

## Образование композита ZnO—C с нанокристаллической структурой

© А.Х. Абдуев,<sup>1</sup> А.К. Ахмедов,<sup>1</sup> А.Ш. Асваров,<sup>1,2</sup> К.Ш. Рабаданов,<sup>2</sup> Р.М. Эмиров<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН,  
367015 Махачкала, Россия

<sup>2</sup> Дагестанский научный центр РАН, Аналитический центр коллективного пользования,  
367032 Махачкала, Россия

<sup>3</sup> Дагестанский государственный университет,  
367032 Махачкала, Россия

e-mail: cht-if-ran@mail.ru

Поступило в Редакцию 20 мая 2018 г.

В окончательной редакции 1 декабря 2018 г.

Принято к публикации 1 декабря 2018 г.

Исследован процесс формирования нанокристаллического композита в системе ZnO—C при совместной механоактивации смеси порошков оксида цинка и графита в шаровой мельнице в инертной атмосфере. Показано, что наличие графита снижает эффективность диспергирования кристаллитов ZnO. Определены основные механизмы диспергирования графита: дробление частиц за счет ударного воздействия мелющих тел и эксфолиация чешуек субмикронными частицами оксида цинка. Установлено, что в результате длительного механоактивационного воздействия на смесь ZnO—графит образуется композитная система, представляющая собой нанокристаллический порошок оксида цинка с равномерно распределенными в нем включениями микро- и нанокристаллического графита, турбостратного углерода, эксфолированных графеновых структур и аморфного углерода.

DOI: 10.21883/JTF.2019.05.47474.202-18

### Введение

Ряд уникальных физических и химических свойств, многообразие архитектурных форм оксида цинка, а также возможность достижения синергетического эффекта в различных композитных системах на его основе объясняют повышенный интерес к таким системам и делают актуальными исследования, направленные на изучение механизмов их формирования, структурных особенностей и свойств. Значительное улучшение сорбционных и фотокаталитических свойств было обнаружено в композитных системах на основе ZnO и ряда неорганических соединений (CdO, TiO<sub>2</sub>, CdS и др.) [1–3]. Композиты на основе ZnO, декорированные наночастицами металлов, широко исследуются на возможность их применения в качестве активных слоев оптоэлектронных, газо- и биосенсорных приборов, а также препаратов, обладающих бактерицидным действием [4–6].

Многочисленные исследования показывают, что углеродные материалы (графит, углеволокно, углеродные трубки, многослойный графен, фуллерены) могут не только оказывать значительное влияние на механические, электрические, фотокаталитические и прочие свойства различных неорганических соединений, но и вызывать положительную синергию между органической и неорганической фазами так называемых гибридных композитов. В связи с этим интерес к нанокompозитам на основе ZnO и различных форм углерода, являющихся частным случаем гибридных композитов, вполне оправдан. На сегодняшний день в системе ZnO—C достигнуты значительные успехи в области создания новых анодных

материалов для Li-источников тока [7,8], фотокатализаторов для очистки сточных вод [9], преобразователей солнечной и механической энергий [10], высокочувствительных био- и молекулярных сенсоров [11,12]. Определенный интерес представляет также возможность использования системы ZnO—C при изготовлении элементов прозрачной электроники [13,14].

Среди многочисленных методов синтеза дисперсных композитов на основе системы ZnO—C наиболее простым и адаптированным для массового промышленного производства представляется способ механоактивации, т.е. совместного диспергирования исходных компонентов в шаровой мельнице в различной атмосфере. Данный метод применим не только для получения композитов с нанокристаллической структурой [15], но и уникальных 2-D материалов (фосфорены, MoS<sub>2</sub>, графен и т.д.) [16]. В настоящей работе рассматриваются вопросы трансформации структуры порошковой смеси ZnO—графит и механизм формирования наноструктурированного композитного материала в процессе механоактивации (МА) в шаровой мельнице в инертной атмосфере.

### 1. Эксперимент

МА-смеси порошков ZnO (чистота > 99.9%, размер частиц 0.2–1 μm) и графита (чистота > 99.9%, размер частиц 5–20 μm), предварительно взвешенных в пропорции, соответствующей молярному соотношению 10:1, проводилась с использованием шаровой мельницы (объем камеры 5000 см<sup>3</sup>, мелющие тела в виде шаров

ZrO<sub>2</sub> диаметром 15 mm, суммарная масса мелющих тел 4000 g при массе активируемых порошков 250 g, скорость вращения 60 min<sup>-1</sup>). Для создания инертной газовой среды в ходе МА герметичную камеру шаровой мельницы после загрузки смеси порошков и мелющих тел откачивали до остаточного давления 1 Pa, а затем заполняли аргоном до давления 0.11 МПа. Длительность МА варьировала от 25 до 100 h.

