

УДК 535.375.54; 552.57

НЕОБЫЧНЫЕ СВОЙСТВА СПЕКТРА КРС УГОЛЬНОГО ГРАФИТА С МЕСТОРОЖДЕНИЯ СЭРЭГЕН (ТАЙМЫР). НОВАЯ АЛЛОТРОПНАЯ ФОРМА УГЛЕРОДА?

© Н. Н. Мельник¹, С. К. Симаков², Д. С. Косцов¹

¹Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН,
119991, Москва, Ленинский просп., 53

²ООО «АДАМАНТ»,
194064, г. Санкт-Петербург, Тихорецкий просп., 10/1–61
E-mail: melnik@lebedev.ru

Методом комбинационного рассеяния света (КРС) исследовались образцы ископаемых углей из различных месторождений. Обнаружен необычный вид спектра КРС угольного графита из месторождения Сэрэген (Таймыр). Спектр состоит из интенсивных узких полос, характерных, как правило, для монокристаллов, в отличие от стандартных спектров для ископаемых углей — уширенные полосы D и G и слабо выраженный спектр КРС второго порядка. Исследования показали, что нет прямой аналогии между спектрами таймырского образца угольного графита и спектрами КРС других аллотропных форм углерода. На основании проведённых экспериментов сделано предположение, что есть вероятность существования новой аллотропной формы углерода.

Ключевые слова: ископаемые угли, комбинационное рассеяние света, аллотропия углерода.

DOI: 10.15372/AUT20230610

EDN: IXHNRW

Введение. Комбинационное рассеяние света является эффективным методом исследования углеродных соединений. Это относится и к изучению природных углей [1]. Были исследованы ископаемые угли различных месторождений (рис. 1): кривая 1 — древесный уголь (Кемерово); 2 — антрацит (Донбасс); 3 — бурый уголь; 4 — антрацит (Кузбасс); 5 — антрацит (Сэрэген, Таймыр); 6 — угольный графит (Сэрэген, Таймыр). Спектры 1–5 являются стандартными спектрами КРС ископаемых углей — уширенные полосы D и G, характеризующие разупорядоченный углерод и слабо выраженный спектр второго порядка. Необычным оказался вид спектра КРС угольного графита (рис. 1, 6). Спектр состоит из трёх узких интенсивных полос, характерных, как правило, для монокристаллов. Третья полоса ($\sim 2622 \text{ см}^{-1}$), находящаяся в частотной области полос второго порядка, имеет интенсивность, сравнимую с интенсивностями полос первого порядка.

Цель данной работы — предварительное исследование методом КРС образца угольного графита с месторождения Сэрэген.

Экспериментальные исследования и обсуждения. Прежде всего нужно отметить, что по внешнему виду образец угольного графита ничем не отличался от остальных углей (рис. 2). Элементный состав был выполнен приставкой для химического анализа Oxford Instruments Xplore 15. Результат анализа показал, что образец состоит из атомов углерода и следов атомов кислорода. Спектры КРС регистрировались на установке inVia (Renishaw). Возбуждение КРС производилось лазером на длине волны 785 нм. Возбуждение КРС и регистрация спектров осуществлялись в стандартной геометрии «на отражение».

Хорошо известно, что атомы углерода легко образуют связи с двумя, тремя и четырьмя другими атомами углерода. Этим и определяется возможность углерода образовывать

