

История промышленного производства графенов и углеродной смеси высокой реакционной способности (УСВР).

В 2004 году в лаборатории Манчестерского университета под руководством Родни Руоффа было наработано 8 миллиграмм наноразмерных углеродных структур - графенов. Сообщение стало научной сенсацией, так как уникальные оптические, электрические и механические свойства графенов можно использовать в самых разных приложениях, в том числе в микро- и нанoeлектронике, создании дисплеев, разных композиционных материалов. Графены были получены методом механического отслоения от частиц графита с помощью липкой ленты. Исключительный научный интерес к новому углеродному материалу подтверждается тем, что только за 2008 год было опубликовано свыше 1200 научных статей посвященных графенам и их свойствам.

В действительности, еще 3 января 2001 года Международной ассоциацией авторов научных открытий было зарегистрировано открытие «Явление образования наноструктурных углеродных комплексов», автор В.И.Петрик. Диплом №163, (1). На основании открытия были разработаны и внедрены технологии промышленного производства графенов методом холодной деструкции слоистых углеродных соединений. Технологии защищены российскими и зарубежными патентами (2).

Полученные способом холодной деструкции слоистых углеродных соединений новые углеродные наноструктуры исследовались в 2000-2001 годах в Институте Спектроскопии РАН, НИИ криминалистики ФСБ России, Московском Государственном институте электронной техники, University of California Davis (США), University California Irvine(США),Carbon Nanotechnology Laboratory (США). Результаты исследований опубликованы в российских и зарубежных научных изданиях.

Ниже мы приводим статью автора открытия, академика РАЕН В.И. Петрика.

Промышленное производство графенов способом холодной деструкции слоистых углеродных соединений.

Открыто явление образования углеродных каркасных наноструктур при холодной деструкции слоистых углеродных соединений. Разработано химическое соединение, способное находясь в межслоевых пространствах углеродной матрицы к взрывообразному разложению с последующим инициированием автокаталитического процесса распада соединения. Разработаны специальные добавки (катализаторы и ингибиторы), обеспечивающие регулирование цепной реакции (отрицательный и положительный катализ). Установлена взаимосвязь структуры образующихся углеродных материалов от режимов протекания реакции.

Углерод является наиболее распространенным и одновременно наиболее изученным химическим элементом. Несмотря на это он снова и снова открывает новые свойства и новые возможности его применения. Углеродные соединения - это класс материалов, обладающих особыми, недостижимыми для других материалов свойствами. Их получение – дорогостоящая и наукоемкая задача, которая под силу только экономически развитым странам. Сегодня научно – технический потенциал страны в определенной степени определяется уровнем развития производства углеродных материалов.

Начало изучения и развития производства углеродных материалов связано с открытием способов в области получения и применения электрической энергии. В 1792 году А. Вольта разработал первую гальваническую батарею и показал, что для отвода тока в батарее наиболее подходящим материалом является древесный уголь. В 1800 - 1802 Х. Дэви и В. В. Петров разработали способ получения электрической дуги на древесных электродах. В 1842 году Р. Бунзен описал технологическую схему получения токоотводов для гальванических элементов, состоящих из натурального графита и ретортного угля. С этого момента начались промышленные производства элементных углей. Развитие телеграфной и телефонной связи обусловило выпуск углеродных микрофонных порошков и пластин. В 1855 году промышленное производство элементных углей основано в Германии, Англии, России, Японии и США. Новый этап в производстве таких изделий из углерода, как угольные щетки, электроды для электронагрева и прочее связан с созданием и началом практического использования турбо- и гидрогенераторов электрической энергии. Вплоть до конца шестидесятых годов крупнейшим направлением использования углей являлись производства дуговых ламп высокой интенсивности свечения. В настоящее время прожекторные угли используются только для целей береговой охраны.

Совершенно новый этап в развитии графитовых материалов связан с открытием в 1896 году американским ученым Г. Аченсоном способа получения искусственного графита. Важнейшей областью применения графитов является электротермия. Широкомасштабное применение электролизных технологий производства алюминия, каустической соды, хлора обусловило строительство многотоннажных углеграфитовых электродных материалов и изделий из них. В настоящее время мировое производство графитизированных электродов составляет примерно 1,3 млн. тонн. С 1942 года формируется широкое международное сотрудничество крупнейших научно – исследовательских центров по исследованию углерода и графита. Это связано с началом использования химически чистого конструкционного графита в атомной промышленности в качестве замедлителей нейтронов. Новые технологии расширили области применения химически чистых графитов. Это конструкционные высоко чистые графиты для тигельных синтезов монокристаллов, нагревателей для вакуумных печей синтеза керамик и пр. В последние годы исключительное внимание для указанных целей уделяется изотропным видам углеграфитовых материалов, изготавливаемых методом изостатического прессования. В конце 50 – 60-ых годов были разработаны промышленные технологии получения высоко прочных углеродных волокон и тканей, нетканых волокнистых материалов, гибких углеродных проводников с широким диапазоном сопротивлений. Они нашли широчайшее применение от бытовых изделий, до применения в объектах вооружения. Разработаны и выпускаются углепластики отличающиеся исключительной легкостью и одновременно обладающие высокими прочностными характеристиками. Их применение необозримо в самолетостроении, ракетостроении, в изготовлении спортивного инвентаря, в автомобилестроении, в производстве химических источников токов.

В настоящее время активные угли стандартно используются в процессах водоподготовки для удаления примесей. Явление адсорбции, то есть поглощение газов и паров углями, известно с середины 18 века. С начала 20 века это свойство углей широко используется в промышленности для селективного извлечения примесей. В настоящее время известны десятки марок углеродных материалов, которые используются в качестве адсорбентов, катализаторов и носителей. Природа адсорбционных взаимодействий на активных углях различной структуры к настоящему времени в основном выяснена и описывается в рамках классических уравнений адсорбции Генри и Ленгмюра. Дальнейшее развитие учения об адсорбции получено в трудах Брунауера, Эмметта и Теллера, Фаулера и Гуггенгейма, Дубнина и ряда других известных ученых. Изотермы адсорбции воды известными микропористыми углеродными сорбентами определяются низкой характеристической энергией, теплота адсорбции меньше теплоты конденсации. Это связано с низким сродством воды к этим сорбентам, то есть с их гидрофобностью.

2. Нанюглеродные материалы.

Новые возможности использования углеродных материалов появились в связи с открытием нанюглеродных структур.

В 1985 г. группой авторов (Крото, Хит, Керл и Смолли) было сделано значительное открытие в химии углерода. При исследовании спектров паров графита, полученных при лазерном облучении его твердого образца, были обнаружены пики, соответствующие массам 720 и 840 а.е., которые превалировали в спектрах. Авторы определили, что пики соответствуют молекулам C₆₀ и C₇₀, и что молекула C₆₀ имеет сфероидальную структуру, напоминающую футбольный мяч. Так были открыты фуллерены. Число исследований в области физики и химии фуллеренов стремительно возросло с каждым годом. В 1993 году насчитывалось не менее 6 тысяч публикаций!

Работы велись в следующих направлениях:

разработка различных методов синтеза и выделения индивидуальных фуллеренов;

экспериментальное и теоретическое изучение структуры фуллеренов;

исследование физико – химических свойств фуллеренов в конденсированном состоянии;

исследование растворимости фуллеренов и их состояния в растворах;

исследование оптических и нелинейно-оптических свойств фуллеренов;

изучение химических свойств фуллеренов;

разработка новых материалов на основе фуллеренов;

изучение проблем сверхпроводимости в металлофуллеренах и других углеродных кластерах;

получение алмазоподобных пленок и покрытий.

В рамках этих направлений были получены свыше 1500 патентов!

Несмотря на то что фуллереноподобные материалы можно получать различными методами (лазерное и резистивное испарение графита, пиролиз нефтепродуктов, и пр.), длительное время вне конкуренции оставался электродуговой метод испарения графита в инертном газе, разработанный Кречмером. Повышение эффективности процесса получения чистых фуллеренов требует оптимизации каждой его стадии. Таких стадий в процессе три: непосредственный нажиг фуллереносодержащей сажи; ее экстракция с выделением смеси фуллеренов различного состава; разделение этой смеси на индивидуальные компоненты.

Несмотря на усилия исследователей направленных на оптимизацию процессов производства фуллеренов, себестоимость конечного продукта производимого электродуговым методом по-прежнему оставалась непомерно высокой, что являлось главным фактором ограниченного промышленного применения фуллеренов.

В 1997 году был разработан и запатентован способ промышленного производства фуллеренов методом пиролиза графита в токах высокой частоты (патент 2109682) (3). Несмотря на кажущуюся простоту идеи, для ее реального осуществления потребовалось решить целый ряд сложных технических проблем. Например, оказалось, что при оптимальных для нагрева графитовой заготовки частотах, пары углерода в высокочастотном поле переходят в плазменное состояние.

Другая, еще более трудная техническая проблема заключается в том, что при индукционном нагреве в пределах температур испарения углерода, исходная цилиндрическая заготовка из кристаллического графита разрушается с образованием продольных трещин, в связи с чем ее нагрев прекращается.

Согласно патенту (4) эта проблема была решена тем, что опытным путем была определена форма заготовки, сохраняющая структурную целостность при высоких температурах. Такие торообразные заготовки могут быть получены методом токарной обработки цельного кристаллического графита, что приводит к большим потерям дорогого реакторного графита и соответствующему удорожанию конечного продукта. Учитывая значительные преимущества технологии производства фуллеренов методом испарения графита в индукционном поле токов высокой частоты по отношению к другим известным способам производства фуллеренов, выраженные, например, аномально высоким процентным выходом фуллеренов, а также низкой себестоимостью конечного продукта, нами была предпринята попытка формования торообразных заготовок методом прессования терморасширенного графита.

Известно, что терморасширенный графит получают способом интеркаляции порошкообразного графита серной и азотной кислотами в присутствии сильных окислителей и дальнейшим высоко температурным нагревом полученной смеси, приложенным в режиме термоудара.

В настоящее время предложено значительное количество различных способов получения терморасширенного графита, однако указанный способ является наиболее оптимальным и пригодным для промышленного применения. Вместе с тем, полученный таким способом углеродный материал содержит большое остаточное количество кислот и других химических соединений. Попытки отмыть или удалить их методами термической обработки не привели к желаемому результату. Кроме того, терморасширенный графит содержит большое количество крупных графитовых фракций, что приводит к неравномерному прессованию и, как следствие, распаду заготовки при высоких нагревах.

В 1996 году нами были начаты разработки альтернативного метода деструкции графита, который мог бы позволить получать конечный продукт высоко активный к прессованию и не загрязненный остаточным содержанием химических соединений. Главная идея разрабатываемой технологии заключалась в создании способа деструкции слоистых углеродных соединений на их составляющие – отдельные атомные углеродные плоскости, получившие название графны.

Периферические атомы углерода таких плоскостей координационно не насыщены, обладают повышенной химической активностью и для компенсации свободной валентности способны к формированию связей с соседними атомами, что при прессовании должно приводить к образованию изотропной, и как следствие, устойчивой к разрушению при приложении высоких температур гомогенной углеродной массы высокой плотности. Вместе с тем, известно, что более 70 лет назад Ландау и Пайерлс была доказана невозможность существования двумерных кристаллов в силу их термодинамической неустойчивости. Теория указывала, что под воздействием тепловых флуктуаций смещения атомов в низкоразмерных кристаллических решетках становятся сравнимыми с межатомными расстояниями при любой конечной температуре. Температура плавления тонких пленок быстро снижается с уменьшением толщины, и пленки становятся нестабильными (разделяются на островки или распадаются). Аргумент был подтвержден многими экспериментальными наблюдениями - многочисленные попытки синтезировать двухмерные атомные кристаллы заканчивались неудачей. Эти соображения накладывали определенные ограничения на технологическое решение – деструкция углеродных слоистых соединений должна осуществляться холодным способом. В 1998 году автором было предложено техническое решение, позволяющее осуществлять деструкцию углеродных слоистых соединений холодным способом (13).

Данное техническое решение заключается в том, что в межслоевые пространства слоистых углеродных соединений заселяются высоко активные химические соединения, способные под внешним воздействием (фотохимическим, механическим, химическим и др.) к взрывообразному разложению с последующим инициированием автокаталитического процесса распада соединения. Образующиеся в межслоевых пространствах газообразные продукты разложения химического соединения разрушают углеродную матрицу с образованием отдельных двумерных углеродных молекул, структура которых комплиментарна структуре базальной плоскости графита.



Рисунок 1. Холодный способ производства графенов.

В 1995 году международная организация IUPAC, отвечающая в частности за классификацию химических соединений, постановила, что «предыдущие описания, такие как «графитовые слои», «углеродные слои» или «углеродные листы» отныне могут быть заменены на термин «графен». При этом использование по отношению к одиночным слоям термина «графит» считать не корректным. «Графит» относится только к трёхмерной структуре. Термин «графен» может быть использован только когда речь идёт о реакциях, структурных или других свойствах, присущих индивидуальным слоям» (источник: PAC, 1995, 67, 473. Recommended terminology for the description of carbon as a solid. IUPAC Recommendations 1995, p. 491).

Впервые термин «графен» был применен S. Mouras в 1987 году [2]. Термин был введён для описания одиночных слоёв графита, которые позиционировались как одна из компонент соединения. Таким образом графеном называются только 2D кристаллиты - строго одиночные графеновые плоскости. Две и более плоскостей образуют уже не «графен», а «графит». Именно из таких углеродных структур, то - есть из количественных графеновых листов, образующих 3D кристаллиты, состоит терморасширенный графит.

