

## АЛЛОТРОПНЫЕ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДА. ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ. СООБЩЕНИЕ 2

В.М. Шмалько<sup>1</sup>*Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИН)» б1023, г. Харьков, ул. Веснина, 7. Украина*<sup>1</sup> Шмалько Владимир Михайлович, зам. дир. по научн. работе в обл. УСКИ, канд. техн. наук, с.н.с., e-mail: v.shmalko@gmail.com

*Приведен обзор литературы по аллотропным модификациям углерода. Представлены наименования и краткие описания углеродных структур – sp-гибридные формы углерода, нанотрубки, угли, коксы, а также гипотетические аллотропные формы углерода.*

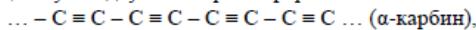
**Ключевые слова:** углерод, аллотропные модификации, пена, металлический углерод, аморфный углерод, карбин, чаот, кубан, сажа, кокс, природный кокс.

---

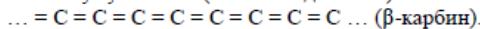
### 3. sp-ГИБРИДНЫЕ ФОРМЫ УГЛЕРОДА.

#### 3.1 КАРБИН (англ. – carbyne)

Синтез третьей линейной аллотропной формы углерода был выполнен в СССР Ю.П. Кудрявцевым, А.М. Сладковым, В.И. Касаточником и В.В. Коршаком в 1960 г [1]. Новая форма была названа карбин (carbyne). Карбин существует в двух изомерных формах – полинитровой (переводование одинарных и тройных связей):



и поликумуленоевой (все связи двойные):



Если в алмазе каждый атом углерода ковалентно связан с четырьмя ближайшими соседями ( $sp^3$ -гибридизация атомных орбиталей), в графите – с тремя ( $sp^2$ -гибридизация), то в карбоне – только с двумя ( $sp$ -гибридизация).

Авторы работы [2] рассчитали механическую реакцию карбина на деформации напряжения, изгиба и кручения. При растяжении карбин является вдвое более жестким, чем известные жесткие материалы и имеет непревзойденную удельную прочность – до  $7,5 \times 10^7$  Н×м/кг. Длина молекулярной цепочки карбина составляет около 14 нм. Расчеты показали, что модуль Юнга этого аллотропа может достигать 32,7 ГПа.

Поиски путей синтеза карбина и его присутствия в геологических породах, предпринятые в последующие десятилетия, привели к тому, что были экспериментально синтезированы и обнаружены около двух десятков других карбиноидов:  $\alpha$ - и  $\beta$ -карбин, чаот и несколько форм, не имеющих названий, а просто обозначаемых порядковыми номерами: например, CVI, CVIII-XII. Однако все эти материалы не являются карбином в чистом виде, так как в них присутствует значительное количество примесей и атомов углерода, находящихся в состояниях  $sp^2$  или  $sp^3$ -гибридизации. Таким образом, фундаментальная задача синтеза кристаллов третьей аллотропной модификации углерода до сих пор остается не решенной [3].

#### 3.2 ЧАОИТ (англ. – chaoite) или белый углерод (англ. – white carbon)

Чаот\* – модификация углерода, также обладающая sp-гибридизацией. В отличие от карбина, она встречается в виде вкраплений и прожилок белого цвета в графите [4]. Плотность – 1,9-3,3 г/см<sup>3</sup>. Цвет серый (до белого). Впервые чаот был найден в виде тонких ламелей (от 3 до 15 мкм шириной) в графите гнейсовых пород из метеоритного кратера Рис (Ries) близ Нёрдлингена в Баварии (Германия) [5]. Существует вероятность того, что чаот присутствовал в гнейсах и до удара метеорита [6]. Основанием для такого предположения служат находки карбина в графите из мрамора в США.

В настоящее время чаот является наименее изученным минералом среди известных кристаллических углеродных фаз.

\* Назван в честь американского петролога Эдварда Чоа (30.11.1919-03.02.2009 гг.), одного из основателей теории импактного (ударного) метаморфизма – учении о последствиях воздействия метеоритов на земную кору.

### 3.3 НАНОПЕНА (англ. – nanofoam).

Углеродная нанопена впервые была получена методом сверхбыстрой лазерной аблации мишени из стеклоуглерода в среде аргона при давлении 1-100 mm Hg [7]. При таком воздействии углерод нагревается до 10000 °C и застывает в виде нанопены низкой плотности, представляющей собой сборку нанокластеров углерода со значительной долей  $sp^3$ -связей. Каждый кластер (примерно 6 нм) состоит, по различным данным, из 4000-12000 атомов углерода, связанных в графитовые листы, которые имеют отрицательную кривизну из-за включения семиугольников в регулярную гексагональную структуру. Электронная микроскопия углеродной пены показывает характерные кластеры, организованные в углеродную паутину фрактальной структуры (см. рис 1).

