

УГОЛЬ – СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР© ^{*}В.М. Шмалько¹, О.И. Зеленский²*Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИИ)», 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина*М.И. Рудкевич³*ООО «Ортехдиагностика», 79013, г. Львов, ул. Научная, 7а, Украина*¹ Шмалько Владимир Михайлович, канд. техн. наук, с.н.с., зам. зав. научно-техническим отделом, e-mail: v.shmalko@gmail.com² Зеленский Олег Иванович, канд. техн. наук, зам. зав. коксовым отделом, e-mail: zelen-skii.ukhin@gmail.com³ Рудкевич Марьян Иванович, канд. техн. наук, с.н.с., зам. директора, e-mail: rudkevich39@gmail.com^{*} Автор для корреспонденции

В статье рассмотрена новая аллотропная модификация углерода – графен, который является двумерным строительным материалом для углеродных материалов всех других размерностей: фуллерены (0D), нанотрубки (1D) и 3D-графит. Приведен обзор научно-технических организаций, занимающихся изучением и производством графена. Показаны размеры упорядоченных кристаллитов турбостратного углерода для углей, коксов и различных видов графита. Описаны различные виды графеновых структур: графен, графеновые ленты и пластины, оксид графена, двухслойный графен, графан и другие химические производные графена. Приведены исследования несколько разных методов синтеза и источников углерода для производства графеновых структур. Показано, что уголь является дешевым и богатым по природе материалом для производства различных наночастиц в широком масштабе.

Ключевые слова: графен, кристаллит, графит, уголь, кокс.

DOI: 10.31081/1681-309X-2018-0-3-47-55

Графен – одна из аллотропных модификаций углерода – двумерный (2D) кристалл из атомов углерода, которые образуют упорядоченную гексагональную сетку толщиной в один атом. С момента своего открытия в Манчестерском университете Геймом и Новоселовым в 2004 году [1], графен стал материалом, представляющим огромный интерес для исследовательских сообществ во всем мире. Поэтому не будет преувеличением что графен является одним из наиболее исследованных и перспективных наноматериалов за последнее десятилетие. Авторы открытия получили Нобелевскую премию в 2010 году [1].

Сейчас в университете Манчестера работает Национальный институт графена (NGI – The National Graphene Institute) – крупнейший в мире научный центр по исследованию графена. Финансирование NGI включает в себя 38 миллионов фунтов стерлингов от правительства Великобритании, как часть от 50 миллионов фунтов стерлингов, выделенных для исследований графена. Кроме того, 23 миллиона фунтов стерлингов были выделены Университету Европейским фондом регионального развития (ERDF) [2].

В табл. 1 приведены основные мировые научные центры по исследованиям графена и подготовке специалистов для графеновой инженерии. Так, миссия Кембриджский центра графена – исследовать науку и технологию графена, углеродных аллотропов, слоистых кристаллов и гибридных наноматериалов. Этот технический инновационный центр позволяет его многочисленным партнерам встречаться, обмениваться информацией и эффективно создавать совместные производственно-научные мероприятия для продвижения инновационных исследований. Кембриджский графеновый центр тесно взаимодействует с EPSRC (Engineering and Physical Sciences Research Center – исследовательский центр инженерных и физических наук). EPSRC является основным государственным агентством Великобритании для финансирования исследований и обучения в области инженерных наук и физических наук с бюджетом более 800 миллионов фунтов стерлингов в год по широкому кругу вопросов – от математики до материаловедения и от информационных технологий до структурной инженерии, включая и исследования графена.

Графеновая лаборатория института технологии в Итальянском технологическом институте (ИТ) разрабатывает новые классы и методы производства интеллектуальных материалов на основе графена и других двумерных материалов.

В 2010 году в Национальном университете Сингапура, был создан Исследовательский центр Графена (Graphene Research Centre GRC) для развития теоретического моделирования и технологий на основе двумерных кристаллов, таких как графен.

В 2014 году Национальный исследовательский фонд (NRF) Сингапура присудил NUS грант в размере 50 млн. долларов США в течение следующих 10 лет в целях поддержки операционных расходов лабораторий GRC и объектов микро- и нанотехнологий, а также исследований, и разработка новых устройств на основе двумерных (2D) материалов, из которых графен является самым известным.

