

АЛЛОТРОПНЫЕ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДА. СООБЩЕНИЕ 1. ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В.М. Шмалько к.т.н.

*Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИИ)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7. Украина**Шмалько Владимир Михайлович, канд. тех. наук, зам. дир. по научной работе в обл. УСКИ, e-mail: v.shmalko@gmail.com*

Приведен обзор литературы по аллотропным модификациям углерода. Приведена упрощенная классификация аллотропов по характеру химической связи между атомами углерода. Представлены наименования и краткие описания углеродных структур.

Ключевые слова: аллотропные модификации, углерод, алмаз, графиты, фуллерены, астралены, «луковичный» углерод, нанотрубки, графен, стеклоуглерод, колоссальные нанотрубки, аэрографит.

Коксохимическая промышленность является крупнейшим производителем углеродистых продуктов на основе каменного угля. Однако представляется, что угли, да и сам кокс, могли бы быть сырьем и для иных видов углерода. К настоящему времени открыты различные типы новых углеродных материалов. Это нанотрубки, «луковичный» углерод, конические углеродные структуры, бамбукообразные нанотрубки, микродеревья, гибриды фуллеренов и нанотрубок – нанобады и другие. Семейство углеродных материалов постоянно пополняется, поскольку они обладают удивительными свойствами и широкими перспективами их применения в будущем в различных отраслях – от нанотехнологий до многотоннажного производства бетонов и сталей.

Цель данного обзора – дать читателю упрощенные представления о многообразии углеродных материалов в кратком справочном виде.

Свойства углерода преимущественно определяются структурой конкретной модификации. Известное многообразие аллотропных* модификаций углерода объясняется способностью его атомов соединяться между собой с образованием прочных и длинных цепей. Еще до начала 60-х прошлого столетия годов считалось, что в природе существуют две кристаллические аллотропные формы чистого углерода (графит и алмаз) и аморфный углерод.

В настоящее количество известных аллотропов углерода существенно увеличилось и достигает, по разным оценкам от четырех [1] до восьми [2]. Однако, представляется, что их гораздо больше. По крайней мере прогнозируется существование еще трех аллотропных модификаций углерода [3].

Большое количество аллотропов углерода стимулировало появление нескольких его классификаций: [4-6]

* Аллотропия – существование двух и более простых веществ одного и того же химического элемента, различных по строению и свойствам — так называемых аллотропных (или аллотропических) модификаций или форм. Явление аллотропии обусловлено либо различным составом молекул простого вещества (аллотропия состава), либо способом размещения атомов или молекул в кристаллической решётке (аллотропия формы).

Причина коренного различия структуры и свойств аллотропных модификаций углерода в том, что они состоят из атомов углерода в разных гибридных состояниях (например, sp^2 – в графите и sp^3 – в алмазе). Гибридная структура атомов углерода происходит при образовании химических ковалентных связей. При этом атом углерода переходит сначала из основного $1s^2 2s^2 2p^2$ состояния в возбужденное $1s^2 2s^1 2p^3$, а затем при формировании химических связей происходит гибридизация (смешивание) $2s$ -орбитали с одной, двумя или тремя $2p$ -орбиталями – в результате чего получаются sp^1 , sp^2 и sp^3 гибридные состояния, соответственно.

Уникальная способность углерода принимать, наряду с основными (sp^3 – алмаз, sp^2 – графит и sp – карбин), также “смешанные” электронные конфигурации (типы гибридизации) приводит к возможности существования практически бесконечного числа его конденсированных форм [4]. Известны материалы, включающие sp^3 -, sp^2 - и sp -атомы: углеродные волокна, коксы, сажи, алмазоподобный углерод, стеклоуглерод, углеродная пена, ряд других. Их структура далека от совершенства, а соотношение атомов $sp^3/sp^2/sp$ варьируется в широком диапазоне. Предложены [6,7] кристаллические аллотропы со строго определенным соотношением атомов sp^2/sp^3 : семейство сотовых (honeycomb) кристаллов [8] и глиттерных (glitter) структур [9]. Вариантом “смешанных” ($sp^2 + sp^3$) кристаллических структур являются многочисленные упорядоченные виды полимеризованных фуллеренов [10].

Кроме того, в некоторых соединениях углеродные атомы могут находиться не только в основных гибридных состояниях, но и в промежуточных sp^{1+a} , sp^{2+b} . Возможность нахождения атома углерода в различных гибридных состояниях (основных sp^1 , sp^2 , sp^3 или промежуточных sp^{1+a} , sp^{2+b}) еще в конце XIX века позволяла делать предположения о существовании гораздо большего разнообразия углеродных фаз и молекулярных углеродных структур [4].

В табл.1 приведена упрощенная классификация аллотропов углерода по характеру химической связи между атомами

Таблица 1

Классификация аллотропов углерода по характеру химической связи между атомами.

Формы углерода	Аллотропия углерода
sp^3	алмаз (кубический), лонсдейлит (гексагональный алмаз), карбонадо (черный алмаз), наноалмаз
sp^2	графит, графен, фуллерены (C_{20+}), «луковичный углерод», астралены, нанотрубки, нановолокна, стеклоуглерод, гигантские нанотрубки
sp	Карбин, чаоит
Гибридные sp^3/sp^2	нанопена, нанопочки
Экзотические и гипотетические	C_3 , C_6 , C_8 , металлический углерод, кубан, суперкубан, пентаграфен
Аморфные	технический углерод, сажа, уголь ископаемый, древесный, активированный углерод, углеродные волокна

Было установлено, что большинство видов аморфного углерода представляет собой смесь неупорядоченного и упорядоченного углерода. Коксы, бурые и каменные угли, технический углерод, сажа, активный уголь, стеклообразный углерод, так или иначе, по своей структуре в разной степени приближаются к графиту. Ниже рассмотрены углеродные материалы, представленные в табл.1.

1. sp^3 -ГИБРИДНЫЕ ФОРМЫ УГЛЕРОДА

1.1. АЛМАЗ (англ. – diamond) – давно известная аллотропная модификация углерода, кристаллическая решетка которой относится к кубической сингонии. Алмаз стабилен при высоких давлениях и метастабилен при нормальных условиях, хотя и может при них существовать неопределенно долго. При нагревании он переходит в графит (температура перехода составляет для синтетических микропорошков 450-500°C, для кри-

сталлов размерами до 1 мм – 600-700°C. Принято считать, что кристаллы природного алмаза сгорают в воздухе при температуре свыше 850°C. Плотность алмаза – 3,51 г/см³.

