

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ СПЕКТРОСКОПИИ

142092 г.Троицк, Моск. область, Россия

Тел. 334-05-79, факс 334-08-86

7.02.2000 № 11221-01-2154

На № 14 от 28.01.2000

Директору
НИИ физики фуллеренов
и новых материалов РАЕН
г-ну В. С. Дубенцу

На основании Вашего письма N 14 от 28.01.00 г. о проведении работы по анализу и сравнению структурных параметров образцов графита производства НИИФФиНМ РАЕН Институт спектроскопии РАН провел исследования спектров комбинационного рассеяния вышеуказанных образцов и анализ с помощью электронного микроскопа.

Анализируемые образцы представляли собой порошки следующих типов:

- Образец 1 - терморасширенный графит (ТРГ), полученный в СВЧ установке традиционным методом фирмой ИТЦ «Оргэнергоинжиниринг» ДАО «Оргэнергогаз» ОАО «Газпром»;
- Образцы 2 и 4 – графит, расширенный способом резистивного нагрева по методу Петрика В.И., производства ЗАО «НИИФФиНМ РАЕН»;
- Образец 3 - углеродная смесь высокой реакционной способности (УСВР-ВИП), полученная способом холодной деструкции графита по методу Петрика В.И., производства ЗАО «НИИФФиНМ РАЕН».

Параметры измерительной аппаратуры и программное обеспечение позволяли проводить устойчивые и надежные измерения всех образцов.

Микроструктура образцов наблюдалась с помощью электронного микроскопа Хитачи (потенциал 12 КВ) с увеличением в 50, 150, 700 и 3100 раз.

Изображения образца 1 приведены на Рис. 1а (увеличение X50, длина маркера L=100 мкм) и 1б (X700, L=10 мкм).

Изображения образца 2 приведены на Рис. 1в (увеличение X50, длина маркера L=100 мкм) и Рис. 1г (X700, L=10 мкм).

Изображения образца 3 приведены на Рис. 1д (увеличение X50, длина маркера L= 100 мкм), Рис. 1е (X700, L= 100 мкм) и Рис. 1ж (X3100, L= 10 мкм).

Изображения образца 4 приведены на Рис. 1з (увеличение X150, длина маркера L=100 мкм) и 1и (X700, L=10 мкм).

Изображения микроструктуры образцов под электронным микроскопом при меньшем увеличении (L=100 мкм) свидетельствуют, что наиболее мелкими вермикулами обладает образец №3, затем следуют образцы №4 и №2. Вермикулы образца №1 самые крупные, а вермикулы образца 4 более тонкие и длинные.

Изображения микроструктуры образцов при большем увеличении ($L=10$ мкм) свидетельствуют, что вермикулы образца №3 имеют размеры порядка десятков мкм и образуют гранулы, имеющие на поверхности вытянутую волокнистую структуру (подобно мочалу) с диаметром волокон порядка единиц и даже долей мкм (Рис. 1ж). Вермикулы образца 4 состоят как бы из слипшихся крупинок размером около 10 мкм.

Исследования спектров комбинационного рассеяния света (КРС) для вышеуказанных образцов проводились на оснащённом микроскопом спектрометре U-1000 JOBIN-YVON в режиме исследования микрообразцов. Для возбуждения использовалось излучение 514,5 нм аргонового лазера, которое фокусировалось в пятно диаметром до 20 мкм, что давало возможность наводить пятно на однородный участок исследуемой фазы и контролировать отсутствие влияния теплового воздействия лазерного луча на образец. При исследовании спектров КРС (по сути спектров собственных частот колебаний исследуемой среды) разрешение прибора составляло $\sim 1-5 \text{ см}^{-1}$.

На Рис.2 представлены спектры наиболее известных модификаций углерода. Видно, что по спектрам можно уверенно проводить идентификацию исследуемого соединения.

На Рис.3 приведены спектры КРС исследуемых образцов. Сравнивая полученные спектры с эталонными можно с уверенностью заключить, что в образцах присутствуют микрокристаллы монокристаллического графита (в спектре присутствуют полосы 1580 см^{-1} и 2730 см^{-1} , что соответствует первому и второму порядку колебаний атомов углерода в графитовой плоскости), однако совершенство этих кристаллов различно (о совершенстве кристаллов можно судить по полуширине линий КРС).

Наиболее совершенные монокристаллы в образце № 2 и наименее совершенны в образце № 3. Образец № 4 занимает промежуточное положение между образцами № 1 и № 2. Кроме того, образец № 3 является неоднородным образцом. Это видно как в оптический микроскоп, так и по спектрам КРС.

На фотографии (Рис.4) в центре видно два участка образца №3, отличающиеся по цвету. (Расстояние между штрихами вверху равняется 10 мкм). На Рис.5 приведены спектры КРС для этих участков (темного и светлого) и общий вид спектра КРС (верхняя кривая) для образца №3 с лучшим отношением сигнал/шум.

Из спектров КРС можно заключить, что наиболее отличается от других образцов образец №3. При наименьших размерах частиц он более неоднороден, причем более темные участки соответствуют большей разупорядоченности структуры микрокристаллов графита. В спектре образца №3 присутствует люминесценция в виде широкой полосы - см. верхнюю кривую Рис.5. Следует заметить также, что чем выше качество монокристаллов, тем ниже уровень люминесценции (см. спектры для темного и светлого участка).

Данный эффект может возникать при наличии наночастиц углерода размером 1-10 нм, естественно, при отсутствии какой-либо инородной примеси [см. Алексеев В.А. Воронов С.А. Мельник Н.Н. Оптические свойства наночастиц углерода. Ожоги на деревьях в районе Тунгусской катастрофы. Сборник докладов междунар. конф. "Комбинационное рассеяние 98", Москва, 1999, сс. 403-407].

По мнению специалистов, результаты проведенных исследований указывают на то, что:

1. Образцы содержат микрокристаллы графита. Совершенство микрокристаллов различно.
2. Наименьшие по величине и менее совершенные микрокристаллы в образце №3. Образец также более других неоднороден, причем неоднородность проявляется и в совершенстве микрокристаллов.
3. Предположительно в образце №3 присутствуют нанокристаллы углерода в виде отдельных углеродных слоев.

С уважением

Директор
профессор



Е.А.Виноградов



RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES
INSTITUTE OF SPECTROSCOPY
142092 Troitsk, Moscow region, Russia
Phone 334-05-79, fax 334-08-86
07.02.2000 No. 11221-01-2154
To No. 14, dated 28.01.2000

Attn.: Mr. V.S. Dubents,
Director,
NII for physics of fullerenes and new materials, RANS

Based on your letter No. 14, dated 28.01.00, on the conducting of works for analysis of and comparison of structural parameters of the specimens of graphite produced by the Research Institute for physics of fullerenes and new materials, of the Russian Academy of Natural Sciences (NIIFF&NM RANS), the Institute of spectroscopy, of the Russian Academy of Sciences has conducted investigations of Raman spectra of the aforementioned specimens and analysis with the help of electron microscope.

The analyzed specimens represented powders of the following types:

Specimen 1 - thermally-expanded graphite (TEG), obtained in SHF installation using traditional method, by the company ITC "Orgenergoizhiniring" DAO "Orgenergogaz" OAO "Gazprom";

Specimens 2 and 4 - graphite, expanded using the method of resistive heating as per the method of Petric V.I. produced by ZAO "NIIFF&NM RANS";

Specimen 3 - carbon mixture of high-reactivity (USVR-VIP), obtained using the method of cold destruction as per the method of Petric V.I., of production of ZAO "NIIFF&NM RANS".