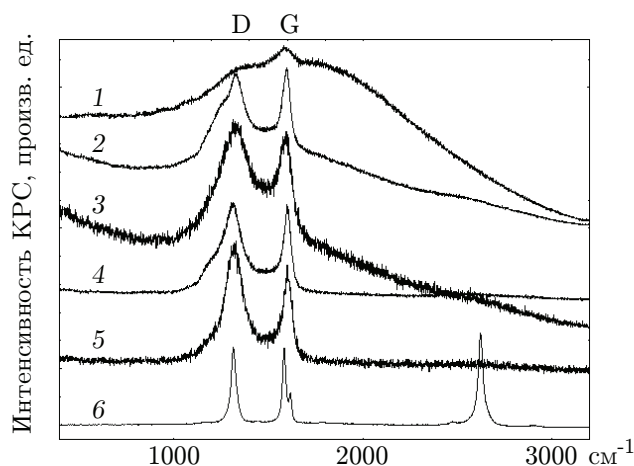


Рис. 1. Спектры КРС ископаемых углей с различных месторождений

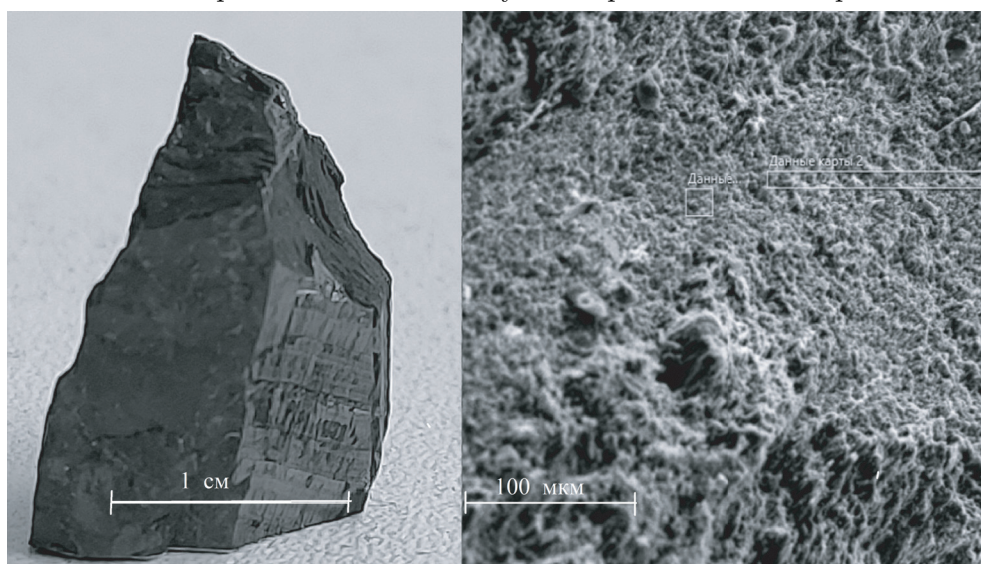


Рис. 2. Общий вид образца и вид поверхности, полученной на электронном сканирующем микроскопе Tescan Vega

большое число аллотропных форм. Так как исследуемый образец состоит целиком из атомов углерода, было проведено сравнение его спектра КРС со спектрами известных аллотропных форм углерода (рис. 3). Оказалось, что спектр КРС образца угольного графита имеет большие отличия. Так, только для графена линия КРС второго порядка больше по интенсивности, чем линия КРС первого порядка, как и в угольном графите. Но в спектре первого порядка качественного графена отсутствует линия КРС $\sim 1300 \text{ см}^{-1}$, которая очень интенсивна в угольном графите. Также существует разница в значениях частот для этих полос. На рис. 3 видно, что нет прямой аналогии между спектрами таймырского образца и спектрами КРС других аллотропных форм углерода.

Анализ литературы показал, что образцы природных углей со спектрами КРС, аналогичными спектрам угольного графита, обнаруживали и в других угольных месторождениях. Такие образцы углей были обнаружены в Китае, области Лутанг (Lutang) и Ксинхуа (Xinhua) в провинции Хунан (Hunan) [2, 3], а также в России (Таймырский и Тунгусский бассейны) [4].