Таблица 1

Графеновые центры

Название организации		Сайт
Кембриджский графеновый центр	Cambridge Graphene Centre	https://www.graphene.cam.ac.uk
Графеновые лаборатории графена (Итальянский институт технологии)	Graphene Lab, Italian Institute of Technology	https://www.iit.it/17-technology-transfer/joint-labs/66-graphene-labs-joint
Центр перспективных 2D-материалов и Исследовательский центр Графена Национального университета Сингапура (NUS)	The NUS Centre for Advanced 2D Materials and Graphene Research Centre GRC	http://gc.science.nus.edu.sg/content/graphene-centre
Графеновый Флагман Европейской комиссии	The Graphene Flagship	https://graphene-flagship.eu/
Исследовательский центр в Южной Корее	KAIST (Korea Advanced Institute of Science and Technology) Graphene (GRC)	https://www.natureindex.com/institution-outputs/south-korea/kaist-graphene-research-center-grc/55922812140ba0ce368b4580
Национальная ассоциация графена в США	NGA – The National Graphene Association	https://www.nationalgrapheneassociation.com/home
Центр графеновых исследований в университете Миссисипи	The Center for Graphene Research and Innovation	https://www.azonano.com/news.aspx?newsID=35938
Исследовательский центр	Shenzhen Geim Graphene Research Center	https://www.graphene-info.com/new-graphene-centernamed-after-sir-andre-geim-established-shenzhen-china
Центр наноструктурированного графена	CNG – Center for Nanostructured Graphene	http://www.cng.dtu.dk/

Graphene Flagship – это консорциум, который состоит из более чем 150 академических и промышленных исследовательских групп в 23 странах. Graphene Flagship – исследовательский проект, запланированный на 10-летний период с общим бюджетом в 1 миллиард евро; половина из которых финансируется Европейской комиссией [3]. Основная задача Flagship – объединить научных и промышленных исследователей, чтобы перевести графен из сферы академических лабораторий в европейское общество в течение 10 лет, тем самым создавая экономический рост, новые рабочие места и новые возможности.

Институт KAIST (Korea Advanced Institute of Science and Technology) в Южной Корее был основан в августе 2006 года включает Исследовательский центр Graphene (GRC) В настоящее время около 270 преподавателей и 300 студентов и исследователей

участвуют в междисциплинарных исследованиях, основанных на инновационных идеях, которые изменят мир.

Китай является одной из самых активных стран в исследовании и применении графена. В честь Нобелевского лауреата Андрея Гейма и одного из разработчиков первого метода получения графена в городе Шэньчжэнь создан Исследовательский центр Shenzhen Geim Graphene.

Задача центра – решение ключевых проблем, которые могут возникнуть в сфере фундаментальных и передовых научных исследований и в процессе промышленного производства продукции с применением графена и других двумерных материалов. Центр также будет исполнять такие функции, как исследование и разработка новых двумерных материалов и

продукции с их применением, разработка стандартов в этой сфере и промышленное тестирование.

Центр наноструктурированного графена (CNG) является частью Graphene Flagship. Центр финансируется Датским национальным исследовательским фондом (Danmarks Grundforskningsfond), общий бюджет на десять лет составляет 100 млн. датских крон [4]. CNG фокусируется на фундаментальных исследованиях, но все исследовательские проекты имеют дальние перспективы, которые направлены на промышленное применение.

В табл. 1 приведен далеко не полный перечень научных центров и исследовательских лабораторий, которые занимаются графеном и разработкой инженерных и промышленных решений с использованием графена.

Графеновые структуры вызывают огромный интерес как для науки, так и для промышленности, в силу их специфических свойств и потенциальных применений в функциональных наноустройствах. Графен является двумерным «строительным материалом» для углеродных материалов всех других размерностей. Его можно свернуть в 0D (фуллерен), в 1D (нанотрубки) или уложить в 3D-графит. То есть, штабелированный графен дает графит, а свернутые графеновые листы дают фуллерены и углеродные нанотрубки [5].