Графены - это плоские полиядерные ароматические молекулы с двумерной упорядоченностью атомов углерода, соответствующей упорядоченности атомов на базальной грани кристалла графита, то есть

они состоят из углеродных гексагонов C_6 , образованных атомами углерода, находящимися в sp^2 -гибридизованном состоянии.

Углеродный материал, полученный способом холодной деструкции слоистых углеродных соединений, преимущественно состоящий из графенов и обладающий высокой активностью к прессованию, получил название «Углеродная смесь высокой реакционной способности», или сокращенно УСВР.

Так была решена задача создания углеродного материала для формования специальных торообразных заготовок предназначенных для промышленного производства фуллеренов методом нагрева в токах высокой частоты. На рисунке 2 представлен снимок реактора в процессе наработки фуллеренов.

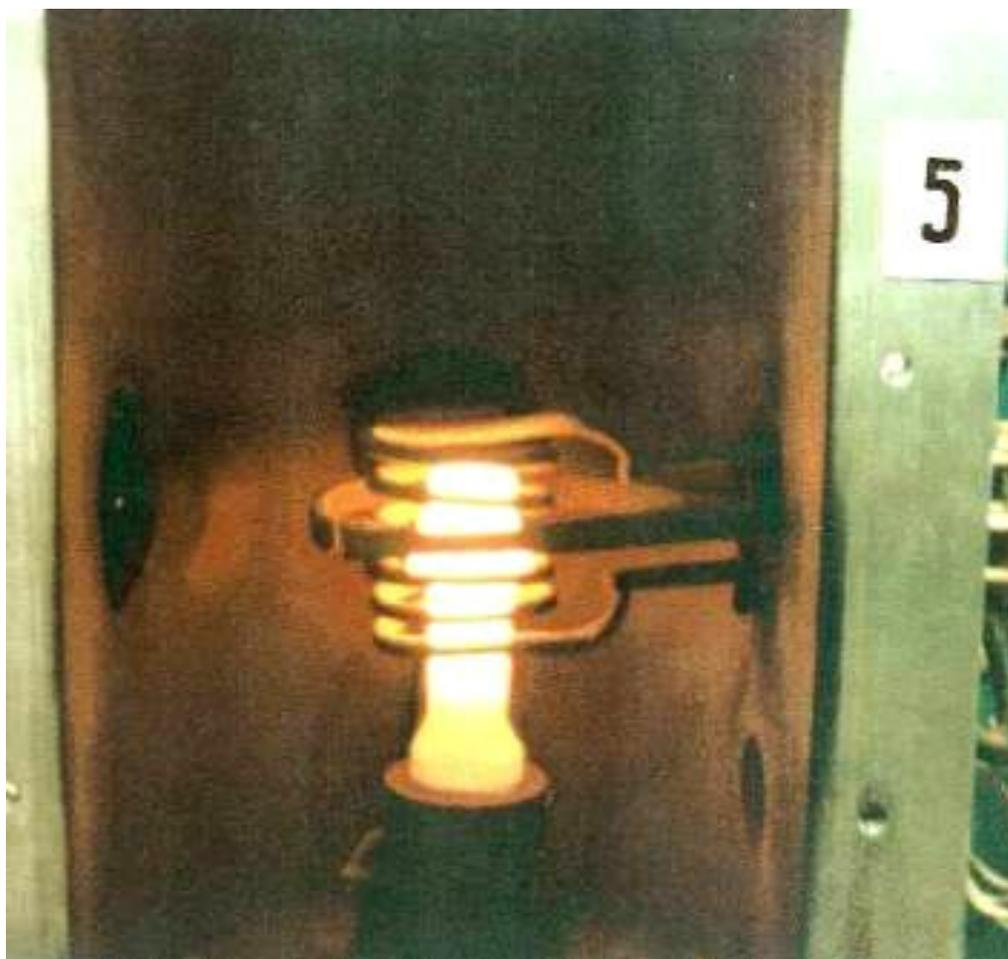


Рисунок 2. Реактор синтеза фуллеренов. Промышленный способ производства фуллеренов способом нагрева прессованных из УСВР торообразных заготовок.

Впервые различие в степени деструктурированности УСВР и терморасширенного графита были показаны в исследованиях спектров этих материалов проведенных в 2000 г. в Институте спектроскопии РАН, а также в исследованиях проведенными в НИИ криминалистики ФСБ России.

Исследовались спектры терморасширенного графита, полученного традиционным методом (ОАО «Газпром», образец №1), фирмой ИТЦ «Оргэнергоинжиниринг» (образец №2), терморасширенного графита полученного методом резистивного нагрева производства ЗАО «НИИ физики фуллеренов и новых материалов РАЕН» по методу Петрика В.И. (образец №4), и углеродной смеси высокой реакционной способности (УСВР), полученной способом холодной деструкции графита по методу Петрика В.И., производства ЗАО «НИИФФиНМ РАЕН» (образец №3).

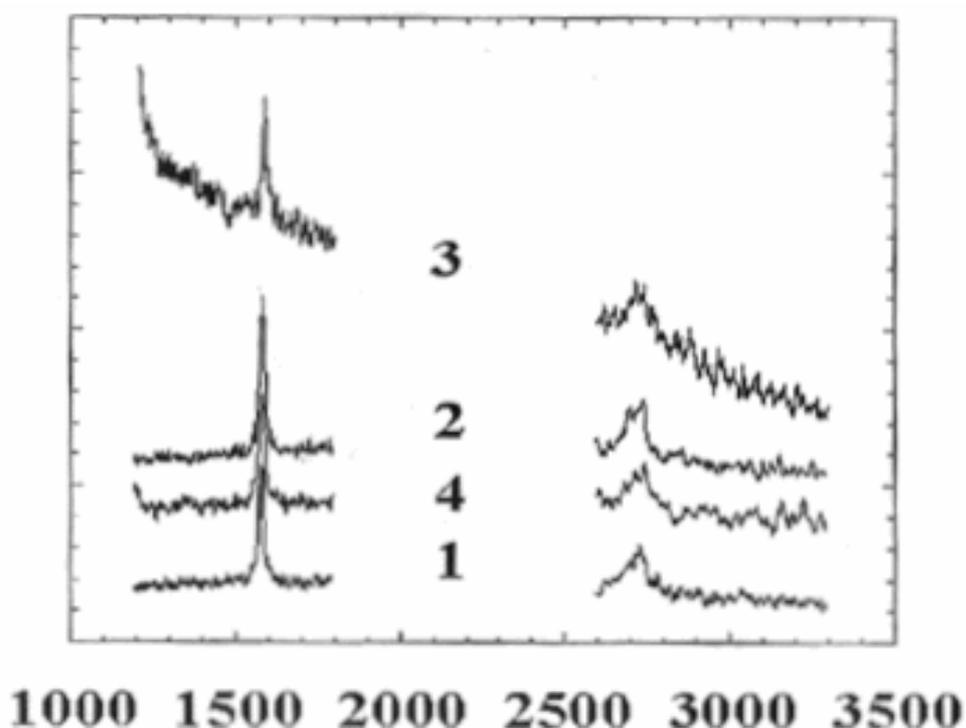


Рисунок 3.

В заключении Института спектроскопии РАН указано: «Образцы содержат микрокристаллы графита. Совершенство микрокристаллов различно. Наименьшие по величине и менее совершенные микрокристаллы в образце №3. Образец также более других неоднороден, причем неоднородность проявляется и в совершенстве микрокристаллов. Предположительно в образце №3 присутствуют нанокристаллы углерода в виде отдельных углеродных слоев». (5)

3. Нанотрубки и другие углеродные каркасные образования полученные из УСВР.

В 1991 году, спустя шесть лет после открытия фуллеренов, японский исследователь Иджима, занимаясь изучением осадка образующегося на катоде при распылении графита в электрической дуге, обнаружил полые цилиндрические углеродные образования нанометровых размеров получивших название «нанотрубки». Чрезвычайно высокий научный интерес к этим каркасным углеродным объектам обусловлен их экстремальными характеристиками в области химических, электрических и механических свойств.

В настоящее время наиболее распространенным методом производства углеродных нанотрубок, является метод термического распыления графитовых электродов в плазме дугового разряда. Процесс синтеза осуществляется в камере, заполненной гелием под давлением около 500 тор. При горении плазмы происходит интенсивное термическое испарение анода, при этом на торцевой поверхности катода образуется осадок, в котором формируются нанотрубки углерода. Наибольшее количество нанотрубок образуется тогда, когда ток плазмы минимален и его плотность составляет около 100 A/cm^2 . В экспериментальных установках напряжение между электродами обычно составляет около 15-25 В, ток разряда несколько десятков ампер, расстояние между концами графитовых электродов 1-2 мм. В процессе синтеза около 90% массы анода осаждается на катоде.

Образующиеся многочисленные нанотрубки имеют длину порядка 40 мкм. Они нарастают на катоде перпендикулярно плоской поверхности его торца и собраны в цилиндрические пучки диаметром около 50 мкм. Пучки нанотрубок регулярно покрывают поверхность катода, образуя сотовую структуру. Ее можно обнаружить, рассматривая осадок на катоде невооруженным глазом. Пространство между пучками нанотрубок заполнено смесью неупорядоченных наночастиц и одиночных нанотрубок. Содержание нанотрубок в углеродном осадке (депозите) может приближаться к 60%.

Одной из ограничивающих исследовательские возможности особенностей строения нанотрубок полученных электродуговым испарением графита, является то, что концы этих нанотрубок, как правило, закрыты углеродными конструкциями, имеющими пентагональное и гептагональное строение. Технологии разрушения таких конструкций методом химического окисления трудоемки и, как правило, в результате плохо контролируемого процесса, приводят к нарушениям топологии нанотрубки.

В процессе разработки технологии деструкции слоистых углеродных соединений, нами была выдвинута гипотеза, согласно которой свободные графеновые плоскости способны, в соответствии с наиболее энергетически выгодным состоянием, образовывать графеновые кластеры (плоские

пакеты, состоящие из нескольких графенов), сворачиваться в свитки и цилиндры с замыканием свободных валентностей и образованием углеродных нанотрубок с открытыми концами.

Гипотеза получила подтверждение в 1999 - 2001 годах исследованиями, проведенными в Московском государственном институте электронной техники и в НИИ криминалистики ФСБ России (Приложение II и III). Так, под руководством заведующего кафедрой, доктора физ.-мат. наук В.К. Неволина, были проведены топографические исследования образцов УСВР на атомно-силовом микроскопе Solver P-47 компании НТ и впервые были получены изображения наноуглеродных трубок с открытыми концами.

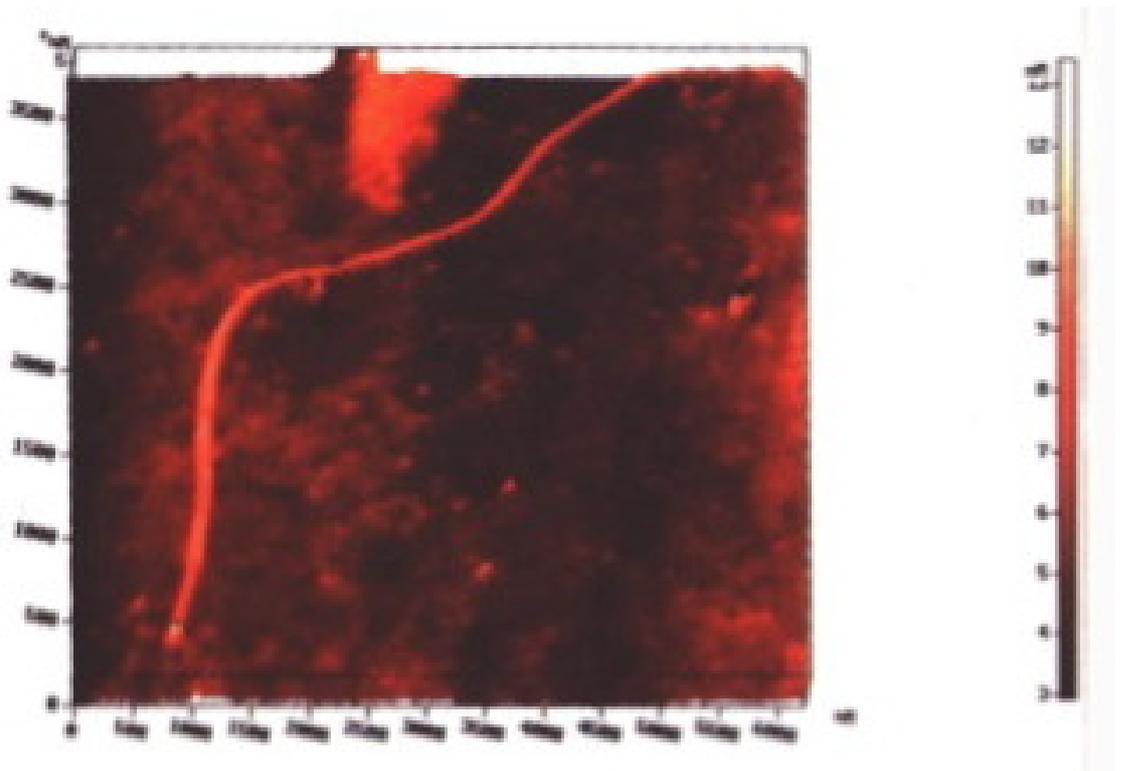


Рисунок 4. Первое изображение наноуглеродной трубки с открытыми концами, образовавшейся в результате деформации графена. 1999 г.