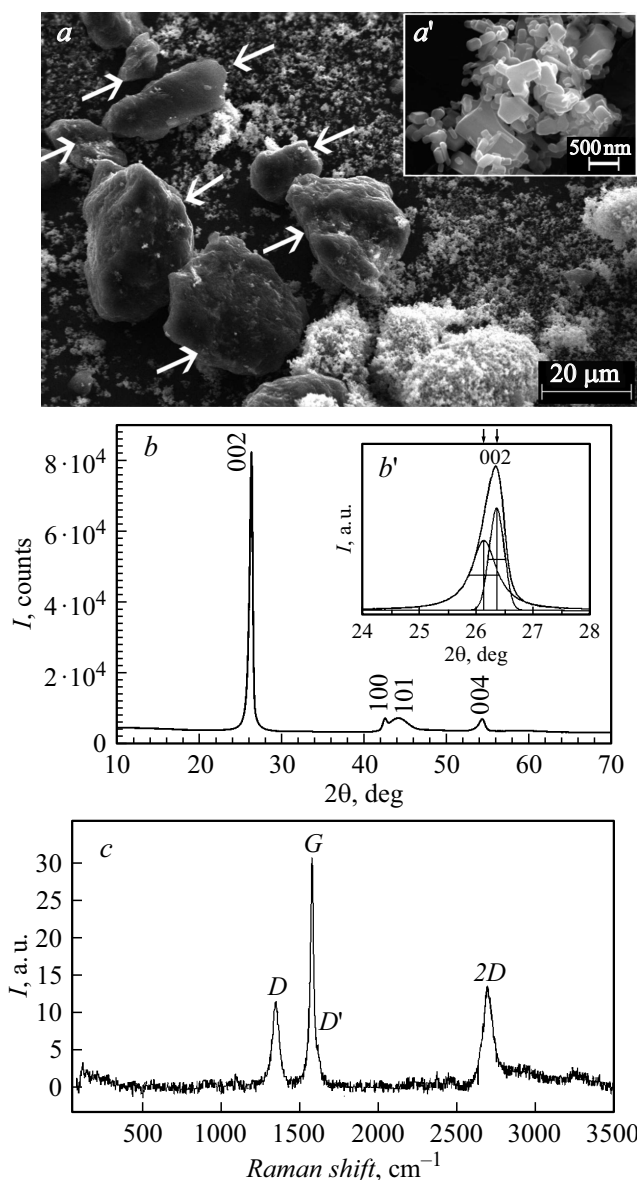
Морфология и микроструктура полученных дисперсных образцов исследовалась методами сканирующей электронной микроскопии (SEM Leo-1430) и порошковой рентгеновской дифракции (XRD Empyrean, PANalytical B.V.). Обработка данных XRD проводилась с использованием программного обеспечения HighScore Plus. Измерения удельной поверхности исходных и механически активированных смесей выполнены методом Брунауэра, Эммета и Тейлора (BET) с использованием прибора СОРБИ-MS (ЗАО „МЕТА“). Спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов при их лазерном возбуждении ( $\lambda = 532$  nm) были получены с использованием конфокального КР-микроскопа Senterra (Bruker).

## 2. Результаты исследований и обсуждение

### 2.1. Структура и морфология исходных материалов

На рис. 1, *a* представлены SEM-микрофотографии исходной смеси порошков оксида цинка и графита. Можно видеть, что частицы графита (помечены стрелками) представляют собой зерна неправильной формы с характерными размерами от 10 до 50  $\mu\text{m}$ . Морфология исходного порошка ZnO, внесенного в смесь, показана на вставке *a'* рис. 1, *a*. Можно видеть, что исходный порошок оксида цинка состоит из неоднородных по форме зерен с характерными размерами от 200 nm до 1  $\mu\text{m}$ . У части зерен просматривается характерная гексагональная кристаллическая огранка.

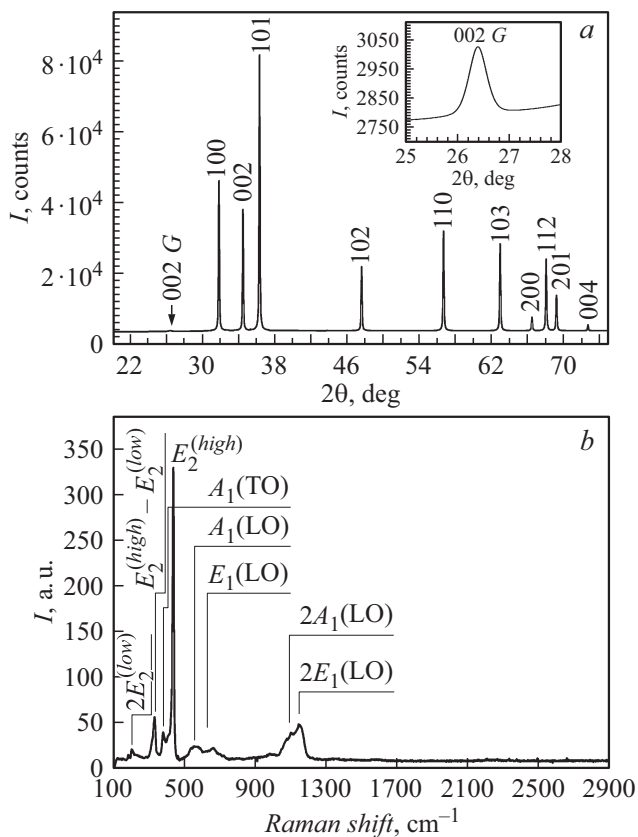
На спектре XRD порошка исходного графита (рис. 1, *b*) присутствуют рефлексы, которые наиболее близко соответствуют фазе графита с гексагональной структурой (JCPDS № 98-007-6767). Отчетливая асимметрия рефлексов от семейства плоскостей 00*l* свидетельствует о присутствии в исследуемом образце нескольких фаз графита с различной степенью кристалличности. На соответствующей вставке (вставка *b'* рис. 1, *b*) показан пример разложения профиля рефлекса 002 на две составляющие. Проведенная оценка областей когерентного рассеяния (ОКР) на основании данных углового положения и уширения двух составляющих рефлекса 002 показывает, что структурными элементами частиц графита, используемого в эксперименте, являются нанокристаллиты упорядоченной и менее упорядоченной фаз с характерными размерами 30 и 13 nm соответственно [17]. При этом степень графитизации, т. е. степень упорядоченности, определенная по



**Рис. 1.** *a* — SEM-микрофотографии исходной смеси ZnO и графита (зерна графита отмечены стрелками; на вставке *a'* — микрофотография исходных зерен ZnO); *b* — дифрактограмма исходного порошка графита (на вставке *b'* — разложение профиля рефлекса 002 графита на две составляющие); *c* — спектр комбинационного рассеяния исходного порошка графита.

отклонению рассчитанных параметров кристаллической решетки  $d_{002}$  от табличного значения, у первой фазы составляла 72%, а у второй не превышала 38%.

Разупорядоченность частиц исходного порошка графита подтверждается результатами исследования спектров комбинационного рассеяния (рис. 1, *c*). В спектре исходного порошка графита присутствует интенсивная полоса G (1578.3 cm<sup>-1</sup>), соответствующая вибрациям валентных связей C=C, менее интенсивная полоса 2D (2691 cm<sup>-1</sup>), связанная с различными межслоевыми взаимодействиями в графитоподобных материалах. Кроме



**Рис. 2.** *a* — дифрактограмма исходной смеси ZnO–C (на вставке — область дифрактограммы с рефлексом 002 графита), *b* — спектр комбинационного рассеяния исходной смеси ZnO–C.

