может рассматриваться как оценка объемной доли этой фазы.

Для той же пластинки графита были зарегистрированы спектры КР. Перед микрокартографированием поверхность исследуемого образца фотографировали с помощью цифровой камеры, на полученную фотографию наносили сетку с шагом от нескольких до десятков микрон в зависимости от используемого объектива. Регистрацию спектров производили от точек на поверхности графита в узлах этой сетки. Помимо этого для участка цейлонского графита размером 1×1 мм было проведено прецизионное микрокартографирование с шагом 0,1 мм с использованием моторизованного ХУ-столика и системы автофокусировки луча лазера на исследуемой поверхности. На рис. 4 приведен в качестве типичного примера результат одного из таких исследований.

Если считать формулу типа (1) применимой для данного случая, то, при учете величины $L_a \sim 1200$ Å, измеренной методом РД, соотношение I_D/I_G в спектре КР должно быть практически равно нулю, т.е. интенсивность линии *D* должна быть пренебрежимо мала. Однако, как видно из рис. 4, только для половины измеренных точек спектр КР содержит одну лишь линию *G*, в спектрах остальных точек присутствует и линия *D*, причем соотношение I_D/I_G существенно и резко изменяется от точки к точке.

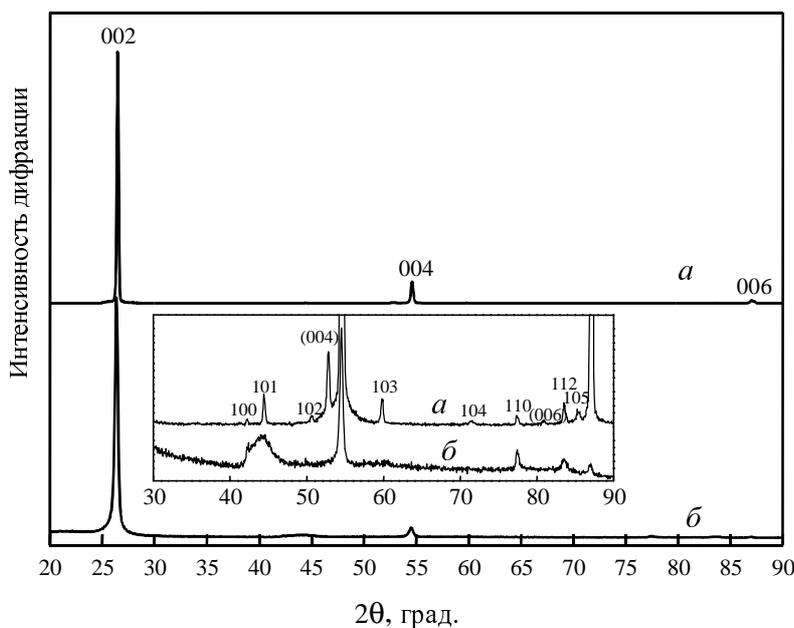


Рис. 3. Дифрактограммы цейлонского графита.

a — исходный образец (пластинка), *б* — образец после помола в шаровой мельнице. Приведены индексы дифракционных линий. Индексы в скобках соответствуют примеси турбостратной фазы