Parameters of measuring instrumentations and the software allowed conducting stable and reliable measurements of all the specimens.

Microstructure of the specimens was observed with the help of Hitachi electron microscope (potential of 12 kV) at magnification of 50, 150, 700 and 3100.

Image of specimen 1 are presented in figure 1a (magnification X50, marker length L=100 microns and 16 (X700, b=10 microns).

Images of specimen 2 are presented in Figure 1c (magnification X50, marker length L =100 microns) and in Figure 1d (X700, b=10 microns).

Images of specimen 3 are presented in Figure 1e (magnification X50, marker length L = 100 microns), Figure 1 f (X700, b= 100 microns) and Figure 1 x (X3100, b= 10 microns).

Images of the specimen 4 are presented in Figure 1h (magnification X150, marker length L =100 microns) and 1i (X700, b=10 microns).

The images of microstructure of the specimens with the help of electron microscope at lower magnification (b=100 microns) testify to the fact that the specimen No. 3 is possessed of the smallest vermicules, then follow the specimens of No. 4 and No. 2. Vermicules of the specimen No.1 had the largest dimensions, while vermicules of the specimen No. 4 were thinner and longer.

Image of microstructure of the samples with high magnification (b=10 microns) testifies to the fact that the specimen No. 3 have dimensions of the order of dozens of micrometers and form granules having extended fibrous structure (bast-like) with diameter of fibers of about units and even fractions of microns (Figuer. 1Zh) on the surface. Vermicules of the specimen 4 consist of somewhat stuck together grains having size of about 10 microns.

Investigation of Raman spectra (RS) for the above specimens was carried out using И-1000 GOVSH-UUOK spectrometer equipped with microscope in the mode of investigation of micro-

specimens. For the purpose of excitation, radiation at 514,5 nm of argon laser was used, focused into a spot of up to 20 microns in diameter, which made it possible to target the spot at a uniform area of the phase under investigation and monitor the absence of the influence of thermal effect of the laser beam on the specimen. While examining the RS (as a matter of fact, spectra of natural frequencies of the medium under investigations) resolution of the instrument made approximately $\sim 1\text{-}5\text{ cm}^{-1}$.

Figure 2 presents spectra of the most well-known modifications of carbon. It is obvious that identification of the compound under investigations can readily be made through these spectra.

Figure 3 presents RS of the specimens under investigations. When comparing the obtained spectra against the reference spectra, one can certainly come to conclusion that micro- crystals of mono-crystalline graphite are present in the specimens (the lines of 1580 cm^{-1} and 2730 cm^{-1} are present in the spectrum, which corresponds to the first and the second order of oscillations of carbon atoms in graphite plane), however, perfection of these crystals differs (one can judge as regards the perfection of the crystals, based on the half-width of the lines of RS).

Most perfect are the single crystals I the specimen No. 2, and least perfect are the same in No. 3. The specimen No. 4 occupies intermediate position between the specimens Nos. 1 and 2. Besides, the specimen No. 3 has been a non-uniform specimen. This was obviously visible using both the optical microscope, and the spectra of RS.

On the photograph (Figure 4) in the centre, one can see two sectors of the specimen No.3, differing in color. (The distance between marks at the top makes 10 microns). Figure 5 shows the RS spectra for these sectors (dark and light) and the overall view of RS (the upper curve) for the specimen No.3 with the best signal-to-noise ratio.

Based on the RS, one can come to a conclusion that the specimen No.3 differs to a higher extent from other specimens. With the smallest dimensions of particles it is more heterogeneous, whereas the darker areas correspond to higher disorder of the structure of micro-crystals of graphite. In the spectrum of the specimen No.3, luminescent is present, in the form of a wide strip - see the upper curve in Figure 5. It should also be noted that the higher is the quality of mono-crystals, the lower is the level of luminescence (see the spectra for dark and light sector).

This effect can take place in the presence of nanoparticles of carbon having dimensions of 1-10 nm, naturally in the absence of any, whatsoever, foreign admixture [see *Alexeev V.A. , Voronov S.A., Melnik N.N., Optical properties of carbon nanoparticles. Burns on the trees within the district of Tungus catastrophe. Collection of reports of international conference on "Raman scattering 98", Moacow, 1999, pages. 403-407*].

In the specialists' judgment, the results of performed investigations indicate that:

1. The specimens contain microcrystals of graphite. Perfection of microcrystals is varied.
2. The smallest in the size and least perfect were the microcrystals in the specimen No.3. The specimen is also more heterogeneous as compared to the others, whereas the heterogeneity manifests as well in perfection of microcrystals.
3. Presumably, nanocrystals of carbon are present in the specimen No.3 in the form of individual carbon layers.