Естественно, были исследованы несколько разных методов синтеза и источников углерода для их производства. Уголь является дешевым и богатым по природе материалом для производства наночастиц в широком масштабе.

Уже в первых работах по получению из углей фуллеренов [6-9] и нанотрубок [10] указывалось, что уголь является дешевым и перспективным сырьем для получения наночастиц. При значительно меньшей стоимости по сравнению с графитом – классическим прекурсором для получения наночастиц дуговым методом – уголь давал почти такой же выход фуллеренов, как и графит [7].

Ископаемые угли изначально содержат наночастицы. Так, в каменных [11, 12] и бурых углях [12] были обнаружены фуллерены, которые были также найдены в шунгитах [13], в битумах горячих сланцев эллипсоидной или шаровой лавы [14], нефти [15] и некоторых других ископаемых породах. В каменных углях Донецкого бассейна различной степени мета-

морфизма также были обнаружены наночастицы [16] различной морфологии.

Уголь в настоящее время самый доступный энергетический ресурс [17] и по данным Федерального института исследований в области геонаук и природных ресурсов (Federal Institute for Geosciences and Natural Resources) его мировые доказанные запасы в настоящее время достаточны для достижения 153-летнего глобального производства [18].

Органическая масса (ОМУ) углей имеет сложную структуру, но для упрощения можно сказать, она включает кристаллический углерод и значительные количества аморфного углерода. Такое упрощение подтверждается методом рентгеноструктурного анализа (РСА) [19, 20]. РСА позволяет определять в углях такие структурные параметры как ароматичность (f_a), количество атомов углерода в ароматических ламелях (n), латеральный размер кристаллита L_a (размер плоскости кристаллита) и высоту графеновых слоев L_c . Авторы работы [21] путем сравнения дифрактограмм различных углей, в том числе углей марок Ж и Т, и спектрально чистого графита, показали, что в аморфных углях основной структурной составляющей являются кластеры с упаковкой атомов по типу решетки графита. В работе [22] средний латеральный размер L_a для трех индийских деминерализованных углей составлял 2,761-3,843 нм, а высота кристаллита L_c – 2,373-2,016 нм. Количество упорядоченного углерода возрастает с ростом степени метаморфизма угля [22].

Кристаллический углерод углей имеет турбостратную структуру [19-22]. Турбостратным углеродом (t-carbon) называется частично упорядоченный углерод с базисными плоскостями, строение которых аналогично графитовым плоскостям. Они состоят из гексагональных ароматических циклов атомов углерода с тем же межатомным расстоянием (1,415 Å), что и в плоскостях графита (g-graphite). Плоскости, соединяясь между собой, образует пакеты (кластеры). В отличие от идеального графита в пакетах турбостратной структуры плоскости расположены под разными углами относительно друг друга [23, 24].

Средние размеры кристаллических углеродных кластеров углей лежат в пределах 5,0-6,0 нм. По данным [25] размер кристаллических кластеров составляет для угля марок Д – 11,28 нм, Г – 6,02 нм, Ж – 5,12 нм, ОС – 5,53 нм, Т – 6,18 нм и угля марки А –

4,65 нм. Данные для длиннопламенного угля аномальные и объясняются отдельно [25].

По данным, приведенным в работе [26] латеральный размер кристаллитов L_a составляет 2,2-3,2 нм. Авторы [27] приводят размер плоскости кристаллитов для антрацитов 0,9-3,57.

Авторы работы [28] сообщают о прямом наблюдении графеновых структур в турбоостратном углеороде углей со случайно ориентированной укладкой ламелл графена, который дает интенсивные пики, доминирующими в рентгеновских дифракционных профилях. Слоистые (графеновые) структурные параметры этих углей в этой работе определяли с использованием метода РСА, который показал, что L_a и L_c составляют 6,499 нм и 2,263 нм для угля Тigar-2 (содержание летучих веществ – 45,4 %, содержание углерода – 74,39 %) и 5,554 нм и 2,380 нм для угля Тigar-1 (содержание летучих веществ – 44,9 %, содержание углерода – 75,9 %), соответственно. Количество слоев и среднее число атомов углерода (n) на ароматический графен были найдены равными 21 и 8 для обоих образцов угля.