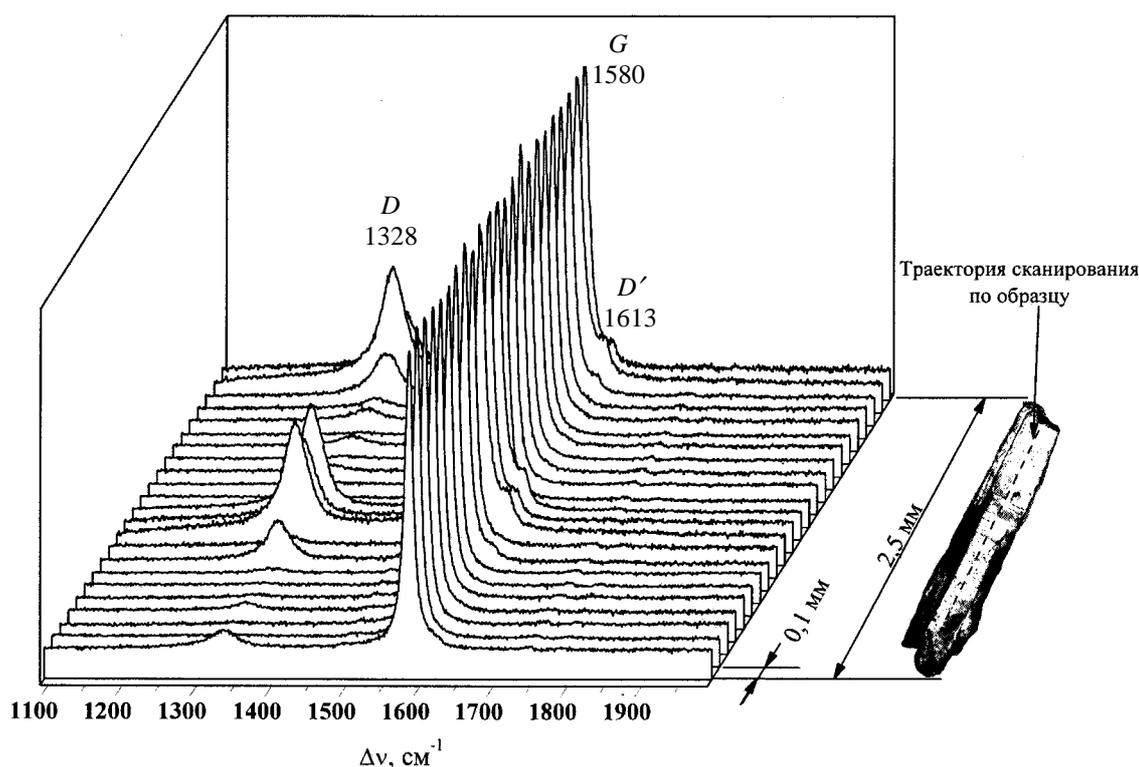


Рис. 4. Результаты КР-микркартографирования образца цейлонского графита вдоль указанной линии

Если принять, что интенсивность линии *D* в какой-то мере действительно определяется размером частиц, то полученные данные говорят о широком разбросе размеров кристаллитов в исследуемом образце цейлонского графита (от ∞ до ~60 Å), т.е. о его неоднородности. Статистический анализ результатов, полученных методом КР микркартографирования, показал, что хотя частицы большого размера и являются преобладающими, но общее количество частиц с малым размером также существенно (см. гистограмму на рис. 5).

Итак, данные КР-микркартографирования впервые демонстрируют дефектность и «гетерогенность» на микроуровне даже высокоупорядоченных образцов цейлонского графита и доказывают его блочную структуру.

Аналогичные измерения были проведены и для других природных графитов (вьетнамский, завальевский, джезказганский, боготольский и др.). Они показали сходную картину, причем «гетерогенность» образцов в случае вьетнамского графита оказалась еще больше, чем цейлонского.

Очевидно, что результаты определения L_a из данных КР с помощью формулы типа (1) находятся в явном противоречии с данными РД. Причины этого заключаются, как уже говорилось выше, в различной физической природе использованных методов. Вторая причина состоит в том, что

размер кристаллитов не является единственным фактором, определяющим интенсивность линии *D*. Последняя зависит также от ориентации образца относительно возбуждающего излучения: спектр, зарегистрированный от торцевой плоскости, всегда содержит линию *D*, даже если спектр от базисной плоскости ее не содержит [15, 16]. Общеизвестно, что появление

