

PACS: 61.46.Bc, 33.25.-j, 33.20.Fp

А.Д. Алексеев¹, Е.В. Ульянова¹, В.В. Трачевский², Л.И. Иващук²,
С.В. Зимина³

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ГЕНЕЗИСА СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

¹Институт физики горных процессов НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

²Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины
б. Акад. Вернадского, 36, г. Киев-142, ГСП, 03680, Украина

³Технический центр НАН Украины
ул. Покровская, 13, г. Киев, 04070, Украина

Статья поступила в редакцию 11 мая 2010 года

Методами комбинационного рассеяния (КР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^{13}C в матрицах ряда углей (от бурого до антрацита) идентифицированы трех-, двух- и одномерные полимерные компоненты. Описаны особенности структурно-функциональных преобразований углеводородных композиций, сопряженные с возрастанием степени метаморфизма. Особого внимания заслуживают данные, позволяющие по соотношению фрагментов $=\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ объяснить эволюцию реакционной способности углей. Установлено, что размер упорядоченных кластеров в структуре антрацитов и суперантрацитов (содержащих максимальное количество углерода) наименьший в генетическом ряду углей.

Ключевые слова: ядерный магнитный резонанс на ^{13}C , спектроскопия комбинационного рассеяния, наноструктура ископаемых углей, sp^2 -, sp^3 -гибридизация атомных орбиталей

1. Введение

Аморфный углерод привлекает интерес благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, которые обусловлены способностью атома углерода образовывать гибридные орбитали sp^n , где n -степень гибридизации. Благодаря этому атом углерода способен формировать прочные ковалентные связи как в кристаллических структурах типа алмаза и графита, так и в сложных цепочках органических соединений. И хотя структура искусственно синтезированного аморфного углерода хорошо изучена во многих рабо-

тах, вопрос о структуре угля не решен до сих пор ввиду сложности и неоднородности его вещества. Существует большое количество моделей угольной структуры, которая характеризуется как полимерная, содержащая ароматические, гетероциклические и алифатические фрагменты, однако отсутствует единая точка зрения на ее пространственную организацию.

Предполагаемые модели во многом носят противоречивый характер. Связано это с тем, что наибольшее количество моделей угольной структуры было создано по результатам химического [1–4] и рентгеноструктурного анализа (РСА) [5–26]. Однако химические методы не могут быть источником однозначной информации о природе наблюдаемого многообразия свойств углей, поскольку основаны на разрушающих технологиях и велика вероятность образования вторичных структур в процессах пробоподготовки.

В РСА основные трудности состоят в интерпретации полученных дифрактограмм, так как угли являются типичными представителями аморфных материалов. И в этом случае теория рассеяния рентгеновского излучения кристаллическими объектами не применима.

2. Состояние вопроса: обзор известных и наиболее цитируемых моделей

До настоящего времени придерживаются взгляда на уголь как на двухкомпонентную систему [14–26], состоящую из упорядоченной макромолекулярной графитоподобной сетки и сложной смеси молекул нерегулярного строения. Считается, что макромолекулярная сетка в начальной стадии метаморфизма построена из случайно распределенных углеродных решеток. С увеличением степени метаморфизма их ориентация становится упорядоченной, формирующаяся конструкция может содержать 2–4 ароматических слоя. Совокупности ароматических плоскостей (кластеров) соединены с множеством разнообразных алифатических и гидроксоароматических фрагментов, которые сшиты в макромолекулы нерегулярного строения различными мостиками. Однако взгляды разных авторов расходятся в оценке расстояний между ароматическими плоскостями графитоподобных кластеров, размеров самих кластеров и вида связи фрагментов алифатической области [9–26].

Такое многообразие точек зрения на угольную структуру связано еще и с тем, что существующие физические методы эффективны при диагностике высокоупорядоченных структур, для которых в спектрах и дифрактограммах характерны четкие пики. Для неупорядоченных веществ, таких как ископаемый уголь, наблюдаются менее информативные широкие дифракционные или спектральные линии. Поэтому главной проблемой диагностики разупорядоченных материалов остается корректная интерпретация получаемых результатов.

Учитывая сложность угля, более глубокое понимание его структуры может быть достигнуто при комплексном, разностороннем исследовании вещества угля. Использование данных одного метода может дать неожидан-

ные результаты. Так, по данным ИК-спектроскопии предложена модель структуры и реакционной способности углей [27], в которой автор отказывается от взгляда на уголь как на преимущественно ароматическое вещество, а за основу его структуры предлагает взять полисопряженную цепочечную систему. При этом автор считает, что у высокометаморфизованных углей наиболее развитая цепочечная система полисопряжения.

Однако наличие в угле структуры с упаковкой атомов по типу графитовой сомнения не вызывает. В работе [28] методом рентгеноструктурного анализа по специально разработанной методике были рассчитаны структурные факторы и функции радиального распределения атомов углей различных марок, которые позволили установить, что их основной структурной составляющей являются кластеры с графитоподобной упаковкой атомов. Преимущественный размер этих кластеров (рассчитанный по малоугловым пикам при 5 grad в единицах 2θ в $\text{Co } K_{\alpha}$ -излучении) для углей с содержанием углерода от 83 до 95% находится в пределах 2–3 нм. С повышением степени метаморфизма рост и взаимная ориентация обнаруживаемых кластеров приводят к увеличению областей упорядочения. Исключением являются угли марки Д, на дифрактограммах которых в малоугловой области не обнаружено соответствующих максимумов. В работе [28] было высказано предположение, что в этих углях могут существовать структуры с другим типом упаковки атомов.