Regards,

Director,
Professor signed E.A. Vinogradov

Stamp:
Russian Academy of Sciences
Institute of spectroscopy

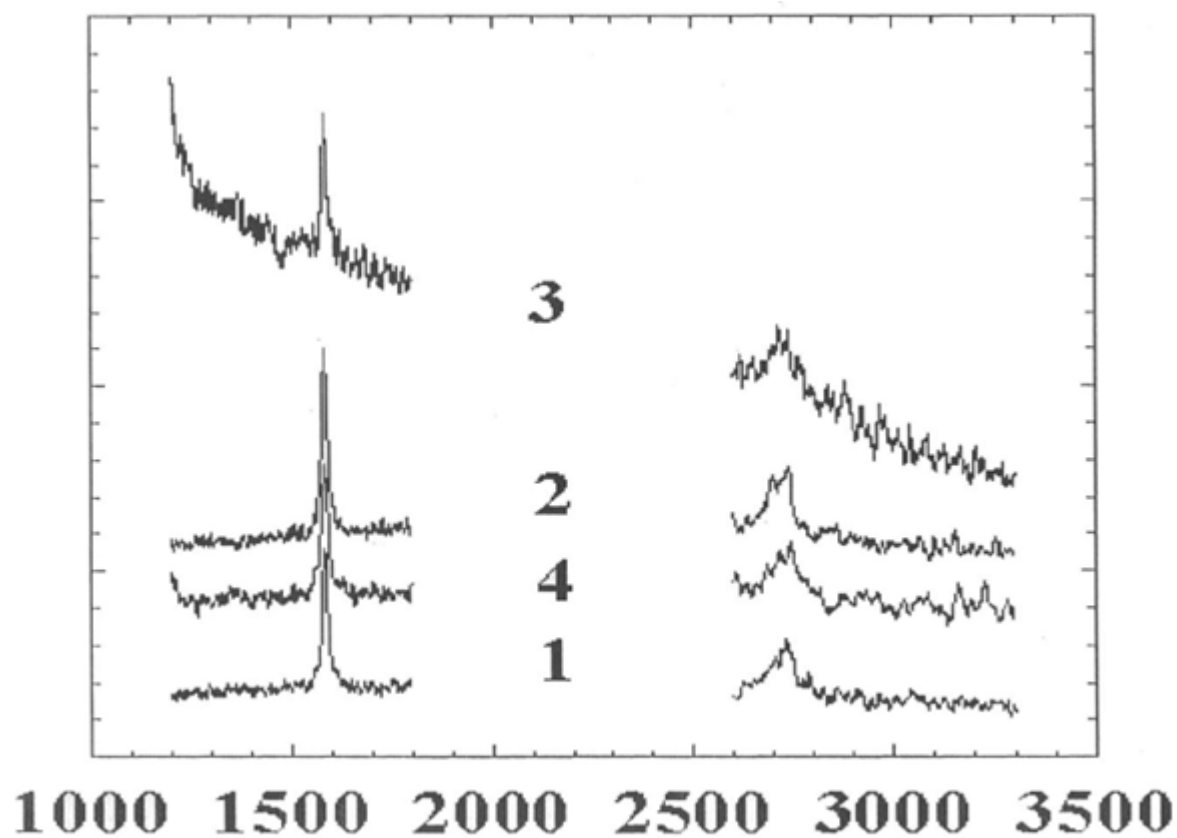