В природе алмазы встречаются в основном в особых земных породах магматического происхождения – кимберлитах и лампронтах, а также в образованных остатками этих пород россыпях.

Химически чистые и структурно идеальные алмазы совершенно прозрачны, без оттенка или цвета. Однако, в действительности почти нет абсолютно идеальных природных алмазов. Цвет алмаза может зависеть от химических примесей и/или структурных дефектов в кристаллической решетке. В зависимости от оттенка и интенсивности окраски меняется стоимость камней.

Наиболее распространенная гипотеза генезиса природных алмазов утверждает их глубинное (магматическое) происхождение при давлениях свыше 4 ГПа и

температурах более 1000°C в верхней мантии на глубинах 150-200 км, но есть и «сверхглубокие» алмазы происходят из области мантии, известной как переходная зона на глубинах 410-660 км ниже поверхности Земли. Кимберлитовая магма транспортирует алмазы из глубины к земной поверхности, где формируются кимберлитовые трубки. В настоящее время известно свыше 1500 кимберлитовых тел, из которых только 8-10% алмазоносные. Такие алмазы называют мантийными [11].

1.2. ЛОНСДЕЙЛИТ (гексагональный алмаз) (англ. – lonsdaleite). В 1967 г. Ханнеман, Стронг и Банди [12] опубликовали результаты исследований алмазов из метеоритов Каньон Дьябло и Гуалпар. Они обнаружили среди них зерна, имеющие структуру типа вюрцита. Эта структурная модификация имеет гексагональную решетку. В ходе анализа метеоритного вещества были обнаружены микроскопические кристаллы углерода, спектральный анализ которых дал необычные результаты. Ученые пришли к выводу, что в найденных кристаллах атомы углерода расположены в узлах трехмерной сетки, слон которой состоит из деформированных шестиугольников. В том же году эта модификация углерода получила название «лонсдейлит» [13] в честь известного британского кристаллографа Кэтрин Лонсдейл. Длительное время лонсдейлит считался самостоятельной аллотропной модификацией углерода. В настоящее время лонсдейлит считается полиморфной модификацией алмаза.

В природе, кроме метеоритов, лонсдейлиты найдены также в импактитах*, в которых они образовались в момент удара метеорита о земную поверхность. Лонсдейлит синтезируется путем воздействия сверхвысоких давлений на тонкодисперсный графит.

Таким образом, лонсдейлит является сильно деформированным алмазом и не является отдельной аллотропной формой углерода. Его плотность такая же, как и алмаза – 3,51 г/см³.

1.3. КАРБОНАДО (англ. – carbonado). Иное наименование – **черный алмаз** (англ. – black diamante) поликристаллическая разновидность кубического алмаза черного цвета. Это тонкозернистые, пористые агрегаты черного, серого или зеленоватого цветов. Плотность карбонадо – 3,4 г/см³. Название «карбонадо» (от слова «карбо» – уголь) ввели при обнаружении этих минералов в Бразилии в XVIII веке из-за их внешнего сходства с обычным углем. Бразильские и африканские карбонадо представляют уникальные по своим особенностям алмазные образования, коренные источники которых до

сих пор неизвестны. В кимберлитах и лампронтах карбонадо не обнаружены. Они присутствуют только в древних метаконгломератах протерозоя (формации Сопа и Томбадор) и в современных алмазоносных россыпях Бразилии и Центральной Африки [14].

Происхождение карбонадо является спорным. Существуют гипотезы, что карбонадо образовался в результате магматического воздействия на органический углерод в условиях высокого давления в недрах Земли, ударного метаморфизма, индуцированного столкновением метеоритов с поверхностью Земли, и внеземного происхождения [15].

Существуют две разновидности синтетических чёрных алмазов: баллас и карбонадо (или борт), отличающиеся условием синтеза (давлением) и структурой [16]:

– Баллас – давление 6,0-7,0 ГПа – состоит из определённым образом ориентированных кристаллов.

– Карбонадо – давление 8,0-12,0 ГПа – характеризуется структурой, содержащей неориентированные кристаллы.

1.4. СИНТЕТИЧЕСКИЕ АЛМАЗЫ (Synthetic diamond). Попытки получить искусственные алмазы предпринимались с давних времен. Серьезные теоретические обоснования получения искусственных алмазов были сделаны в конце 30-х годов XX века. Первые оценки условий превращения графита в алмаз, сделанные О.И. Лейпунским, показали, что такой переход возможен при давлении P 6 ГПа и температуре T = 2300 К. Первые синтетические алмазы были получены в Швеции (1953 год), США (1954 год) и СССР (1959 год). В настоящее время алмазы синтезируются с применением различных технологий, определяемых фазовой диаграммой углерода в координатах давление-температура: в области термодинамической устойчивости алмаза при P > 4 ГПа, T > 1270 К; в метастабильных для алмаза условиях при P от 1 до 100 ГПа и T от 870 до 1070 К. В первом случае синтез происходит в конденсированной фазе (давления либо статические, либо динамические). Во втором случае образование алмазов происходит в результате конденсации углерода из газовой фазы [17].

– Наноалмаз, (ультрадисперсный алмаз) – углеродная наноструктура, имеющая кристаллическую решётку типа алмаза: планаксиальный класс кубической сингонии. Характерный размер наноалмаза 1-10 нанометров. Наноалмазы можно рассматривать как специфический наноуглеродный материал, входящий в семейство наноуглеродных кластеров вместе с фуллеренами, нанотрубками, нанографитом, «луковичной» формой углерода. Свойства наноалмазов существенным образом зависят от метода получения.

Из современных методов синтеза алмазов можно назвать методы CVD (Chemical Vapor Deposition) – хими-

* Импактиты (от англ. impact) – горные породы, образовавшиеся в результате ударно-взрывного (импактного) воздействия, при котором давление может достигать десятков гигапаскалей, а температура более 3000°C в очень короткие промежутки времени.

ческое осаждение из (паровой) газовой фазы, детонационный метод, кавитационный метод.