О результатах исследований Московским государственным институтом электронной техники были сделаны сообщения в 2001 году на Всероссийской научно-технической конференции «Микро - и нано - электроника - 2001» проходящей с участием зарубежных ученых. На протяжении нескольких лет в институте были проведены многочисленные исследования по выявлению различных свойств углеродных нанотрубок полученных из УСВР. В частности, в процессе исследований были получены уникальные данные по токопроводности нанотрубок, покрытых платиной с использованием разработанной технологии газофазного покрытия нано размерных материалов металлами платиновой группы. (6) Результаты исследований были опубликованы в научных журналах и вестниках. (7-12).

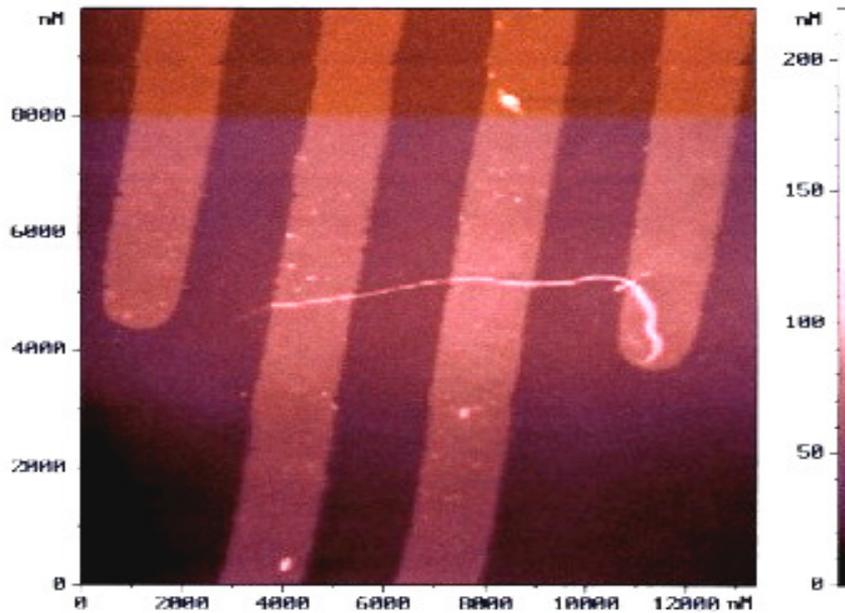


Рисунок 6. Покрытая платиной нанотрубка из УСВР на золотой подложке. Покрытые платиной нанотрубки показали токопроводность по значению в 100 раз превышающую ранее известные результаты (8).

Кроме нанотрубок с открытыми концами, в результате дальнейших исследований проведенных в 2000-2002 г. в Московском государственном институте электронной техники в составе УСВР были обнаружены не известные ранее другие углеродные каркасные структуры - ветвящиеся углеродные нанотрубки, нанокольца, нанофракталы (рисунки 7, 8).

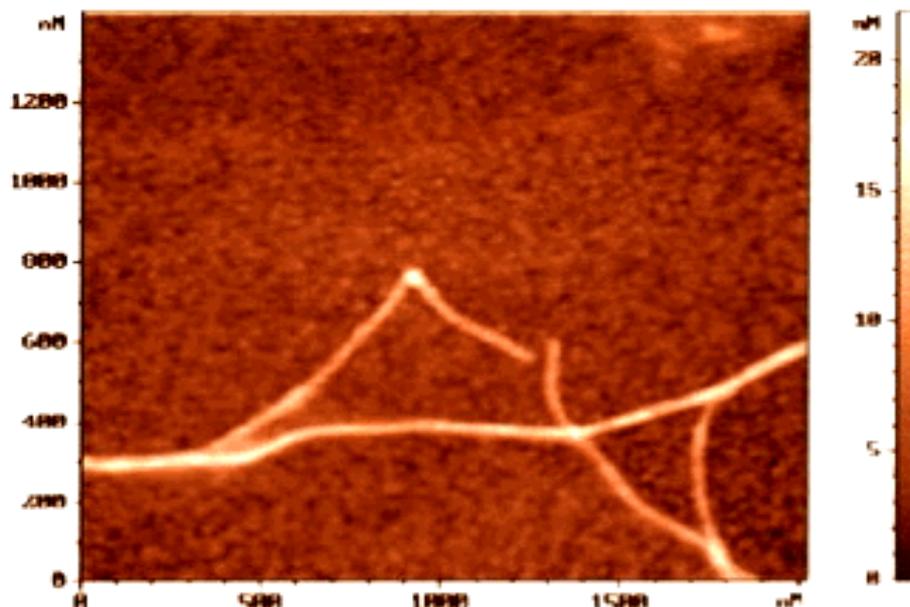


Рисунок 7. Ветвящиеся нанотрубки.

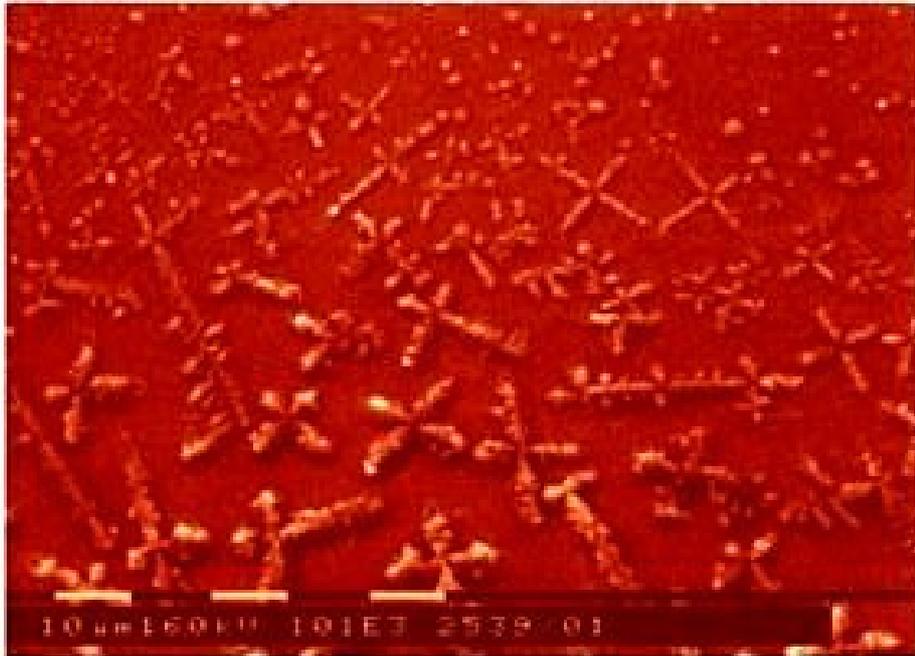


Рисунок 8. Углеродные нанофракталы.

В 2002 году П. Харрис, первым из зарубежных ученых приобрел право на публикацию изображений наноуглеродных структур, выделенных из УСВР, в своей книге «Мир материалов и нанотехнологий».

В процессе системных исследований УСВР, проведенных в Московском государственном институте электронной техники и НИИ криминалистики ФСБ России, было определено, что образование каркасных углеродных наноструктур зависит от режимов производства УСВР (Приложение III). Было показано, что углеродные каркасные образования в виде нанотрубок, наноколец, различных фрактальных образований обнаруживаются в УСВР только при условии поддержания процесса деструкции графита в режиме комнатных температур. Этот материал получил название УСВР – КУНС (каркасные углеродные наноструктуры) При условии, если процесс деструкции графита происходит в режиме самоускоряющейся разветвленной цепной реакции с **термической автогенерацией**, полученный углеродный продукт состоит в основном из графенов, наноуглеродные трубки и другие наноразмерные образования не обнаружены. Этот материал получил название УСВР – УВСС (углерод высокой сорбционной способности).

Таким образом, при условии заселения в межслоевые пространства графита химического соединения Cl_2O_7 , активированного примесями, ускоряющими автокаталитический процесс разложения соединения и

инициирующими переход реакции в режим самоускоряющейся разветвленной цепной реакции, полученный углеродный материал состоит из графенов и графитовых пакетов, которые в результате хаотического сращивания образуют гомогенную углеродную массу, обладающую огромной удельной поверхностью и высокой химической активностью. Каркасные углеродные образования в виде углеродных трубок, колец и пр. в общей углеродной массе полученного таким способом углеродного материала (УСВР) не обнаруживаются.

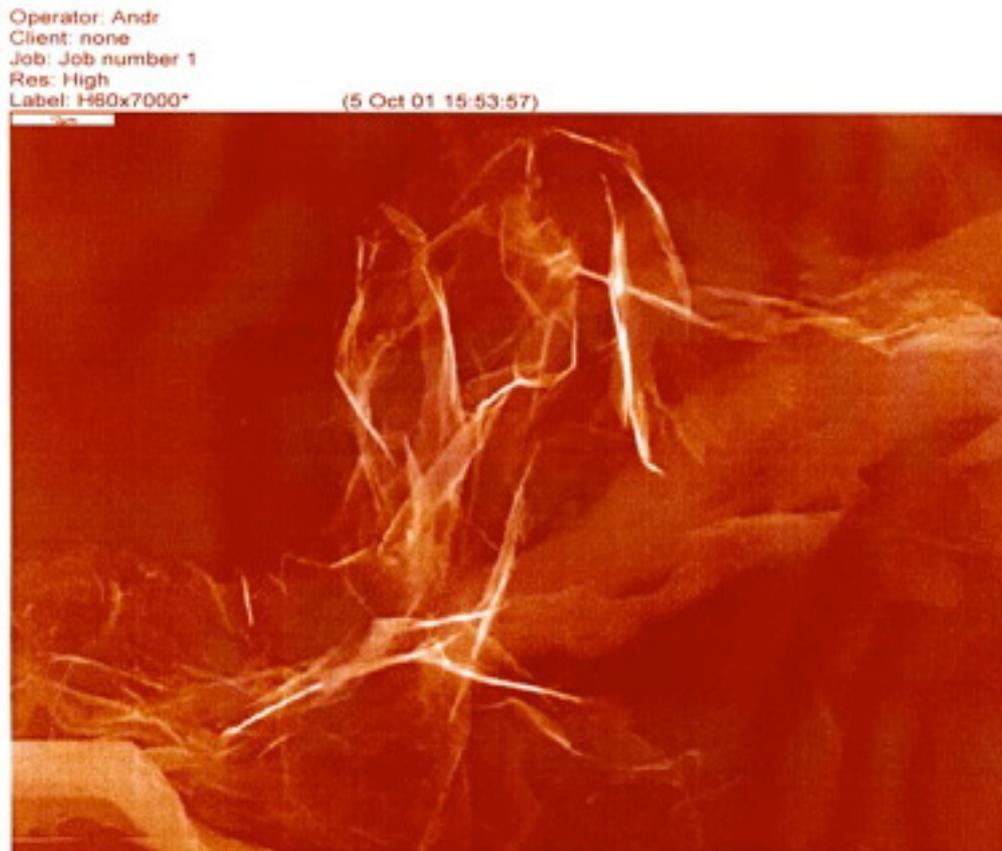


Рисунок 9. Углеродная масса, состоящая из отдельных соединенных между собой графенов. Исследования УСВР, 1999-2001 г. Институт Криминалистики ФСБ России.

4. Промышленное производство УСВР и его практическое значение.

В настоящее время создано промышленное производство основного элемента в технологической линии производства УСВР - высокорекреакционного химического соединения Cl_2O_7 , синтез которого осуществляется из NaCl на специально разработанных платиновых электролизерах. Данное производство позволяет производить конечный продукт УСВР в количестве до 300 тонн в год.



Рисунок 10. *Промышленное производство УСВР.*

Графит, с заселенным в межслоевые пространства химическим соединением Cl_2O_7 , получил название ГСВР (графитовая смесь высокой реакционной способности). Реакция распада ГСВР не требует аппаратного обеспечения и может быть запущена в любых условиях: рисунок 11.



Рисунок 11. *Делегация испанских ученых знакомится с промышленным способом производства графенов, 2001 год.*

Для запуска автокаталитического процесса разложения химического соединения, находящегося в межслоевых пространствах углеродных матриц, достаточно инициировать реакцию любым из известных способов (химическим, механическим, фотохимическим, термическим и пр.). При этом, благодаря специально вводимым в состав химического соединения примесям (положительный катализ), реакция проходит в режиме самоускоряющейся разветвленной цепной реакции. Распад химического соединения, находящегося в межслоевых пространствах графита, сопровождается выделением газообразных продуктов, что приводит к разрушению углеродного кристаллита на его отдельные составляющие – атомные углеродные плоскости.



Рисунок 12. Применение специальных примесей инициирующих автокаталитический разгон реакции, приводит к экспоненциальному росту скорости реакции.

Газообразные продукты разложения химических соединений активно выбрасывают УСВР из зоны реакции. В зоне реакции образуется характерное «плазмовидное» свечение.

При условии необходимости наработки УСВР, включающего различные каркасные наноуглеродные образования, автокаталитический процесс разложения химического соединения, находящегося в межслоевых пространствах углеродных матриц, поддерживается в холодном режиме. С этой целью в исходное химическое соединение Cl_2O_7 вводятся ингибиторы

(отрицательный катализ), обеспечивающие сильно запаздывающее разветвление и медленное автоускорение реакции, названной вырожденно-разветвленной цепной реакцией. Такие реакции сопровождаются продолжительным, иногда часовым периодом индукции (период скрытого автоускорения).