Figure 1

RS of carbon compounds

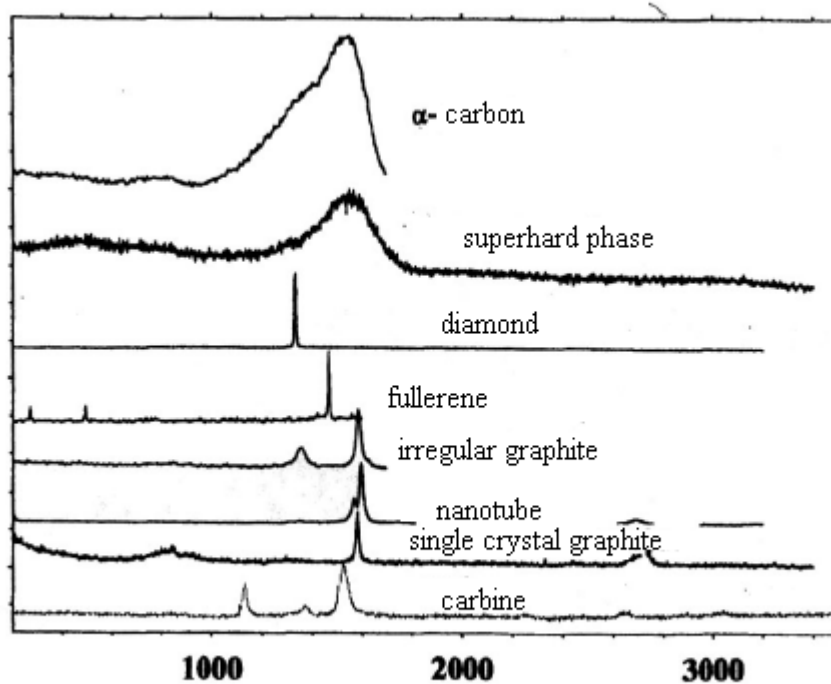


Figure 2

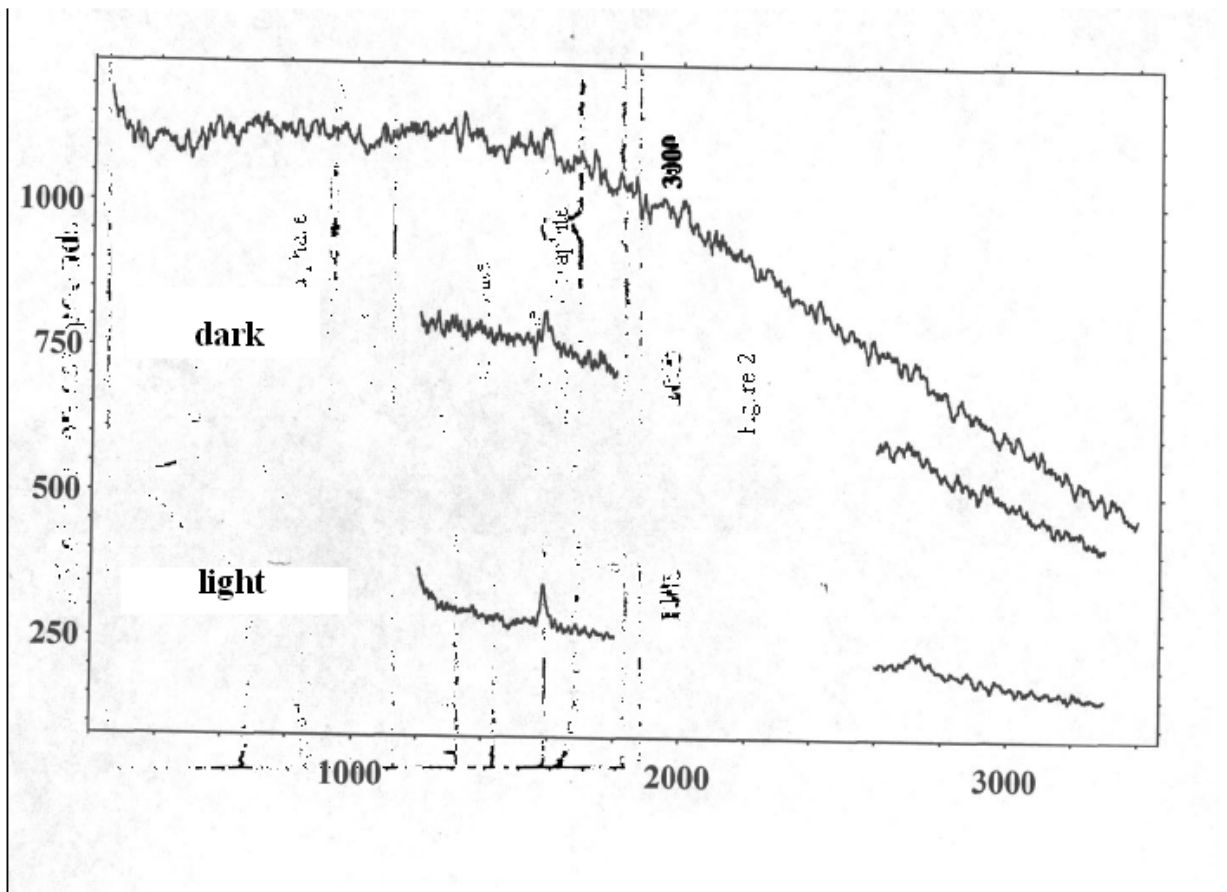