Наноразмерные кристаллические домены угля настолько малы и труднодоступны, что их невозможно непосредственно использовать для электрических, механических и оптических приложений.

Поскольку реакционная способность алифатического углерода по отношению к окислению гораздо выше, чем у графитоподобного, то задача получения графеновых структур из углей сводится к разрушению этой неупорядоченной матрицы и освобождению кристаллитов. Что успешно достигается путем окисления углей.

Применение РСА позволяет проследить изменение основных структурных параметров угольного вещества в процессе коксования. В работе [29] исследование изменений микроструктуры в процессе коксования угольной шихты следующего состава: ДГ – 15 %, Г – 5 %, Ж – 45 %, К – 30 %, Т – 5 %. В интер-

вале температур 20-1050 °С отбирали образцы и подвергали их рентгеноструктурному анализу.

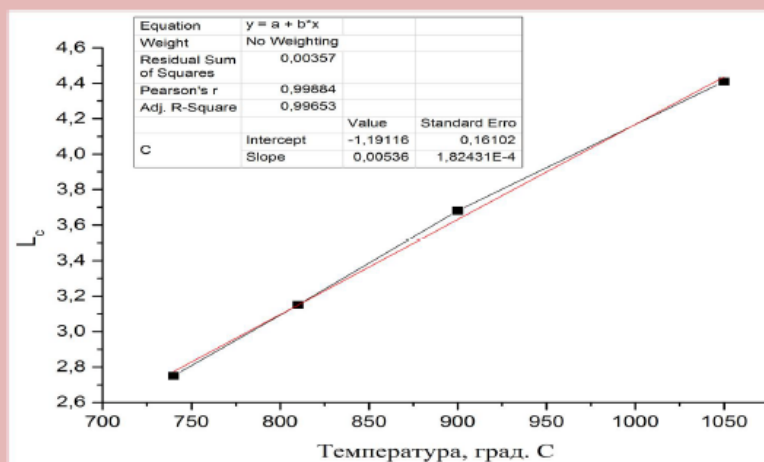
Авторы отмечают, что толщина пачки слоев фрагмента структуры (L_c002) изменяется с ростом температуры. Для проб, отобранных при температурах ниже 310 °С составляет в среднем 2,75 нм и включает 9-11 графеновых слоев.

Наш анализ данных авторов [29] показал, что показатель L_c весьма нестабилен до начала образования полукокса, а начиная с температуры 740 °С линейно растет с 2,75 нм до 4,41 нм при 1050 °С (см. рис. а).

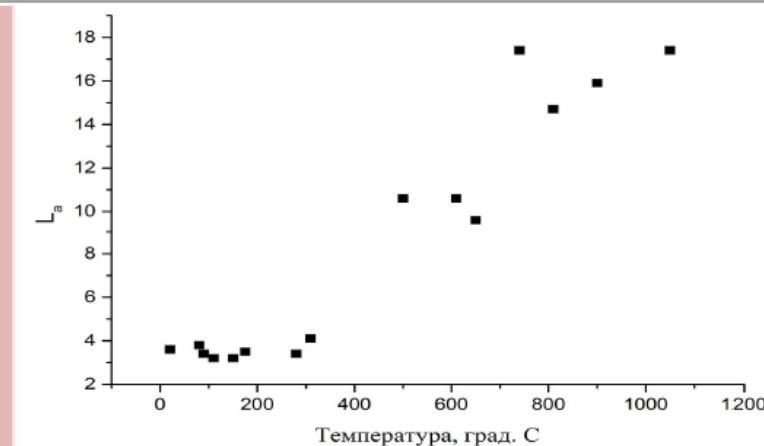
Размер кристаллитов L_a до температуры 310 °С колеблется, а после этой температуры почти линейно растет от 4,1 нм до 17,4 нм при температуре 1050 °С.