В представляемой работе предложена новая модель угольной структуры, развиваемая с привлечением результатов использования методик ЯМР- и КР-спектроскопии.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследования углей с использованием метода ЯМР-спектроскопии ^{13}C . Благодаря совершенствованию и расширению диапазона информационных возможностей (созданию техники кросс-поляризации и вращения под магическим углом) все большее распространение при исследовании ископаемых видов топлива получает метод ЯМР ^{13}C . Важным информационным ресурсом этого метода является возможность идентификации состояний атомов углерода с sp^2 - и sp^3 -гибридизацией электронных оболочек.

Практически все известные по ЯМР ^{13}C работы используют модели, основанные на выводах РСА [29–39], в которых упорядоченная часть угольной структуры представлена конденсированными ароматическими фрагментами, а остальная часть атомов углерода, водорода, кислорода, азота, серы и других гетероатомов образует боковые связи. Поэтому выполненные работы в основном посвящены определению такого параметра, как фактор ароматичности f_a , с использованием которого оценены размеры ароматических кластеров и относительное содержание алифатических, феноксильных, карбок-ильных и алкоксидных групп [37–39].

Атомы углерода угольной матрицы, находясь в sp^3 - и sp^2 -состоянии, и обуславливают сигналы ЯМР-спектров в области значений химических сдвигов* 0–50 ppm (линейные и циклические насыщенные связи) и 100–150 ppm (ароматические и сопряженные цепочечные фрагменты). Поэтому не корректно отождествлять сигналы в области 100–150 ppm только с наличием ароматических фрагментов без учета вклада от полисопряженных цепочек, как это делают авторы работ с применением метода ЯМР ^{13}C .

Мы провели исследования углей всего ряда метаморфизма (табл. 1) с использованием многоцелевого спектрометра AVANCE-400 (Bruker, Германия). В ходе работы спектры ЯМР ^{13}C снимали с применением двух методик: 1) методики вращения образцов под магическим углом ЯМР/MAS ^{13}C с целью сужения сигнала; 2) техники кросс-поляризации ЯМР CP/MAS ^{13}C для выявления водородсодержащих фрагментов в матрице углей.

Таблица 1

Результаты химического анализа исследованных углей

Характеристика	Марки углей							
	Б	Д	Г	Ж	К	ОС	Т	А, СА
Выход летучих веществ V, %	58.7	42.9	35.6	33.1	23.7	21.4	11.2	≥ 7
Содержание, %								
углерода	69.0	81.9	85.0	86.1	89.1	90.5	92.0	9498
водорода	7.2	5.6	5.5	5.4	5.1	4.9	4.5	≥ 3.2

Примечание. Б – бурый, Д – длиннопламенный, Г – газовый, Ж – жирный, К – коксовый, ОС – отощенный спекающийся, Т – тощий, А – антрацит, СА – суперантрацит.

В процессе эксперимента отработана методика получения первичного спектра, неискаженного в процессе обработки временного спектра (спада свободной индукции, FID), так как спектры ^{13}C ЯМР образцов, снятые в разных режимах, обычно не поддаются прямому сопоставлению. Опытным путем установлено, что изменение скорости вращения ротора определяет положение сателлитов на ЯМР-спектре и оптимальной является скорость 14 kHz. При такой скорости вращения ротора сателлиты в спектре выходят за пределы области полезных сигналов, так как при меньшей, чем 14 kHz, скорости наблюдалась суперпозиция информативных сигналов и сателлитов. Спектры ЯМР ^{13}C демонстрируют влияние функциональных групп окружения углерода на величину химического сдвига при изменении степени метаморфизма. Согласно полученным спектроскопическим данным и с использованием корреляций, известных по справочным данным, идентифицировались атомы углерода различной функциональной принадлежности в углях по всей степени метаморфизма (рис. 1).

* Химические сдвиги определены относительно сигнала тетраметилсилана и выражены в миллионных долях (ppm – parts per million).

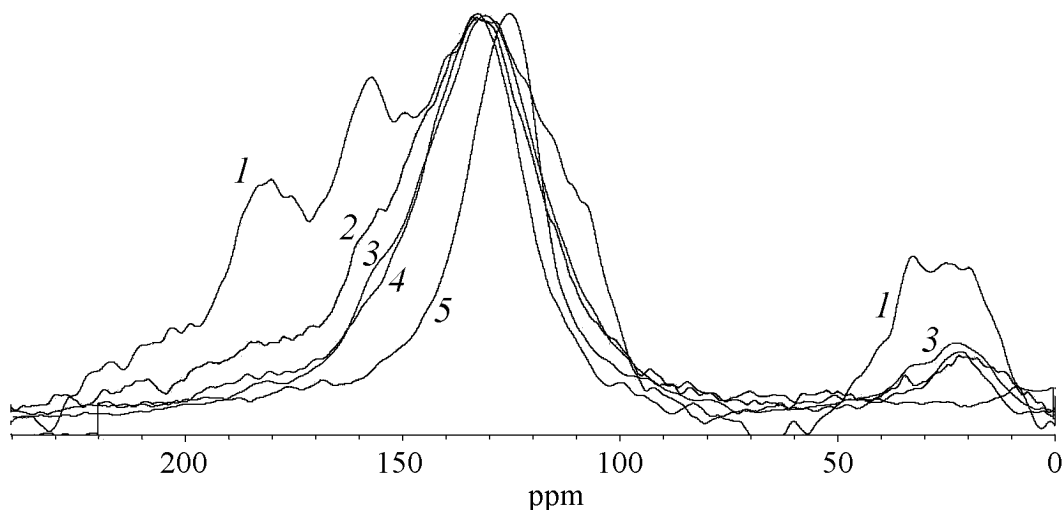


Рис. 1. Спектры ^{13}C ЯМР/MAS углей разных марок: 1 – Б, 2 – Д, 3 – Г, 4 – Ж, 5 – А

Спектры ЯМР ^{13}C образцов всех марок угля содержат линии с $\delta = 150, 135, 120$ (sp^2 -гибридизация атомных орбиталей), 40 и 21 (sp^3 -гибридизация) ppm. Для угля марок Б и Д наблюдаются интенсивные сигналы в области 150–200 ppm от атомов углерода карбонильных ($=\text{C}=\text{O}$), карбоксильных ($-\text{COO}-$) и феноксильных ($\equiv\text{C}-\text{OH}$) групп.