Интересно, что подобные спектры были получены на искусственно созданных различных углеродных нанобъектах [5, 6] (рис. 4). В работе [5] аналогичный спектр приписыва-

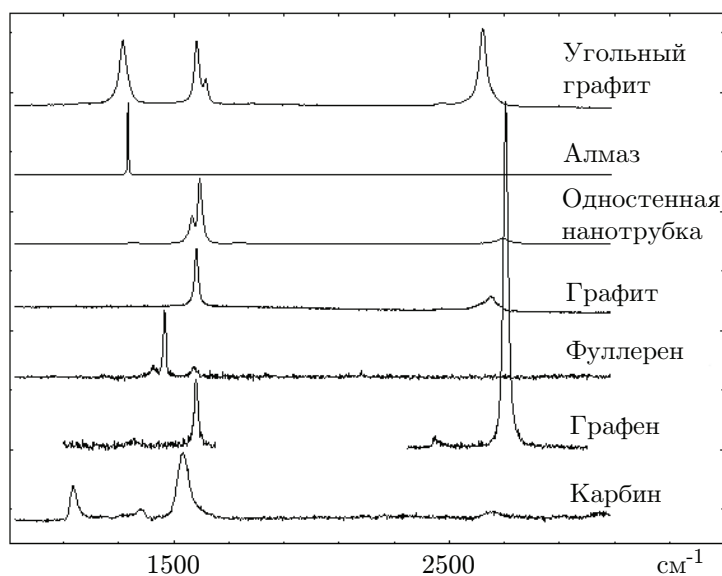


Рис. 3. Сравнение спектров КРС Таймырского образца угольного графита с месторождения Сэрэген со спектрами КРС известных аллотропных форм углерода

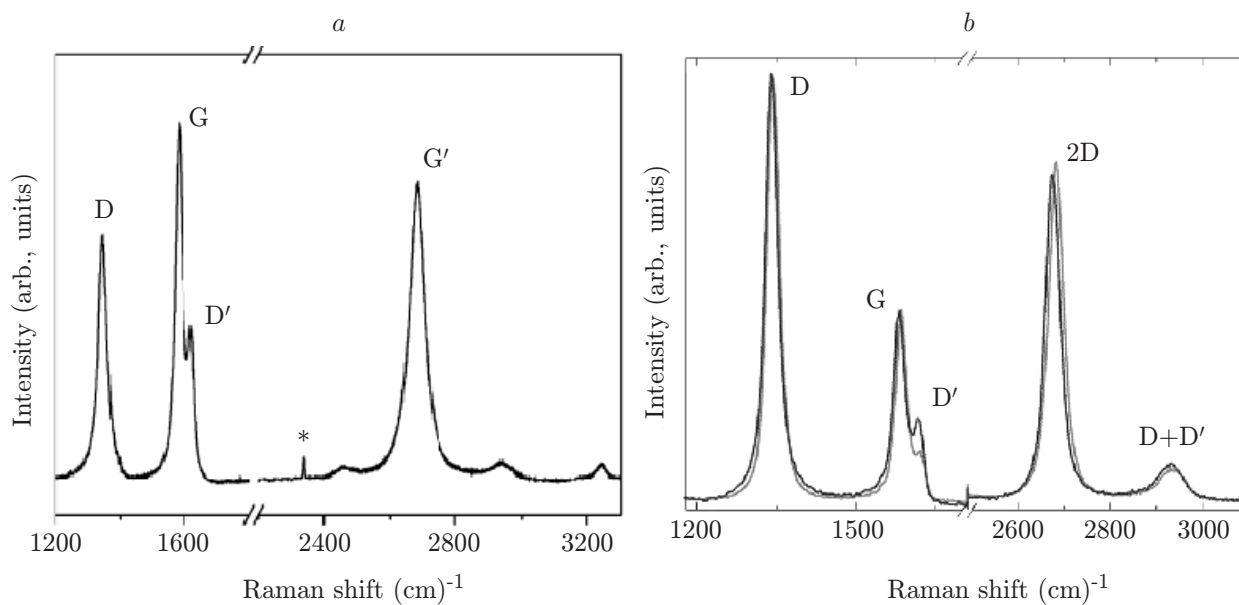


Рис. 4. Спектры КРС искусственных углеродных образцов: *a* — для нанографита [5]; *b* — графена [6]