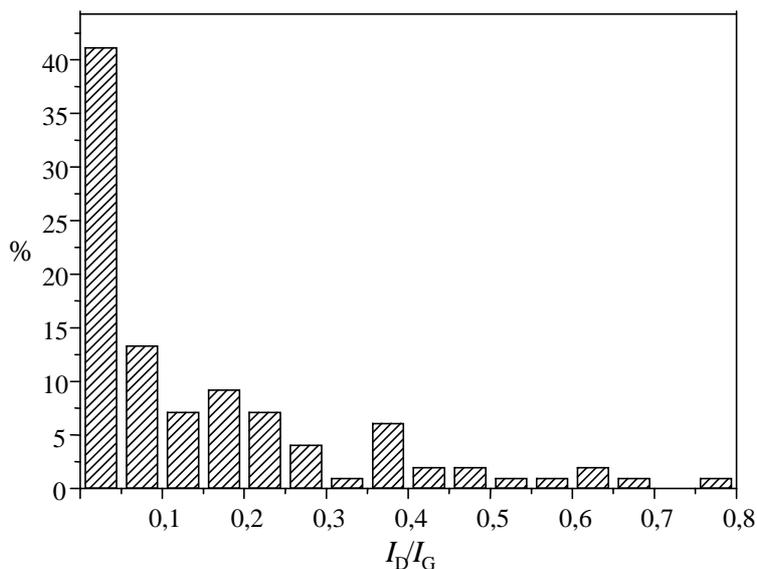


Рис. 5. Гистограмма распределения значений отношения I_D/I_G в спектрах КР (500 измерений)

линии D обусловлено нарушением правил отбора вследствие дефектности кристаллической решетки. Однако, по нашему мнению, эта дефектность не обязательно сводится к существованию отдельных, ограниченных в пространстве частиц — микрокристаллитов. К нарушению правил отбора для идеальной бесконечной решетки могут приводить и дефекты другого рода, например, «дырочные» (вакансии) и «клещевидные», а также линии двойникования [3]. Важно также отметить, что если бы в исследованном графите действительно присутствовали очень малые частицы, то существенную роль должны были бы играть краевые атомы на разрывах сетки, имеющие ненасыщенные валентности, которые должны быть насыщены путем присоединения инородных атомов или групп. В нашем случае присутствие посторонних атомов в образце (кроме очень малого количества водорода) исключается по данным элементного анализа.

Здесь уместно процитировать недавнюю работу Тана и сотр. [30], которые показали, что интенсивность «дисперсной» линии D в спектрах УМ, содержащих неплоские графеновые фрагменты, резонансно усилена (в отличие от линии G), поэтому зависимость Кёнига к этим УМ неприменима.

Таким образом, результаты показывают, что формулы типа (1) не позволяют точно оценивать размер частиц графита, исходя из соотношения интенсивностей линий D и G в спектре КР, они дают лишь ориентировочное, сравнительное представление типа «больше—меньше». С их помощью можно лишь приблизительно сравнивать разные образцы на качественном уровне. Данные методов микро-КР и РД в рамках поставленной задачи в силу вышеизложенных причин несопоставимы; они не исключают, а скорее дополняют друг друга.

Нами также был исследован методами КР микрокартографирования и РД цейлонский графит, специально размолотый в шаровой мельнице в течение двух минут. Обнаружено, что во всех спектрах КР присутствует D линия (рис. 6), интенсивность которой в среднем заметно выше, чем у исходного цейлонского графита. Хотя она и несколько изменяется от точки к точке, но не так резко, как на рис. 4. Эти результаты в целом говорят о меньшем размере частиц и большей однородности размолотого образца. Полоса G в некоторых спектрах размолотого образца имеет пониженную частоту (до 1565 см^{-1}), что по данным работы [22а], свидетельствует о появлении небольшой доли sp^3 -углерода.

Рентгенодифракционная картина образца размолотого цейлонского графита (рис. 3б), драматическим