того, в спектрах присутствуют полосы  $D$  ( $1346\text{ cm}^{-1}$ ) и  $D'$  ( $1606\text{ cm}^{-1}$ ), появление которых связывают с высокой концентрацией дефектов в слоях графита, а также «краевым» эффектом [18,19].

На рис. 2 представлены спектры рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния образца исходной смеси порошков ZnO и графита. На спектре XRD смеси можно выделить набор рефлексов, соответствующих гексагональной фазе оксида цинка (JCPDS № 00-036-1451). Лишь незначительный рефлекс, обнаруживаемый в области  $2\theta = 26.38^\circ$ , который можно отнести к отражению от плоскости 002 графита, свидетельствует о присутствии графита в исходной смеси (показан на вставке рис. 2, *a*). Доминирование рефлексов фазы ZnO на дифрактограмме можно объяснить относительно малым количеством внесенного графита (менее 2 wt.%) и низкой степенью его упорядоченности.

Параметры элементарной ячейки  $a = 0.32497$  и  $c = 0.52061\text{ nm}$  исходной фазы ZnO, рассчитанные из данных рентгеноструктурного анализа, близки к табличным значениям для объемного ZnO (параметры решетки ZnO, согласно JCPDS № 00-036-1451:  $a = 0.32498$ ,  $c = 0.52066\text{ nm}$ ).

Необходимо отметить, что интегральная ширина рефлексов от семейства плоскостей (00 $l$ ) в исходном порошке ZnO меньше ширины других рефлексов, что свидетельствует об анизотропной форме кристаллитов ZnO. Расчет областей когерентного рассеяния  $D_{100}$ ,  $D_{002}$  и  $D_{101}$ , проведенный с использованием формулы Селякова–Шеррера с учетом инструментального уширения по параметрам наиболее интенсивных рефлексов 100 ZnO, 002 ZnO и 101 ZnO, показывает, что  $D_{100}$  и  $D_{101}$  примерно одинаковы ( $\approx 280\text{ nm}$ ), в то время как  $D_{002}$  — существенно больше ( $\approx 528\text{ nm}$ ). В свою очередь, оценка вклада в уширение рефлексов дисперсности порошков и микроискажений кристаллической решетки, проведенная с использованием метода Вильямсона–Холла без учета параметров рефлексов 002 и 004, показывает, что в исходном порошке ZnO средний размер кристаллитов  $D_{W-H}$  составляет  $390\text{ nm}$ , а величина микроискажений кристаллической решетки  $(\Delta d/d) \cdot 100\%$  не превышает 0.035%.

Оценка величины удельной поверхности исходной смеси методом BET дает значение порядка  $3.7\text{ m}^2/\text{g}$ . Рассчитанный из этих данных эквивалентный размер частиц  $D_{BET}$  составляет  $290\text{ nm}$  [20], что близко к значениям характерного размера кристаллитов ZnO, полученным при обработке данных рентгеноструктурного анализа.

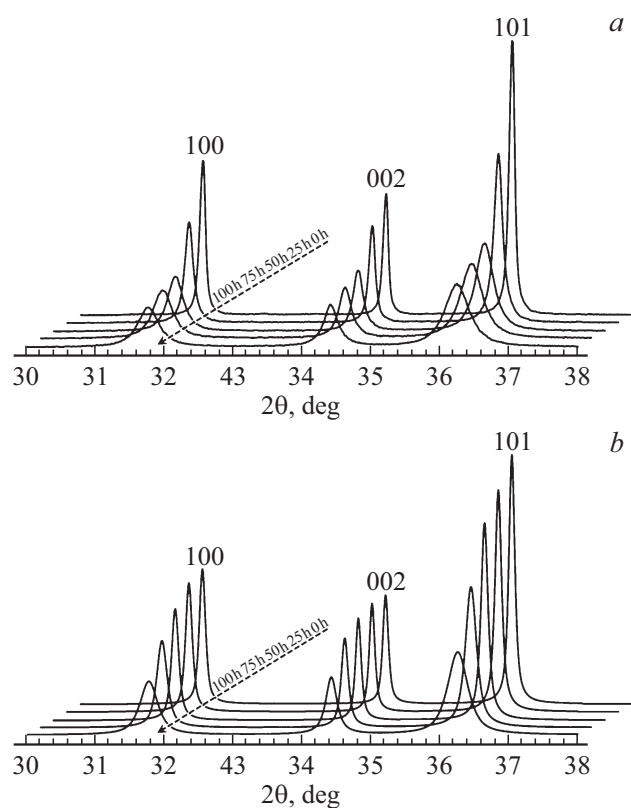
Спектр комбинационного рассеяния исходной смеси ZnO–C обнаруживает набор фоновых мод в спектральной области  $150\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ , характерный для оксида цинка, имеющего гексагональную структуру вюрцита с пространственной симметрией  $C_{6v}$ , а именно моды  $2E_2^{(low)}$  ( $201\text{ cm}^{-1}$ ),  $E_2^{(high)} - E_2^{(low)}$  ( $330.5\text{ cm}^{-1}$ ),  $A_1(TO)$  ( $379\text{ cm}^{-1}$ ),  $E_2^{(high)}$  ( $436.5\text{ cm}^{-1}$ ) и составные широкие полосы в области  $600\text{ cm}^{-1}$ , образованные модами  $A_1(LO)$  ( $579\text{ cm}^{-1}$ ) и  $E_1(LO)$  ( $590\text{ cm}^{-1}$ ), и в области  $1150\text{ cm}^{-1}$  (моды  $2A_1(LO)$  и  $2E_1(LO)$ ) [21].

Колебательная мода  $E_2^{(high)}$  связана с колебаниями атомов кислорода в совершенном кристалле ZnO. Наличие широкой полосы в области  $600\text{ cm}^{-1}$ , образованной колебательными модами  $A_1(LO)$  и  $E_1(LO)$ , обусловлено локальным разупорядочением кристаллической решетки, создаваемым вакансиями кислорода  $V_O$  и Zn в междоузлиях  $Zn_i$ .