В работе [30] приведены данные микроструктурных параметров для бельгийского угля, полукокса (500 °С) и коксов, полученных при и 900 °С с различными временами выдержки 100 и 200 мин. Установлено, что с увеличением конечной температуры термообработки образцов размер кристаллитов L_a растет от 7,7 нм для угля до 8,8 нм и 9,5 нм для полукокса и кокса, соответственно. Увеличение выдержки кокса при конечной температуре до 200 мин увеличивает L_a до 9,6 нм. Высота кристаллитов практически не меняется – 0,8 нм у угля, 0,8 нм у полукокса и 0,9 нм у кокса. Увеличение выдержки кокса при 900 °С со 100 до 200 мин вновь уменьшает высоту кристаллитов до 0,8 нм [30].

В работе [31] сообщаются результаты по оценке кристалличности углерода коксов, полученных из четырех австралийских битуминозных углей с коэффициентами отражения витринита R_0 от 1,0 до 1,29 (табл. 2). Оценка кристалличности кокса имеет значение для объяснения его реакционной способности, так как известно, что реакционная способность кокса тем ниже, чем более упорядочена его структура [32]. И поскольку реакция газификации углерода идет преимущественно на гранях кристаллитов [33], то коксы с большими L_a будут иметь пониженную реакционную способность.



а



б

Изменения L_c и L_a с ростом температуры (пересчет по данным [27])

Таблица 2

Характеристика кристалличности углерода коксов [31]

Образец	В	С	Ф	С
R_0 угля, %	1,0	1,05	1,27	1,29
L_c кокса, нм	1,36	1,37	1,54	1,40
L_c кокса, нм	3,85	3,96	3,76	3,53

Дальнейшая термообработка углеродных образцов до температур графитации увеличивает размеры кристаллитов даже у неграфитируемого углерода, например,

углеродных волокон [34], для которых размер кристаллитов после 2000 °С L_a может достигать 25,0 нм.

В работе А.Н. Поповой [35] в рамках исследования фазовой гетерогенности и структурного порядка графит-

та с помощью рентгеноструктурного анализа были определены также толщина пакетов структурных элементов L_c , их продольный размер L_a и ряд других структурных параметров.

Объектами исследования в этой работе были образцы природного высокосортного кристаллического цейлонского графита, малозольного коллоидного графита марки С-1, используемого в электротехнической промышленности и графитовой пены, которую используют для производства графитовых уплотнений.

Авторы показали, что дифракционные рефлексы образцов графита является асимметричным и могут быть

разделены на две составляющие, характеризующие структура углерода с разной степенью порядка.

Для профиля линии d_{002} размеры кристаллитов L_a для двух фаз цейлонского графита составляли 17,8 нм и 75,2 нм, соответственно; для графита марки С-1 – 21,6 нм и 121,5 нм, соответственно; для графитовой пены – 9,6 нм и 22,6 нм, соответственно [35].

В работе [36] приведены размеры кристаллитов различных фаз графитов, различающихся межплоскостным расстоянием по рефлексу основной плоскости (004).

Таблица 3

Характеристика кристаллитов различных графитов [36]

Образец	L_c , нм	L_a , нм
Графит «Formula BT SL 1520»	19,69	41,27
	52,16	18,61
Курейский графит	5,25	29,74
	18,5	70,65
Синтетический графит	12,87	34,67
	34,72	112,27

Графит «Formula BT SL1520» используется для анодов в литий-ионных аккумуляторах. Курейский графит – из Курейского месторождения скрытокристаллического (аморфного) графита (Россия), обеззолненный в печи Ачесона. Скрытокристаллический (аморфный) графит обычно имеет различно ориентированные кристаллы графита [37].

Современные представления о структуре графита свидетельствуют об их неоднородности и наличии как минимум двух структурных фаз. Размеры кристаллитов этих фаз – до 150 нм.

В настоящее время известны следующие графеновые структуры: графен, графеновые ленты и пластины, оксид графена, двухслойный графен, графан и другие химические производные графена.

Графен – двумерная (2D) аллотропная модификация sp^2 -углерода, соединённого посредством σ - и π -связей в гексагональную кристаллическую решетку. Обычно его представляют, как мономолекулярный слой графита.