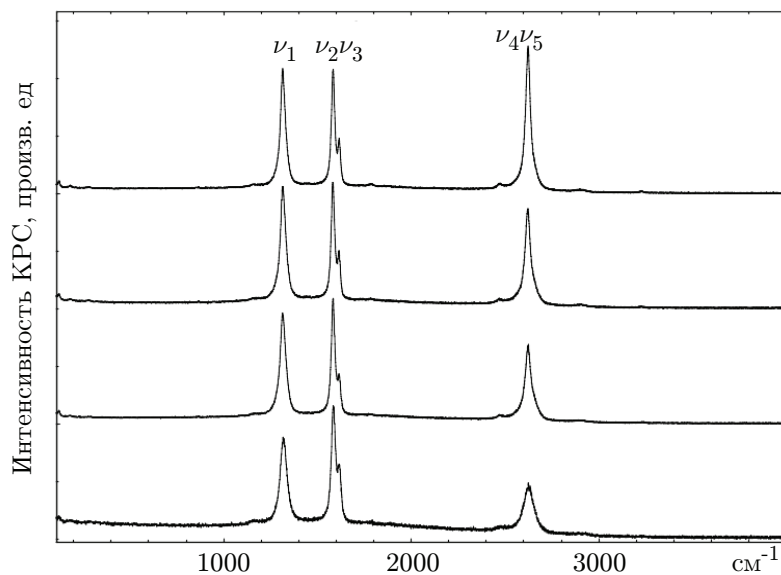


Рис. 5. Спектры КРС от различных участков угольного графита с месторождения Сэрэген

ется нанографиту. В [6] отмечается, что подобный спектр связан с различными дефектами графена. Сообщалось, что такой же спектр приписывался многостенным нанотрубкам.

Известно, что методика КРС обладает уникальным свойством: если разные образцы имеют одинаковый спектр КРС, то это, с большой вероятностью, одно и то же вещество (в этом смысле отмечается, что КРС подобен «отпечатку пальцев»). Оказалось, что спектры КРС, полученные и на природных угольных графитах и для двух искусственно полученных углеродных образцов, почти одинаковы, хотя в соответствующих публикациях были предложены разные интерпретации структуры. Допустимо предположить, что структуры этих образцов близкие. Поэтому интерпретация данной структуры требует дальнейшего исследования.

Кроме того, была попытка качественно обнаружить наличие влияния одних колебаний исследуемого вещества на другие. Опыт указывает, что если кристаллическая/молекулярная структура одинакова, то такое взаимодействие может иметь место. Для этой цели были выбраны спектры КРС различных участков исследуемого образца и расположены по интенсивности линии ν_5 , нормированной на интенсивность линии ν_2 (рис. 5). Далее, используя математическую подгонку линий КРС кривыми Лоренца/Гаусса, были получены данные об интенсивности, частоте и полуширине линий КРС и построены различные зависимости для самых интенсивных линий КРС от нормированной интенсивности линии ν_5 (рис. 6).

Из графиков видно, что интенсивность линии ν_1 возрастает одновременно с интенсивностью полосы ν_5 . При этом частота полосы ν_1 уменьшается. Полуширина полосы ν_1 , как и полуширины полос ν_2 и ν_5 , также уменьшается. Можно предположить, что с увеличением интенсивности полосы ν_5 происходит «улучшение» структуры угольного графита, т. е. образец угольного графита с месторождения Сэрэген можно рассматривать как единую структуру.