Figure 5

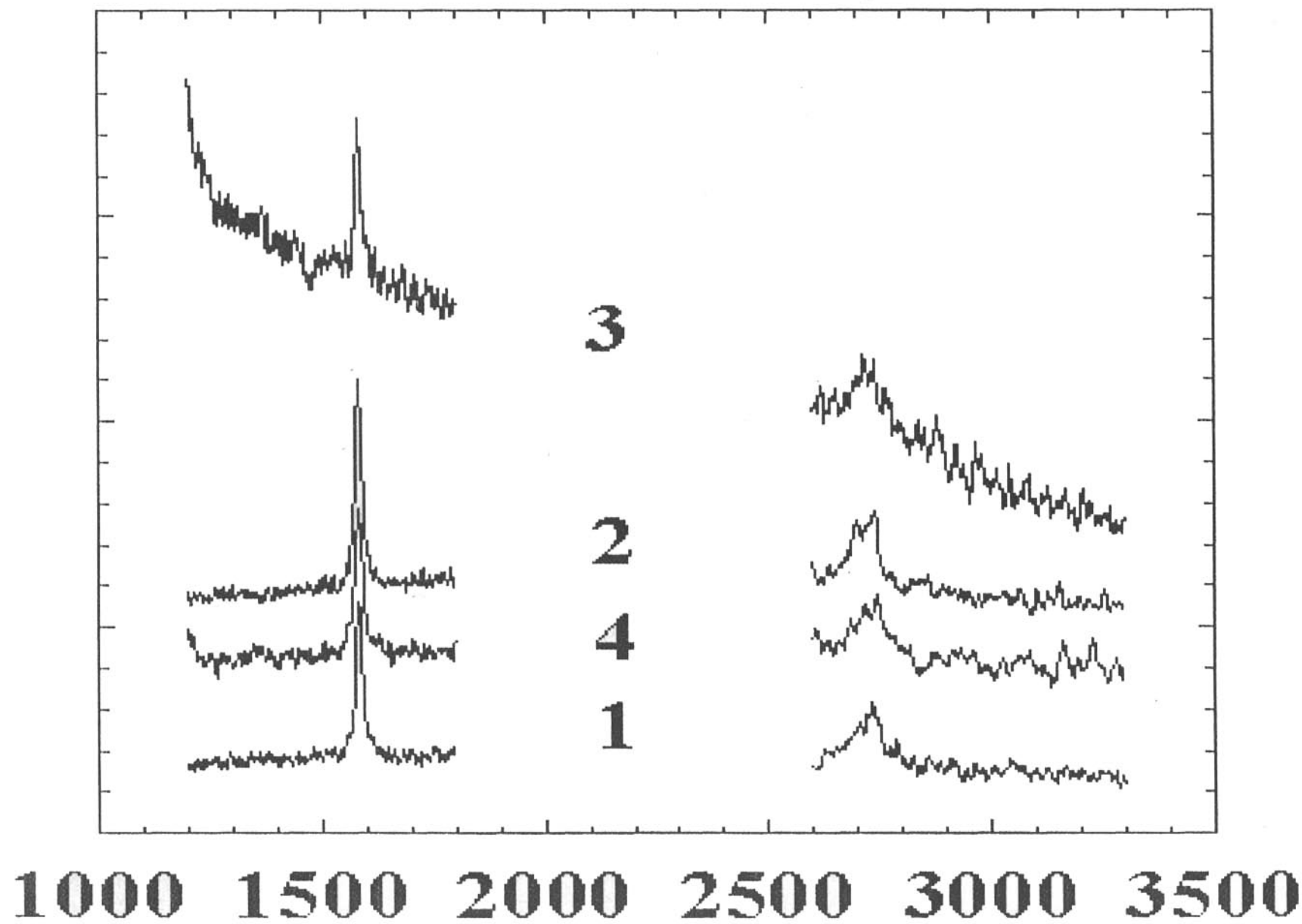


Рис.3

КРС углеродных соединений

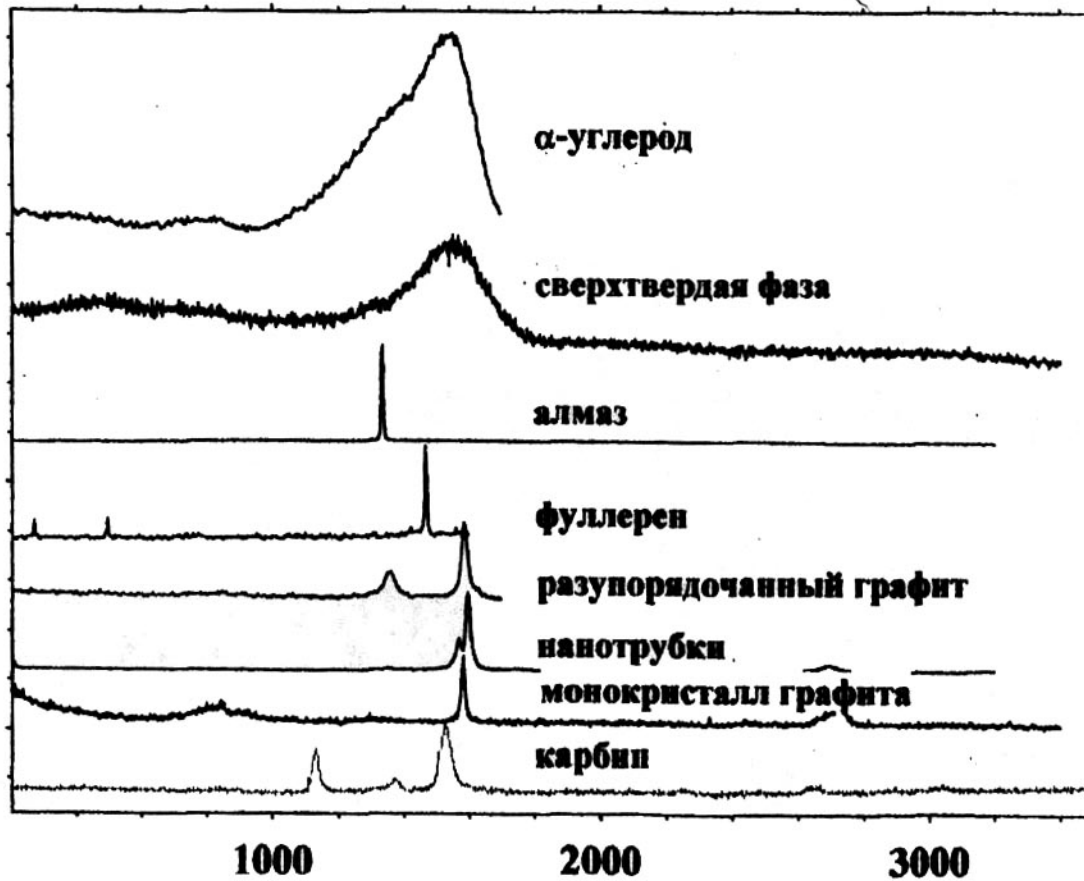