Отсутствие характерных для графита полос рассеяния в КР-спектре исходной смеси ZnO–C можно объяснить малым количеством внесенного в смесь графита, и соответственно низкой вероятностью попадания достаточного для регистрации сигнала графитного материала в область пятна лазера возбуждения.

## 2.2. Механоактивация смеси ZnO–C

Для исследования влияния углерода на процессы диспергирования и трансформацию структуры зерен оксида цинка в настоящей работе в идентичных условиях была проведена механическая активация порошка чистого оксида цинка и порошковой смеси ZnO–C. Анализ



**Рис. 3.** Дифрактограммы порошка ZnO (а) и смеси ZnO–С (b) в угловом интервале  $30 \leq 2\theta \leq 38^\circ$  для различных времен механоактивационного воздействия.

спектров рентгеновской дифракции механоактивированных порошковых образцов показывает, что с увеличением длительности активации смеси ZnO–С наблюдается подавление рефлекса, отвечающего отражению от плоскости (002) графита и заметное изменение формы рефлексов, соответствующих гексагональной фазе ZnO. Образование каких-либо новых кристаллических фаз обнаружено не было.

На рис. 3 показана динамика изменения формы трех основных рефлексов фазы ZnO, расположенных в области углов  $30 < 2\theta < 38^\circ$ , в ходе механоактивации порошка ZnO и смеси ZnO–С. Можно видеть, что характер изменения формы рефлексов существенно отличается. Если в случае однофазной системы (ZnO) наблюдается заметное снижение интенсивности рефлексов на начальном этапе ( $t_{MA} \leq 50$  h) и более плавное уменьшение при дальнейшем воздействии, то в двухфазной системе (ZnO–С) интенсивность рефлексов в ходе первых 50 h воздействия уменьшается плавно и заметное падение в интенсивности, сопровождаемое уширением рефлексов, наблюдается только после 75 h активации. В результате 100 h воздействия в образце ZnO интенсивность рефлексов меньше, а их уширение было более значительным по сравнению с образцом ZnO–С. Наблюдаемые различия свидетельствуют о том, что процесс диспергирования оксида цинка в присутствии

графита, обладающего антифрикционными свойствами, существенно меняется. Можно полагать, что дисперсный графит способствует снижению трения между частицами оксида цинка, снижает скорость накопления ими механических напряжений и, следовательно, ведет к снижению скорости их разрушения.

Исследование динамики изменения удельной поверхности методом BET также показали, что диспергирование оксида цинка в присутствии графита замедляется. В результате 100 h механоактивационного воздействия удельная поверхность чистого порошка ZnO выросла с исходных  $3.7 \text{ m}^2/\text{g}$  до  $8.2 \text{ m}^2/\text{g}$ , тогда как в смеси ZnO–С удельная поверхность выросла только до  $6.5 \text{ m}^2/\text{g}$ .

В таблице обобщены данные XRD и BET по трансформации зерен оксида цинка в порошковой смеси ZnO–С в процессе активации. Рассчитанное соотношение параметров элементарной ячейки  $c/a$  для порошка ZnO–С монотонно возрастает во всем временном интервале диспергирования за счет увеличения параметра  $c$  и незначительного снижения параметра  $a$ . Наблюдаемый рост соотношения  $c/a$  может быть обусловлен образованием значительного числа вакансий кислорода и цинка, а также вакансионных комплексов в кристаллитах ZnO в ходе МА в инертной атмосфере [22]. В работах [23,24] на основе результатов анализа структурных и люминесцентных свойств диспергируемых порошков ZnO сделан вывод о росте механических напряжений в кристаллитах и деформации кристаллической решетки, сопровождаемых ростом параметра  $c$  при увеличении дефицита кислорода.

Оценка областей когерентного рассеяния  $D_{002}$  и  $D_{100}$ , рассчитанных по параметрам соответствующих рефлексов с использованием формулы Селякова–Шеррера, позволяет сделать вывод о том, что исходно анизотропная форма кристаллитов ZnO сохраняется во всем временном интервале механоактивационного воздействия. Динамика изменения  $D_{002}$  и  $D_{100}$  со временем диспергирования совпадает — на начальном этапе ( $t_{MA} \leq 50$  h) наблюдается плавное снижение до значений 333 и 140 nm соответственно, а затем ( $t_{MA} > 50$  h) эффективность измельчения заметно увеличивается и  $D_{002}$  и  $D_{100}$  становятся меньше 100 nm, но при этом соотношение  $D_{002}/D_{100} \approx 2$  сохраняется.

Расчет степени дисперсности порошков методом Вильямсона–Холла также показывает, что во временном интервале  $t_{MA} \leq 50$  h наблюдается плавное уменьшение размера кристаллитов ZnO и незначительный рост микроискажений в них, а при  $t_{MA} \geq 75$  h наблюдается скачкообразное уменьшение среднего размера кристаллитов  $D_{w-h}$  до 60 nm, при этом в формирующихся нанокристаллитах ZnO накапливаются значительные микроискажения кристаллической решетки. Такие значения микроискажений кристаллической решетки могут быть обусловлены формированием в нанокристаллитах ZnO в результате МА-воздействия значительного количества дефектов — дислокаций, вакансий кислорода  $V_O$  и междоузельного цинка  $Zn_i$ .