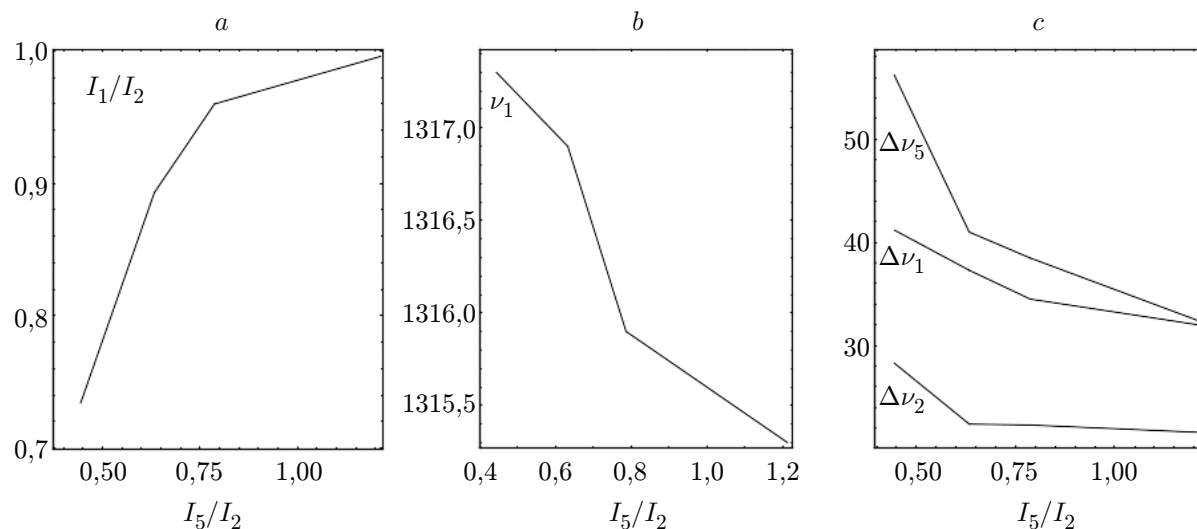


Рис. 6. Зависимость спектральных характеристик некоторых линий КРС от нормированной интенсивности линии КРС ν_5 (I_5/I_2): *a* — зависимость нормированной интенсивности линии ν_1 ; *b* — зависимость частоты полосы ν_1 ; *c* — зависимость полуширин линий ν_1 , ν_2 , ν_5

Заключение. Обнаружены образцы природных ископаемых углей, спектр КРС которых отличается от классических углей и более характерен, как правило, для монокристаллических структур. Сравнение показало, что нет прямых аналогий между спектрами этих образцов и спектрами КРС других известных аллотропных форм углерода. На основании проведенных экспериментов можно предположить, что есть вероятность существования новой аллотропной формы углерода. Для достоверного вывода и определения структуры необходимы дополнительные исследования.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-29-01063.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Potgieter-Vermaak S., Maledi N., Wagner N. et al.** Raman spectroscopy for the analysis of coal: A review // Journ. Raman Spectrosc. 2011. **42**, Iss. 2. P. 123–129.
2. **Yuan L., Liu Q., Li K. et al.** The evolution of coal, examining the transitions from anthracite to natural graphite: A spectroscopy and optical microscopy evaluation // Front. Earth Sci. 2023. **17**, Iss. 1. P. 87–99.
3. **Li K., Liu Q., Cheng H. et al.** Classification and carbon structural transformation from anthracite to natural coaly graphite by XRD, Raman spectroscopy, and HRTEM // Spectrochimica Acta Pt A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2021. **249**. 119286.
4. **Бискэ Н. С.** Изучение методом рамановской спектроскопии структуры антрацитов, метаантрацитов и угольных графитов // Сб. тр. конф. Ин-та геологии Карельского научного центра РАН. 2018. С. 65–67
5. **Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. et al.** Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. **9**, Iss. 11. P. 1276–1291.
6. **Eckmann A., Felten A., Mishchenko A. et al.** Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy // Nano Lett. 2012. **12**, Iss. 8. P. 3925–3930.

Поступила в редакцию 15.07.2023

После доработки 25.09.2023

Принята к публикации 27.09.2023