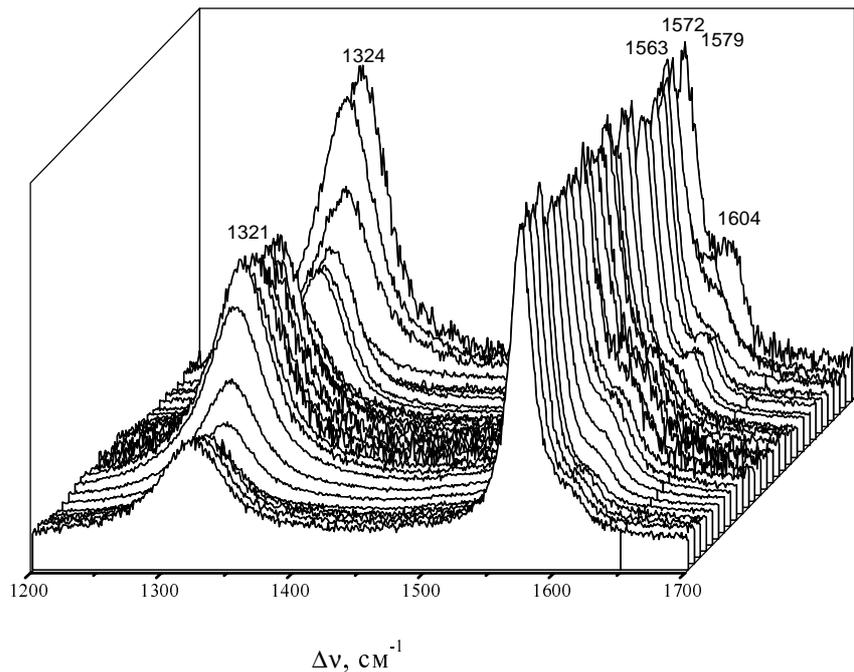


Рис. 6. Результаты КР-микрокартографирования цейлонского графита, размолотого в течение двух минут в шаровой мельнице

образом отличается от таковой для исходного образца. Линии серии $00l$ в ней заметно уширены, а большая часть линий общего индекса (за исключением сильно уширенных линий $10l$ и $11l$) отсутствует. В то же время ширина линий $hk0$ (т.е. 100 и 110) остается практически неизменной, соответствуя размеру области когерентного рассеяния в слое $> 1000\text{ Å}$. Такие изменения показывают, что помол преимущественно сопровождается разупорядочением структуры в кристаллографическом направлении c , т.е. уменьшением толщины «дисков» и частичной потерей ориентационного порядка в наложении слоев (турбостратизации) при сохранении среднего диаметра дисков. Таким образом, и для размолотого образца графита данные КР и РД не совпадают, что неудивительно, учитывая все сказанное выше.

Исследование некоторых sp^2 углеродных материалов

Результаты исследования процесса аморфизации графита методом КР опубликованы в ряде работ (см. [5, 6, 9, 10, 12, 13]). В них отмечается уширение линий и увеличение соотношения I_D/I_G по мере уменьшения размера частиц. В частности, авторами [22] показано, что постепенный переход от монокристаллического к нанокристаллическому графиту (с уменьшением среднего размера кристаллитов L_a до $\sim 20\text{ Å}$) сопровождается увеличением соотношения I_D/I_G до значений > 1 с одновременным сдвигом полосы G в высокочастотную область до 1600 см^{-1} . Появление в УМ небольшого количества (до 20%) sp^3 -связей приводит к низкочастотному сдвигу полосы G .

Нами измерены параметры линий в спектрах КР некоторых менее упорядоченных (по сравнению с