Графеновые ленты – это 1D-графен, полоски графена с шириной 10-100 нм. Графеновые пластины, известные также как наноклопы (graphene nano-flakes) или наноточки (nano-dots) – это 0D-графен.

Двух- и трехслойный графен являются предметом большого количества теоретических работ, посвященных моделированию их электронной структуры [38].

Другим важным материалом является оксид графена, который считается наиболее используемым веществом для

производства графеноподобного материала в больших масштабах [39].

Существуют также другие графеновые структуры – гидрированный графен (графан), фторированный графен или фторграфен (флюорографен), которые представляют собой 2D-системы, образующиеся при хемосорбции на поверхности графена атомов кислорода, водорода и фтора.

Таким образом, размеры кристаллитов турбоэпидиального углерода в углях и коксах совпадают с размерами получаемых синтетических графеновых структур. Поэтому, угли и коксы являются экономически выгодным сырьем для производства графена в промышленных масштабах.

Библиографический список

1. Novoselov K.S. Electric field effect in atomically thin carbon films / K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov [et al.] // *Science*. – 2004. – V. 5696. – P. 666-669. DOI: 10.1126/science.1102896.
2. Editorial Published. It's still all about graphene. // *Nature Materials*. – 2011. – V. 10. – p. 1. DOI: org/10.1038/nmat2938.
3. The National Graphene Institute (NGI) // [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.graphene.manchester.ac.uk/about/ngi/>.
4. Graphene Flagship // [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://graphene-flagship.eu/project/fundingsystem/Pages/Fundingsystems.aspx>.

