

## КЛАССИФИКАЦИЯ НАНОФОРМ УГЛЕРОДИСТОГО ВЕЩЕСТВА ПО ДАННЫМ ПЭМ

Шабанова Т.А., Глаголев В.А., Вятченникова Л.С.  
*Институт геологических наук им. К.И.Сатпаева МОН РК; vaglag@mail.ru*

## CLASSIFICATION OF NANOFORMS OF CARBON SUBSTANCE BY TRANSMISSION MICROSCOPE (TEM)

T.A. Shabanova, V.A. Glagolev, L.S. Vyatchennikova  
Satpaev Institute of Geological Sciences, Almaty, Kazakhstan; *vaglag@mail.ru*

Разнообразные аллотропные формы углерода, особенно наноразмерные, находят всё большее применение во всех отраслях промышленности и жизни человека. Важно дополнить синтетические продукты природными образованиями и дополнить традиционный список новыми видами полезных ископаемых.

Особое место отводится проведению систематизации нановещества, которое приводится по различным характеристикам, чаще привязанного к аналитическим методам. Всё это говорит о становлении процесса познания этой области (Балоян и др., 2007; Гусев, 2007).

Наша работа посвящена классификации углеродсодержащих продуктов на основе методов электронной просвечивающей микроскопии. Анализ проводился на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Jem-100 CX; U = 100 kv. Эталонном послужило углеродистое вещество, синтезированное в заданных условиях. Была проведена ПЭМ-систематизация полученных продуктов: выделены шесть классов углеродистого вещества по морфологическим признакам и один – по термодинамическим: 1) округлые частицы, 2) трубки, 3) волокна, 4) плёночные, 5) кристаллографически правильные, 6) облачные, 7) активные (Мансуров и др., 2007; 2014). Дадим краткое описание выделенных классов.

1. Округлые частицы встречаются чаще остальных, и не все они могут объясняться термодинамическими факторами. Это самая распространённая разновидность наноразмерных частиц. Она включает в себя сферические, округлые (с различной степенью асимметрии и даже с признаками огранки), дискообразные и совсем плоские частицы. Частицы могут собираться в различные морфоструктуры. Частицы могут быть как однородными, так и иметь различные включения или поры, зональность, с чёткими «оплавленными» и размытыми границами (рис. 1 а, б). Они могут быть «толстыми», не пробиваемыми пучком электронов, и почти прозрачными – «тонкими». Самыми известными представителями этой разновидности являются фуллереновые частицы и некоторые фуллериты (см. рис. 1 в).

2. К трубчатым частицам отнесены только частицы, имеющие внутреннюю продольную полость (нанотрубки). Внешний вид соединений этого класса достаточно разнообразен (рис. 2, 3). Кроме различий в морфологических картинах, эти частицы различаются по структурной упорядоченности. Частицы имеют графитовую или графитоподобную трёхмерную структурную упорядоченность. При достаточно больших содержаниях металлов (до 10–15 %) в процессе синтеза морфоструктура нанотрубок изменяется (см. рис. 3 а, б). Часто формируются сложные трубчато-волокнистые структуры. Например, на рисунке

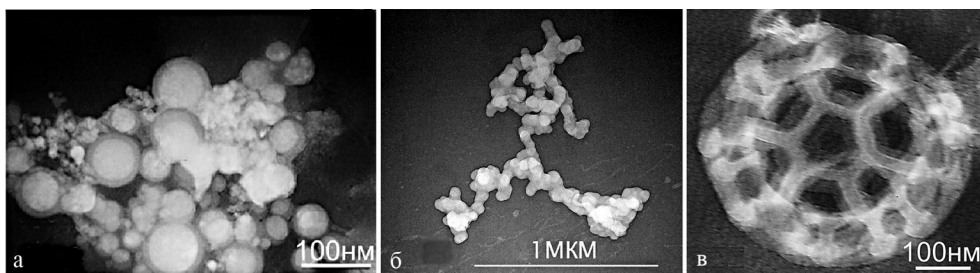


Рис. 1. Агрегаты углеродных округлых частиц: а – скопления, б – округлые частицы, образовавшие дендритовую структуру, в – округлая фуллереноподобная частица. ПЭМ снимки.