Как и ожидалось, УСВР обладает уникальными сорбционными свойствами недостижимыми для других углеродных материалов. Так, например, проведенные в США сравнительные испытания УСВР и лучшего на американском рынке сорбента (активированный уголь кокосового ореха - GAC), показали, что по сорбционным способностям УСВР превосходит GAC до 350 раз!

Аномальные сорбционные свойства УСВР объясняются тем, что атомы углерода на периферии графенов не насыщены, обладают повышенной химической активностью и для компенсации свободной валентности могут связываться со многими химическими соединениями. Другие сорбционные механизмы УСВР основаны на том, что огромная удельная поверхность уплотненной углеродной массы УСВР, обеспечивает задержку мельчайших механических частиц, являющихся зачастую носителями различных химических, радиационных и бактериальных загрязнений.

В России к системным испытаниям УСВР и возможностям его использования в качестве сорбента для очистки питьевой воды приступили в 1999 году. В Московском университете им. Ломоносова на кафедре химии, было произведено свыше 30 испытаний по выявлению сорбционных способностей УСВР к различным химическим соединениям, загрязняющим питьевую воду. Кроме этого, проводились многолетние испытания УСВР в интересах Вооруженных Сил Российской Федерации, утвержденные 20.01.2001 г. ВРИО Начальника Вооружения Вооруженных Сил Российской Федерации, а также испытания от 27. 02. 1998 г., утвержденные заместителем начальника 4 ЦНИИ МО РФ по военно-космическим исследованиям.

На основании проведенных полномасштабных испытаний нового углеродного материала от 15.06. 2002 г., выполненных в соответствии с совместным Решением между Росавиакосмосом и Космическими войсками Минобороны РФ для повышения экологической безопасности районов запуска и траекторий полета РКН, включающие следующие направления:

- оценка эффективности УСВР при нейтрализации проливов компонентов ракетных топлив (например, НДМГ);
- оценка способности УСВР для очистки воды различной степени загрязнения нефтепродуктами и компонентами ракетных топлив;
- технология извлечения токсичных веществ и продуктов их деструкции из почв и воды;

было принято постановление: «Решение о работах по применению углеродной смеси высокой реакционной способности в интересах войск РХБ защиты МО РФ, утвержденное Зам. Начальника ВрИО войск РХБ защиты МО РФ по вооружению и НИР»,

Испытания по оценке возможности использования УСВР при обеспечении безопасности процессов уничтожения химического оружия, проведенные в войсковой части 61469 в 2000 году показали, что сорбционные способности УСВР по жидкой фазе боевых отравляющих веществ, таких как иприт, зарин, зоман превосходят аналогичные показатели угля катализатора КТ-1 более чем в 10 раз!

Стратегически важным является то, что УСВР может быть наработан в любых количествах непосредственно в полевых условиях. Количество нарабатываемого в единицу времени готового продукта УСВР зависит только от одного фактора – начального количества вступившего в реакцию ГСВР и может исчисляться в тонновых количествах.

Особенно актуальной является возможность производства УСВР непосредственно на морских судах транспортирующих нефтепродукты. Необходимость очистки балластных вод нефтеналивных танкеров требует постоянного строительства новых заводов по ее переработке. Значительной затратной частью этого процесса является, кроме стоимости очистки загрязненной углеводородами воды, стоимость простоя судна при проведении сливных работ. Перспектива разработки технологий, позволяющих производить очистку балластных вод непосредственно на танкере во время подхода к берегу, ограничена проблемой, связанной с насыпным весом существующих сорбентов. Возможность наработки УСВР непосредственно на судне из концентрата решает эту проблему, а также открывает новые перспективы использования сорбентов для экологических целей.

В столице Российской Федерации — городе Москве, углеродная смесь высокой реакционной способности применялась на ряде объектов городского хозяйства, в том числе в организациях, занимающихся водоснабжением города, очисткой промышленных отходов городских предприятий, а также нефтепереработкой.

Результаты такого применения были отражены в Распоряжении мэра Москвы «Об использовании углеродной смеси высокой реакционной способности (УСВР) при ликвидации последствий разлива нефтепродуктов и тушении пожаров» от 8 февраля 1999 года № 91ВРМ. В этом документе говорится, что УСВР показала «способность извлекать нефтепродукты (в том числе находящиеся в эмульгированном состоянии), существенно превышающую возможности известных сорбентов, а также высокую эффективность при пожаротушении».



Рисунок 12. *Боновые заграждения из УСВР на Москве-реке.*

Показана высокая эффективность использования УСВР при проливах горюче-смазочных материалов (ГСМ) и нефтепродуктов на почву. Сегодня этот материал используется многими предприятиями и организациями для ликвидации экологических последствий различных аварий. В частности, в 1997 - 1998 годах акционерная компания "Транснефть" с целью ликвидации проливов нефти при ее несанкционированном отборе из трубопроводов, приобрела 25 тонн УСВР. Нанюглеродный сорбент УСВР для экологических целей используется также в ряде зарубежных стран.





Рисунок 12. Ликвидация с помощью УСВР аварийного пролива ГСМ, г Шауляй, Литва. Все пожарные машины оснащены специальными подушками наполненными УСВР.

5. Заключение.

В 1996 году были начаты работы по разработке альтернативной технологии промышленного производства наноуглеродных материалов, в основу которых была заложена идея деструкции слоистых углеродных соединений на их составляющие – двумерные углеродные кристаллы, получившие в 1995 году, согласно постановлению IUPAC, название «графены». С учетом теоретических выводов о термодинамической неустойчивости двумерных кристаллов (Ландау, Пайерлс), была предложена деструкция 3D кристаллитов на их составляющие: графены, осуществлять холодным способом.

В результате анализа возможных решений было установлено, что наиболее близким к поставленной задаче является способ заселения в межслоевые пространства графита химических соединений, способных к взрывообразному разложению. Далее, под внешним воздействием (химическим, механическим, фотохимическим, термическим и пр.) запускается реакция экзотермического взрывообразного разложения соединения с последующим инициированием автокаталитической цепной реакции, сопровождаемой образованием газообразных продуктов распада химического соединения, которые, находясь в межслоевых пространствах углеродной матрицы, способствуют разрушению межмолекулярных связей,

что приводит к отрыву отдельных атомных углеродных плоскостей - графенов.

Для адекватного выбора таких соединений были изучены существующие в настоящее время теоретические и экспериментальные данные о кинетике и механизмах цепных реакций.

В качестве основы для технологии холодной деструкции углеродных слоистых соединений было выбрано химическое соединение Cl_2O_7 , разработано его промышленное производство, способы его стабилизации, определены составы добавок, инициирующих цепную реакцию распада соединения, а также составы ингибиторов, поддерживающих течение цепной реакции при температурах, близких к комнатным.

Цепная реакция это последовательность единичных реакций, каждая из которых инициируется активной частицей, появившейся как продукт реакции на предыдущем шаге последовательности. Такими активными центрами являются свободные атомы и радикалы, способные легко, с малой энергией активации реагировать с исходными молекулами, порождая наряду с молекулой продукта также новый активный центр.

Таким образом, химическая активность свободных атомов и радикалов является определяющей в кинетике цепных реакций, их развития, скорости протекания и зарождения цепей.

Однако диссоциация молекул на атомы и радикалы сопровождается значительными затратами энергии. При отсутствии внешнего энергетического воздействия, в систему могут вводиться специальные примеси – молекулы со слабой связью, при распаде которых легко образуются радикалы инициирующие цепи, или молекулы, легко вступающие в окислительно – восстановительные реакции при обычных температурах.

Химические реакции, в которых в каждом звене цепи на один исчезнувший активный центр приходится не более одного вновь возникающего активного центра мы предлагаем называть «линейными», а цепные реакции, в которых в каждом звене цепи на исчезнувший активный центр возникает больше одного нового центра, предлагается называть «дивергентными». С нашей точки зрения эти понятия лучше отображают характер протекания цепных реакций, чем ранее принятые названия «простые» и «разветвленные».

Характерной особенностью дивергентных химических реакций является наличие предельных явлений, заключающихся в том, что при незначительном изменении какого-либо параметра (давления, температуры, состава) происходит резкое изменение скорости реакции. Эта особенность позволяет регулировать течение цепных химических реакций с помощью введения примесей как ускоряющих (положительный катализ), так и тормозящих реакцию (отрицательный катализ). Иницирующие скорость течения цепной реакции примеси, как и говорилось выше, обычно представляют собой вещества, легко распадающиеся на свободные атомы

и радикалы. Еще одним активным источником дивергирования цепей является термическая инициация химической реакции, которая может осуществляться, в частности, за счет внутренней тепловой энергии системы.

При этом было установлено, что состав конечного углеродного продукта при деструкции графита, сильно зависит от теплового градиента в зоне реакции.

Так было определено, что при условии распада находящегося в межслоевых пространствах графита химического соединения в режиме дивергентной цепной реакции, одним из механизмов ускорения которой является автотермическая генерация активных центров, полученный углеродный материал состоит в основном из графенов, графитовых пакетов и различных агрегатов, являющихся результатом их хаотического сращивания.

Механизмы такого сращивания заключаются в том, что координационно ненасыщенные периферические атомы графенов проявляют высокую активность к формированию связей с соседними графенами или другими углеродными структурами, что и приводит к образованию гомогенной углеродной массы получившей название углеродная смесь высокой реакционной способности (УСВР).

При этом экспериментально было установлено, что при условии течения автокаталитической реакции **в холодном режиме**, множественные графены в результате внутримолекулярной самоорганизации, ведущей к образованию форм обеспечивающих энергетически наиболее выгодное состояние, **сворачиваются в свитки и цилиндры, с замыканием свободных валентностей и образованием наноуглеродных каркасных структур, в частности нанотрубок с открытыми концами, нанокольца, а также различных фрактальных образований.**

Для производства углеродной смеси с максимальным содержанием каркасных наноразмерных углеродных соединений были разработаны специальные присадки, ингибирующие распад химического соединения $C_{12}O_7$, и позволяющие поддерживать течение реакции в режиме вырожденно – разветвленной цепной реакции.

Тормозящее действие примесей (ингибиторов) на цепные реакции сводится в большинстве случаев к вырождению цепей, обусловленному гибелью активных центров. Это ведет к сильно запаздывающему разветвлению и медленному течению реакции. Такие реакции сопровождаются продолжительным, иногда часовым периодом скрытого автоускорения и учитывая то, что им также свойственны предельные (критические) явления, для поддержания их течения в устойчивом вырожденно – разветвленном режиме, потребовалась не только разработка новых специфических ингибиторов, но и специального оборудования для их производства.

Список литературы.

1. Открытие: «Явление образования наноструктурных углеродных комплексов», зарегистрировано Международной ассоциацией авторов научных открытий 3 января 2001 года, Диплом №163. Автор открытия В.И. Петрик.
2. Mouras, S. "et al." Synthesis of first stage graphite intercalation compounds with fluorides. "Revue de Chimie Minerale" "24" 572 (1987).
3. Патент №2086503. «Способ промышленного производства фуллеренов»
4. Патент №2109682 «Способ промышленного производства фуллеренов методом пиролиза».
5. РАН Институт Спектроскопии (заключение).
6. Патент №2201463 «Способ селективного извлечения металлов платиновой группы из газовой фазы и устройство для его осуществления».
7. Минаев В.В., Неволин В.К., Петрик В.И. Нанотрубки из УСВР. Микросистемная техника. 2002. №1. С.41-42.
8. Неволин В.К., Петрик В.И., Строганов А.А. и др. Атомная структура нанотрубок из УСВР. Письма в ЖТФ. 2003. Т.29. В.8. С.84-90.
9. Сб. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника. Мировые достижения. Под ред. П.П. Мальцева. М.: Техносфера. 2006. С.41-43.
10. Бобринецкий И.И., Неволин В.К., Строганов А.А. и др. Модуляция проводимости пучков однослойных углеродных нанотрубок. Микроэлектроника. 2004. Т.33. №5. С.356-361.
11. Бобринецкий И.И., Неволин В.К., Чаплыгин Ю.А. Логические ключи на основе пучков однослойных углеродных нанотрубок. Микросистемная техника. 2004. №7. С.12-14.
12. Бобринецкий И.И., Неволин В.К., Симунин М.М. и др. Химические сенсоры на основе углеродных нанотрубок для обнаружения низких концентраций молекул хлора в атмосфере. Микро- и наносистемная техника. 2005. №12. С.4-8.

13. Патент РФ 2163883 «Способ промышленного производства углеродной смеси высокой реакционной способности методом холодной деструкции и устройство для его осуществления», 10 марта 2001 года, В.И. Петрик.
14. Патент РФ №2184086 «Способ удаления нефти, нефтепродуктов и/или газа и/или с поверхности», 27. 6. 2002 года, В.И. Петрик.
15. ФСБ Российской Федерации Институт криминалистики (заключение).

Приложение.