Процесс химического газозафазного осаждения включает химическую реакцию в газовой фазе, происходящую над поверхностью твердой подложки, в результате которой происходит осаждение конечного продукта реакции на поверхность данной подложки. Все CVD-методы для создания алмазных пленок требуют способа активации углеродсодержащих молекул исходного продукта реакции. В число этих методов входят термический, плазменный метод (плазма тлеющего разряда, высокочастотная плазма, СВЧ-плазма) и т.п.

Сейчас наиболее прогрессивным считается способ синтеза алмаза из газовой фазы на алмазных и неалмазных подложках с применением СВЧ плазменного разряда низкого давления (MW CVD), где в качестве прекурсора используют углеродсодержащие газы или летучие органические соединения, разбавленные водородом и/или другими газами.

Методы детонационного синтеза алмазов основаны на кратковременном воздействии высоких давлений и температур на углеродсодержащий материал и с быстрым последующим охлаждением образовавшейся метастабильной фазы алмаза. Традиционно для этих целей используется процесс детонации взрывчатых веществ. В последнее время описаны и процессы синтеза за счет взрывного разложения углеродных материалов под воздействием импульсного лазерного излучения высокой интенсивности и физического взрыва дисперсии графита в жидком ксеноне под воздействием ультразвуковых колебаний и электровзрывного синтеза. Имеется также сообщение об образовании алмаза при детонации газов - например, смеси ацетилена и диоксида углерода [18]

Детонационные наноалмазы (средний размер 4-6 нм) являются чрезвычайно сложными объектами и представляют собой агрегаты кластеров алмазной структуры [19].

В 2004 году опубликована работа Э. М. Галимова и др., в которой сообщалось о синтезе нано-алмазов с использованием кавитационной технологии в бензоле (C₆H₆) [20]. Гидродинамическая кавитация представляет собой средство локальной концентрации энергии низкой плотности в высокую плотность энергии, связанную с пульсациями и схлопыванием кавитационных пузырьков. В момент схлопывания кавитационных пузырьков, давление и температура газа локально могут достичь значительных величин (по расчетным данным до 200 МПа и до 10000-15000 К соответственно). Таким образом, при возбуждении кавитации в углеродсодержащих жидкостях осуществляется синтез наноразмерных алмазов.

- **Графан** – двумерный материал, химическая разновидность графена, в котором каждый атом углерода связан с одним атомом водорода и тремя атомами угле-

рода. Добавление водорода к графену вызывает деформацию исходной плоской одноатомного слоя графита и в результате изменяет их гибридизацию с плоской sp² в тетраэдрическую sp³. Эта модификация превращает проводящий графен в диэлектрический графан. Теоретическая возможность такой структуры была доказана в работах [21, 22], а первые образцы графана экспериментально получены командами из Черногловки и Манчестера в 2009 году [23, 24]. Химическая формула (≡CH)_n.

2. sp²-ГИБРИДНЫЕ ФОРМЫ УГЛЕРОДА

2.1 **ГРАФИТ** (англ. – graphite). Существуют природные и синтетические графиты.

Природные графиты встречаются в виде минерала, синтетические – производятся из пековых композитов с коксами.

Разновидности природного (минерального) графита:

- **Кристаллический чешуйчатый графит** (англ. – flake graphite) – графит, представленный в виде листовых агрегатов, либо чешуек.

- **Кристаллический кусковый графит** (англ. – vein type, lump graphite) – плотные зернистые агрегаты графита.

- **Аморфный графит** (англ. – amorphous graphite) – разновидность графита, представленная скрытокристаллическими массами.

Промышленные руды чешуйчатого графита содержат от 2 до 15 % (редко более) этого минерала. Они легко обогащаются флотацией с получением концентрата, содержащего 60% и более графита. Еще лучше обогащаются выветрелые чешуйчатые руды, в которых сростания графита с другими минералами отсутствуют. В плотнокристаллических кусковых рудах массовая доля графита составляет 35-40 % и более; без обогащения используется руда, в которой эта величина составляет 60-80 %. Без обогащения используются руды с содержанием углерода около 70 %, бедные руды (20-40%) обогащаются ручной разборкой.

Аморфный графит, как правило, находят в слоях метаморфических породах. В некоторых отложениях, графитовые массы накоплены в виде жил, линз или сростков.

Аморфный графит, образован, как часто считают, в результате термического метаморфизма угля, например, [25]. Термин «аморфный» не совсем точен, поскольку этот тип графита имеет относительно низкую степень кристаллического порядка. Эта разновидность природного графита еще называется скрытокристаллическим. Скрытокристаллическая руда графита труднообогатима, размер частиц графита (менее 0,001 мм). Без обогащения используются руды с содержанием углерода около 70 %, бедные руды (20-40 %) обогащаются ручной разборкой.

Исходное сырье для получения искусственного графита – нефтяной или пековый кокс и пек, в качестве связующего. Отдельные частицы исходных углеродных материалов в результате карбонизации при обжиге связываются в монолитное твердое тело, которое затем подвергают графитации (кристаллизации). По одному из методов кокс или антрацит измельчают и смешивают с пекком в определенных соотношениях, прессуют при давлении до 250 МПа, а затем подвергают обжигу при 1200 °С и графитации при нагревании до 2600-3000 °С. Для уменьшения пористости полученный графит пропитывают синтетической смолой или жидким пекком, после чего снова подвергают обжигу и графитации.

Кроме широко известных, существуют следующие виды искусственных графитов:

– **Ачесоновский графит.** Синтетический кристаллический графит был произведен в электрической печи американским химиком Э. Г. Ачесоном в 1890 г. путем нагрева смеси глины и порошкообразного кокса до температур свыше 2500 °С. Первоначально был получен карбида кремния (карборунд). При дальнейшем нагревании после удаления карборунда был получен синтетический графит [26]. Чистота синтетического графита, получаемого в печах Ачесона составляет 99,5 % [27].

– **Рекристаллизованный графит:** группа искусственных графитов, получаемых методами термомеханической и термомеханохимической обработок. Термин «рекристаллизованный графит» отражает существо механизма процесса превращения чрезвычайно дефектных мелких турбостратных кристаллитов исходного углеродного материала в трехмерно упорядоченные крупные малодефектные кристаллиты.