5. Center for Nanostructured Graphene // [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.cng.dtu.dk/>.
6. Geim A.K. The rise of graphene / A.K. Geim, K.S. Novoselov // *Nature Materials*. – 2007. – V. 6. – P. 183-191. DOI: 10.1038/nmat1849.
7. Pang L.S.K. Fullerenes from coal / L.S.K. Pang, A.M. Vassallo, M.A. Wilson // *Nature*. – 1991. – V. 352. – P. 480. DOI: 10.1038/352480a0.
8. Pang L.S.K. Fullerenes from Coal: A Self-Consistent Preparation and Purification Process / L.S.K. Pang, A.M. Vassallo, M.A. Wilson // *Energy and Fuels*. – 1992. – V. 6. – P. 176-179. DOI: 10.1021/ef00032a010.
9. Pang L.S.K. Fullerenes from brown (lignite) coal / L.S.K. Pang // *Fuel Processing Technology*. – 1993. – V. 34. – P. 147-155. DOI: 10.1016/0378-3820(93)90097-N.10. Pang L.S.K. Nanotubes from Coal / L.S.K. Pang, M.A. Wilson // *Energy and Fuels*. – 1993. – V. 7. – P. 436-43. DOI: 10.1021/ef00039a019.
11. Fang P.H. Evidence for fullerene in a coal of Yunnan, Southwestern China / P.H. Fang, R. Wong // *Materials Research Innovations*. – 1997. – V. 2(1). – P. 130-132. DOI: 10.1007/s100190050030.
12. Fang P.H. Fullerene in some coal deposits in China / P.H. Fang, F. Chen, R. Tao [et al.] // *Natural fullerenes and related structures of elemental carbon*. – 2006. – P. 257-266. DOI: 10.1007/1-4020-4135-7_12.
13. Zubrik A. Extraktia organických látok z hnedého uhlia / A. Zubrik, M. Skybová, S. Čivanová [et al.] // *Acta Montanistica Slovaca*. – 2005. – V. 1(10). – P. 77-81.
14. Buseck P.R. Fullerenes from the geological environment / P.R. Buseck, S.J. Tshipurshy, R. Hettich // *Science*. – 1992. – V. 257. – P. 215-217. DOI: 10.1126/science.257.5067.215.
15. Jehlichka J. Fullerenes in solid bitumens from pillow lavas of Precambrian age (Bohemia massif) / J. Jehlichka, M. Osawa, Z. Slanina [et al.] // *Fullerene Science and Technology*. – 2000. – V. 8. – P. 449-452. DOI: 10.1080/10641220009351424.
16. Евдокимов И.Н. Нефтегазовые нанотехнологии с вовлечением природных нанообъектов добываемого сырья – на пути к «наноэкологии» нефтедобычи / И.Н. Евдокимов, А.П. Лосев // *Промышленная безопасность и экология*. – 2009. – № 10(43). – С. 8-11.
17. Shmalko V.M. Determination of carbon nanoparticles in coals and carbonization products / V.M. Shmalko, O.I. Zelensky // *Karbo*. – 2010. – № 3. – P. 130-134.
18. Höök M. Global coal production outlooks based on a logistic model / M. Höök, W. Zittel, J. Schindler, K. Aleklett // *Fuel*. – 2010. – V. 89. – P. 3546-3558. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.06.013.
19. Coal reserves // [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/coal/coal-reserves.html>.
20. Lu L. Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals / L. Lu, V. Sahajwalla, C. Kong, D. Harris // *Carbon*. – 2001. – V. 39. – P. 1821-1833. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00318-3.
21. Manoj B. Study of Stacking Structure of Amorphous Carbon by X-Ray Diffraction Technique / B. Manoj, A.G. Kinnjoman // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2012. – V. 7. – P. 3127-3134.
22. Алексеев А.Д. Применение методов комбинационного рассеяния и ядерного магнитного резонанса для исследования генезиса структуры углеродных наноматериалов природного происхождения / А.Д. Алексеев, Е.В. Ульянова, В.В. Трачевский и др. // *Физика и техника высоких давлений*. – 2010. – Т. 20(3). – С. 126-139.
23. Manoj B. Structural characterization of graphene layers in various Indian coals by X-Ray Diffraction technique / B. Manoj, A.G. Kinnjoman // *International Conference on Materials Science and Technology IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2015. V. 73. – P. 1-5. DOI: 10.1088/1757-899X/73/1/012096.
24. Беленков Е.А. Классификация структурных разновидностей углерода / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // *Физика твердого тела*. – 2013. – Т. 55(8). – С. 1640-1650.
25. Li Z.Q. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon / Z.Q. Li, C.J. Li, Z.P. Xia, Y. Zhou, Z. Luo // *Carbon*. – 2007. – V. 45. – P. 1686-1695. DOI: 10.1016/j.carbon.2007.03.038.
26. Zubkova V. Changes in the structure of plasticized coals caused by extraction with dichloromethane / V. Zubkova, M. Szaplicka // *Fuel*. – 2012. – V. 96. – P. 298-305. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.12.067.
27. Джамалтода Б.С. Рентгенографическое и термографическое исследования антрацита месторождения Назарайлок до и после термообработки / Б.С. Джамалтода, А. Муродиён, А.Г. Сафаров // *Доклады академии наук республики Таджикистан*. – 2014. – Т. 57(7). – С. 594-598.
28. Saikia B.K. A X-ray diffraction analysis on graphene layers of Assam coal / B. K. Saikia, R.K. Boruah, P.K. Gogoi // *J. Chem. Sci.* – 2009. – V. 121(1). P. 103-106.
29. Саранчук В.И. Структурные преобразования твердого остатка при пиролизе шихты для коксования / В.И. Саранчук, О.А. Чернова, Е.И. Збыковский // *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: "Хімія і хімічна технологія"*. – 2007. – Вып. 119. С. 152-157.
30. Cypres R. Evolution of crystallite size, gas composition and reaction heat during pyrolysis and hydroxyrolysis of a bituminous Belgian coal / R. Cypres, D. Planchon, C. Braekman-Danheix // *Fuel*. – 1988. – V. 67(3). – P. 341-344. DOI: 10.1016/0016-2361(88)90316-X.