Рис.2

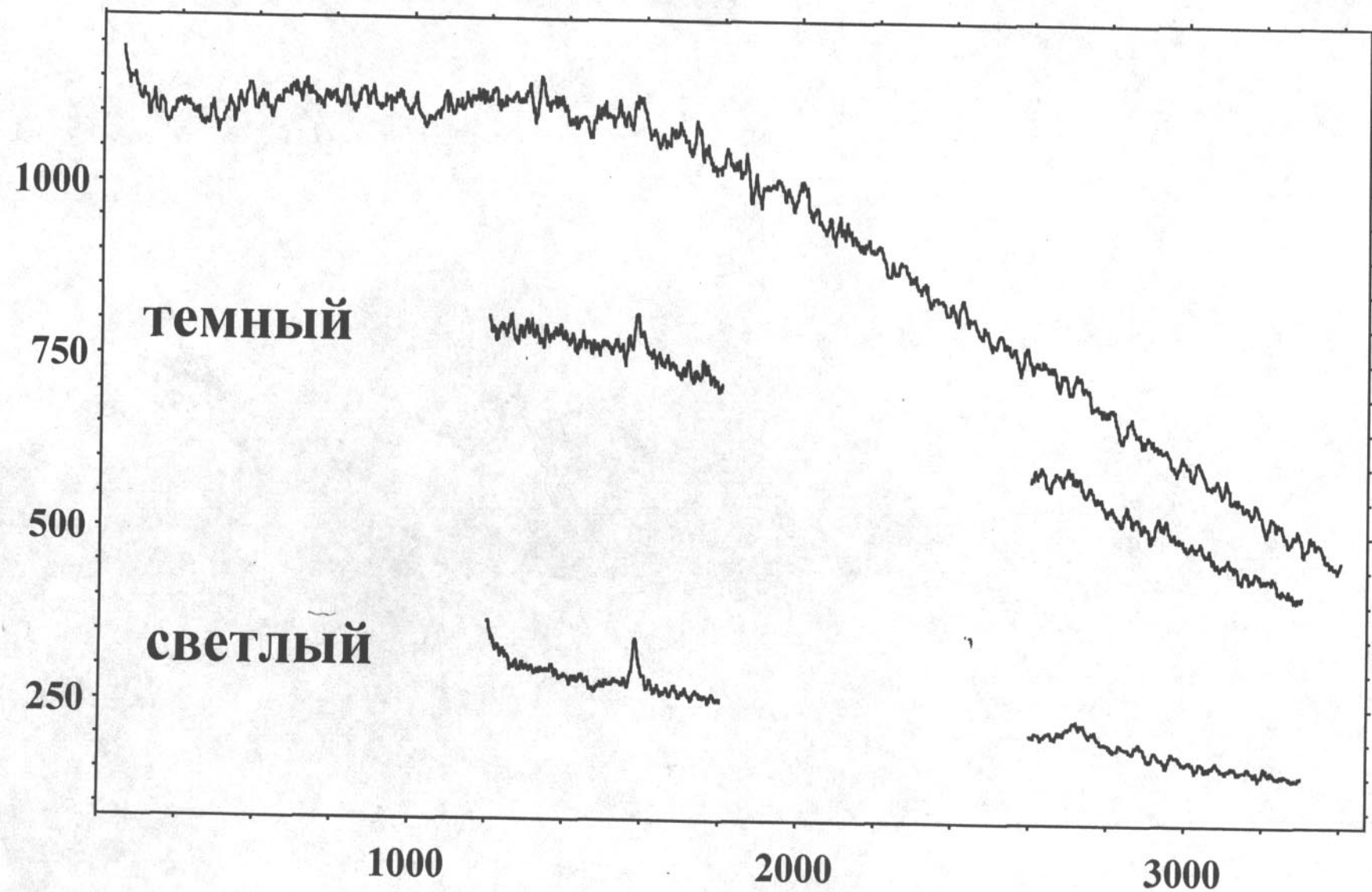
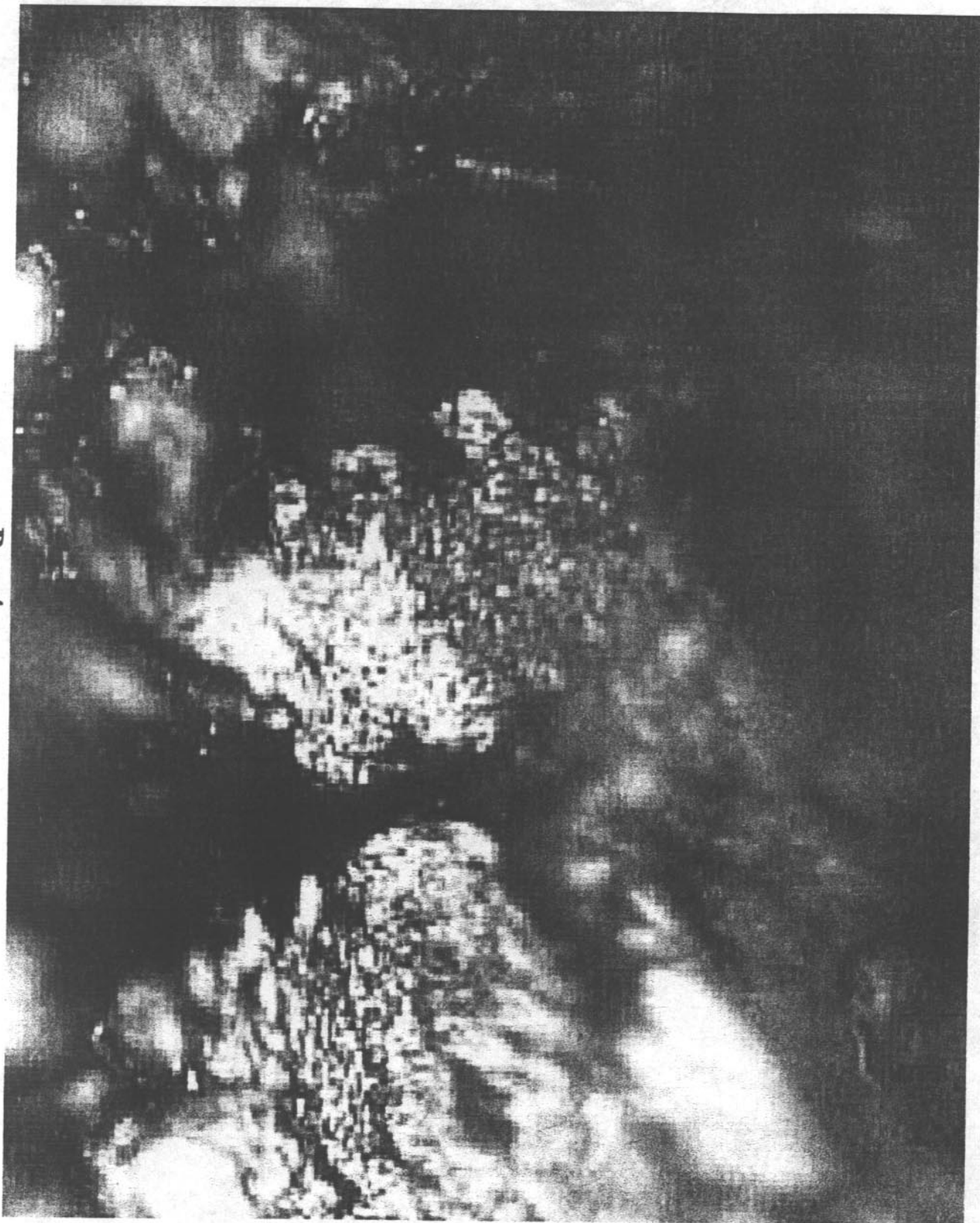
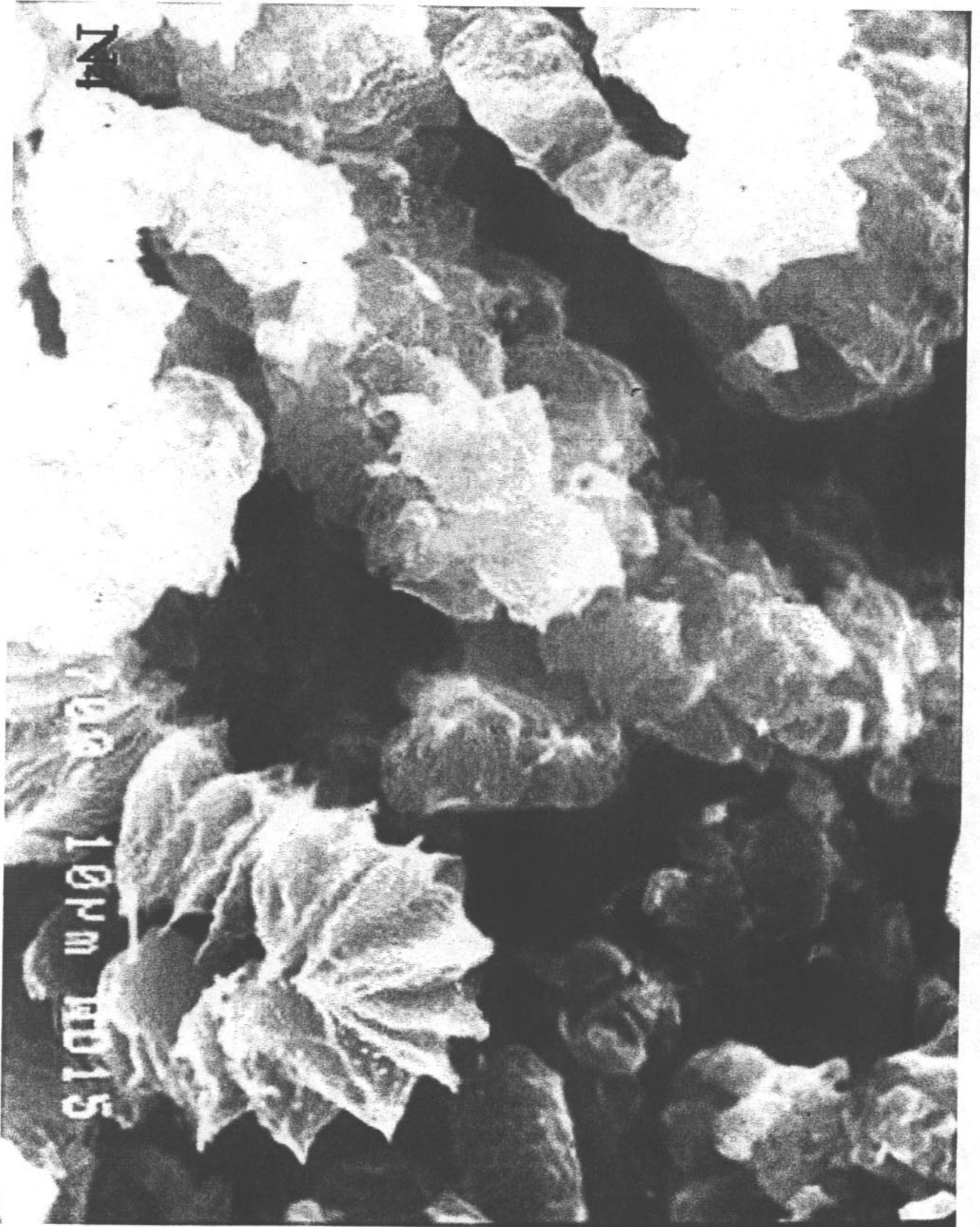