Процесс рекристаллизации нельзя отождествлять с процессом графитации, несмотря на схожесть физико-химических механизмов. При графитации все структурные изменения протекают под влиянием термической обработки. Рекристаллизация предусматривает дополнительное воздействие на исходный углеродный материал, связанное с давлением, приводящим к пластической деформации, а также физико-химическим взаимодействием углерода с расплавами, приводящим к жидкофазной графитации.

– **Пирографит (пиролитический графит), (pyrolytic graphite)** – графитовый материал с высокой степенью упорядоченности. Продукт графитизации при термобработке пиролитического углерода или путем химического осаждения из газовой фазы при температурах выше 2500 К [28].

– **Пиролитический углерод, (pyrolytic carbon)** – углеродный материал, который осаждается при пиролизе газообразных углеводородных соединений на соответствующих базовых подложках (углеродных материалов, металлов, керамики) при температурах в диапазоне от 1000 до 2500 К (химического осаждения из паровой фазы) [29].

Здесь следует упомянуть явление заграфитивания (графитизации) печных камер и стоек коксовых и пекокосовых печей [30, 31]. Установлено [32], что существуют три разновидности пиролитического углерода из коксовых печей: блестящий углерод со слоистой структурой, волокнистый углерод в виде длинных волокон и нитей, и частицы сажи сферической формы, например, найденные нами в пироуглероде коксовых печей (рис. 1).



Рис. 1 Частицы сажи из пироуглерода коксовой печи

Эти отложения в научной литературе по коксохимии имеют несколько наименований – «графит», «пирографит», «пироуглерод». Терминологически правильно [28, 29] называть их «пироуглерод».

Пироуглеродные отложения коксовых печей имеют фрактальный характер (рис. 2а) и довольно сложную слоистую структуру из углерода (рис. 2б) [33]. Кроме того, в отложениях пироуглерода из коксовых и пекокосовых печей обнаружены углеродные наноструктуры (нанотрубки, графитовые вискеры и фуллерены) [34].



Рис.2 Пиролитический углерод из коксовой печи

– **Высокоориентированный пиролитический графит** (highly oriented pyrolytic graphite) (ВОПГ) – высокоориентированная форма пиролитического графита с угловым распространением С-оси меньше чем 1 градус [35]. Коммерческий ВОПГ обычно производится отжигом при 3300 К. ВОПГ ведёт себя как очень чистый металл. Хорошо отражает свет и является хорошим проводником электричества. ВОПГ использовался как подложка во многих научных экспериментах.

ВОПГ является материалом для изготовления графена методом механического отслоения.

1. **Доменный графит** выкристаллизовывается из чугуна при его медленном охлаждении и всплывает на поверхность, например, в миксерах. По внешнему виду и свойствам доменный графит похож на натуральный чешуйчатый. Чешуйки могут достигать в ширину нескольких сантиметров [36].

2. **Карбидный графит**: Карбидный графит образуется в результате разложения карбидов при температурах выше 2200 °С. Наибольшее значение имеет графит из карборунда, отличающийся необыкновенной жирностью и пластичностью [36].

Электропроводность графита в направлении базисной плоскости близка по своей природе к электропроводности металлов: удельное сопротивление в этом направлении невелико, температурный коэффициент удельного сопротивления положителен. В направлении, перпендикулярном базисной плоскости, удельное сопротивление значительно выше, а температурный коэффициент удельного сопротивления отрицательный.

Графит обладает большой теплопроводностью, которая равняется 3,55 Вт°С/см и занимает место между палладием и платиной. У тонких графитовых нитей

теплопроводность выше, чем у медных. Температура плавления графита – 3845-3890 °С. Точка кипения доходит до 4200 °С. Температура воспламенения в струе кислорода составляет для явнокристаллических графитов 700-730 °С. Количество тепла, получаемого при сжигании графита, находится в пределах от 7832 до 7856 ккал.

2.2 ФУЛЛЕРЕНЫ

В 1985 году в ходе экспериментов по изучению механизмов образования молекул углерода в межзвездном пространстве, произошло замечательное открытие в химии одного из наиболее изученных элементов – углерода. Коллектив исследователей – Харольд Крото (Harold Kroto), Джеймс Хит (James R. Heath), Шон О'Брайен (Sean O'Brien), Роберт Керл (Robert Curl) и Ричард Смоли (Richard Smalley) в масс-спектрах паров графита, полученных при лазерной абляции графитового образца, обнаружили пики, соответствующие массам 720 и 840. Они предположили, что пики соответствуют индивидуальным молекулам C₆₀ и C₇₀. Была выдвинута гипотеза, что молекула C₆₀ имеет форму усеченного икосаэдра, а молекула C₇₀ более вытянутую структуру [37]. В 1996 году за это открытие Х.Крото, Р.Керл и Р.Смоли получили Нобелевскую премию.

Фуллерены представляют собой новую аллотропную форму углерода, молекулы которой характеризуются замкнутой каркасной структурой и состоят из четного числа только атомов углерода в sp²-гибридизированном состоянии. Этот класс исходно ограничен замкнутыми каркасными структурами, построенными из различного числа циклов и 12 изолированных пятичленных циклов.

2.4 УГЛЕРОДНЫЕ ЛУКОВИЧНЫЕ СТРУКТУРЫ (англ. – onion-like carbon). Впервые углеродные луковичные структуры упоминается в работе [45]. Они были получены при интенсивном облучении

электронами частиц сажи, которые самопроизвольно превращались в гигантские фуллереноподобные вложенные друг в друга оболочки углерода, например, рис. 4