I. Изображения наноструктур, выделенных из УСВР, из монографии П.Харриса «Углеродные нанотрубы и родственные структуры».

II. Изображения наноструктур, выделенных из УСВР в Московском институте электронной техники.

III. Изображения наноструктур, выделенных из УСВР в Институте криминалистики ФСБ РФ.

IV. Изображения наноструктур, выделенных из УСВР в University of California Irvine.

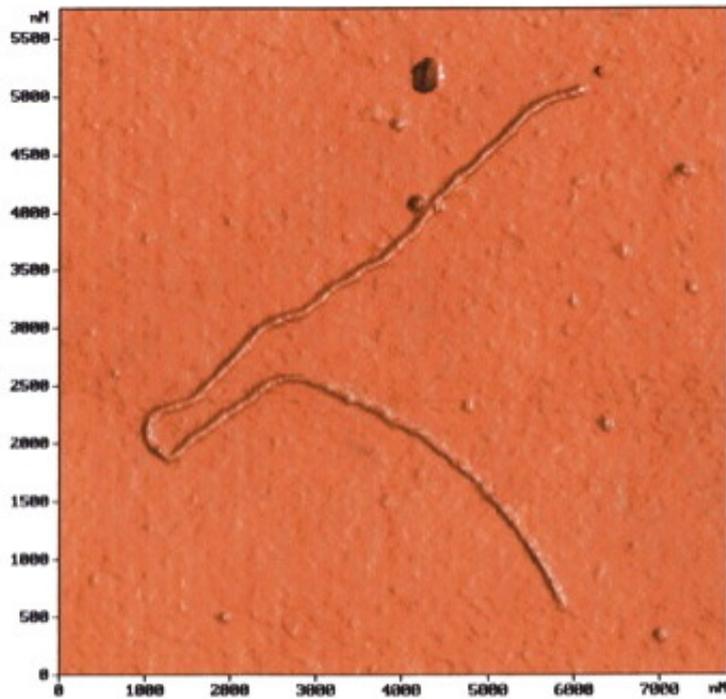
V. Фотографии углеродных наноструктур выполненные в CARBON NANOTECHNOLOGY LABORATORY (США).

VI. Фотографии углеродных наноструктур выполненные в University of California Davis (США), 2006 г.

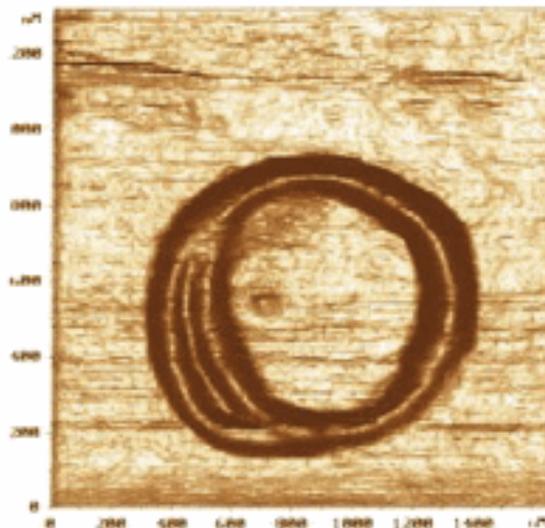
2002 год.

Приложение II.

Исследования УСВР проведенные в Московском институте электронной техники в 2000-2003 году под руководством доктора физико-математических наук, профессора В.К. Неволина.

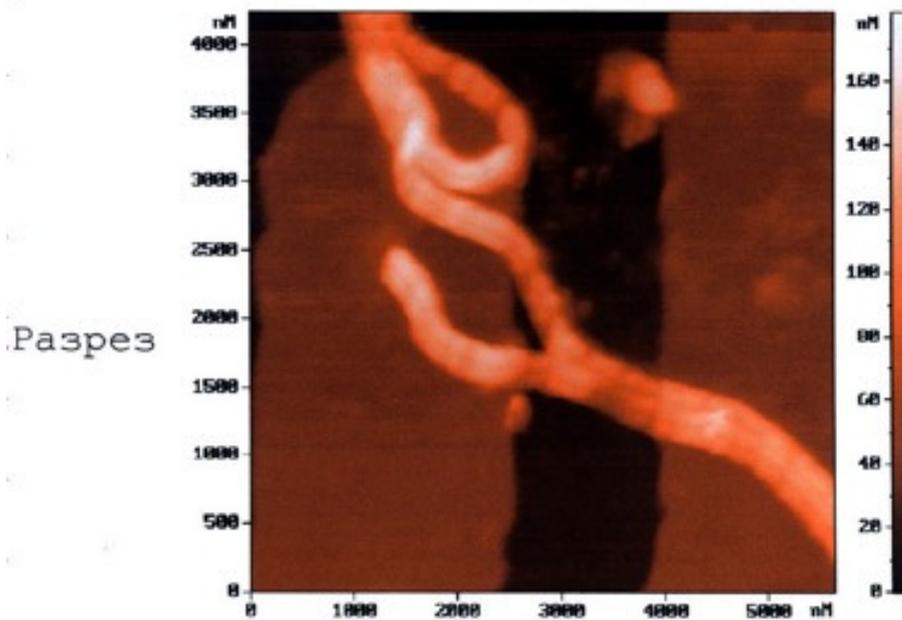


Нанотрубка из углерода с открытыми концами из УСВР.



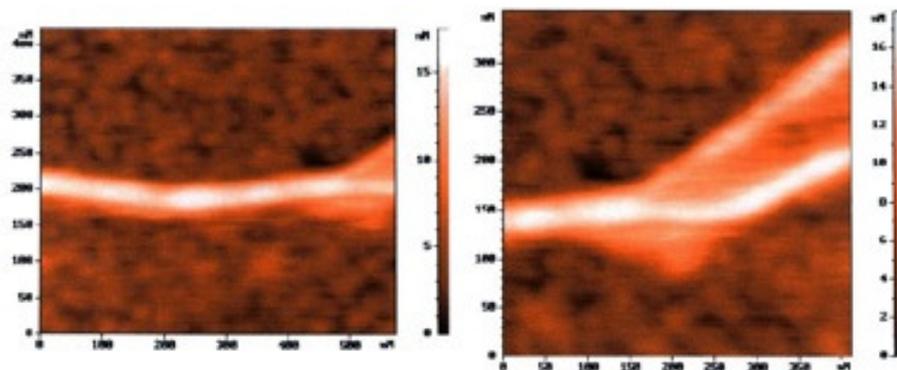
Нанокуглеродные кольца из УСВР.

5 апреля 2002г.



Трубка из УСВР, полученная
с помощью нагрева исходного в-ва
в закрытой стальной емкости

20 апреля 2002г.



Ветвящиеся нанотрубки, допированные Pt-Pd,
на золотой подложке



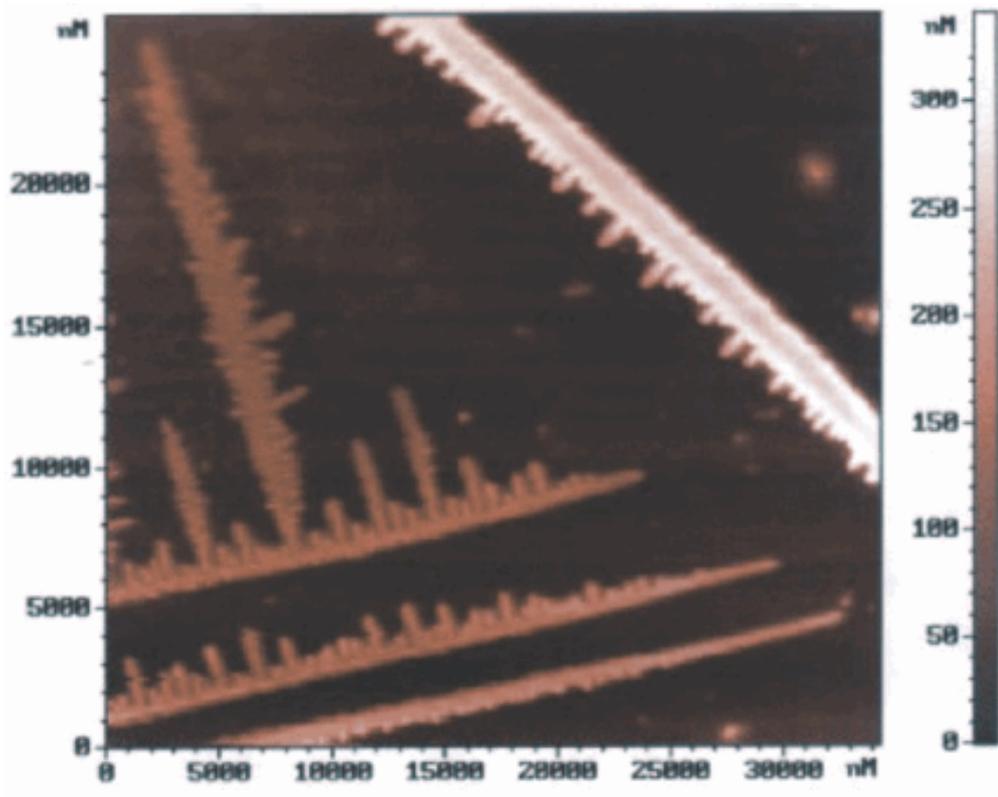
Ветвящиеся углеродные нанотрубки из УСВР.



11 мая 2002г.



11
08
2002

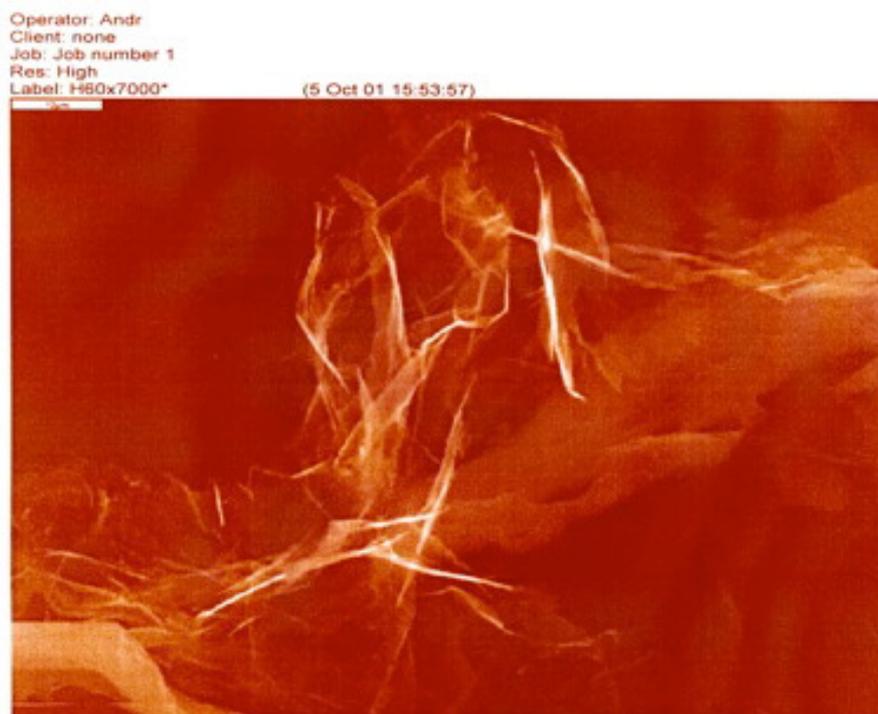


Нанотрубочные фракталы из УСВР.

Приложение III.

Исследования УСВР выполненные в Институте криминалистики ФСБ РФ.

В 1999-2001гг. в Институте криминалистики ФСБ России под руководством директора института, доктора физико - математических наук, генерал - майора А.В. Фесенко были проведены системные исследования углеродной смеси высокой реакционной способности, полученной способом холодной деструкции слоистых углеродных соединений по технологии В.И. Петрика.



На фотографии изображен углеродный материал, полученный в результате распада находящегося в межслоевых пространствах графита химического соединения протекающего в режиме самоускоряющейся цепной реакции с автотермической генерацией. Нанотрубки и другие каркасные углеродные соединения не образуются.

Для промышленного производства углеродной смеси, содержащей множественные каркасные наноразмерные углеродные образования в виде нанотрубок, ветвящихся нанотрубок, наноколец и нанофракталов различной геометрии, были разработаны специальные химические соединения депрессирующие реакцию автокаталитического разложения Cl_2O_7 и обеспечивающие поддержание в зоне реакции температур близких к комнатным. Ниже приведены изображения нанотрубок и других каркасных структур, выделенных из УСВР.