Таблица 1. Результаты обработки полученных данных XRD и BET для системы ZnO–C

	c/a	Метод						K <sub>A</sub>
		Селякова–Шеррера		Вильямсона–Холла		BET		
		D <sub>002</sub> , nm	D <sub>100</sub> , nm	D <sub>W-H</sub> , nm	(Δd/d) · 100%	S <sub>surf</sub> , m <sup>2</sup> /g	D <sub>BET</sub> , nm	
Исходный	1.60203	528	284	390	0.035	3.7	289	0.74
25 h	1.60204	416	167	325	0.090	4.7	228	0.70
50 h	1.60205	333	140	248	0.100	4.8	223	0.90
75 h	1.60216	139	60	82	0.210	4.8	223	2.72
100 h	1.60239	49	26	60	0.500	6.5	164	2.73

Примечание: c/a — соотношение параметров элементарной ячейки ZnO; D<sub>002</sub> и D<sub>100</sub> — рассчитанные с использованием формулы Селякова–Шеррера, средние размеры кристаллитов (ОКР) ZnO в кристаллографических направлениях 002 и 100; D<sub>W-H</sub> и (Δd/d) · 100% — средний размер кристаллитов ZnO и микроскажения кристаллической решетки соответственно, рассчитанные методом Вильямсона–Холла; S<sub>surf</sub> — удельная поверхность; D<sub>BET</sub> = 1071/S<sub>surf</sub> — эквивалентный размер частиц, рассчитанный из данных S<sub>surf</sub>; K<sub>A</sub> = D<sub>BET</sub>/D<sub>W-H</sub> — коэффициент агломерации.

Согласно данным, полученным методом BET, на начальном этапе диспергирования до 25 h наблюдается незначительный рост удельной поверхности. Дальнейшая активация вплоть до 75 h практически не приводит к изменению удельной поверхности. Заметный рост удельной поверхности наблюдается в образцах, прошедших 100 h активацию.

Рост удельной поверхности на начальном этапе ( $t_{MA} \leq 25$  h) обусловлен, как показали XRD-исследования, измельчением фазы ZnO в результате прямого механического воздействия мелющих тел. Наблюдаемый в данном временном интервале коэффициент агломерации  $K_A = D_{BET}/D_{W-H}$  меньше единицы. Это может быть обусловлено тем, что из данных XRD-анализа мы оценивали дисперсность фазы оксида цинка, а данные метода BET дают совокупную удельную поверхность двух фаз — ZnO и графита.

На этапе  $25 \text{ h} \leq t_{MA} \leq 75 \text{ h}$  отсутствие изменений в удельной поверхности можно объяснить тем, что наряду с уменьшением среднего размера кристаллитов ZnO и дальнейшего диспергирования графитовой фазы возможно включается процесс взаимного покрытия (пассивирования) образуемых „свежих“ поверхностей ZnO и графита [25].

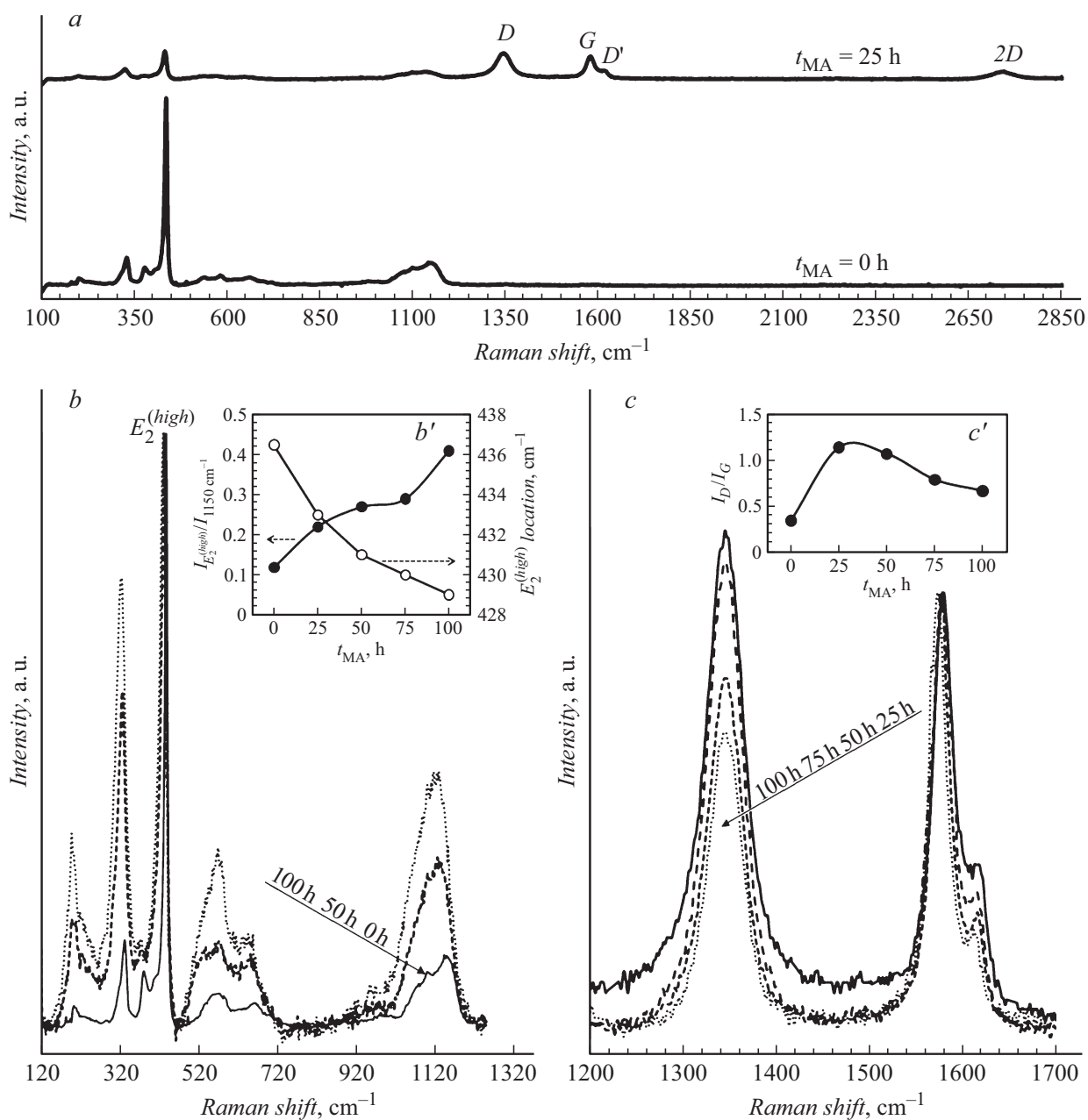
Во временном интервале  $75 \text{ h} < t_{MA} \leq 100 \text{ h}$ , в котором наблюдается заметное уменьшение среднего размера кристаллитов ZnO и увеличение удельной поверхности смеси ZnO–C, сопровождается ростом коэффициента агломерации K<sub>A</sub> до значения 2.73. Можно сделать вывод о том, что диспергируемый материал в нанокристаллическом состоянии на данном этапе агломерируется с образованием композитных гранул [25,26].