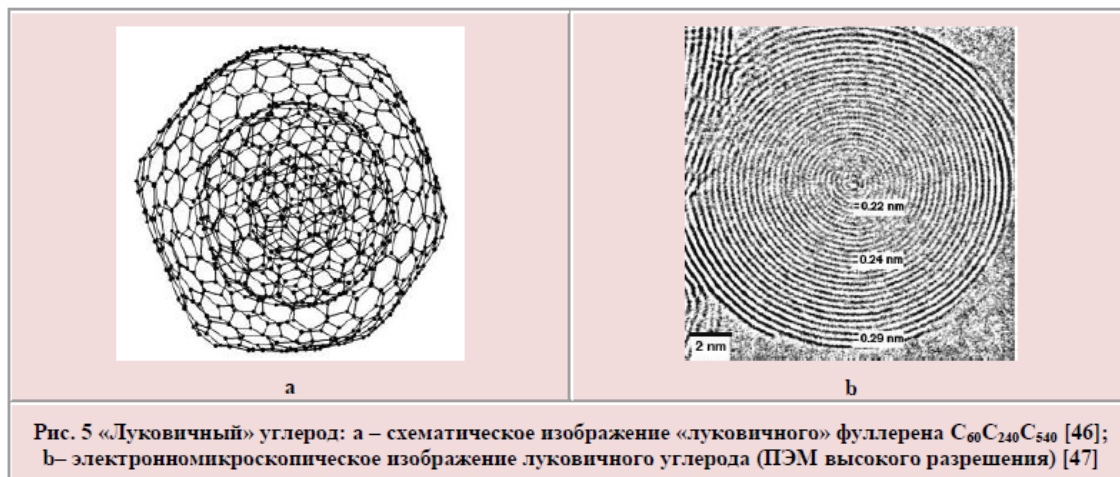


Рис. 5 «Луковичный» углерод: а – схематическое изображение «луковичного» фуллерена $C_{60}C_{240}C_{540}$ [46]; б – электронномикроскопическое изображение луковичного углерода (ПЭМ высокого разрешения) [47]

Луковичные формы углерода (как правило, в микроколичествах) образуются параллельно с синтезом фуллеренов и нанотрубок во многих высокотемпературных процессах, предусматривающих испарение углерода. Предполагается, что при конденсации атомов либо кластеров углерода, генерируемых при электродуговом разряде, лазерной и электронной обработке углеродного материала, одновременно формируются шаровидные и цилиндрические как одностенные (фуллерены и нанотрубки), так и многостенные (луковичные и трубчатые) наноструктуры [48].

2.5 НАНОТРУБКИ (англ. – nanotubes). В 1991 году Сумио Иидзима из корпорации NEC получает многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) из катодного депозита, образующегося при синтезе фуллеренов в дуговом разряде [49].

Сумио Иидзима вошел в историю как первооткрыватель нанотрубок, хотя это не так. В действительности, до С.Иидзими нанотрубки уже открывали и не раз. История открытия нанотрубок тесно связана с историей CVD (Chemical vapor deposition) процесса для синтеза углеродных нитей, самые ранние описания которого восходят к девятнадцатому веку. Как описывают в своем обзоре Mukul Kumar и Yoshinori Ando [44] еще в 1890 году французские ученые (P.Schultzenberger and L.Schultzenberger, C.R.Acad. Sci. Paris 111, 774 (1890)) наблюдали образование углеродных нитей при прохождении цианогенов над раскаленным фарфором.

Но первые нанотрубки получили советские ученые Л.В. Радужкевич и В.М. Лукьянович. (Институт физической химии АН СССР), которые в 1952 году опубликовали результаты работы с электронномикроскопическими фотографиями четко видимых трубчатых углеродных волокон диаметром 50-100 нм. [50]. Эти волокна были получены при пиролизе оксида углерода на железном катализаторе в виде углеродных отложений, оказавшихся при электронномикроскопическом исследовании тонкими нитевидными кристаллами с внутренними каналами.

В том же году другая группа советских ученых, Tesner and Echeistova, также доложили о подобных углеродных нитях из сажи, получаемой при разложении метана, бензола при температурах свыше 977 °С. [51].

В 1958 году, Хиллерт и Ланг изучали графитовые волокна и наблюдали, что волокна образованы из полых углеродных нитей, как правило, круглого сечения, иногда с тонкими перегородками. Это указывает на то, что авторы работы [52] наблюдали концентрические и бамбуковые нанотрубки.

В настоящее время известно множество углеродных нанотрубок: одностенные, двухстенные, многостенные, бамбуковые и др.

Одностенная углеродная нанотрубка – нанотрубка с однослойной цилиндрической стенкой из графена, многостенная – образована вложенными концентрическими или почти концентрическими графеновыми листами с межповерхностными расстояниями, подобными таковым

у графита, двухстенная – многостенная углеродная нанотрубка, состоящая только из двух вложенных концентрических одностенных углеродных нанотрубок.

Существуют еще различные модификации:

- углеродный наностручок – линейное множество фуллеренов, помещенных в углеродную нанотрубку
- углеродный нанорожок – короткая углеродная нанотрубка неправильной формы с наноконусной вершиной

Многие наночастицы, в том числе и нанотрубки могут иметь техногенное происхождение, например, образовываться в коксовой камере при коксовании углей и пеков [53].

2.6 ГРАФЕН (англ. – graphene). В 2004 году было сделано одно из самых революционных открытий – открытие графена, двумерной (2D) аллотропной модификация углерода, представляющей слой атомов углерода толщиной в один атом, находящихся в sp^2 -гибридизации и соединённых посредством σ - и π -связей в гексагональную двумерную кристаллическую решётку.

Графен является основным строительным блоком для графитовых материалов всех других размерностей: 0D-мерный графен – фуллерены, свернутый в 1D – нанотрубки или 3D – графит. Теоретически, графен (или «2D графит») изучался в течение шестидесяти лет и широко используется для описания свойств различных материалов на основе углерода. В 2010 году за открытие графена и за новаторские эксперименты с ним Андрею Гейму и Константину Новосёлову из Манчестерского университета была присуждена Нобелевская премия по физике. Возглавляемая ими группа ученых была первой, кому удалось получить графен и идентифицировать его [54]. Помимо этого, работы Гейма и Новосёлова внесли важный вклад в исследования необычных свойств и характеристик нового материала.

Впервые графен был получен путем механического отщепления слоёв графита от высокоориентированного пиролитического графита при помощи адгезионной пленки (скотча), и на настоящий момент это наиболее распространённый метод для производства больших образцов с размером >10 мкм.

Современные методики получения графена кроме механического отщепления используют химическое расслоение, выращивание графена из органических прекурсоров, высокотемпературные методы роста на карбиде кремния [55].