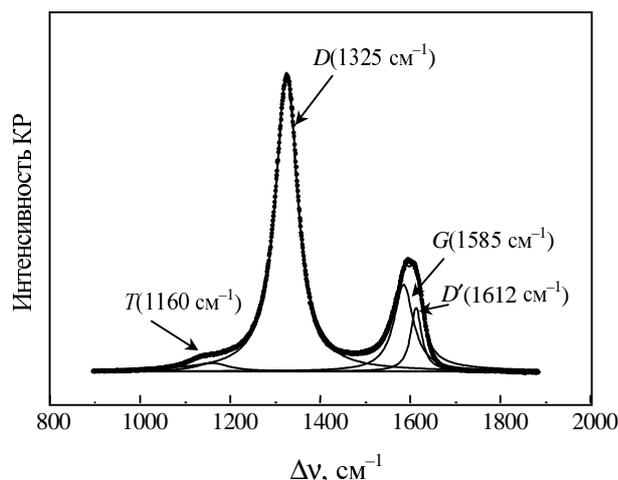


Рис. 7. Спектр КР стеклоглуглерода с разложением контура

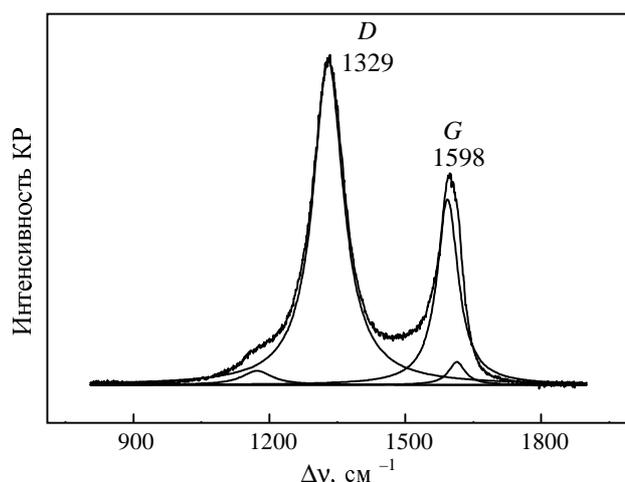


Рис. 8. Спектр КР шунгита с разложением контура

графитом) образцов sp^2 -углерода, в том числе стеклоглуглеродов, шунгитов и аморфного углерода (сажи) с целью определения их спектральных характеристик. Существуют различные модели строения стеклоглуглерода (СУ) [31, 32], однако все они согласуются в том, что построены из различно ориентированных наноразмерных пачек графеновых слоев. Спектры КР различных СУ опубликованы в ряде работ (см. [9, 10, 33, 34]). Полученные нами спектры стеклоглуглерода согласуются с литературными и в области 900–1800 cm^{-1} являются суперпозицией трех взаимно перекрывающихся широких линий D , G и T (пример приведен на рис. 7). Происхождение линии T точно не установлено. По данным [30], она встречается в спектрах УМ с изогнутыми графеновыми слоями. В работе [22b] эту линию наблюдали в спектрах КР при возбуждении в УФ области и отнесли к появлению в УМ sp^3 углерода.

На основании проведенных измерений нами определены следующие параметры линий КР стеклоглуглерода: G линия — $1585 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu_{1/2} \approx 40\text{--}60 \text{ cm}^{-1}$, полоса асимметрична за счет перекрывания с линией D ; D линия — $1325 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ (при возбуждении линией 632,8 нм), $\Delta\nu_{1/2} \approx 50\text{--}80 \text{ cm}^{-1}$. Соотношение $I_D/I_G > 1$. Интенсивность линии T очень мала, ее положение изменяется от 1140 до 1180 cm^{-1} , полуширина от 50 до 100 cm^{-1} в зависимости от термической предыстории образца.

По данным РД электронной микроскопии [35] и сканирующей зондовой микроскопии [36], карельский шунгит состоит из глобульных sp^2 -углеродных наночастиц размером 25–80 Å. Спектры КР шунгитов (пример дан на рис. 8; см. также [27, 34]) сходны с такими для стеклоглуглеродов, соотношение I_D/I_G также >1 , однако измеренные нами параметры линий несколько иные: G — $1595 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu_{1/2} \approx 55\text{--}70 \text{ cm}^{-1}$; D — $1330 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu_{1/2}$ — от 70 до 100 cm^{-1} . Слабая линия T расположена в области 1150–1170 cm^{-1} , ее полуширина — 100 cm^{-1} . Отметим, что рентгенодифракционные картины для шунгита и стеклоглуглерода практически совпадают (рис. 9).

Полученные спектры КР аморфного углерода — сажи [37] (пример дан на рис. 10) также представляют

собой суперпозицию трех взаимно перекрывающихся полос D , G и T , соотношение $I_D/I_G > 1$, однако полосы очень сильно уширены и характеризуются следующими параметрами: G — $1590 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu_{1/2} \approx 100\text{--}130 \text{ cm}^{-1}$, D — $1340 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu_{1/2} \approx 120\text{--}140 \text{ cm}^{-1}$, T — $1100 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu_{1/2} \approx 100\text{--}130 \text{ cm}^{-1}$.

Таким образом, приведенные выше результаты позволяют сделать вывод, что основными параметрами, характеризующими аморфизацию УМ в спектре КР, являются уширение G и D полос и возрастание величины I_D/I_G до значений >1 , а также появление полосы T . Характеристики линий КР различных УМ приведены в таблице.

Полученные количественные данные позволили нам провести классификацию спектров КР различных УМ и на этой основе предложить критерий для экспресс-идентификации промышленных УМ, а также проследить за изменениями в их микроструктуре. Ниже приведен пример подобного исследования.