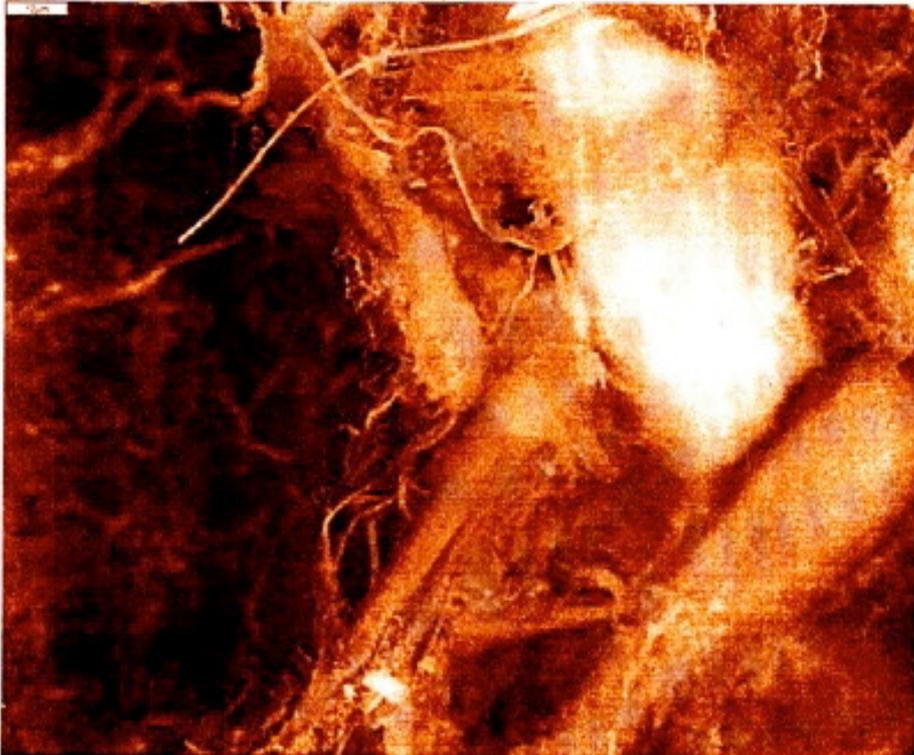
Operator: Andr
Client: none
Job: Job number 1
Res: High
Label: H60 x7000

(4 Oct 01 17:28:13)



Operator: Andr
Client: none
Job: Job number 1
Res: High
Label: H

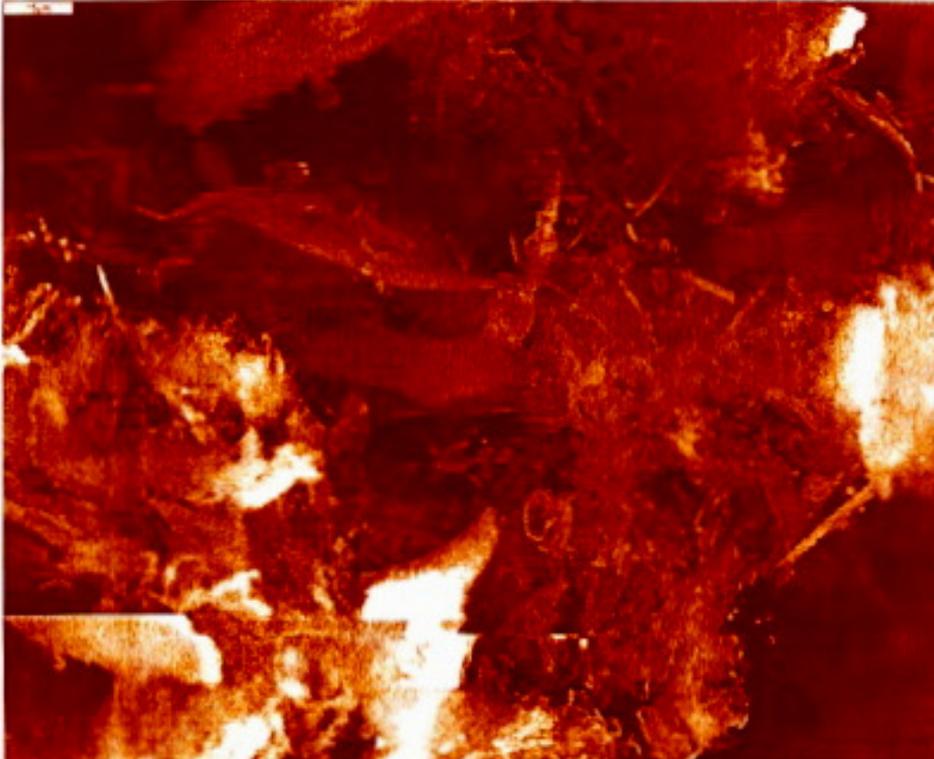
(1 Oct 01 15:18:09)



Operator: Andr
Client: none
Job: Job number 1
Res: High
Label: H60x5000 (5 Oct 01 14:32:39)



Client: none
Job: Job number 1
Res: High
Label: f2 (19 Oct 01 12:48:41)



Operator: Andr
Client: none
Job: Job number 1
Res: High
Label: A3 x2500

(1 Oct 01 12:51:46)



Operator: Andr
Client: none
Job: Job number 1
Res: High
Label: F2x1000

(22 Oct 01 16:18:55)

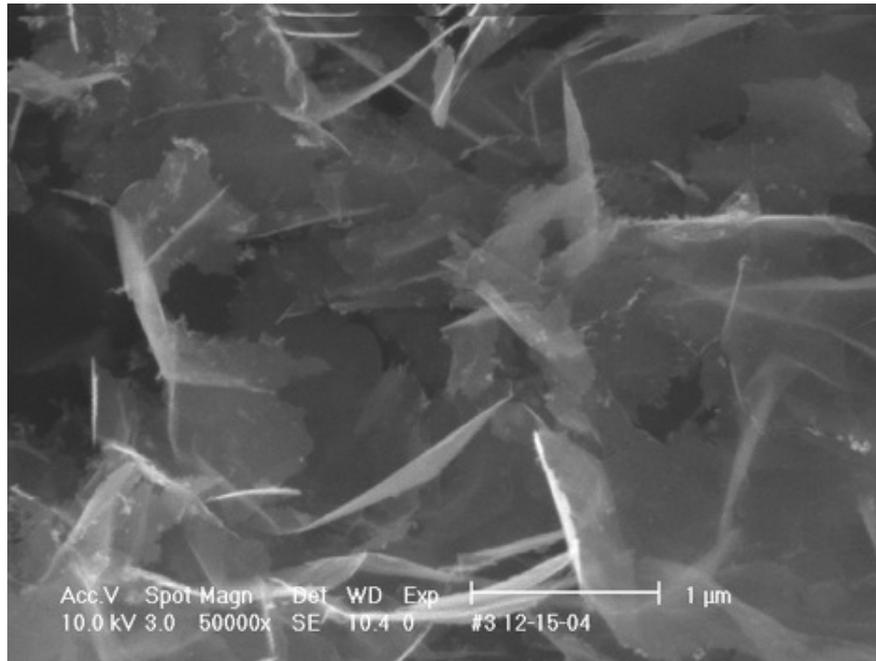




На фотографии показан момент сворачивания графена в трубку - внутрискрученной самоорганизации, ведущей к образованию форм с энергетически наиболее выгодным состоянием.

Приложение IV.

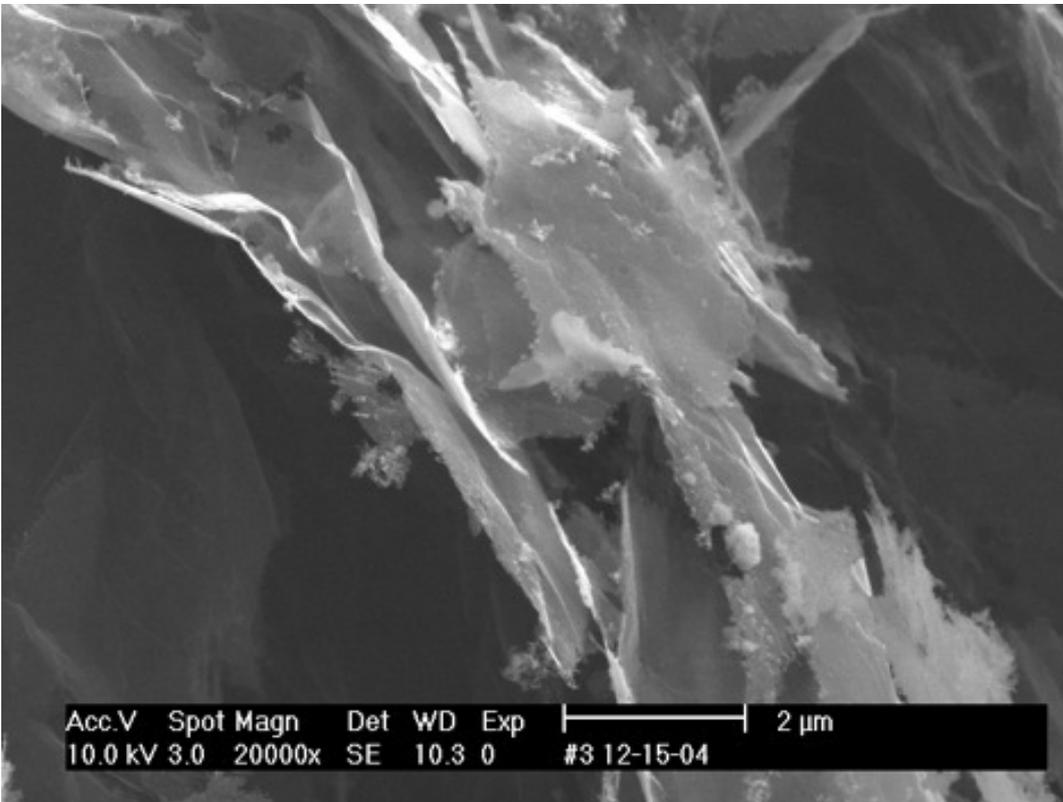
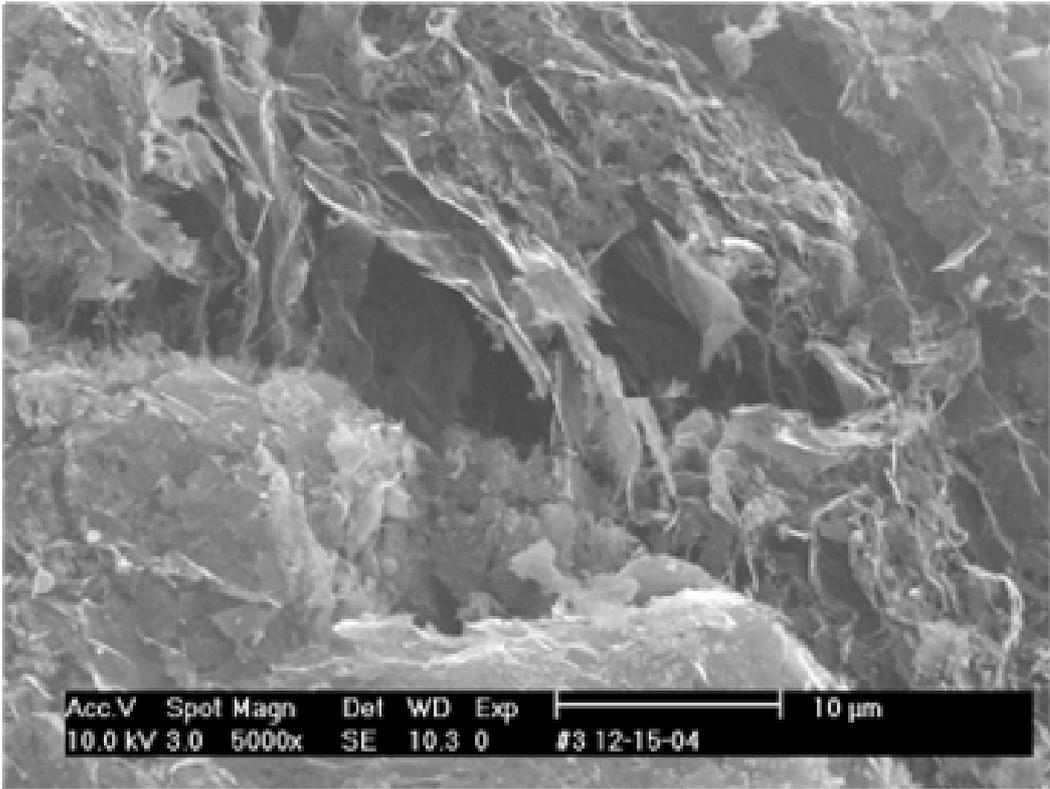
Фотографии наноуглеродных структур выполненные в University of California Irvine (США) профессором Wen-An Chiou, Ph.D. в 2006 году.