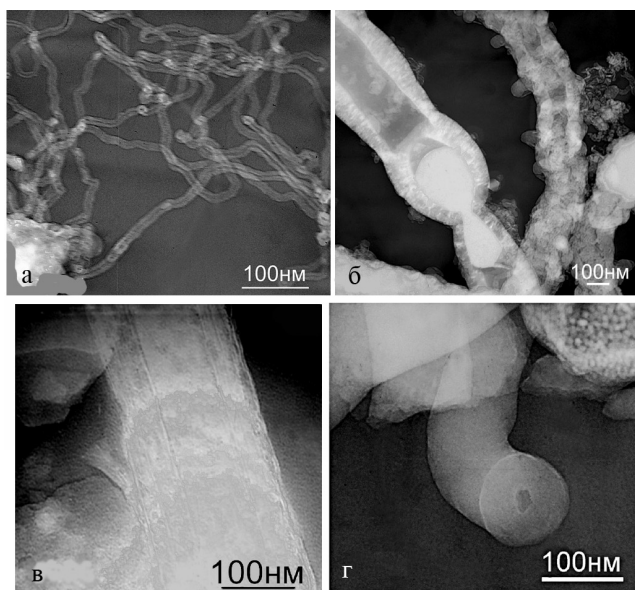


Рис. 2. Углеродные трубки: а – однослойные; б – «гигантские», имеющие обычно графитовые стенки; в – многослойная «кремнийсодержащая»; г – двустенная трубка. ПЭМ снимки.

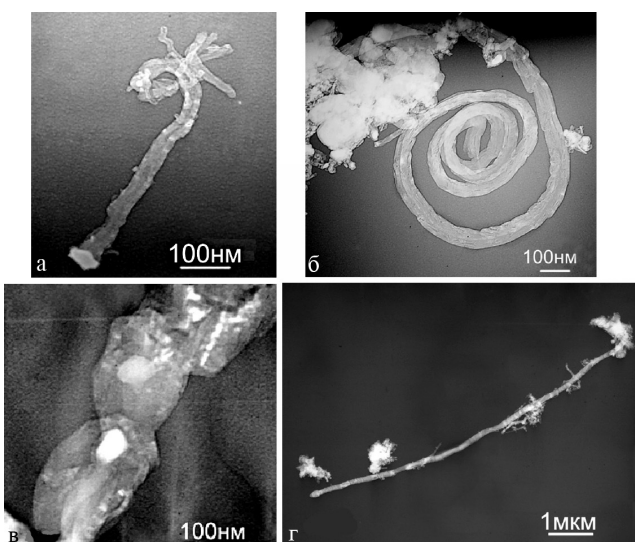


Рис. 3. ПЭМ снимки углеродных частиц: а – октопус (частицы, растущие из одного центра); б – спиральная частица; в – трубчато-волокнистая «лепестковая»; г – волокнистая.

Зв показана трубчато-волокнистая удлиненная частица, каждое звено которой можно рассматривать как индивидуальное образование, или «коническая трубка» (в нашем случае – без общего внутреннего канала) также отнесена к сложным трубчато-волокнистым образованиям.

3. Волокнистые частицы можно разделить на две разновидности. Первая разновидность имеет четкие границы, плотную однородную поверхность, ширина постоянна на всем протяжении частицы, длина превышает ширину более чем в 50 раз (см. рис. 3 г). Вторая разновидность более рыхлая, часто содержит включения и поры. Ширина и толщина таких частиц непостоянна. Обычно эта морфологическая разновидность наблюдается у высокомолекулярных соединений.

#### 4. Плёночные образования и полые частицы.

К плёночным частицам относится три разновидности частиц: плёнки и полые объёмные частицы, состоящие только из одной оболочки – плёнки, в которой всегда имеется отверстие (рис. 4 а, б). Изредка внутри таких пустотелых частиц присутствуют плотные включения. К этой же разновидности отнесены ленточные образования – как ровные, иногда распадающиеся на отдельные ступеньки, так и свёрнутые в петли или «розы» (см. рис. 4 в, г).

5. «Облачные» углеродистые образования имеют расплывчатые очертания, толщина их переменна по всей площади, которую они занимают, и падает до почти неразличимой вуали (рис. 5 а). Они часто содержат плотные включения и поры различной величины. Вещество таких образований служит основой