2.7 СТЕКЛОУГЛЕРОД (англ. – glass carbon). Стеклоуглерод является примером неграфитизирующегося углерода, то есть углерода, который не может быть преобразован в кристаллический графит даже при температуре 3000 °С и выше. В дополнение к очень высокой термической стабильностью, его отличительным свойством является исключительная стойкость к химическому воздействию: скорости окисления стеклоугле-

рода в кислороде, диоксиде углерода или в парах воды ниже, чем у любого другого углерода. Он также имеет высокую устойчивость к действию кислот [56].

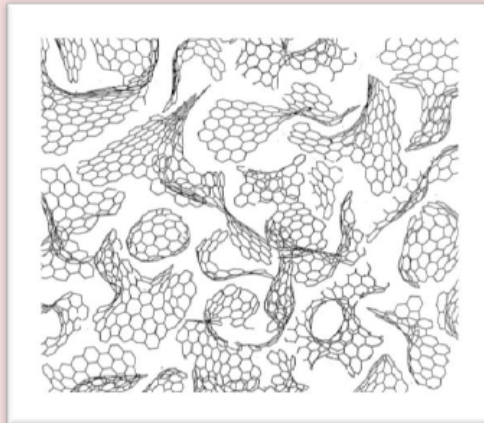


Рис.6 Модель структуры стеклоуглерода [56]

Одной из наиболее современных теорий строения стеклоуглерода является представления его как фуллерен-подобного углерода с sp^2 -гибридной связью атомов углерода, которые расположены в плоскостях с гексагональной симметрией. Пяти- и семиугольные элементы изгибают шестиугольные плоскости углерода. В результате этих наблюдений [57.] была предложена модель для структуры стеклоуглерода из дискретных (отдельных) фрагментов изогнутых плоскостей углерода, в которой пятиугольники и семиугольники были разбросаны случайным образом по всей сети из шестиугольников (рис.5).

Рентгенография стеклоуглерода [58] показывает, что в нем достаточно велика доля аморфного углерода, атомы которого находятся в sp , sp^2 и sp^3 состояниях. К характерным свойствам стеклоуглерода относят высокую прочность при низкой плотности, низкую проницаемость для жидкостей и газов, химическую инертность, высокую термостойкость.

2.8 КОЛОССАЛЬНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ТРУБКИ (англ. – colossal carbon tubes). Колоссальные трубки углерода, являются трубчатой формой углерода. Атомы углерода находятся полностью в состоянии sp^2 -гибридизации. В отличие от углеродных нанотрубок, колоссальные углеродные трубки имеют гораздо больший диаметр, начиная от 40 и 100 мкм. Толщина стенок составляет около 1.5 мкм. По всей длине трубок в стенках проходят поры прямоугольного сечения, как в гофрокартоне (Рис. 5). Поры разделены углеродными прослойками толщиной около 100 нм. По данным просве-

чивающей электронной микроскопии, стенки колоссальных трубок состоят из углеродных слоев, расстояние между которыми равно 0,34 нм, как у графита. На внешней поверхности колоссальных трубок могут наблюдаться отложения аморфного углерода [55]. Колоссальными эти трубки названы поскольку их размеры существенно превышают размеры нанотрубок.



Рис. 7 Колоссальные углеродные трубки. Схематическое изображение и СЭМ изображения. Вид с торца трубки [55]

Трубки впервые получены Х.Пэн и его коллегами в Лос-Аламосской национальной лаборатории в университете США и Фудань в Китае с помощью химического процесса осаждения из паровой фазы, который включает нагревание смеси этилена и парафинового масла при температуре до 850 °С в кварцевой трубчатой печи [55].

Механизм образования пористых коллотрубок до конца не ясен. Скорее всего, трубки формируются при скручивании графитовых листов. По крайней мере, исследователи наблюдали как отдельные пористые листы, так и разомкнутые свитки. Откуда берутся продольные прямоугольные поры, неизвестно.

2.9 АЭРОГРАФИТ. В 2012 г. была опубликована работа немецких ученых из института полимеров Гамбургского технологического университета, института материаловедения университета г. Киль и института модификации поверхности Лейбница в г. Лейпциге о создании материала с самой низкой плотностью в мире [56]. Этот материал получил название аэрографит (aerographite). Его плотность всего 0,18 мг/см³, т.е. он в шесть раз легче воздуха.

Аэрографит представляет собой углеродную пену из трубчатых волокон, переплетенных в трех измерениях

на нано и микроуровне. Углерод в аэрографите находится в sp²-состоянии. Из-за относительно меньшего искривления и большей толщины стенки, по своим свойствам эти трубки аэрографита не столько похожи на графено-подобные ячейки углеродных нанотрубок, сколько на стеклотуглерод.

Аэрографит имеет черный цвет, он стабильный, электропроводящий, способный изменять форму и непрозрачный. Благодаря трубчатую структуру сети, аэрографит сопротивляется растягиванию гораздо лучше, чем другие пены углерода. Образец аэрографита высотой 3 мм полностью восстанавливает форму после того, как был сжат до 0,1 мм [56]. Одной из возможных областей применения аэрографита авторы видят его использование в качестве электродного материала в литий-ионных аккумуляторах.

Библиографический список

1. Ковтун В.А. Новые направления практического использования наноструктурированных композиционных материалов и покрытий с металлической порошковой матрицей / В.А.Ковтун., М.Миховски., В.Н.Пасовец, А.Алексиев // *Научные Известия*. – 2012. – № 1 (133). – С. 245-251.
2. Карпов Д.А. Наноматериалы / Д.А.Карпов. В.Н.Титунковский. – СПб. ФГУП “НИИЭФА им. Д.В.Ефремова”, 2007. – 82 с.
3. Zhu Q. Denser than diamond: Ab initio search for superdense carbon allotropes / Q.Zhu, A.R.Oganov, M.A.Salvadó, P.Pertierra, A.O.Lyakhov // *Phys. Rev. B*. – 2011. – 83. – P., 239902
4. Heimann R.B. Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization / R.B.Heimann, S.E.Evsyukov, Y.Koga // *Carbon*. – 1997. – Vol. 35. – P. 1654-1657.
5. Беленков Е.А. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы / Е.А.Беленков, В.В.Ивановская, А.Т.Ивановский // *Компьютерное материаловедение. УрО РАН, Екатеринбург (2008)*. – 169 с.
6. Хайманн Р.Б. Аллотропия углерода / Р.Б.Хайманн, С.Е.Евсюков // *Природа*. – 2003. – № 8 / [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://vivovoco.astronet.ru/vv/journal/nature/08_03/allo.htm.
7. Беленков Е.А. Классификация структурных разновидностей углерода/ Е.А.Беленков, В.А.Грешиняков // *Физика твердого тела*. – 2013. – Т. 55. – Вып. 8. – С. 1640-1650.
8. Park N. Electronic structure and mechanical stability of the graphitic honeycomb lattice / N.Park, J.Phm // *Phys. Rev. B*. – 2000. – Vol. 62. – № 11. – P. 7614-7618.