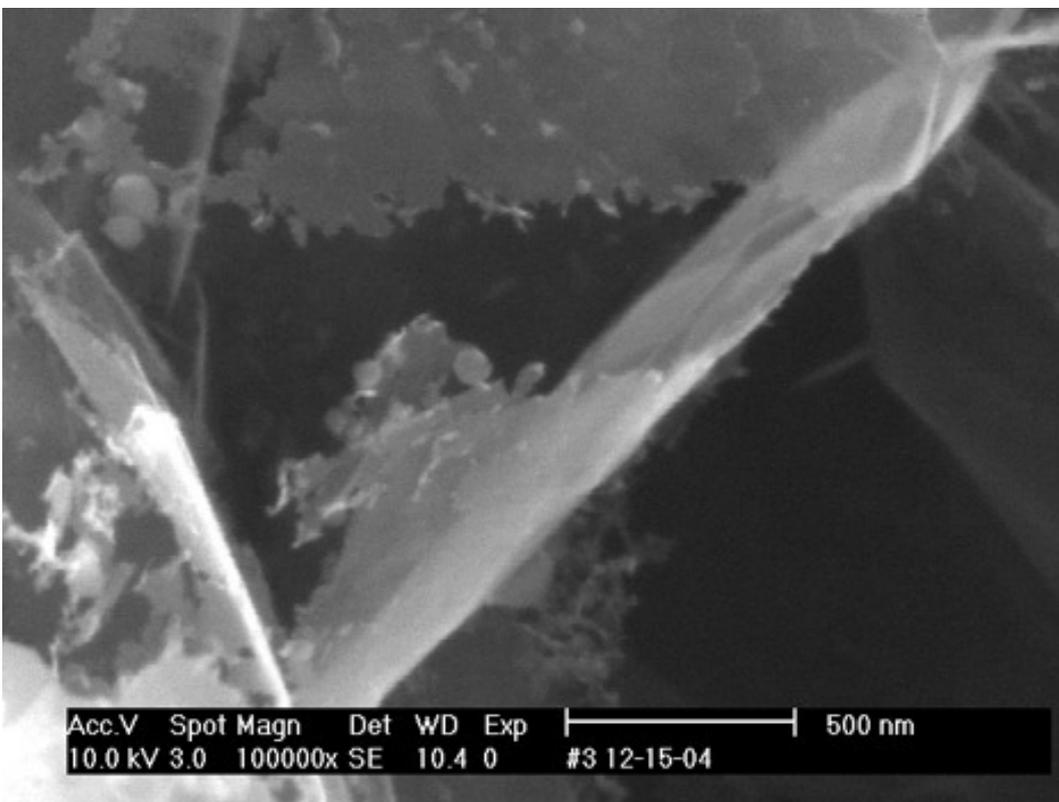
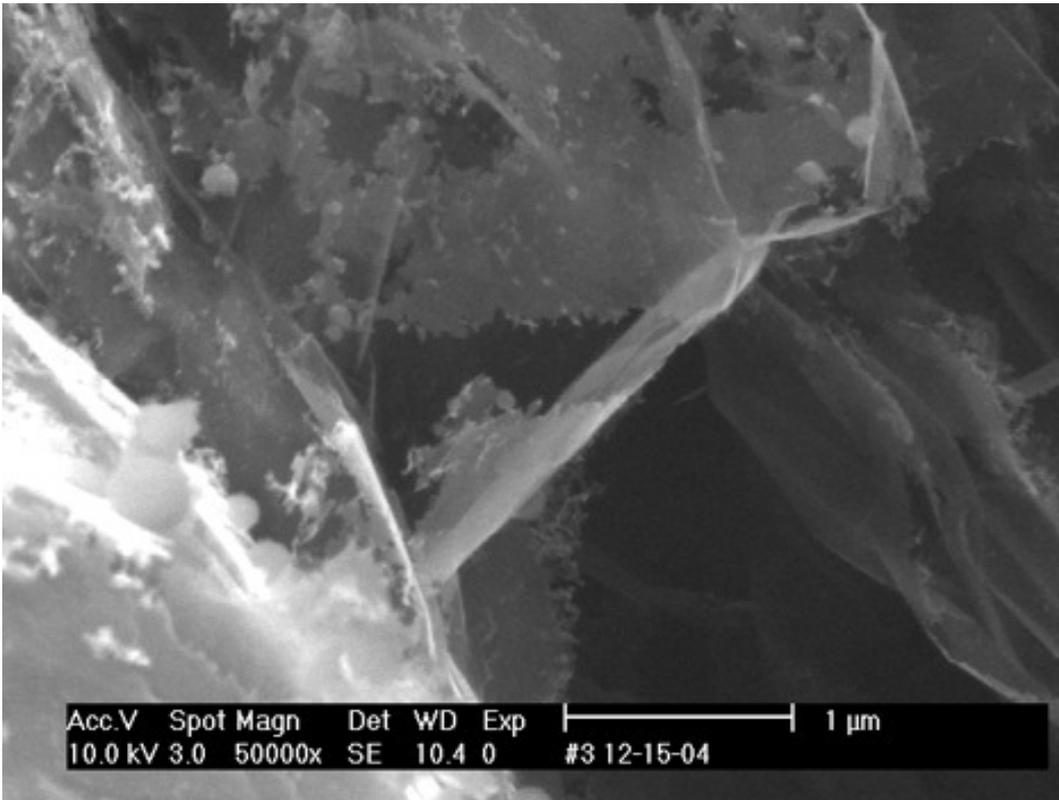


УСВР, произведенный в режиме самоускоряющейся разветвленной цепной реакции с автотермической генерацией активных центров, состоит из хаотически сросшихся между собой отдельных графенов. Нанотрубки или другие каркасные углеродные образования в произведенном таким способом материале не обнаруживаются.

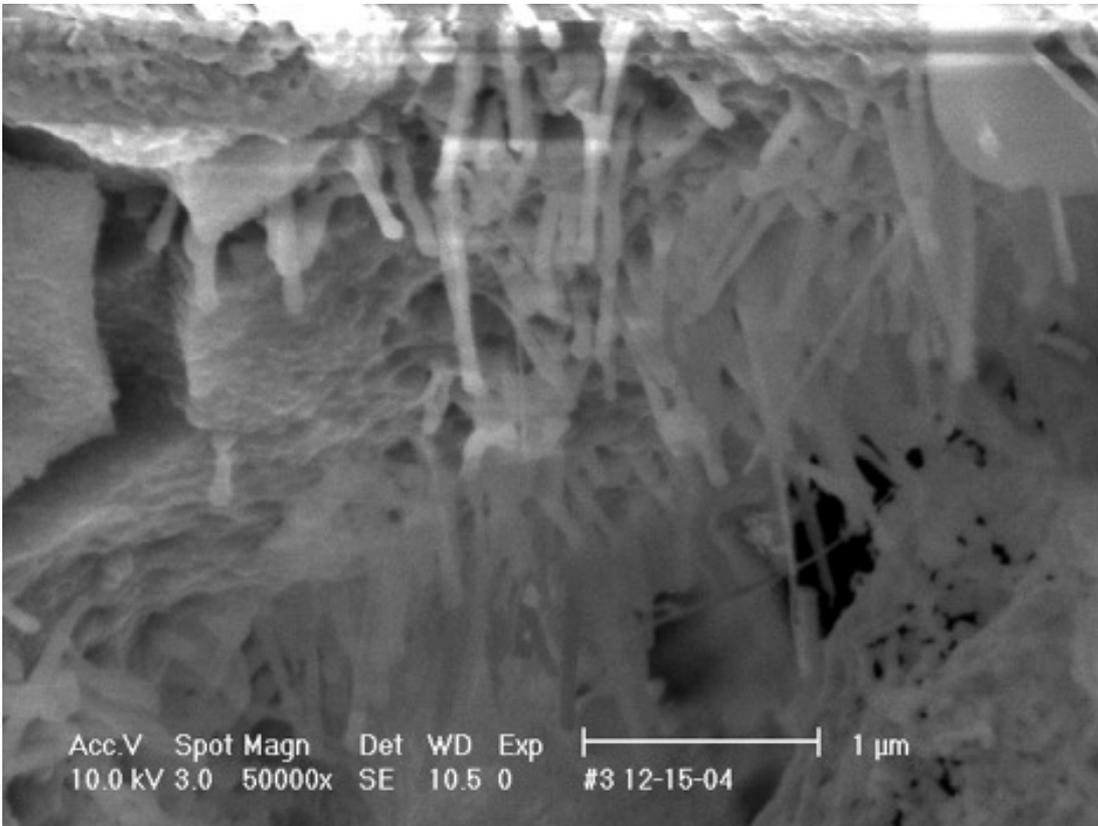
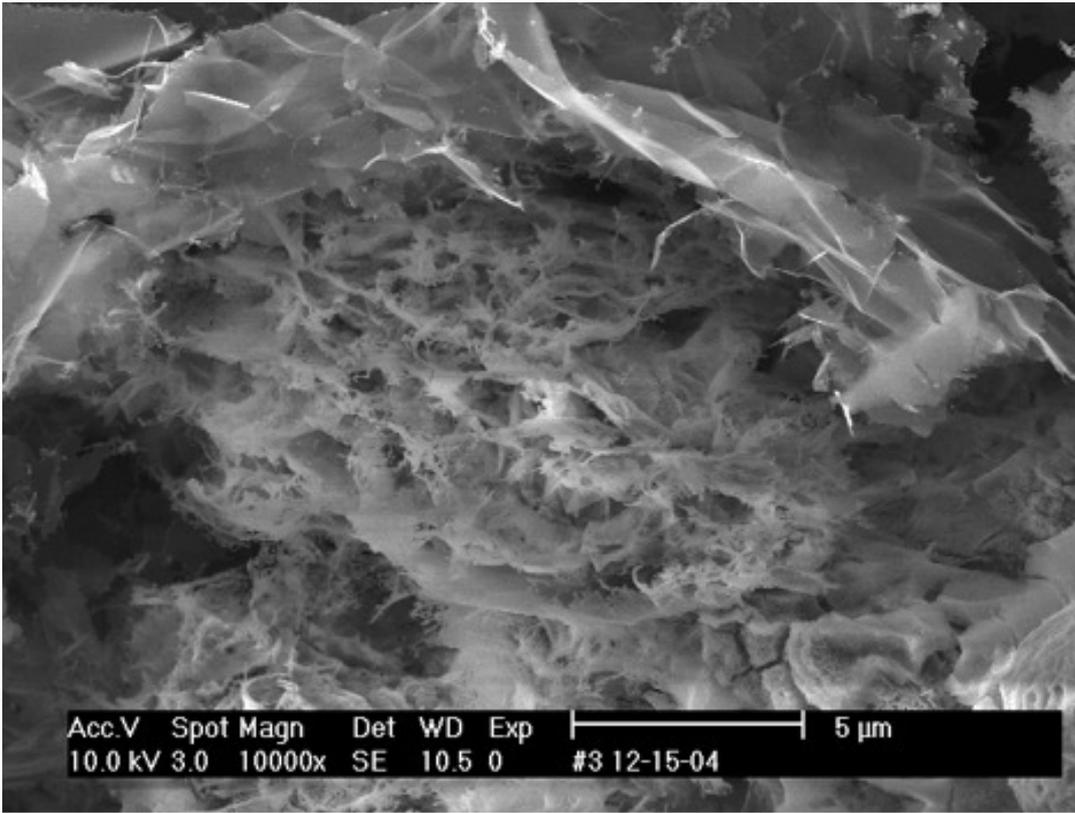
Ниже приведены фотографии УСВР, полученного в результате автокаталитического разложения находящегося в межслоевых пространствах углеродной матрицы химического соединения $C_{12}O_7$, протекающего в режиме холодной цепной реакции.

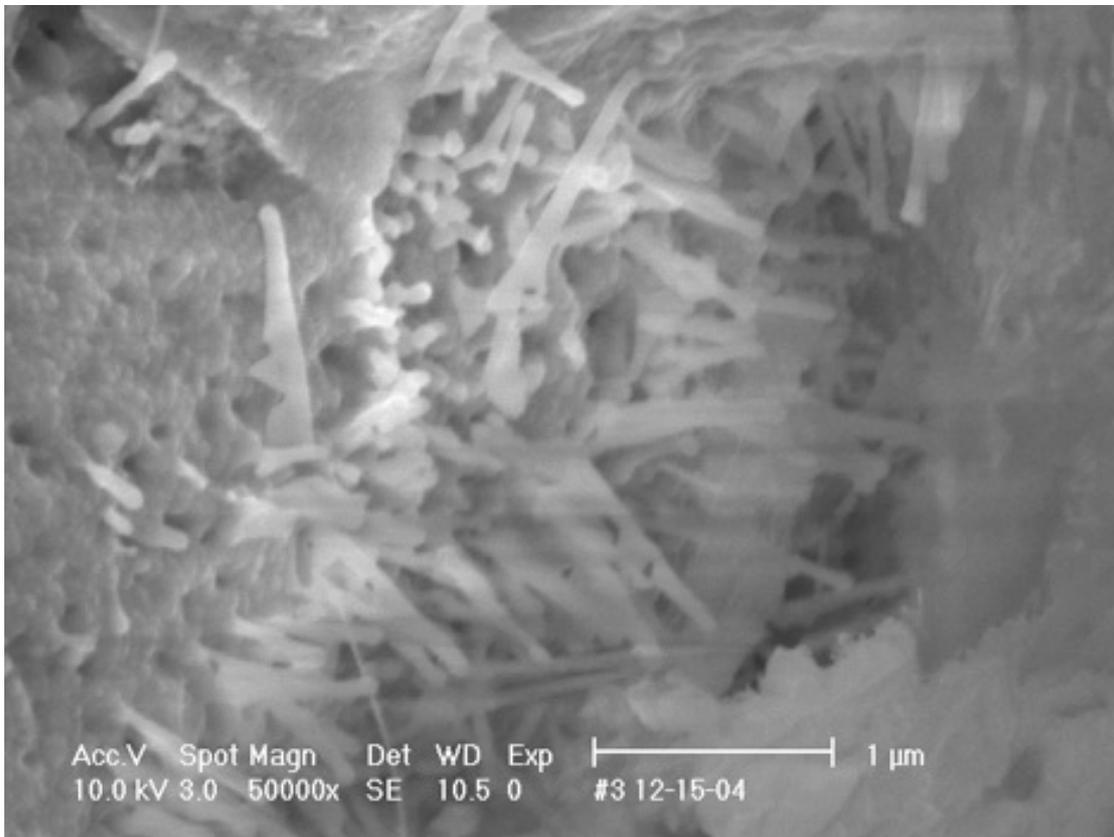
На фотографиях изображены наноситки, углеродные нанотрубки, графены и другие углеродные агрегаты являющиеся результатом их хаотического сращивания.





Выделенные из УСВР графены свернутые в свитки.