С ростом степени метаморфизма интегральная интенсивность сигналов атомов углерода указанных групп, а также атомов углерода в sp^3 -состоянии уменьшается. Для антрацитов сигналы в этой области практически не наблюдаются, а сравнительная интенсивность сигналов атомов углерода с sp^2 -гибридизацией (область $\delta = 100\text{--}140$ ppm) в генетическом ряду углей возрастает.

Для количественной оценки содержания углеводородных фрагментов ($\equiv\text{C}-\text{H}$) различной природы по спектрам использовали методики как интегрирования по точкам перегиба на огибающей линии суперпозиции, так и расщепления линий функционально отличающихся углеводородных составляющих. Эти методики после нескольких итераций с удовлетворительной точностью передают реальное распределение атомов углерода в составе угольных матриц между различными состояниями (табл. 2).

Для обеспечения рациональной продолжительности эксперимента, а также получения дополнительной информации была применена методика кросс-поляризации (CP/MAS). Селективность взаимодействия углерода с окружающими его атомами водорода расширяет информацию о фрагментах $\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{CH}$, а также о четвертичных атомах углерода. Как видно из рис. 2, при использовании CP/MAS значительно (в 2 раза) возрастает интегральная интенсивность сигналов спектров ЯМР ^{13}C от атомов углерода с sp^2 -гибридизацией (120, 125, 135, 150 ppm), и почти на порядок – от углерода в sp^3 -гибридизации (21, 32, 37 ppm).

Явление, как известно, обусловлено наличием в вещественной композиции угля связей $\text{C}-\text{H}$, отличающихся при дефиците водорода (соотношение

Таблица 2

Распределение функциональных структур по химическим сдвигам

Значение химического сдвига δ , ppm	Распределение атомов углерода по функциональным группам (%) для различных марок углей				
	Б $V^{\text{daf}} = 58.7\%$	Д $V^{\text{daf}} = 42.9\%$	Г $V^{\text{daf}} = 37.6\%$	Ж $V^{\text{daf}} = 31.0\%$	А $V^{\text{daf}} = 7.0\%$
200	8.58	2.08	–	–	–
180	10.38	7.0	3.3	–	1.8
157	15.11	17.9	9.3	19.5	2.5
144	1.0	10.8	–	3.6	4.6
135	8.03	15.9	16.3	22.5	4.0
130	12.65	5.08	39.87	22.9	37.0
120	3.4	18.8	16.6	18.3	50.2
110	12.78	11.74	3.93	–	–
100	2.8	3.2	–	4.4	–
39	7.04	0.2	–	0.6	–
32	6.86	4.0	3.3	4.7	–
22	5.4	2.6	3.4	2.1	–
17	3.4	–	2.0	–	–

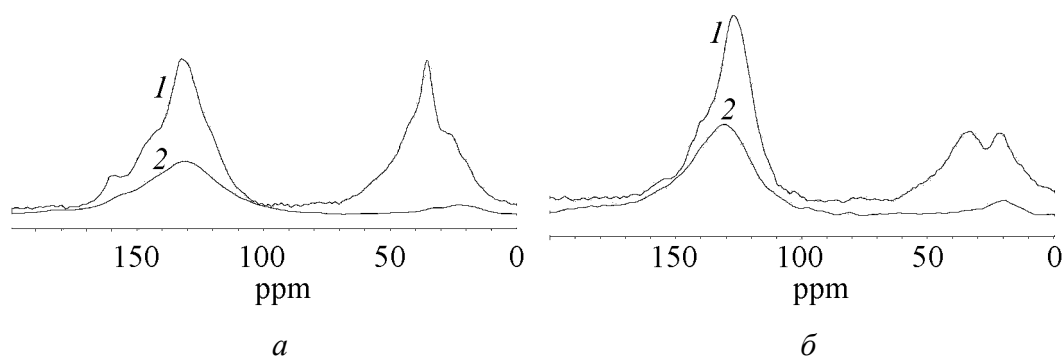


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C MAS (1) и CP/MAS (2) для углей марок Г (а) и Ж (б)

$\text{C}/\text{H} = 0.7\text{--}0.8$) высокой лабильностью. Это возможно при наличии структурных ситуаций с одновременной принадлежностью атомов водорода как минимум двум полисопряженным цепочкам. Такая структурная делокализация протонов объясняет малую интенсивность соответствующих линий в спектрах ЯМР/MAS и усиление сигнала поглощения в случае переноса поляризации протонов на атомы углерода, попадающие в зону их влияния.

Сравнение ЯМР-спектров ^{13}C CP/MAS углей марок Б, Д и Г (рис. 3) выявило интересную особенность: при одинаковых экспериментальных условиях спектры углей марок Д (летучие 42.9%) и Г (летучие 35.6%) в области с sp^2 -гибридизацией (100–150 ppm) имеют близкую интенсивность, а в области с sp^3 -гибридизацией (0–50 ppm) интенсивность спектров углей марки Г больше (рис. 3, кривые 2 и 3), чем у спектров углей марки Д, что не соответствует уменьшению содержания летучих.