9. Bucknum M.J. Effects of spiroconjugation in the electronic band structure of glitter / M.J.Bucknum // *Carbon*. – 1997. – Vol. 35. – № 1. – P. 1-16.
10. Berber S. Rigid crystalline phases of polymerized fullerenes / S.Berber, E.Osawa, D.Tomanek // *Phys. Rev. B*. – 2004. – Vol. 70. – № 8. – P. 5408-5417.
11. Lovett R.A. Tiny diamond impurity reveals water riches of deep Earth. / R.A.Lovett // *Nature*. – 2015 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.nature.com/sci-hub.org/news/tiny-diamond-impurity-reveals-water-riches-of-deep-earth-1.14862>.
12. Hanneman R.E. Hexagonal Diamonds in Meteorites: Implications / R.E.Hanneman, M.Strong, F.P.Bundy // *Science*. – 1967. – Vol. 155. – No.3765. – P. 995-997
13. Frenkel C. Lonsdaleite, a Hexagonal Polymorph of Diamond / C.Frenkel, U.B.Marvin // *Nature*. – 1967. – Vol. 214. – P. 587-589
14. Мальков Б.А. Импактное происхождение карбонадо / Б.А.Мальков, А.М.Асхабов // *Известия Коммунистического центра УрО РАН*. – 2010. – Вып. 2. – С. 40-43.
15. Fitzgerald C.B. Magnetic properties of carbonado diamonds. C.B.Fitzgerald, M.Venkatesan, A.P.Douvalis, J.M.D.Coey / *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – 300. – P. 368-372/
16. Ножкина А.В. Строение синтетических поликристаллических алмазов баллас и карбонадо / А.В.Ножкина, А.П.Липцев, А.И.Салимон // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Тез. докл. V междунар. конф.* – К.: ИСМ им. В.Н.Бакуля НАН Украины. – 2002. – С. 25-26.
17. Новиков С.А. Искусственные алмазы / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.pereplet.ru/obrazovanie/stsoros/726.html>.
18. Бережасин А.Т. Детонационный синтез алмазов / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://elib.altstu.ru/elib/books/Files/pa2000_2/pages/04/pa_p_04.html.
19. Dolmatov V.Yu. Development of a Rational Technology for Synthesis of High-Quality Detonation Nanodiamonds / V.Yu.Dolmatov // *Russ. J. of App. Chem.* – 2006. – Vol. 79. – № 12. – P. 1913-1918.
20. Galimov E.M. Experimental corroboration of the synthesis of diamond in the cavitation process // E.M.Galimov, A.M.Kudin, V.N.Skorobogatski, V.G.Plotnichenko [et al]. – *Dokl. Phys.* – 2004. – Vol. 49. – № 3. – P. 150-153.
21. Sofo J. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon / J.Sofo, A.Chaudhari, G.Barber // *Phys. Rev. B*. – 2007. – Vol. 75. – P. 153-40.
22. Boukhalov D.W. Hydrogen on graphene: Electronic structure, total energy, structural distortions and magnetism from first-principles calculations / D.W.Boukhalov, M.I.Katsnelson, A.I.Lichtenstein // *Phys. Rev. B*. – 2008. Vol. 77. – P. 035-427.
23. Savchenko A. Transforming Graphene / A.Savchenko // *Science*. – 2009. – V. 323. – P. 589-590.
24. Elias D.C. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane / D.C.Elias, R.R.Nair, T.M.G.Mohiuddin, S.V.Morozov [et al] // *Science*. – 2009. – V. 323. – P. 610-613/
25. Kalyoncu R.S. Graphite / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/graphite/310400.pdf>.
26. Erwin D.L. *Industrial Chemical Process Design* / D.L.Erwin. – New York: McGraw-Hill. – 2002. – 579 p.
27. Tamashausky A.V. *An Introduction to Synthetic Graphite* / A.V.Tamashausky // – 2006. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://asbury.com/pdf/SyntheticGraphitePartI.pdf>.
28. IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. Compiled by A.D.McNaught and A.Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006) created by M.Nic, J.Jirat, B.Kosata; updates compiled by A.Jenkins / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://goldbook.iupac.org/P04964.html>.
29. IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. Compiled by A.D.McNaught and A.Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006) created by M.Nic, J.Jirat, B.Kosata; updates compiled by A.Jenkins / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://goldbook.iupac.org/P04963.html>.
30. Nakagawa T. Control of Carbon Deposition in the Free Space of Coke Oven Chamber by Injecting Atomized Water / T.Kudo, Y.Kamada, T.Suzuk [et al.] // *Tetsu-to-Hagane*. – 2002. – Vol. 88. – № 7. – P 386-392.
31. Barranco R. Deposition and characterization of pyrolytic carbon in industrial coke ovens by optical microscopy and SEM / R.Barranco, J.W.Patrick, C. Snape [et al.] // *The Soc. for Org. Petrology. TSOP/ICCP*. – 2008, Oviedo, Spain.
32. Степанов Ю.Б. Образование и удаление отложений пироуглерода («графита») в коксовых печах / Ю.Б.Степанов, Н.А.Беркутов, В.Н.Круглов [и др.] // *Кокс и химия*. – 2001. – № 8. – С. 18-26.
33. Шмалько В.М. Фрактальные свойства углеродных отложений из коксовой камеры / В.М.Шмалько, О.И.Зеленский, А.М.Брагинский // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – 2014. – Т. 5. – № 2. – С. 152-157.
34. Зеленский О.И. Механизм образования отложений пироуглерода в коксовых печах / О.И.Зеленский, В.М.Шмалько // *36. Наукових праць ВАТ «УкрНДПрометривіс ім. А.С. Бережного»*. – 2010. – № 110. – Харків. – С. 319-325.
35. IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. Compiled by A.D.McNaught