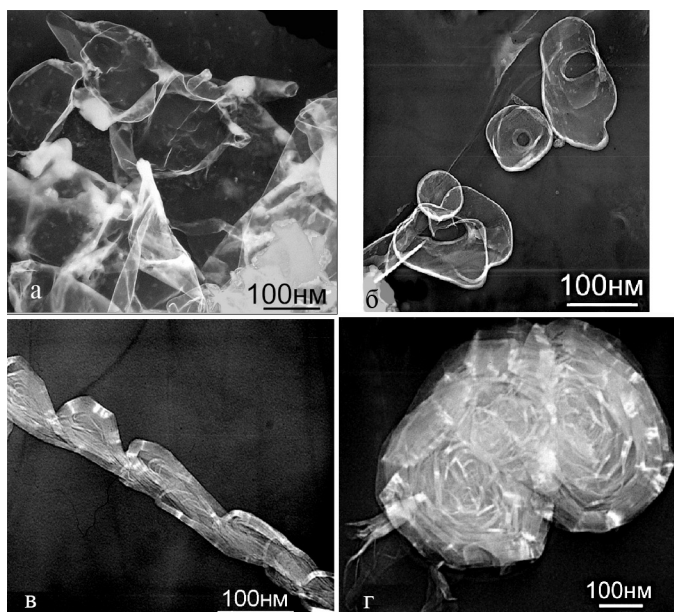


Рис. 4. Углеродные частицы: а – плёночная; б – полые; в – петельчатая; г – «соцветие розы». ПЭМ снимки.

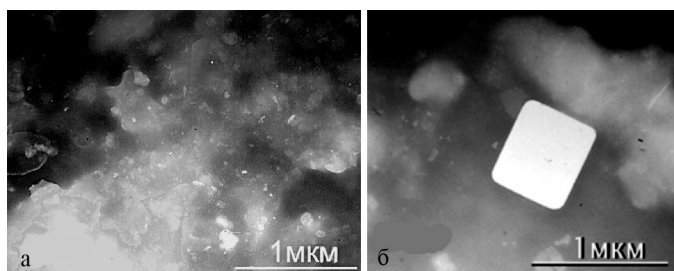


Рис. 5. ПЭМ снимки углеродных образований: а – облачные образования; б – правильная кристаллографическая проекция от наноразмерного кристаллита.

для образования различных частиц.

6. Частицы, имеющие правильные кристаллографические проекции (рис. 5 б) – треугольники, квадраты, прямоугольники (правильные или усечённые), ромбы, шестиугольники и сфероиды. Их размеры обычно 100–300 нм (до 800 нм).

7. «Активные» частицы – это частицы, не имеющие преимущественных морфологических и структурных признаков. Их отличительной чертой является термодинамически неустойчивое состояние, которое вызывает фазовые превращения при небольшом изменении температуры, давления, концентрации пара и т.д. В результате этих изменений происходят внутренние фазовые переходы и (или) «сухое» взаимодействие с окружающими частицами (см. рис. 5 в).

Разумеется, предложенная классификация не является устоявшейся, и внутри выделенных классов возможны дополнения. Практически все частицы рентгеноаморфны. Для пучка электронов проявляется упорядоченность. В 1988 г. нами предложена возможная классификация углеродистого вещества, которой мы пользуемся в настоящее время (Курмакаева, 1988).

Кроме описанных разновидностей наночастиц, существует большое количество наноструктурированных композитов, например, класполы или материалы, состоящие из допированных наноразмерными частицами. К композитным соединениям можно отнести частицы, имеющие «энергетический муар» (Мансуров и др., 2014). Явление возникает при механохимической обработке кварца при участии азотсодержащих соединений (рис. 6 а).

Химические реакции под воздействием электрических полей стимулируют самоорганизацию наноструктурированных композиционных систем. На рисунке 6 б показано образование углеродсодержащей капсулы, при вскрытии которой возможно продолжение процесса капсулирования. На основании фиксирования подобных экспериментально полученных структур предложены схемы образования зональной структуры «капсул/почек», «взрывного» механизма (вскрытия капсулы и продолжение капсулирования), петель/ступенек, нанозоны и её границ, и модель образования двухстенных нанотрубок (см. рис. 6 в) (Нужнов, 2011). Была также предложена схема иерархического построения вещества, причём



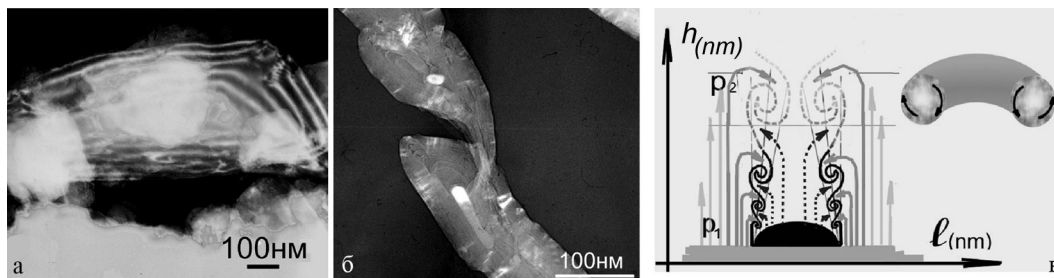


Рис. 6. ПЭМ снимки многослойных частиц и их интерпретация: а – с «энергетическим муаром»; б – вскрытие металлсодержащей многослойной углеродной почки; в – схема «наноразмерной реакционной зоны».