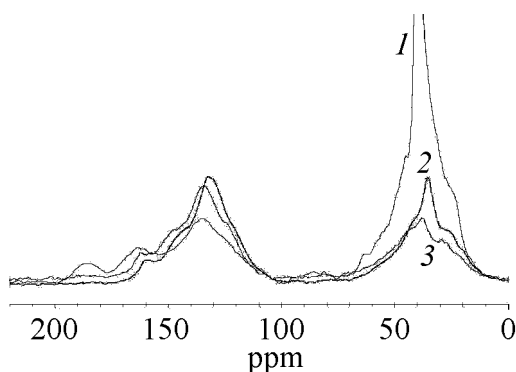


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{13}C CP/MAS углей разных марок: 1 – Б, 2 – Д, 3 – Г

Для углей всех трех марок интенсивность сигнала в интервале 40–42 ppm обусловлена вкладом атомов углерода групп $-\text{CH}_2-$ и четвертичного углерода, вклад от групп $-\text{CH}_3$ (интервал 0–30 ppm) невелик. При переходе к углям марки Ж с $V^{\text{daf}} = 33.1\%$ происходит скачкообразное перераспределение интенсивностей между группами с четвертичным углеродом, $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$, поскольку спектры в этой области четко разделяются на две компоненты (рис. 2,б). Такая форма линий в области, характерной для атомов углерода с sp^3 -гибридизацией, сохраняется в спектрах остальных марок (при постепенном уменьшении интенсивности этой формы) вплоть до антрацитов, где указанные линии практически не обнаруживаются.

На рис. 4 показана эволюция соотношения атомов углерода в состояниях с sp^2 -, sp^3 -гибридизацией при метаморфизме. Из диаграммы видно, что на фоне последовательного роста содержания атомов углерода в sp^2 -состоянии для углей марки Д (начало метаморфизма углей) наблюдается аномальное возрастание этого показателя. При обсуждении полученных результатов предположено, что вклад в интенсивность линии sp^2 -гибридизированных атомов углерода, кроме ароматической составляющей, вносят сопряженные цепочечные фрагменты.

Исследования углей с использованием метода КР-спектроскопии. Для подтверждения и детализации данных, полученных с помощью ЯМР-спектроскопии, был применен метод КР-спектроскопии. Как известно, этот метод широко применяется для изучения аморфных углеродных материалов. Основным его преимуществом является то, что исследуемые образцы не требуют специальной подготовки, а сами КР-спектры аллотропных модификаций углерода существенно различаются. Это весьма важно для установления структуры вещества и причин ее преобразования под влиянием внешних воздействий.

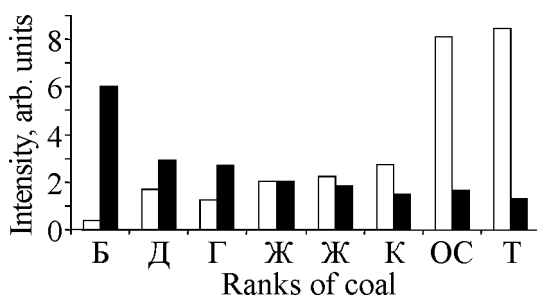


Рис. 4. Диаграммы соотношения углерода в sp^2 - и sp^3 -гибридизации: \square – sp^2/sp^3 , \blacksquare – CH_2/CH_3

Для углей всех трех марок интенсивность сигнала в интервале 40–42 ppm обусловлена вкладом атомов углерода групп $-\text{CH}_2-$ и четвертичного углерода, вклад от групп $-\text{CH}_3$ (интервал 0–30 ppm) невелик. При переходе к углям марки Ж с $V^{\text{daf}} = 33.1\%$ происходит скачкообразное перераспределение интенсивностей между группами с четвертичным углеродом, $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$, поскольку спектры в этой области четко разделяются на

Как известно, КР-спектр идеального графита характеризуется G-полосой (частотный сдвиг 1580 cm^{-1}), которая соответствует колебаниям атомов углерода в базисной плоскости, т.е. вдоль кристаллографического направления a . С появлением структурных несовершенств (дефектов графитовых плоскостей, наличия гетероатомов и т.д.) возникает так называемая D-полоса

при 1350 cm^{-1} . Кроме дефектов строения, согласно обзорной работе [42] на ширину и положение *D*- и *G*-полос влияют структурное разупорядочение и наличие сопряженных цепочек [41–43].

В работах [41–46] КР-спектроскопия применена для определения характеристик структурного упорядочения в аморфном углероде, графите, керогене и петрографических составляющих углей. Однако не были выполнены последовательный анализ углей по всей степени метаморфизма и сравнение результатов с другими методами.

Нами проведены эксперименты на твердотельном лазере 473 nm Ciel с мощностью 17 mW (производитель Eurolase). Регистрацию комбинационного рассеяния осуществляли с помощью системы регистрации МОРС 1/3648, сделанной на базе линейной ПЗС TCD1304DG (Toshiba, Япония). Отраженный свет лазера отсекали с использованием фильтра LPO2-473RS-50 (Shemrock, Англия), установленного перед системой регистрации. При записи спектров на ПК использовали программное обеспечение МОРС (Троицк, Россия). Каждый спектр регистрировали в течение 1 min. Спектры обрабатывали с помощью программы OriginPro7.5 со встроенным модулем PeakFit. КР-спектры всех углей были нормированы на максимум интенсивности.