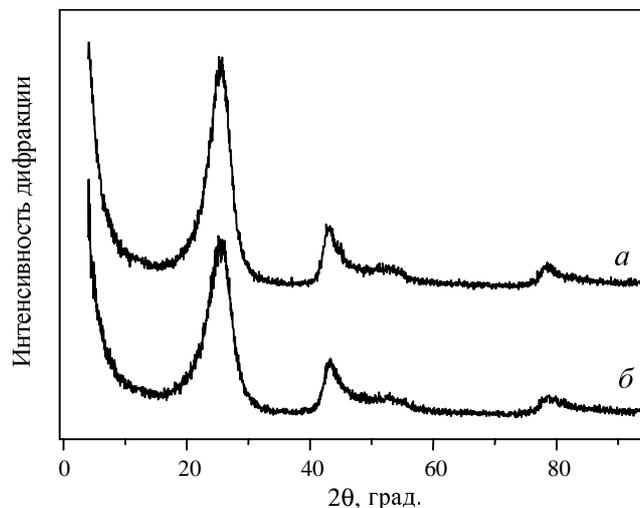


Рис. 9. Дифрактограммы шунгита (а) и стеклоглуглерода (б)

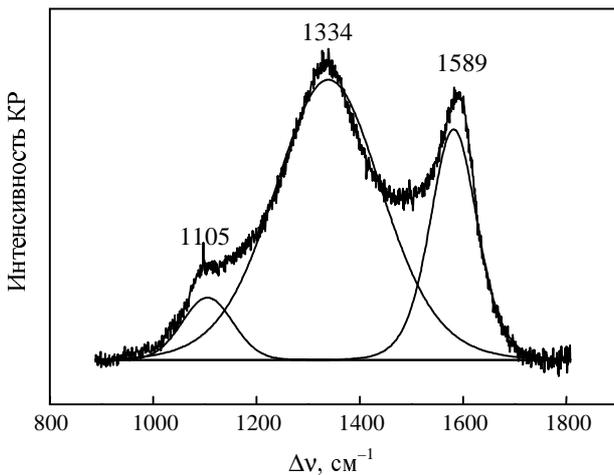


Рис. 10. Спектр КР сажи с разложением контура

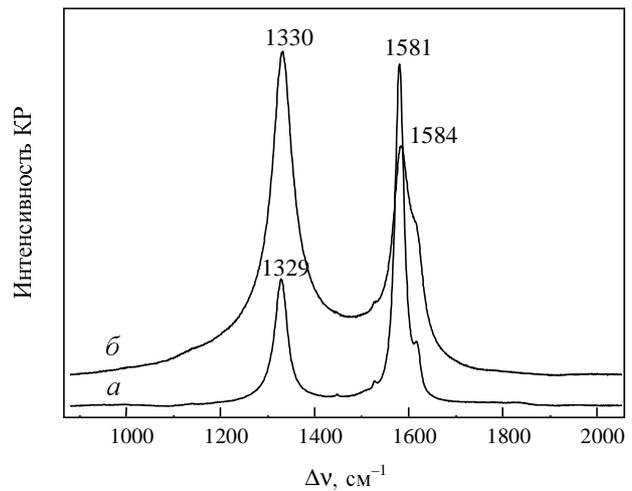


Рис. 11. Спектры КР турбостратного графита.

a — исходный образец, *b* — тот же образец после облучения нейтронами

Исследование турбостратного графита, подвергнутого облучению нейтронами

Турбостратный графит представляет собой поликристаллический графит, в котором соседние графеновые слои ориентированы друг относительно друга случайным образом (при сохранении параллельности), что приводит к увеличению межслоевого расстояния до 3,42–3,50 Å [2, 3]. Другой особенностью турбостратного графита, проявляющейся в РД, является исчезновение линий общего индекса, связанное с потерей трехмерной периодичности структуры. Для турбостратного графита можно выделить 2 независимых уровня структурной организации: двумерная периодичность внутри графенового слоя и одномерная периодичность, связанная с регулярным чередованием параллельных, случайно ориентированных слоев.

Спектр КР исходного образца турбостратного графита похож на таковой для частично разупорядоченного гексагонального графита (рис. 11*a*). В нем присутствуют узкие интенсивные линии: линия *D* при 1329 см⁻¹ с полушириной $\Delta\nu_{1/2} = 30$ см⁻¹ и линия *G* при 1581 см⁻¹ с полушириной $\Delta\nu_{1/2} = 22$ см⁻¹, $I_D/I_G = 0,3$. После облучения образца турбостратного графита нейтронами с энергией 0,2 МэВ картина в спектре КР драматически изменяется (рис. 11*b*). Происходит перераспределение интенсивностей линий *D* и *G* (соот-