- and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. Ljcneg gj ccskrt / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://goldbook.iupac.org/H02823.html>.
36. Прушковский И.В. Агрегация и электрические свойства дисперсий углеродных веществ в карбонатах целочномезельных металлов. – Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Белгород, 2014.
37. Kroto H.W. C₆₀: Buckminsterfullerene / H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien [et. al.] // *Nature*. – 1985. – 318. – P. 162.
38. Kratschmer W. Solid C₆₀: a new form of carbon / W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman // *Nature*. – 1990. – Vol. 347. – P. 354-358.
39. Buseck P.R. Fullerenes from the Geological Environment / P.R. Buseck, S.J. Tzipursky, R. Hettich // *Science*. – 1992. – Vol. 257 (5067). – P. 215-217.
40. Daly T.K. Fullerenes from a fulgurite / T.K. Daly, P.R. Buseck, P. Williams, C.F. Lewis // *Science*. – 1993. – Vol. 259. – P. 1599-1601.
41. Buseck P.R. Geological fullerenes: review and analysis / P.R. Buseck // *Earth and Planetary Sc. Let.* – 2002. – Vol. 203. – № 3-4. – P. 781-792.
42. Cami J. Detection of C₆₀ and C₇₀ in a Young Planetary Nebula / J. Cami, J.B. Salas, E. Peters, S.E. Malek // *Science*. – 2010. – Vol. 329. – № 5996. – P. 1180-1182.
43. Evans A. Solid-phase C-60 in the peculiar binary XX Oph / A. Evans, J. Th. Van Loon, C.E. Woodward, R.D. Gehrz // *Monthly Notices of the Royal Astr. Soc. Let.* – Vol. 421. – № 1. – P. L92-L96.
44. Shames A.I. Structural and magnetic resonance study of astralen nanoparticles / A.I. Shames, E.A. Katz, A.M. Panich, D. Mogilyansky // *Diamond & Related Materials*. – 2009. – Vol. 18. – P. 505-510.
45. Ugarte D. Curling and closure graphitic networks under electron-beam irradiation / D. Ugarte // *Nature*. – 1992. – Vol. 359. – P. 707.
46. Альтес М.Ю. Молекулярно-динамическое моделирование фуллереновых структур / М.Ю. Альтес, О.И. Евстафьев, А.И. Карпов // *Химическая физика и мезоскопия*. – 2013. – Т. 15. – № 1. – С. 41-46.
47. Banhart, F. Carbon onions as nanoscopic pressure cells for diamond formation / F. Banhart, P.M. Ajayan // *Nature*. – 1996. – Vol. 382. – P. 433-435.
48. Харламов А.И. Синтез луковичных наноструктур углерода при пиролизе ароматических углеводородов / А.И. Харламов, Л.Н. Уикалов, Н.В. Кириллова, В.В. Фоменко // *Доповіди Національної академії наук України*. – 2006. – № 3. – С. 97-103.
49. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // *Nature*. – 1991. – № 354. – С. 56-58.
50. Радушкевич Л.В. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте / Л.В. Радушкевич, В.М. Лукьянович // *Журнал физической химии*. – 1952. – Т. 26. – Вып. 1. – С. 88-95.
51. Tesner P.A. / P.A. Tesner, A. Echeistova // *Doklady Akad. Nauk USSR*. – 1952. – 87. – P. 1029.
52. Hillert M. The structure of graphite filaments / M. Hillert, N. Lange // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 1959. – Vol. 111. – № 1-6. – P. 24-34.
53. Shmalko V. Technogenic Nanoparticles From Coal Carbonization Products / V. Shmalko, O. Zelensky, M. Rudkevich // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2013. – Vol. 7. – № 3. – P. 359-364.
54. Novoselov K.S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films / K.S. Novoselov, Geim, S.V. Morozov, D. Jiang [et al.] // *Science*. – 2004. – Vol. 306. – №. 5696. – P. 666-669.
55. Булатова А.Н. CVD-синтез и исследование мультиграфеновых пленок / А.Н. Булатова, М.Ф. Булатов, Д.В. Старов // *Прикаспийский журнал. Управление и высокие технологии. Физика твердого тела, наносистем и материалов*. – 2011. – № 2. – С. 100-104.
56. Harris P.J.F. Fullerene-related structure of commercial glassy carbons / P.J.F. Harris // *Philosophical Magazine*. – 2004. – Vol. 84. – №. 29. – P. 3159-3167.
57. Harris P.J.F. Fullerene-like models for microporous carbon: a review / P.J.F. Harris // *Journal of Materials Science*. – 2013. – Vol. 48 (2). – P. 565-577.
58. Логинов Д.В. Рентгенографические исследования и построение моделей структуры ряда углеродных материалов // *Диссертация кандидата ф.-м. наук, Петрозаводск*. – 2011. – 167 с.
59. Peng H. Strong and Ductile Colossal Carbon Tubes with Walls of Rectangular Macropores / H. Peng, D. Chen, J.-Yu Huang, S.B. Chikkannavar [et al.] // *Phys. Rev. Let.* – 2008. – PRL 101. – P. 145501-4.
60. Mecklenburg M. Ultra Lightweight, Flexible nanowall, carbon microtube material with outstanding mechanical performance / M. Mecklenburg, A. Schuchardt, Y. K. Mishra, S. Kaps [et al.] // *Advanced Materials*. – 2012. – Vol. 24. – № 26. – P. 3486-3490.

Рукопись поступила в редакцию 19.04.2015



ALLOTROPIC MODIFICATION OF CARBON. REPORT 1. TERMS AND DEFINITIONS

© Shmalko V.M., PhD in technical sciences (SE "UKHIN")

The literature review was given for the allotropic modification of carbon. A simplified classification of the allotropes presents by nature of chemical bonds between carbon atoms. Names and brief descriptions of the carbon structures were presented.

Keywords: allotropic modifications, carbon, diamond, graphites, fullerenes, astralenes, onion-like carbon, nanotubes, graphene, glass carbon, colossal carbon tubes, aerographite.