Полученные КР-спектры углей всех марок (рис. 5) характеризуются сложным составом – наличием широких как *D*-, так и *G*-полос с большим значением соотношения I_D/I_G (где I_D и I_G – максимумы интенсивности соответственно полос *D* и *G*). Известно, что соотношение I_D/I_G характеризует степень структурного разупорядочения (чем больше значение I_D/I_G , тем выше степень разупорядочения [42]).

Проведенные исследования показали, что КР-спектры углей марок Д, Г, Ж, К, ОС раскладываются на пять составляющих, марки Т – на четыре, А – на три, СА – на две составляющие, т.е. с ростом степени метаморфизма КР-спектры углей упрощаются. Однако при этом интенсивность *D*-полосы остается достаточно большой (порядка 0.6 arb. units). Уширение *D*-полосы на КР-спектрах углей марок от Д до Т вызвано, по нашему мнению, существованием полос, соответствующих структурно менее связанным $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2$ -группам. Это косвенно подтверждается уменьшением ширины *D*-полосы на КР-спектрах с увеличением степени метаморфизма. Заметное упрощение характера спектров в углях марок Т, А и СА связано со значительным уменьшением углеводородной составляющей, что подтверждается данными ЯМР-спектроскопии (см. рис. 4).

Явным исключением являются угли марки Д (рис. 5,а). Интенсивность *D*-полосы мала (~ 0.3 arb. units) по сравнению с соответствующими полосами углей других марок (отношение I_D/I_G минимально, см. табл. 3), при этом ширина *G*-полосы максимальна. Из простого анализа соотношения I_D/I_G угля марки Д следует, что степень упорядочения его структуры даже больше, чем у углей марки А.

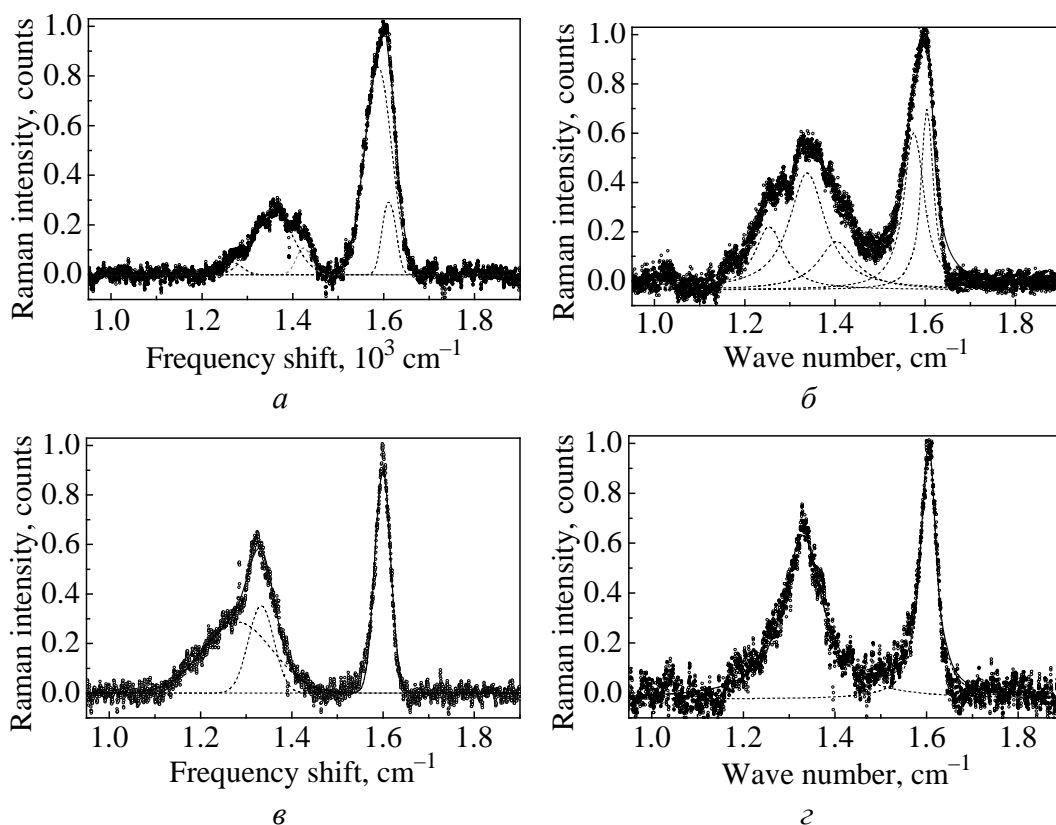


Рис. 5. КР-спектры углей разных марок: а – Д (шахта «Трудовская»), б – Ж (шахта им. А.А. Скочинского), в – А (шахта «2-2бис»), з – суперантрацит (шахта «Прогресс»)

Таблица 3

Данные по соотношению интенсивностей полос I_D/I_G , размера L_a и ширины полосы на половине высоты FWHM полосы G по всем маркам углей

Марка угля, название шахты	Частотный сдвиг, cm^{-1}		I_D/I_G	$L_a, \text{Å}$	FWHM, cm^{-1}
	D	G			
Кокс пековый	1362	1612	0.94	46.6	64
СА, ш. «Прогресс»	1336	1609	0.72	41.6	42
А, ш. «2-2 бис»	1325	1599	0.64	46.5	43
Т, ш. им. С.М. Кирова	1347	1608	0.50	61,8	49
ОС, ш. «Южная»	1337	1619	0.55	55.3	61
Ж, ш. им. А.А. Скочинского	1342	1599	0.58	51.2	53
Г, ш. им. Е.Т. Абакумова	1362	1596	0.49	60.2	80
Д, ш. «Трудовская»	1365	1604	0.27	112.8	75