Рис.5

Рис.4





10.0KV

X1000 10um HD15

Рис.1а

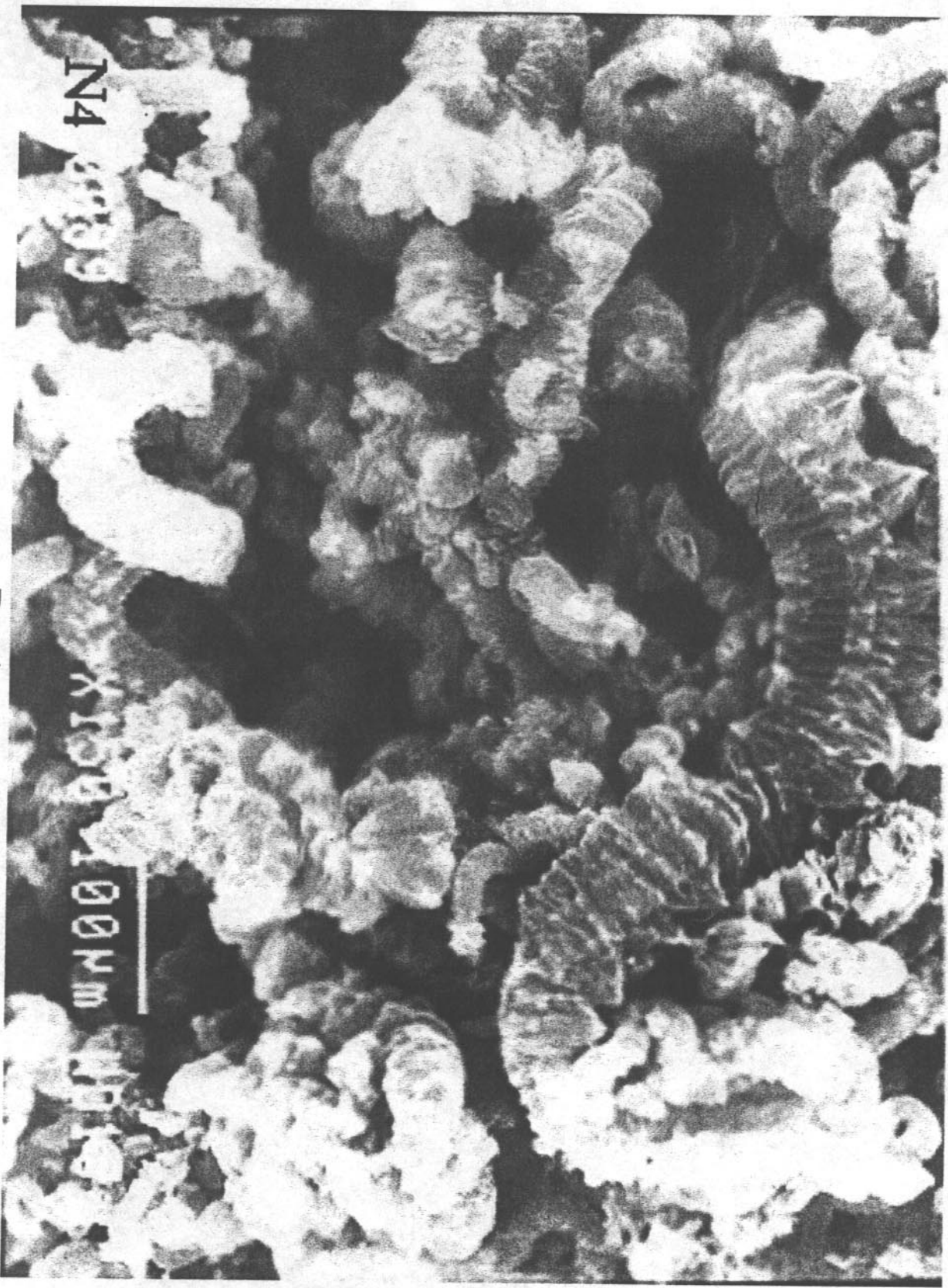


Fig. 13



N3 0088

Рис.1ж



Pnc.1e

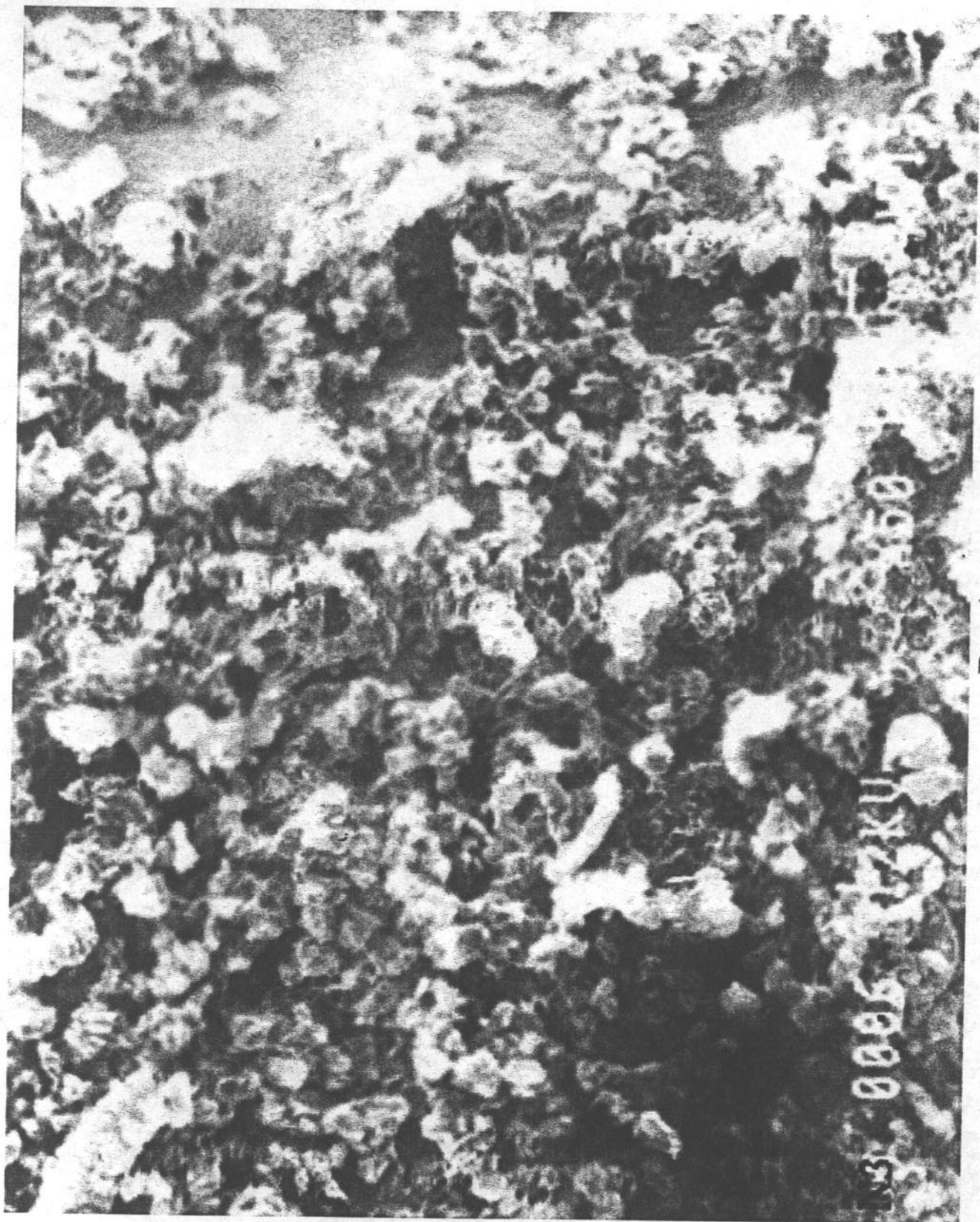