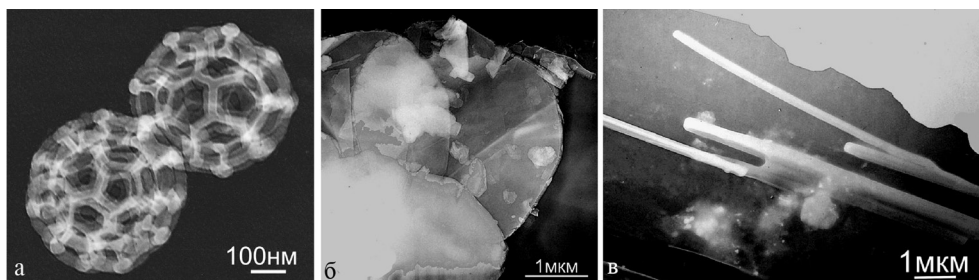


Рис. 7. Углеродистые частицы: а – гиперфуллерены/нурназены; б – «шунгит»; в – тубулены. ПЭМ снимки.

не только углеродистого.

На базе полученной информации начаты поиски природных проявлений наноразмерного вещества с целью обнаружения доступного природного наноструктурированного вещества. Для поиска выбраны проявления углеродистых пород и кремнезёмов на границе с гранитными массивами, где повышена вероятность образования/сохранения наноструктур углерода и кремнезёма. Углеродистое вещество природных объектов полностью не удаляется практически всеми существующими технологиями и является источником множества проблем, так как многие перспективные типы оруденения связаны с чёрными сланцами. Это инициирует неослабевающий интерес к проблеме.

При поиске морфоструктур эталонного графита ( $d_{002} = 3.35 \text{ \AA}$ ) в образце графитовой подложки для РФА была обнаружена частица (рис. 7 а), похожая на фуллерен (Шабанова, 2004). Микродифракция электронов, полученная от этих и подобных этим частиц, соответствовала аморфному веществу. Позже эта структура отдельных частиц была названа нурназеном, и нахождение подобных структур также стало целью поиска в природе. Было исследовано более 15 проявлений углерода и кремнезёмов.

Известно, что углеродистые черносланцевые формации является не только источником углеводородов, но и целого комплекса металлов с промышленно-значимыми содержаниями, перспективных наночастиц углерода и других минеральных образований. Одним из них является шунгит. При исследовании углеродистого вещества разрабатываемого месторождения шунгитов (Коксу, Казахстан) обнаружены округлые плоские частицы (см. рис.7 б), состоящие из кремнезёма и, вероятно, аморфизированного углерода. Видимый диаметр таких округлых частиц около 2–3 мкм, толщина около 10–20 нм.

При химической обработке углеродистого вещества («шунгитов») месторождения Текели, Казахстан) были зафиксированы «тубулены» (Шабанова, 2004). Толщина стенки тубулена около 80 нм, их микродифракция свидетельствует об аморфной структуре. Вероятно, они состоят из высокомолекулярных соединений углерода. Известно, что многочисленные молекулы адамантана могут соединяться друг с другом, образуя более крупные алмазоиды. При объединении большого числа подобных молекул образуется алмаз с характерной «регулярной» решеткой. Вероятно, один из классов систематизации – «с кристаллографически правильным очертанием» – может соответствовать алмазоидам (рис. 8). Для микродифракции электронов эти частицы слишком плотные.