Рассмотрим, за счет чего может осуществляться упорядочение в этих углях. Для начала отметим, что данное утверждение противоречит многочисленным РСА-исследованиям. Дифракционная картина угля марки Д характеризуется очень слабым и размытым максимумом при ~ 10 grad в единицах

2θ в $Mo K_{\alpha}$ -излучении (по сравнению с дифрактограммами других углей), что указывает на наибольшую степень разупорядочения [28]. При этом, как показано в работах [28,40], малоугловое рассеяние углями марки Д не имеет явно выраженных структурных максимумов в области векторов дифракции $s \sim 3 \text{ nm}^{-1}$, в отличие от углей других марок. В этих же работах высказано предположение, что в угле марки Д могут существовать кластеры с другим типом упаковки атомов и значительно больших размеров. Действительно, столь малое значение I_D/I_G соответствует достаточно большим значениям размеров кластеров, определенных из КР-спектров по формуле, предложенной в [41,42]:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a}, \quad (1)$$

где $C(\lambda)$ – коэффициент пропорциональности, зависящий от длины волны лазера λ : $C(\lambda) = C_0 + \lambda C_1$ ($C_0 = -12.6 \text{ nm}$, $C_1 = 0.033$). Для $\lambda = 473 \text{ nm}$ $C(\lambda) = 3.01 \text{ nm}$. Подстрочный индекс a означает, что размеры рассчитываются в базисной плоскости, т.е. вдоль кристаллического направления a для идеальной решетки графита. Размер L_a в КР-спектроскопии соответствует ширине упорядоченного кластера. В РСА для определения размеров L_a, L_c кристаллитов используют формулу Селякова–Шерера. Направлению a в кристаллической решетке графита соответствует линия (110), интенсивность которой для аморфного углерода очень мала, а значит, велика погрешность вычислений. Поэтому величины L_a , вычисленные по данным КР-спектроскопии, не сопоставимы с данными РСА. Тем более, что применение понятия «кристаллит» для аморфного углерода не корректно. Результаты расчетов размеров кластеров L_a для угля марки Д, а также для углей других марок приведены в табл. 3.

Из представленной таблицы видно, что размеры L_a в углях средней стадии метаморфизма практически не меняются и находятся в пределах 50–60 Å, для углей марок А и СА они составляют $\sim 45 \text{ Å}$, в то время как для марки Д размер L_a наибольший ($\sim 110 \text{ Å}$), что хорошо коррелирует с выводами работ [28,40] по малоугловому рассеянию. Данные табл. 3 также указывают на то, что с ростом степени метаморфизма углей хотя и происходит уменьшение «ширины» графитоподобного кластера, однако при этом согласно дифрактограммам, приведенным в [28], увеличивается его размер в другом направлении.

Из работы [42] известно, что изменение интенсивности D -полосы может быть связано не только с деформацией ароматических колец (что увеличивает значение I_D/I_G), но и с наличием сопряженных цепочек (что, наоборот, значение I_D/I_G уменьшает). Если при этом цепочки образуют сопряженную полимерную систему (т.е. укладываются с определенной периодичностью), то КР-спектры будут характеризоваться достаточно большой степенью упорядочения. Следовательно, изменение ширины D - и G -полос и рост величины I_D/I_G с ростом степени метаморфизма углей связано с одновременным протеканием двух процессов: нарушений в полимерной матрице и роста степени упорядочения в самом графитоподобном кластере.

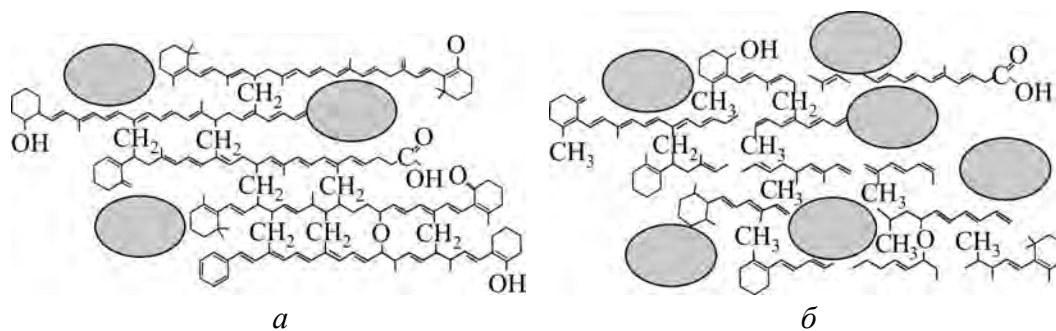


Рис. 6. Угольная структура углей марок Д (а) и Ж (б); \ominus – графитоподобные структуры

Таким образом, анализируя данные КР-спектроскопии и сопоставляя их с данными методов РСА и ЯМР, схематическую модель угольной структуры для углей марки Д (начало ряда каменных углей) и ее изменения при переходе к спекающимся углям средней стадии метаморфизма можно представить в виде, изображенном на рис. 6.

Наша модель предполагает, что структура угля марки Д представляет собой упорядоченную полимерную матрицу, включающую в себя хаотично расположенные графитоподобные кластеры (рис. 6,а). В структуре остальных углей, уже начиная с марки Г (рис. 6,б), преобразование угольной структуры идет за счет нарушения периодичности сопряженных фрагментов полимерной матрицы, связывающей графитоподобные кластеры. При этом происходит перестройка и в самих графитоподобных кластерах, сопровождающаяся их взаимной переориентацией и образованием областей упорядочения со структурой идеального графита, размер которых меньше исходного размера графитоподобного кластера.