Рис.1д

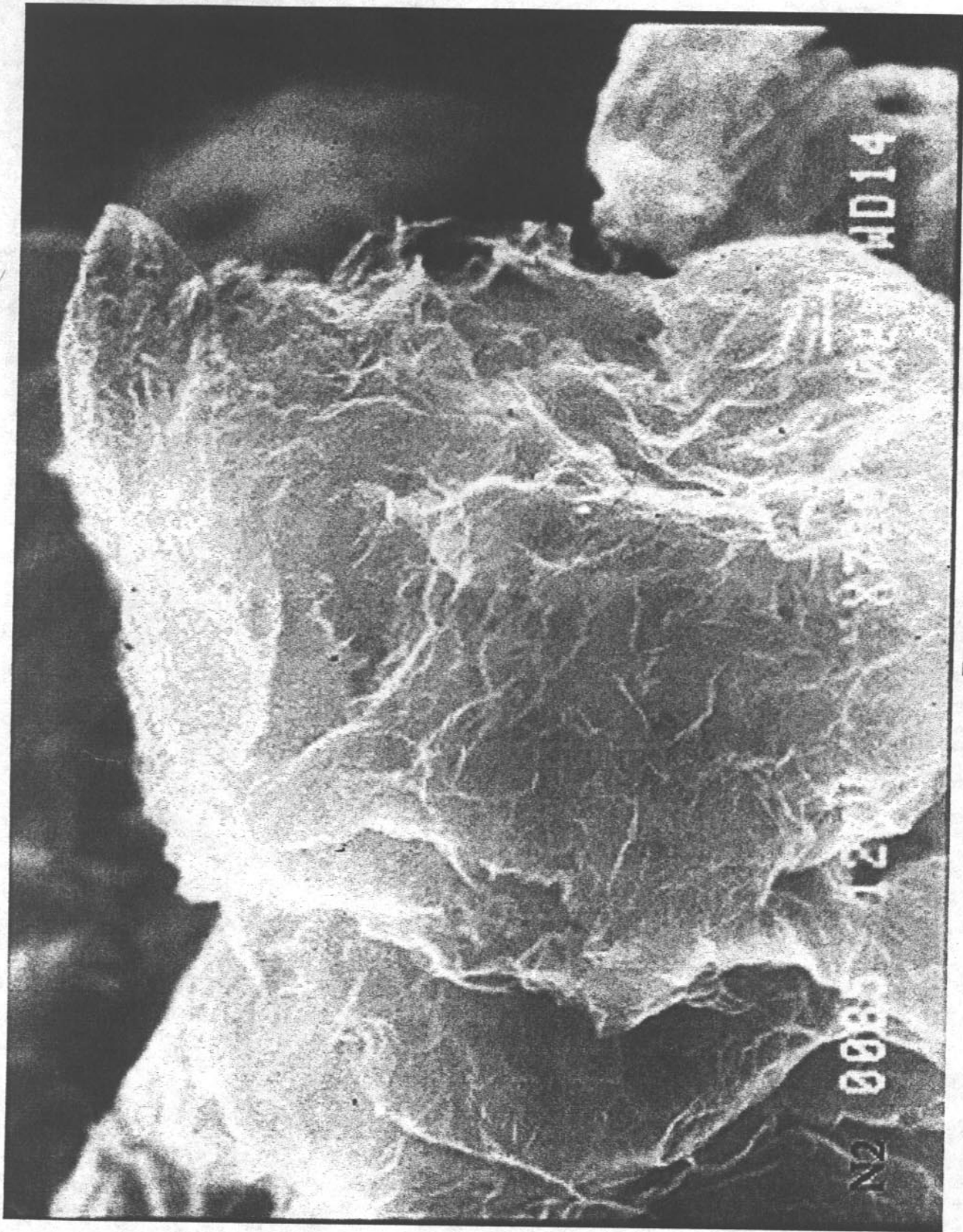


Рис.1г

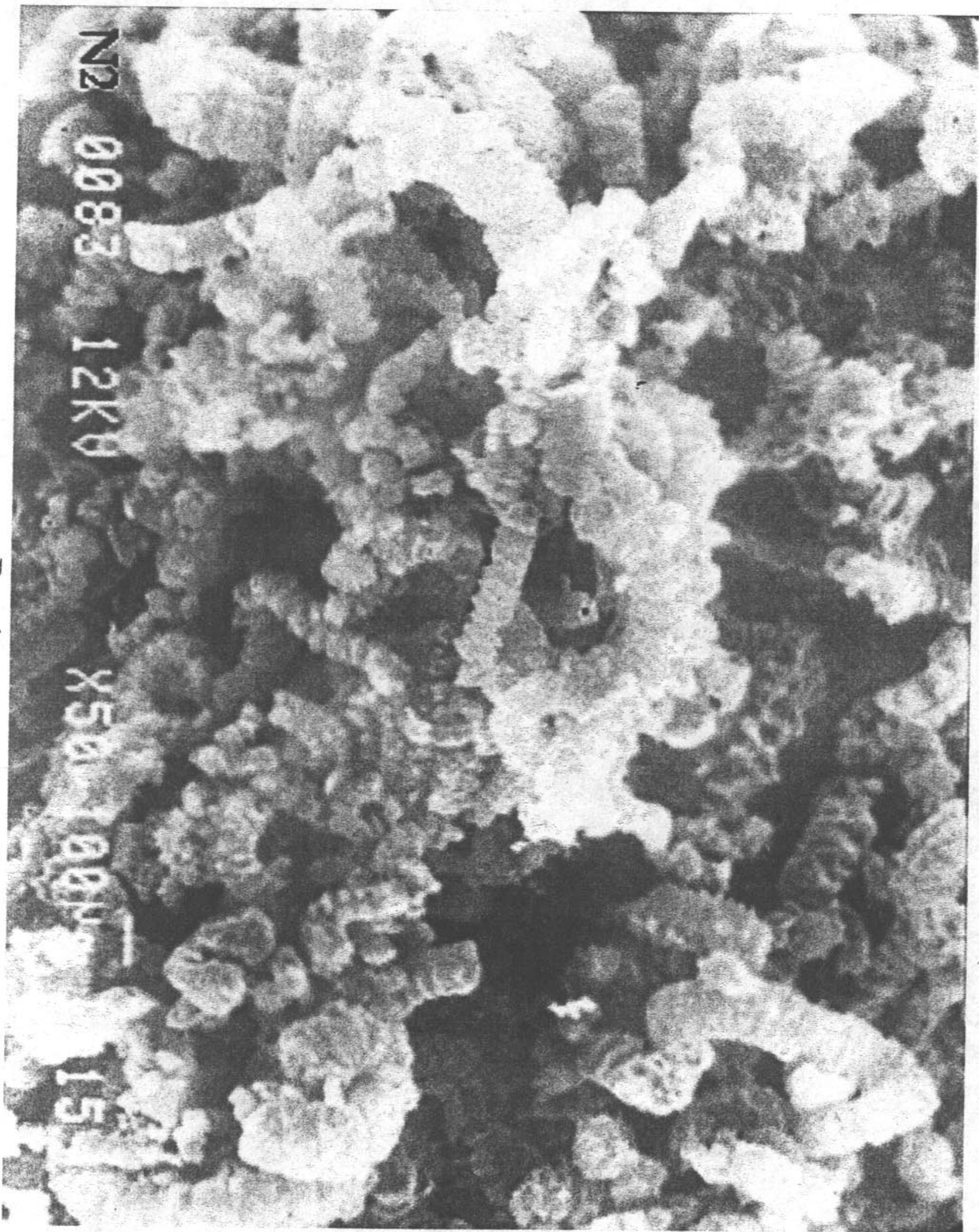
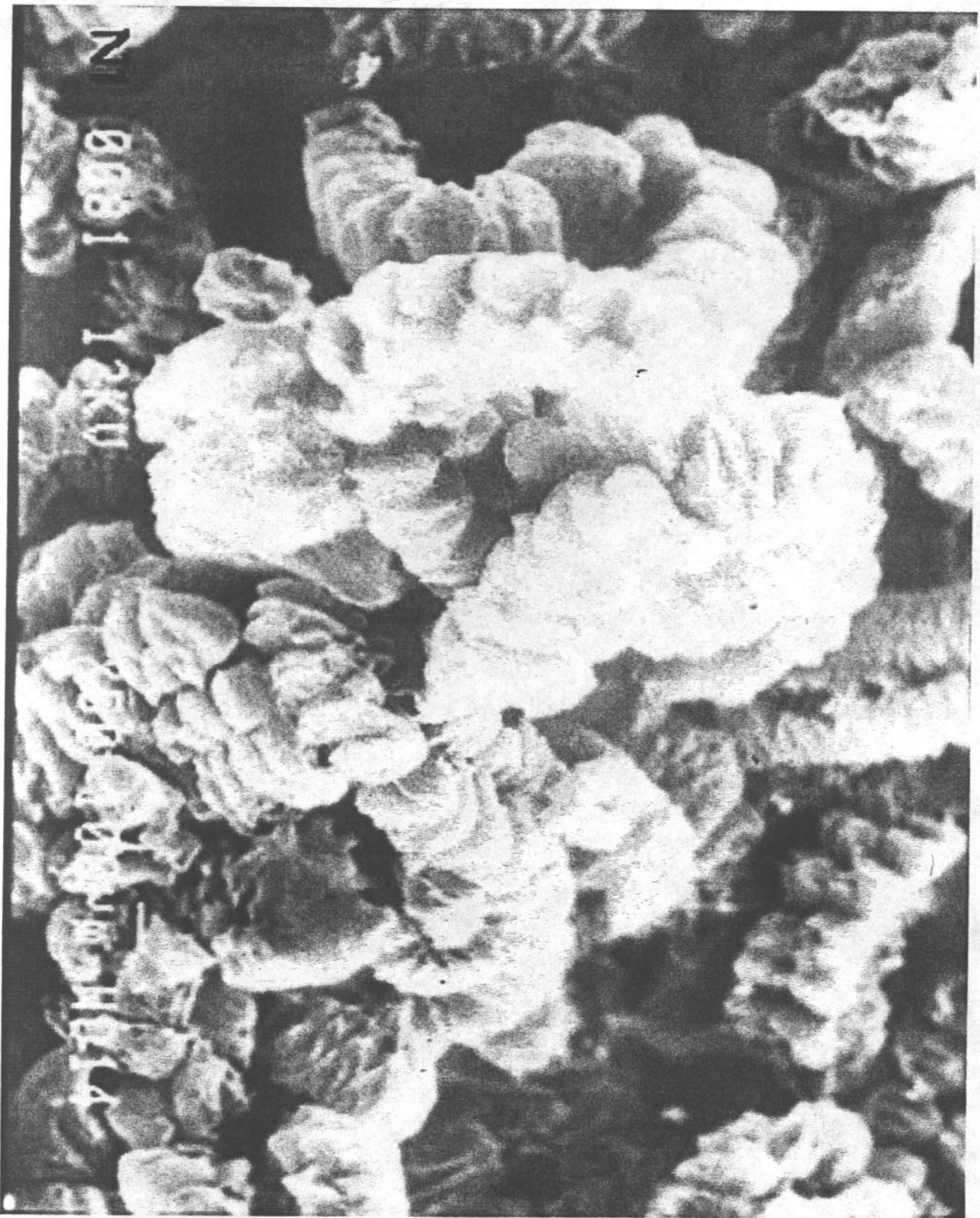


Рис.1в



Рис.16



Puc.1a