ношение I_D/I_G возрастает до 1,3), а также заметное их уширение — до 70 и 50 см⁻¹, соответственно. Появляется и широкая полоса *T* при 1150 см⁻¹. Таким образом, судя по спектру КР, турбостратный графит после облучения нейтронами представляет собой дефектный нанодисперсный *sp*²-углерод, сходный по структуре с шунгитом и стеклоуглеродом. Отметим, что эволюцию спектра КР, подобную приведенной на рис. 11, наблюдали авторы [21] при облучении графитов ионными пучками. Образование стеклоуглеродных доменов в графите под воздействием γ -излучения отмечено в [28]. Известно, что высокоэнергетическое облучение графита приводит к появлению высокой концентрации вакансий, что дестабилизирует структуру графита.

По данным РД, образцы турбостратного графита проявляют сильную планарную текстуру (в дифрактограммах регистрируются только линии 00*l*), что делает невозможным анализ изменений строения в плоскости графеновых слоев. Существенных изменений в параллельной кладке графеновых слоев не наблюдается. По всей видимости, облучение нейтронами приводит к активному дефектообразованию в графеновых слоях, но слабо сказывается на их строго параллельном расположении.

Таблица

Характеристики линий КР различных углеродных материалов*

Углеродный материал	<i>G</i>		<i>D</i>		<i>T</i>		I_D/I_G
	ν , см ⁻¹	$\Delta\nu_{1/2}$, см	ν , см ⁻¹	$\Delta\nu_{1/2}$, см	ν , см ⁻¹	$\Delta\nu_{1/2}$, см	
Графит	1570–1580	12–25	–1325	–4			< 1
Стеклоуглерод	1580–1590	40–60	–1325	40–80	1140–1180	–100	> 1
Шунгит	1595–1600	55–70	–1330	70–100	1150–1170	–100	> 1
Сажа	1585–1595	100–130	–1340	120–140	1100–1150	100–130	> 1

* Длина волны возбуждающего излучения равна 632,8 нм. Полуширины линий определены после разложения перекрывающихся контуров. Наблюдаемая линия *G* является суперпозицией близко расположенных линий *G* и малоинтенсивной *D'*

Выводы

1. Результаты КР микрокартографирования показывают, что даже самые совершенные природные графиты неоднородны на микроуровне и содержат дефекты различного вида.

2. Формула Кёнига не применима для оценки размера частиц sp^2 -углеродных материалов в силу различных физических основ методов РД и КР. Соотношение пиковых интенсивностей линий I_D/I_G в спектре КР позволяет проводить лишь сравнительную, качественную оценку дефектности и дисперсности углеродного материала типа «больше—меньше».

3. Предложен способ идентификации углеродных материалов по спектрам КР. Каждый вид углеродного материала характеризуется в спектре КР своим набором линий, обладающих параметрами, значения которых лежат в определенных интервалах, что позволяет идентифицировать данный УМ по спектру КР в рамках предложенной классификации.

4. Для наиболее полной характеристики строения УМ необходимо комплексное использование данных микроспектроскопии КР и рентгеновской дифрактометрии.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты № 04-03-32879 и 05-03-32871) и гранта Президента РФ поддержки научных школ (НШ 1765.2003.3). Авторы выражают благодарность д.х.н. А.К. Стрелецкому и к.х.н. А. Боруновой за размалывание образца цейлонского графита, а также проф. А.С. Котосонову за предоставление образцов стеклоглуглера и турбостратного графита и за плодотворные дискуссии.