Рост интенсивностей *D*-полос в КР-спектрах антрацитов и суперантрацитов указывает на уменьшение размеров областей упорядочения, т.е. угольное вещество аморфно даже в суперантрацитах. Как видно из табл. 3, размер графитоподобных кластеров в углях марок А и СА наименьший в ряду метаморфизма и сопоставим с размером кластеров пекового кокса. И хотя данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют об увеличении степени упорядоченности графитоподобных кластеров в углях марок А и СА, данные КР-спектроскопии позволяют предположить существование искажений на периферии решеток графитоподобных кластеров, что и вызывает возрастание интенсивности *D*-полосы.

Выводы

Результаты исследований ЯМР и КР-спектроскопии показывают, что углеводородную матрицу в углях марки Д можно представить в виде полимера, состоящего из сопряженных цепочек, обладающих периодичностью. Преобладание групп $-CH_2-$ над группами $-CH_3$ дает возможность предположить, что сопряженные цепочки связаны между собой через $-CH_2-$ группы, хотя возможны соединения через кислород, серу. Это дает основание считать структуру угля марки Д наиболее близкой к структуре классических

полимеров, что объясняет большие, чем в углях средней стадии метаморфизма, плотность, прочность, пластичность, характерные для этих углей.

Хотя уголь марки Г по спектрам ЯМР более похож на уголь марки Д, в его КР-спектрах отмечено значительное возрастание беспорядка (соотношение I_D/I_G увеличивается в два раза). Это свидетельствует о нарушении упорядоченности, присущей структуре марки Д за счет нарушения в полимерной сопряженной системе. Отмеченная особенность делает структуру угля марки Г более близкой к структуре угля марки Ж.

Структура углей остальных марок, начиная с Ж, характеризуется равенством или даже преобладанием $-CH_3$ групп в сравнении с группами $-CH_2-$ и атомами четвертичного углерода, что возможно за счет нарушения упорядоченности полисопряженных цепочек и длины вплоть до полного исчезновения цепочек в антрацитах.

1. P.R. Solomon, Am. Chem. Soc. Symp., Washington (US), Ser. 169, 61 (1981).
2. J.W. Larsen, J. Covach, Organic chemistry of coal. ACS Symposium, New-York (US), Ser. 71, 36 (1978).
3. C.L. Spiro, Fuel **60**, 1121 (1981).
4. N.C. Deno, K.W. Curry, B.A. Greigger, A.D. Jones et al., Fuel **60**, 210 (1981).
5. C. Mahadevan, Quart. J. Geol. Min. Met. Soc. Ind. **7**, 1 (1935).
6. P.H. Given, Fuel **39**, 147 (1960).
7. L.A. Heregy, Amer. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr. **25**, 38 (1980).
8. D.W. van Krevelen, Coal – Typology, Chemistry, Physics, Constitution, Elsevier, Amsterdam (1961).
9. P.B. Hirsch, Proc. Roy. Soc. London **226**, 143 (1954).
10. P.B. Hirsch, in: Proc. Res. Conf. on Science in Use of Coal, Sheffield (1958), p. 29.
11. Л.К. Лазаров, Г.К. Ангелова, Структура и реакции углей, Изд-во Болгарской АН, София (1990).
12. В.И. Касаточкин, ДАН СССР. Физическая химия **86**, 759 (1952).
13. В.И. Саранчук, А.Т. Айруни, К.Е. Ковалев, Надмолекулярная организация, структура и свойства угля, Наукова думка, Киев (1988).
14. L.E. Alexander, E.C. Sommer, J. Phys. Chem. **60**, 1646 (1956).
15. Y.N. Shinn, Fuel **63**, 1187 (1984).
16. F. Derbishire, A. Marzec, H.R. Schulten, M.A. Wilson et al., Fuel **68**, 1091 (1989).
17. H. Girgoriew, J. Appl. Cryst. **21**, 102 (1988).
18. J.L. Boulmier, A. Oberlin, J.N. Rouzaud, M. Villey, Scanning electron microscopy, S.E.M. Inc., AMF O'Hare, Chicago (1982), p. 1523–1538.
19. J.N. Rouzaud, A. Oberlin, Advanced methodologies in coal characterization, Elsevier, Amsterdam (1990).
20. H. Shi, J.N. Reimers, J.R. Dahn, J. Appl. Cryst. **26**, 827 (1993).
21. L. Lu, C.K. Sahajawalla, D. Harris, Carbon **39**, 1821 (2001).
22. B. Feng, S.K. Bhatia, J.C. Barry, Carbon **40**, 481 (2002).
23. B. Feng, S.K. Bhatia, J.C. Barry, Fuel **17**, 744 (2003).
24. T. Petersen, I. Yarovsky, I. Snook, D.G. McCulloch, Carbon **4**, 2457 (2004).
25. D. Prinz, W. Pyckhout-Hintzenb, R. Littke, Fuel **38**, 547 (2004).