Исследование механоактивированных смесей ZnO–C методом комбинационного рассеяния дало дополнительную информацию о влиянии механоактивационного воздействия как на оксид цинка, так и на графит. На рис. 4 приведены спектры КР порошковой смеси ZnO–C, подвергнутой механохимической активации различной длительности. Из рис. 4,а можно видеть,

что в спектрах механоактивированных смесей наряду с появлением основных колебательных мод, присущих углероду, наблюдается общее снижение интенсивности всех полос, соответствующих оксиду цинка, почти на один порядок величины уже после 25 h обработки, что обусловлено экранировкой сигнала колебаний решетки ZnO в результате покрытия кристаллитов ZnO частицами графита [27].

На рис. 4,б представлена низкочастотная область спектров КР, нормализованных по наиболее интенсивной полосе E<sub>2</sub><sup>(high)</sup>. Можно видеть, что с увеличением времени МА наблюдался „красный“ сдвиг полосы E<sub>2</sub><sup>(high)</sup> и рост интенсивности составных полос в областях 600 и 1150 см<sup>-1</sup> относительно E<sub>2</sub><sup>(high)</sup> (вставка b' на рис. 4). Сдвиг полосы E<sub>2</sub><sup>(high)</sup> по отношению к стандарту ZnO (437 см<sup>-1</sup>) объясняется накоплением механических напряжений в кристаллитах ZnO с ростом длительности активации, что коррелирует с данными XRD-исследований. Рост относительной интенсивности составных полос, образованных колебательными модами A1(LO) и E1(LO), в свою очередь, тоже свидетельствует о снижении кристалличности, десорбции кислорода, образовании вакансий кислорода и встраивании избыточного цинка в междоузлия кристаллической решетки ZnO при механоактивации в инертной атмосфере. В работе [28] также наблюдался существенный относительный рост интенсивности мод A1(LO) и E1(LO), который авторы связывают с образованием в ходе диспергирования вместо изолированных вакансий кислорода промежуточных соединений цинка и кислорода, а также кислородных вакансионных комплексов.

На рис. 4,с представлена высокочастотная область спектров КР, нормализованных относительно полосы G, механоактивированных смесей ZnO–C. Можно видеть, что в результате МА-воздействия наблюдается незначительный „красный“ сдвиг полосы G и изменение соотношения интенсивности полос I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>. После 25 h активации в спектрах КР смеси наблюдается значительный

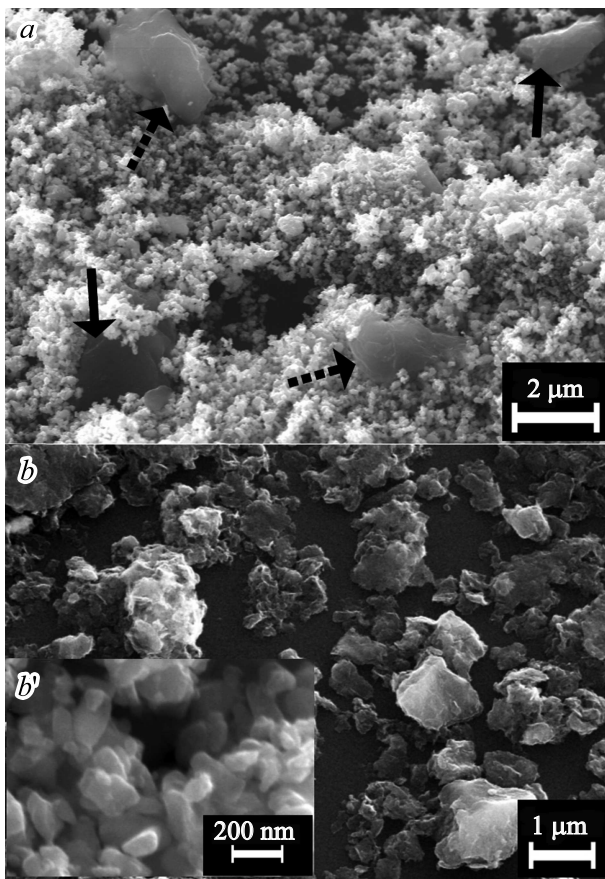


**Рис. 4.** Обзорные спектры КР исходной смеси ZnO–C и смеси, подвергнутой 25 h МА-воздействию (а); низкочастотная (b) и высокочастотная (c) области спектров КР смеси ZnO–C при различных временах МА-воздействия (на вставке b' — зависимости положения полосы  $E_2^{(high)}$  и отношения интенсивностей полосы  $E_2^{(high)}$  и составной полосы, расположенной в области  $1150\text{ cm}^{-1}$ , от времени МА; на вставке c' — зависимость отношения интенсивностей полос D и G от времени МА).

рост интенсивности полос D и D' по отношению к их интенсивности в спектрах исходного порошка графита (рис. 1, c). Соотношение  $I_D/I_G$  также растет и становится больше единицы, что свидетельствует о росте концентрации различного рода дефектов в графитовых слоях и вклада „краевого“ эффекта в ходе первых 25 h измельчения графитовой составляющей смеси. Однако, как видно из рис. 4, c, дальнейшая активация приводит к уменьшению соотношения  $I_D/I_G$  и при  $t_{MA} > 75\text{ h}$  оно становится заметно меньше единицы. Наличие аналогич-

ного перегиба на кривой зависимости  $I_D/I_G$  от времени „сухого“ измельчения графита в высокоэнергетичной шаровой мельнице показано в работе [29], однако авторы не обсуждают его природу.