31. Grigore M. Properties and CO₂ reactivity of the inert and reactive maceral-derived components in cokes / M. Grigore, R. Sakurovs, D. French and V. Sahajwalla // *International Journal of Coal Geology*. – 2012. – V. 98. – P. 1-9. DOI: 0.1016/j.coal.2012.04.004.
32. Duval B. Coke properties and their microtexture. Part III: First results about relationship between microtexture and reactivity of some cokes / B. Duval, J.M. Guet, J.R. Richard, J.N. Rouzaud // *Fuel Processing Technology*. – 1988. – V. 20. – P. 163-175.
33. Rouzaud J.N. Coke properties and their microtexture; Part I: Microtextural analysis: a guide for cokemaking / J.N. Rouzaud, D. Vogt, A. Oberlin // *Fuel Processing Technology*. – 1988. – V. 20. – P. 143-154.
34. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы / А.А. Конкин. – М.: Химия, 1974. – 376 с.
35. Popova A.N. Crystallographic Analysis of Graphite by X-Ray Diffraction / A.N. Popova // *Coke and Chemistry*. – 2017. – V. 60(9). P. 361-365. DOI: 0.3103/S1068364X17090058.
36. Барнаков Ч.Н. Оценка взаимосвязи структуры графитоподобных материалов по данным РФА и электрофизических свойств графитовых материалов - анодов для ЛПА / Ч.Н. Барнаков, В.Ю. Мальцева, А.Н. Попова и др. // *Вестник Кузбасского государственного технического университета*. – 2013. – № 5(99). – С. 70-73.
37. Графит. Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых // [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://antinfo.ru/wp-content/uploads/2015/10/met.rek-grafit.pdf>.
38. Ивановский А.Т. Графеновые и графеноподобные материалы / А.Т. Ивановский // *Успехи химии*. – 2012. – Т. 81(7). – С. 571-605.
39. Nasir S. Oil palm waste-based precursors as a renewable and economical carbon sources for the preparation of reduced graphene oxide from graphene oxide / S. Nasir, M.Z. Hussein, N.A. Yusof, Z. Zainal // *Nanomaterials*. – 2017. – V. 7. – P. 182-199. DOI: 10.3390/nano7070182.

Рукопись поступила в редакцию 16.07.2018

COAL IS THE RAW MATERIAL FOR GRAPHENE STRUCTURES

© V.M. Shmalko, PhD in technical sciences, O.I. Zelenskii, PhD in technical sciences (SE “UKHIN”), M.I. Rudkevich, PhD in technical sciences (JSC “ORGTEKHDIAGNOSTIKA”)

The article considers a new allotropic modification of carbon – graphene, which is a two-dimensional building material for carbon materials of all other dimensions: fullerenes (0D), nanotubes (1D) and 3D graphite. The review of scientific and technical organizations involved in the study and production of graphene has been given. The sizes of ordered crystallites of turbostratic carbon for coals, coke and various types of graphite are shown. The types of graphene structures are described: graphene, graphene ribbons and plates, graphene oxide, bilayer graphene, graphene and other chemical derivatives of graphene. The studies of several different methods of synthesis and carbon sources for the graphene production structures are presented. It is shown that in nature coal is a cheap and rich material for the production of various nanoparticles on a large scale.

Keywords: graphene, crystallite, graphite, coal, coke.

ВУГІЛЛЯ – СИРОВИНА ДЛЯ ОТРИМАННЯ ГРАФЕНОВИХ СТРУКТУР

В.М. Шмалько, к.т.н., О.І. Зеленський, к.т.н. (ДП «УХІН»), М.І. Рудкевич, к.т.н. (ТОВ «Оргтехдіагностика»)

У статті розглянуто нову алотропну модифікацію вуглецю – графен, який є двовимірним будівельним матеріалом для вуглецевих матеріалів усіх інших розмірностей: фулерени (0D), нанотрубки (1D) і 3D-графіт. Наведено огляд науково-технічних організацій, що займаються вивченням і виробництвом графена. Показані розміри впорядкованих кристалітів турбостратного вуглецю для вугілля, коксів і різних видів графіту. Описано види графенових структур: графен, графенові стрічки і пластини, оксид графену, двошаровий графен, графан і інші хімічні похідні графену. Наведено дослідження кількох різних методів синтезу і джерел вуглецю для виробництва графенових структур. Показано, що вугілля є дешевим і багатим за природою матеріалом для виробництва різних наночастинок в широкому масштабі.

Ключові слова: графен, кристаліт, графіт, вугілля, кокс.