26. *Sudip Maity, Pinaki Mukherjee*, *Current Science* **91**, 340 (2006).
27. *Н.Д. Русьянова*, Углекислоты, Наука, Москва (2003).
28. *А.Д. Алексеев, Г.М. Зелинская, А.Г. Ильинский, И.Г. Кабан, Ю.В. Лепеева, Г.С. Могильный, Е.В. Ульянова, А.П. Шпак*, *ФТВД* **18**, № 3, 35 (2008).
29. *G.E. Maciel, V.J. Bartuska, F.P. Miknis*, *Fuel* **58**, 391 (1979).
30. *F.P. Miknis, M. Sullivan, V.J. Bartuska, G.E. Maciel*, *Org. Geochem.* **3**, 19 (1981).
31. *F.P. Miknis*, *Magn. Reson. Rev.* **7**, 87 (1982).
32. *R.H. Nowman, M.N. Sim, J.H. Johnston, J.D. Collen*, *Fuel* **67**, 420 (1982).
33. *Y. Ohtsuka, T. Nozawa, Y. Tomita, M. Hatano*, *Fuel* **83**, 1363 (1984).
34. *А.Д. Алексеев, Н.Н. Сереброва, Е.В. Ульянова, В.Я. Прошко*, ДАН УССР. Сер. Б № 3, 3 (1987).
35. *R.H. Newman, M.N. Sim, J.H. Johnston, J.D. Collen*, *Fuel* **67**, 420 (1988).
36. *P. Pa'nek, G. Scheler, J. Neiser*, *Fuel* **69**, 813 (1990).
37. *J. Newman, L.C. Price, J.H. Johnston*, in: *Proc. of New Zealand Oil Explor. Conf.* (1994), p. 370.
38. *P. Straka, J. Brus, J. Endrysova*, *Chem. Pap.* **56**, 182 (2002).
39. *R.P. Suggete, W.W. Dickinson*, *Coal Geology* **57**, 1 (2004).
40. *Г.С. Могильный, А.П. Скоблик, О.Н. Разумов, Е.В. Ульянова, В.Г. Гаврилюк*, *Металлофиз. новейшие технол.* **31**, 815 (2009).
41. *С.С. Букалов, Л.А. Михалицын, Я.В. Зубавичус и др.*, *РХЖ* **50**, № 1, 83 (2006).
42. *J. Robertson*, *Mater. Sci. Eng.* **R37**, 129 (2002).
43. *Nikolas Larouche, Barry L. Stansfield*, *Carbon* **48**, 620 (2010).
44. *M. Petraki, A. Proyer, E. Mposkos et al.*, *Earth Planet. Sci. Lett.* **241**, 672 (2006).
45. *B. Wopenka, J. Pasteris*, *Amer. Mineral.* **78**, 533 (1993).
46. *R.M. Bustin, J.V. Ross, J.-N. Rouzaud*, *Coal Geology* **28**, 1 (1995).
47. *B. Valentin, A. Guedes, A.C. Prieto, M.J. Lemos de Sousa*, *Edição Especial.* № 1, 318 (2004).

А.Д. Алексеев, К.В. Ульянова, В.В. Трачевський, Л.І. Іващук, С.В. Зими́на

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДІВ КОМБІНАЦІЙНОГО РОЗСІЯННЯ ТА ЯДЕРНОГО МАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ГЕНЕЗИСУ СТРУКТУРИ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІЛІВ ПРИРОДНОГО ПОХОЖДЕННЯ

Методами комбінаційного розсіяння (КР) та ядерного магнітного резонансу (ЯМР) ^{13}C в матрицях ряду зразків вугілля (від бурого до антрацита) ідентифіковані три-, дво- та одновимірні полімерні компоненти. Описано особливості структурно-функціональних перетворень вуглеводневих композицій, вияв яких спряжений зі зростанням ступеня метаморфізму. Особливої уваги заслуговують дані, що дозволяють, зважаючи на співвідношення фрагментів $=\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-$ та $-\text{CH}_3$, пояснити еволюцію реакційної здатності вугілля. Встановлено, що розмір впорядчених кластерів у структурі антрацитів і суперантрацитів найменший в генетичному ряду вугілля.

Ключові слова: ядерний магнітний резонанс на ^{13}C , спектроскопія комбінаційного розсіяння, наноструктура викопного вугілля, sp^2 -, sp^3 -гибридизація атомних орбіталей

A.D. Alexeev, E.V. Ulyanova, V.V. Trachevsky, L.I. Ivaschuk, S.V. Zymina

APPLICATION OF NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE AND RAMAN SCATTERING METHODS FOR STUDYING GENESIS OF NATURAL CARBON NANOMATERIALS STRUCTURE

By using Raman and ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy, the three-, two- and one-dimensional polymeric components in the matrices of series of coals (from brown to anthracite) were identified. The peculiarities of structure functional transformation of hydrocarbon composition associated with the increase of metamorphism were described. Special attention is devoted to the data that allow to explain the evolution of coal reactivity based on the ratio of fragments containing $=\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-$ and $-\text{CH}_3$ groups. It was established that the size of ordered clusters in the structure of anthracite and superanthracite, containing the maximum quantity of carbon, is the lowest in the genetic rank of coals.

Keywords: ^{13}C nuclear magnetic resonance, Raman spectroscopy, nanostructure of fossil coals, sp^2 -, sp^3 - hybridization of atomic orbitals

Fig. 1. CP MAS ^{13}C NMR spectra of coals of varying ranks: 1 – B, 2 – D, 3 – G, 4 – Zh, 5 – A

Fig. 2. MAS (1) and CPMAS (2) ^{13}C NMR spectra of coals of varying ranks: a – G, б – Zh

Fig. 3. CP MAS ^{13}C NMR spectra of coals of varying ranks: 1 – B, 2 – D, 3 – G

Fig. 4. Diagram of sp^2 - sp^3 -carbon ratio: □ – sp^2/sp^3 , ■ – CH_2/CH_3

Fig. 5. Raman spectra of coals of varying ranks: a – D («Trudovskaya» mine), б – Zh («Skochinskogo» mine), в – A («2-2 bis» mine), г – superanthracite («Progress» mine)

Fig. 6. Structure of coals of D rank (a) and Zh rank (б); ○ – graphite-like structure