ЛИТЕРАТУРА

- Carbon materials for Advanced Technologies. Ed. T.D. Burchell. Amsterdam: Pergamon, 1999, 540 p.
- Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Справочник под ред. В.П. Соседова. М.: Металлургия, 1975, 335 с.
- Уббелюде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965, 256 с.
- Huong P.V. a) Fresenius J. Anal. Chem., 1996, v. 355, p. 596—600; б) Spectroscopy Europe, 1997, v. 9, p. 24—26.
- Lauer J.L. In: Handbook of Raman Spectroscopy. Eds. I.R. Lewis, H.G.M. Edwards. Inc., N-Y, Basel: Marcel Dekker, 2001, ch. 22, p. 863—917.
- Raman Microscopy. Development and Applications. Eds. G. Turrell, J. Corset. London, New York: Academic Press, 1996.
- Wang Y, Alsmeyer D.C, McCreey R.L. Chem. Mater., 1990, v. 2, p. 557—563.
- Tuinstra F., Koenig J.L. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 1126—1130.
- Nemanich R.J., Solin S.A. Phys. Rev. B, 1979, v. 20, p. 392—401.
- Vidano R.P., Fischbach D.B. Solid State Communs, 1981, v. 39, p. 341—344.
- Knight D.S., White W.B. J. Mater. Res., 1989, v. 4, p. 385—393.
- Дрессельхаус М., Дрессельхаус Дж. Рассеяние света в интеркалированных соединениях графита. Под ред. М. Кардона. М.: Мир, 1985.
- Nakamura K., Fujitsuka M., Kitajima M. Phys. Rev. B, 1990, v. 41, p. 12260.
- Kawashina Y., Katagiri G. Ibid., 1995, v. 52, p. 10053—10059.
- Compagnini G., Puglisi O., Foti G. Carbon, 1997, v. 35, p. 1793—1797.
- a) Tan P.H., Deng Y.M., Zhao Q. Phys. Rev. B, 1998, v. 58, p. 5435—5439; б) Tan P.H., Deng Y.M., Zhao Q. e. a. Appl. Phys. Lett., 1999, v. 74, p. 11818—1820.
- Pocsik L., Hundhausen M., Koos M., Ley L. J. Non-Crystalline Solids, 1998, v. 227—230, p. 1083—1086.
- Matthews M.J., Pimenta M.A., Dresselhaus G. e. a. Phys. Rev. B, 1999, v. 59, p. 6585—6588.
- a) Castiglioni C., Mapelli C., Negri F., Zerbi G. J. Chem. Phys., 2001, v. 114, p. 963—974. б) Di Donato E., Tommasini M., Fustella G. e. a. Chem. Phys., 2004, v. 301, p. 81—93.
- Wopenka B., Pasteris J.D. Amer. Mineralogist, 1993, v. 78, p. 533—557.
- Asari E. Carbon, 2000, v. 38, p. 1857—1861.
- Ferrari A. C, Robertson J. a) Phys. Rev. B, 2000, v. 61, p. 14095—14107; б) Ibid., 2001, v. 64, p. 075414.
- Cuesta A., Dharmelincourt P., Laureyns J. e. a. J. Mater. Chem., 1998, v. 8, p. 2875—2879.
- Dilon R.O., Wollan J. A., Katkanant V. Phys. Rev. B, 1984, v. 29, p. 3482—3489.
- Huang Y, Young R.J. J. Mater. Sci., 1994, v. 29, p. 4027—4036.
- Niwase K, Tanaka T., Kakimoto Y. e. a. Mater. Transactions, JIM, 1995, v. 36, p. 282—288.
- Холодкевич С.В., Березкин В.К., Давыдов В.Ю. Физика тверд. тела, 1999, т. 41, с. 1412—1415.
- Cataldo F. A Carbon, 2000, v. 38, p. 623—641.
- Binu-Lal S.S., Wilbert Kehelpannala K.V., Satish-Kumar M., Wada H. Chem. Geology, 2003, v. 197, p. 253—270.
- Tan P.H., Dimovsky S., Gogotsi Yu. Phil. Trans. R. Soc. Lond., 2004, v. A 362, p. 2289—2310.
- Harris P.J.F. Non-graphitizing carbons. The Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Ed. K.H.J. Buschow. Elsevier, 2001.
- Pesin L.A., Baitinger E.M. Carbon, 2002, v. 40, p. 295—306.
- Баранов А.В., Бехтерева А.Н., Бобович Я. С., Петров В.И. Оптика и спектроскопия, 1987, т. 62, с. 1036—1041.
- Холодкевич С.В., Поборчий, В.В. Письма в ЖТФ, 1994, т. 20, с. 22—25.
- Kovalevski V.V., Buseck P.R., Cowley J.M. Carbon, 2001, v. 39, p. 243—256.
- Голубев Е.А. В сб.: Некристаллическое состояние твердого минерального вещества. Сыктывкар, 2001, с. 48—51.
- Burden A.P., Baigrie S., Hutchison J.L. J. Microscopy, 1998, v. 192, p. 7—19.