Согласно трехстадийной модели разупорядочения графита до аморфного углерода [30], на первом этапе при переходе „графит–нанокристаллический графит“, соотношение  $I_D/I_G$  может увеличиваться до  $\sim 2$ . На этом этапе соотношение  $I_D/I_G$  в спектрах КР обратно пропорционально эффективному размеру нанокристаллита



**Рис. 5.** *a* — SEM-микрофотография смеси ZnO–C после 100 h механоактивационного воздействия (стрелками отмечены включения микрочастиц графита, часть из которых, отмеченные пунктирными стрелками, имеют малую толщину); *b* — эксфолированные частицы графита, полученные путем химического вытравливания оксидной фазы нанокompозита ZnO–C, полученного в результате 100 h механоактивации; на вставке *b'* — оксидная фаза нанокompозита ZnO–C, полученного в результате 100 h механоактивации.

$L_a$  в плоскости графитового слоя [31]. На следующем этапе дефекты различного рода интенсивно вводятся в графитовые слои, и в итоге на финише данного этапа нанокристаллический графит превращается в разупорядоченный, почти полностью  $sp^2$ -связанный аморфный углерод, состоящий из разориентированных шестикратных колец или колец других порядков. При этом по мере аморфизации графита происходит уменьшение соотношения  $I_D/I_G$ . На данном этапе также должен наблюдаться „красный“ сдвиг полосы  $G$ , что коррелирует с нашими результатами. Однако в спектрах КР-смеси ZnO–C не наблюдается существенное уширения полосы  $G$ , свидетельствующее о формировании сильно разупорядоченного углеродного материала в значительном количестве. Мы полагаем, что в условиях поставленного эксперимента рефлексы колебательных мод графита имеют сложную составную

структуру, обусловленную тем, что они формируются в результате наложения сигналов от частиц углерода, находящихся в различном состоянии [32]. Как показали SEM-исследования механоактивированных смесей, даже после 100 h механоактивационного воздействия в смеси все еще присутствуют достаточно крупные трехмерные частицы графита с размерами порядка нескольких микрометров. В то же время некоторые частицы графита частично прозрачны для электронного пучка микроскопа при ускоряющем напряжении 20 KV, что свидетельствует об их малой толщине (рис. 5, *a*). На рис. 5, *b* представлены SEM-микрофотографии наработанных в ходе 100 h МА чешуек графита, отделенных от ZnO путем химического вытравливания последнего. Мы полагаем, что такие частицы формируются в результате эксфолиации графита отдельными кристаллитами оксида цинка и их агрегатами (вставка *b'* на рис. 5, *b*) по механизму „micromechanical cleavage“ [33].

Таким образом, анализ и сопоставление данных спектроскопии комбинационного рассеяния и результатов исследования трансформации микроструктуры компонентов порошковой смеси ZnO–C при механоактивации в шаровой мельнице в инертной атмосфере позволяют предположить следующую последовательность процессов:

На начальном этапе происходит окутывание крупных зерен графита субмикронными кристаллитами ZnO. В результате прямого ударного воздействия мелющих тел происходит частичное диспергирование кристаллической фазы ZnO и частиц графита. При этом эффективность диспергирования фазы ZnO в присутствии графита снижается за счет антифрикционных свойств последнего. В свою очередь, окутывание крупных частиц графита более дисперсными кристаллитами ZnO уменьшает прямое воздействие мелющих тел непосредственно на зерна графита, а субмикронные зерна ZnO обеспечивают эффективную эксфолиацию графита за счет сдвиговых воздействий [34]. Дальнейшая активация смеси приводит к частичной аморфизации углеродной фазы [35] и грануляции порошковой смеси, обусловленной формированием слабосвязанных композитных агрегатов, состоящих из нанокристаллических частиц оксида цинка и графита, эксфолированных графеновых структур и аморфного углерода.

## Заключение

Методами SEM, XRD, BET и спектроскопии комбинационного рассеяния изучена трансформация структуры порошковой смеси ZnO–графит в ходе ее механоактивационного диспергирования в шаровой мельнице в инертной атмосфере. Показано, что механизм диспергирования двухфазной системы отличается от механизма диспергирования отдельных фаз. Установлено, что в результате длительного механоактивационного воздействия на смесь ZnO–графит происходит формирова-

ние гранулированного нанокompозита, состоящего из дисперсной нанокристаллической фазы оксида цинка с равномерно распределенными в ней включениями микро- и нанокристаллического графита, эксфолированных графеновых структур, турбостратного и аморфного углерода. Результаты исследования фотокаталитических свойств полученного нанокompозита ZnO–C будут представлены в ближайшем будущем.

Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН и ЦКП „Аналитическая спектроскопия“ ДГУ.