Однако нами отмечено, что в геологических образцах в основном наблюдаются плоскостные структуры углеродистого вещества (рис. 9) (Шабанова, 2014). На примере синтезированного образца фуллеренов изменения морфоструктур углерода в течение 3-х лет не отмечено. В тонких осадках бессточных впадин с продуктами выветривания углеродистых сланцев наноразмерных частиц, подобных

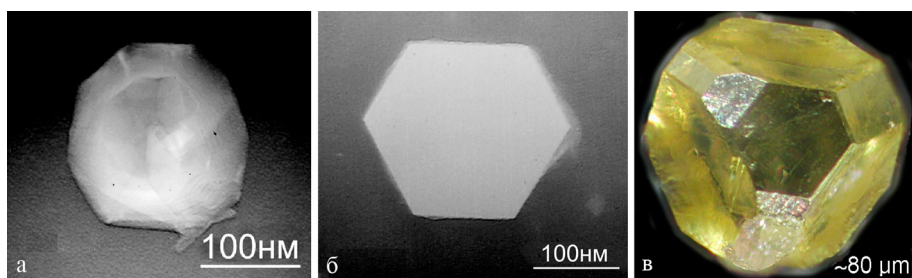


Рис. 8. Формы выделения углерода: а – частица подобная «графитовой розе»; б – одна из частиц с «кристаллографически правильными очертаниями»; в – микрофото алмаза.

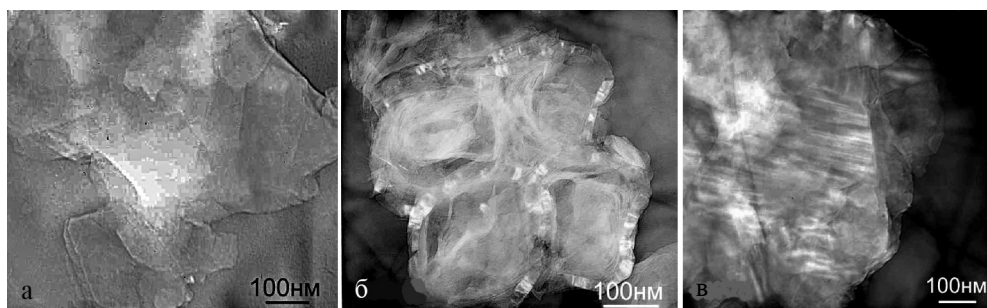


Рис. 9. Углеродные выделения в месторождениях Казахстана: а – м-ние графита Ак-жайляу 2; б – месторождение «шунгита» Туранга; в – месторождение графита Сиякезень. ПЭМ снимки.

синтезированным, в исследованных углеродистых проявлениях также не обнаружено.

Вывод: предложенная классификация наночастиц углеродистых веществ универсальна и пригодна для ПЭМ исследований как для синтезированных, так и для природных материалов.

Исследования проведены по гранту 0115PK01059 № 1448/ГФ4.

### Литература

- Балоян Б.М., Колмаков А.Г., Алымов М.И., Кротов А.М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения. М.: Наука. 2007. 127с.
- Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007. 416 с.
- Курмакаева Ф.А., Шабанова Т.А. Электронно-микроскопическое изучение рассеянного углеродистого вещества месторождений Казахстана // Изв. АН КазССР. Сер. геол. 1988. № 2. С. 81–86.
- Мансуров З.А., Шабанова Т.А., Хигази М., Бийсенбаев М.А., Мофа Н.Н., Мансурова Р.М. Морфоструктуры углеродных наночастиц различных химических процессов // Вестник КазНУ. Сер. хим. 2007. № 1 (45). С. 384 – 389.
- Мансуров З.А., Шабанова Т.А., Мофа Н.Н., Глаголев В.А. Углеродные наноматериалы: структура и морфология поверхностей // Инж.-физ. журнал. 2014. Т. 87. № 5. С. 186 – 195.
- Нужнов Ю.В., Шабанова Т.А. О роли металлических частиц в процессе образования нанотрубок // Матер. 6-го междунар. симпоз. «Горение и плазмохимия». Алматы, 2011. С. 205 – 210.
- Шабанова Т.А., Антонюк В.И., Левин В.Л., Котельников П.Е., Глаголев В.А., Мансурова Р.М. Структурная упорядоченность углеродистого вещества по данным электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа // Вестник КазНУ. Сер. хим. 2004. № 4 (36). С. 451–455.
- Шабанова Т.А., Эсминцев А.Н. Электронно-микроскопическое изучение структур природного углеродистого вещества месторождения Текели / Матер III-го междунар. симпоз. «Физика и химия углеродных материалов/ наноинженерия». Алматы, 2004. С. 211–214.
- Шабанова Т.А., Глаголев В.А., Саматов И.Б., Бекенова Г.К. Синтезированный и природный углерод // Изв. НАН РК 2014. Сер. геол. и техн. наук. № 3. С. 52–56.