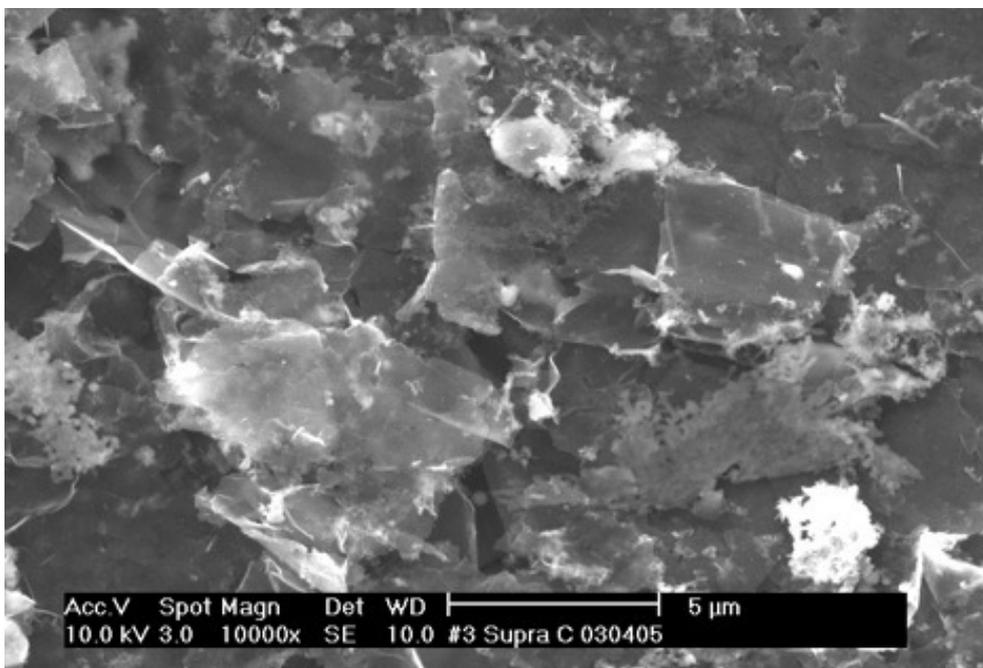
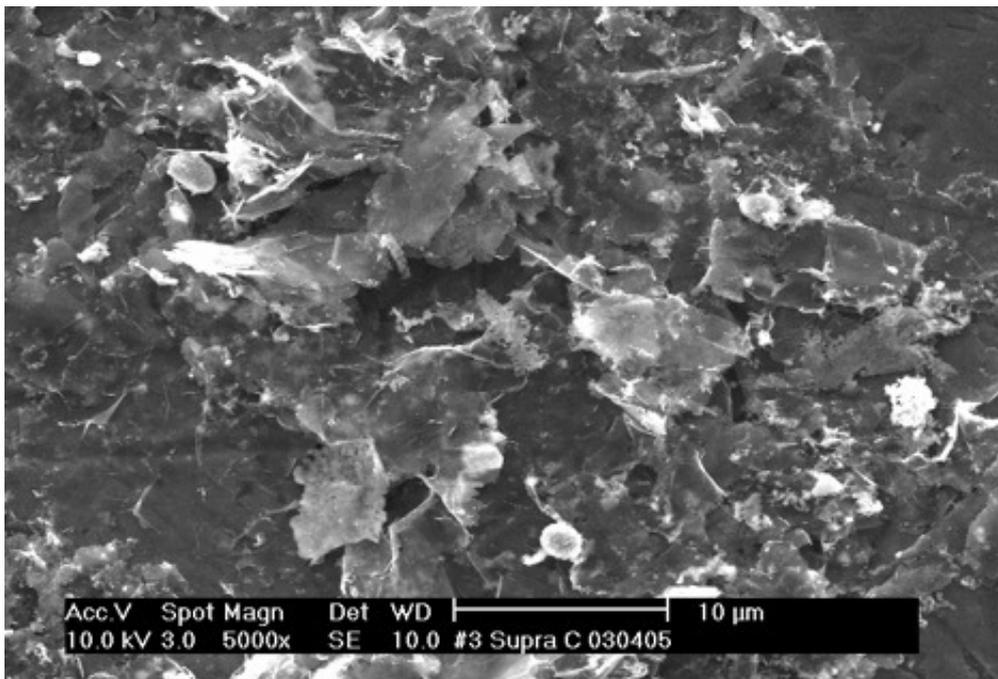


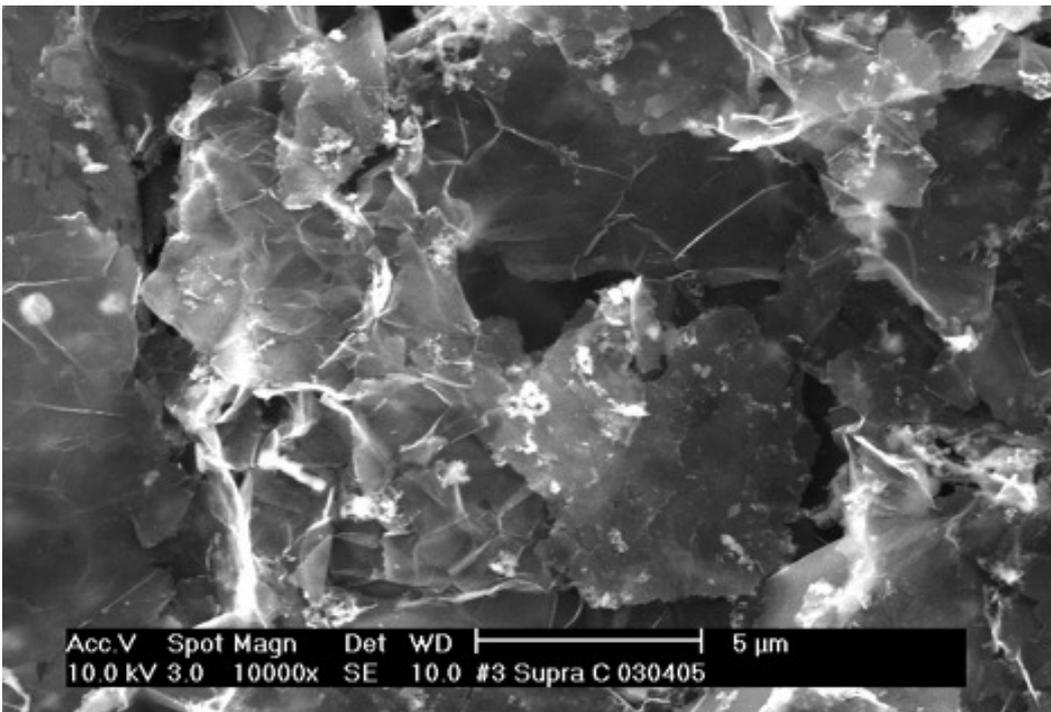
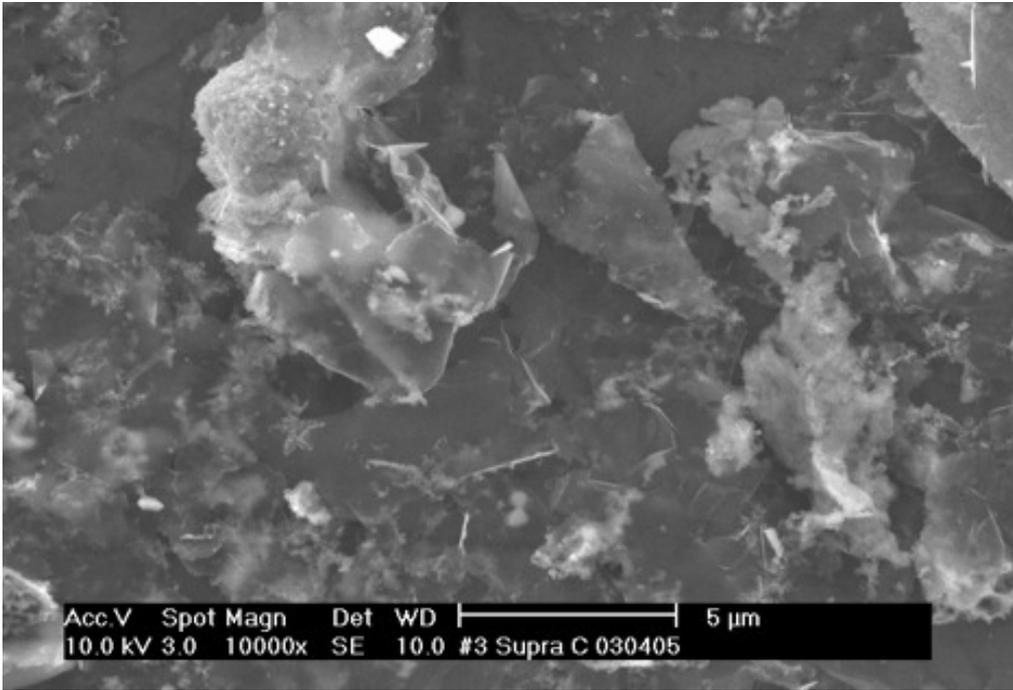


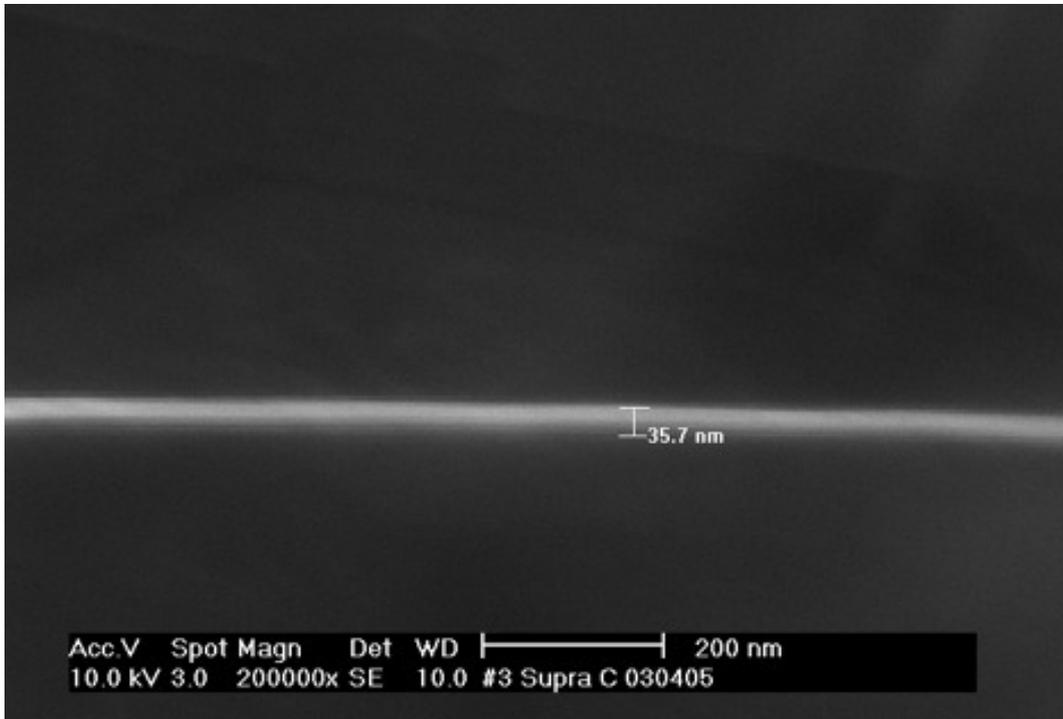
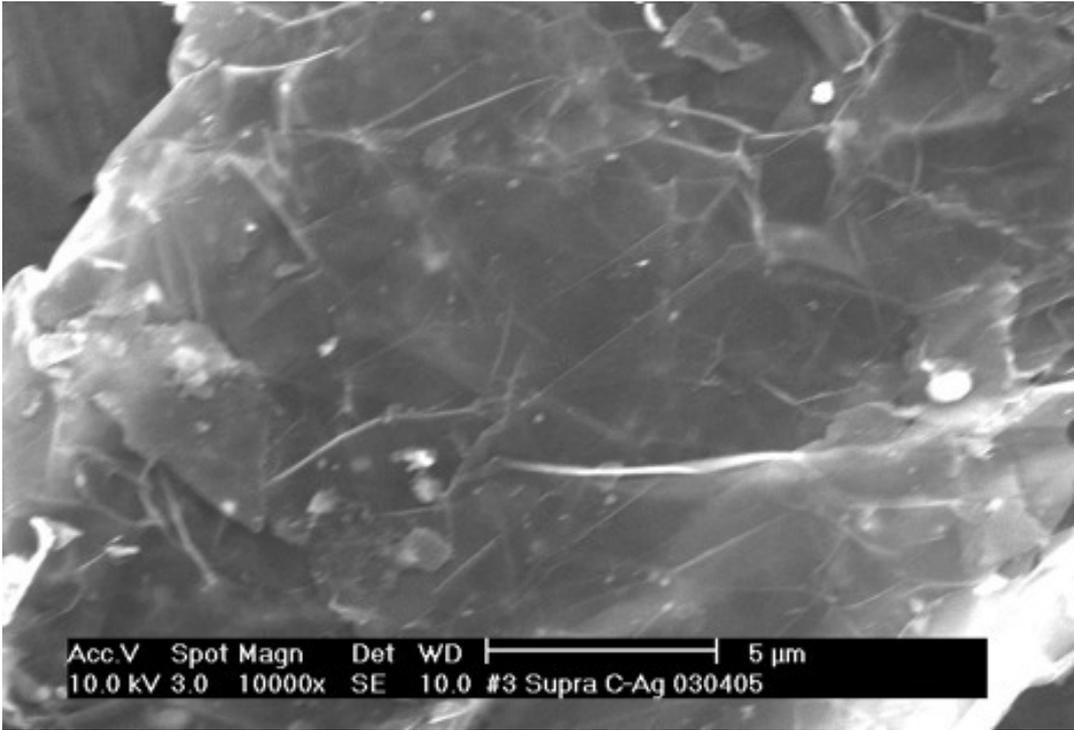
Нанотрубки из УСВР.

Приложение №5.

NANOTECHNOLOGY LABORATORY (США) профессором Howard Khan Schmidt, Ph.D. 1995 год.







Приложение VI.

Фотографии углеродных наноструктур выполненные в University of California Davis (США), 2006 г. Графеновые структуры покрыты платиной. УСВР получен при максимальной скорости разветвленной цепной реакции. Получены отдельные графены и тонкие разноразмерные графитовые нанопакеты состоящие из нескольких атомных листов.