## Список литературы

- [1] Qin X., Cui L., Shao G. // J. Nanomaterials. 2013. Vol. 2013. P. 428419. DOI: 10.1155/2013/428419
- [2] Saravanan R., Khan M., Gupta V.K., Mosquera E., Gracia F., Narayanan V., Stephen A. // J. Colloid and Interface Sci. 2015. Vol. 452. P. 126–133. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.04.035
- [3] Dumbrava A., Berger D., Prodan G., Moscalu F. // Chalcogenide Lett. 2016. Vol. 13. N 3. P. 105–115.
- [4] Dixit T., Shukla M., Palani I.A., Singh V. // Opt. Mater. 2016. Vol. 62. P. 673–679. DOI: 10.1016/j.optmat.2016.10.053
- [5] Hsu Ch.-L., Fang Y.-J., Hsueh T.-J., Wang S.-H., Chang Sh.-J. // J. Phys. Chem. B. 2017. Vol. 121. N 14. P. 2931–2941. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b11257
- [6] Zhang Y., Gao X., Zhi L., Liu X., Jiang W., Sun Y., Yang J. // J. Inorg. Biochem. 2014. Vol. 130. P. 74–83. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2013.10.004
- [7] Shen X., Mu D., Chen Sh., Wu B., Wu F. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. Vol. 5. N 8. P. 3118–3125. DOI: 10.1021/am400020n
- [8] Kim Ch.H., Kim B.-H. // J. Power Sources. 2015. Vol. 274. P. 512–520. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.10.126
- [9] Sampaio M.J., Bacsá R.R., Benyounes A., Axet R., Serp P., Silva C.G., Silva A.M.T., Faria J.L. // J. Catalysis. 2015. Vol. 331. P. 172–180. DOI: 10.1016/j.jcat.2015.08.011
- [10] Masghouni N., Burton J., Philen M.K., Al-Haik M. // Nanotechnology. 2015. Vol. 26. P. 095401. DOI: 10.1088/0957-4484/26/9/095401
- [11] Hossain M.M., Shima H., Islam M.A., Hasan M., Lee M. // J. Phys. Chem. C. 2016. Vol. 120. N 31. P. 17670–17682. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b03484
- [12] Chung R.-J., Wang A.-N., Liao Q.-L., Chuang K.-Y. // Nanomaterials (Basel). 2017. Vol. 7. N 2. P. 36. DOI: 10.3390/nano7020036
- [13] Абдуев А.Х., Ахмедов А.К., Асваров А.Ш. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. Вып. 14. С. 71–78. [Abduev A.Kh., Akhmedov A.K., Asvarov A.Sh. // Tech. Phys. Lett. 2014. Vol. 40. N 7. P. 618–621. DOI: 10.1134/S1063785014070153]
- [14] Yang Sh., Chen F., Shen Q., Lavernia E.J., Zhang L. // Materials (Basel). 2016. Vol. 9. P. 638. DOI: 10.3390/ma9080638
- [15] Асваров А.Ш., Ахмедов А.К., Абдуев А.Х., Муслимов А.Э., Киолерио А. // Кристаллография. 2017. Т. 62. Вып. 1. С. 143–147. [Asvarov A.Sh., Akhmedov A.K., Abduev A.Kh., Muslimov A.E., Chiolerio A. // Crystallogr. Rep. 2017. Vol. 62. P. 144–147. DOI: 10.1134/S1063774517010059]
- [16] Xing T., Mateti S., Li L.H., Ma F., Du A., Gogotsi Y., Chen Y. // Scientific Reports. 2016. Vol. 6. P. 35532. DOI: 10.1038/srep35532
- [17] Барнаков Ч.Н., Хохлова Г.П., Малышева В.Ю., Попова А.Н., Исмагилов З.Р. // Химия твердого топлива. 2015. № 1. С. 28–32. DOI: 10.7868/S0023117715010041 [Barnakov C.N., Khokhlova G.P., Malysheva V.Y., Popova A.N., Ismagilov Z.R. // Solid Fuel Chem. 2015. Vol. 49. N 1. P. 25–29. DOI: 10.3103/S0361521915010036]
- [18] Reich S., Thomsen C. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 2004. Vol. 362. P. 2271–2288. DOI: 10.1098/rsta.2004.1454
- [19] Cancado L.G., Pimenta M.A., Neves B.R.A., Dantas M.S.S., Jorio A. // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 93. P. 247401. DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.247401
- [20] Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.
- [21] Giri P.K., Bhattacharyya S., Singh D.K., Kesavamoorthy R., Panigrahi B.K., Nair K.G.M. // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 102. P. 093515. DOI: 10.1063/1.2804012
- [22] Kakazey M.G., Melnikova V.A., Sreckovic T., Tomila T.V., Ristic M.M. // J. Mater. Sci. 1999. Vol. 34. P. 1691–1697.
- [23] Salah N., Habib S.S., Khan Z.H., Memic A., Azam A., Alarfaj E., Zahed N., Al-hamedi S. // Intern. J. Nanomedicine. 2011. Vol. 6. P. 863–869.
- [24] Shinde K.P., Pawar R.C., Sinha B.B., Kim H.S., Oh S.S., Chung K.C. // J. Alloys Compounds. 2014. Vol. 617. P. 404–407.
- [25] Torchynska T., Millan B.P., Polupan G., Kakazey M. // AIMS Mater. Sci. 2016. Vol. 3. N 1. P. 204–213. DOI: 10.3934/matserci.2016.1.204
- [26] Sreckovic T., Bernik S., Cen M., Vojisavljevic K. // J. Microscopy. 2008. Vol. 232. P. 639–642. DOI: 10.1111/j.1365-2818.2008.02131.x
- [27] Кайдашев В.Е., Лянгузов Н.В., Юзюк Ю.И., Кайдашев Е.М. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 10. С. 85–89. [Kaidashev V.E., Lyanguzov N.V., Yuzyuk Yu.I., Kaidashev E.M. // Tech. Phys. 2012. Vol. 57. N 10. P. 1406–1410. DOI: 10.1134/S1063784212100088]
- [28] Scepanovic M., Sreckovic T., Vojisavljevic K., Ristic M.M. // Sci. Sinter. 2006. Vol. 38. P. 169–175. DOI: 10.2298/SOS0602169S
- [29] Gorbunova O.V., Vasilevich A.V., Baklanova O.N., Arbuzov A.B., Poserkova Y.S., Likholobov V.A. // Procedia Engineering. 2015. Vol. 113. P. 484–489. DOI: 10.1016/j.proeng.2015.07.340
- [30] Ferrari A.C. // Solid State Communications. 2007. Vol. 143. P. 47–57. DOI: 10.1016/j.ssc.2007.03.052
- [31] Tuinstra F., Koenig J.L. // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 53. P. 1126–1130. DOI: 10.1063/1.1674108
- [32] Shen T.D., Ge W.Q., Wang K.Y., Quan M.X., Wang J.T., Wei W.D., Koch C.C. // Nanostructured Materials. 1996. Vol. 7. P. 393–399. DOI: 10.1016/0965-9773(96)00010-4
- [33] Сорокин П.Б., Чернозатонский Л.А. // УФН. 2013. Т. 183. С. 113–132. [Sorokin P.B., Chernozatonskii L.A. // Physics-Uspokhi. 2013. Vol. 56. P. 105.]
- [34] He T., Li J., Wang L., Zhu J., Jiang W. // Mater. Transactions. 2009. Vol. 50. N 4. P. 749–751.
- [35] Gao Zh.-M., Jin H.-Zh., Li X.-Sh., Hua Zh. // Chem. Res. Chinese U. 2003. Vol. 19. N 2. P. 216–218.