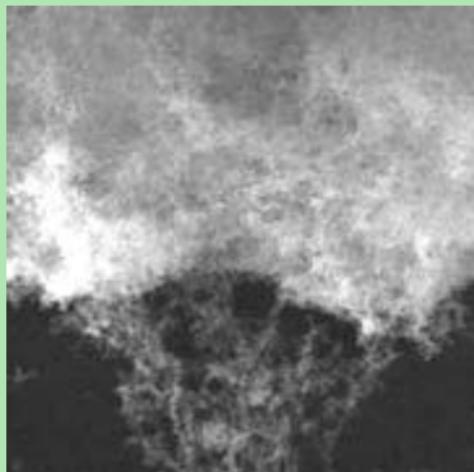


Рис. 1 Фрагмент нанопены. Сканирующий электронный микроскоп. (Фото с сайта aau.edu.au)

Технология получения углеродных нанопен постоянно совершенствуется. Так, авторами работы [8] апробирован метод синтеза, включающий термолиз модифицированных поверхностно-активным веществом и органическим растворителем полимеров (фурановых смол). Роль порообразователей играют ПАВ и растворитель. В результате получается твердое мезопористое тело. Капли (гранулы) пены связаны друг с другом мостиками в пространственные сетки с макропорами 1-3 мкм (см. рис. 2, [9]), что обеспечивает быстрый доступ внутрь материала молекул газов и жидкостей.

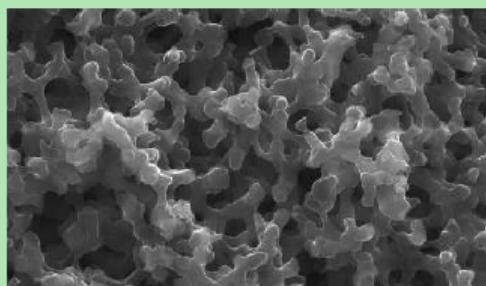


Рис. 2 Структура мезопористой нанопены [8]

Углеродная пена представляет собой очень лёгкий порошок чёрного цвета. Плотность нанопены — порядка 2-10 мг/см<sup>3</sup>. Это одно из самых лёгких твёрдых веществ (для сравнения, плотность воздуха составляет 1,2-1,3 мг/см<sup>3</sup>), обладающее рядом ценных свойств: низкая плотность, высокая упругость и прочность, высокая газопроницаемость, развитая площадь поверхности пор, высокая адсорбционная емкость. Уникальной чертой этих материалов является однородность распределения размеров и формы микро- и нанопор.

Таблица 1

Свойства углеродных нанопен

Показатели	Диапазон численных значений
Плотность	0,25-1,0 г/см <sup>3</sup> [10]
Площадь поверхности(по BET)	400 м <sup>2</sup> /г [10]
Адсорбционная емкость (по бензолу)	15-50 г/100г [10]
Средний размер пор	0,7 нм [10]
Электросопротивление	0,010-0,040 Ом×см [10]
Теплопроводность	0,089 Вт/м×К [10]
Прочностные характеристики:	
- предельная прочность	60 МПа [11]
- модуль упругости	3,1 ГПа [11]

В перспективе нет принципиальных сложностей в создании изделий из данных материалов, имеющих сложные формы (пластинки, диски, трубы, стаканы) с толщиной стенок 20-30 мм.

По адсорбционным свойствам и областям применения углеродные пены можно сравнить с активированными углами. Тем не менее, природные активированные угли не могут быть приготовлены в такой монолитной, изотропной и однородной форме с надежно регулируемыми структурой и свойствами.

Углеродные нанопены являются полупроводниками и обладают магнитными свойствами. Считается [12], что углеродная нанопена может служить потенциальным хранилищем водорода для топливных элементов.

#### 4. ГИПОТЕТИЧЕСКИЕ И «ЭКЗОТИЧЕСКИЕ» АЛЛОТРОПНЫЕ ФОРМЫ УГЛЕРОДА

##### 4.1 ПЕНТАГРАФЕН (англ. – penta graphene).

Совсем недавно появилось сообщение об открытии еще одной аллотропной формы углерода – пентаграфена [13]. Постулируется, что пентаграфеновые структуры возникают при трансформации  $sp^2$ -углеродных цепей в  $sp^2$ -углеродным кольцам с ростом поверхности 2D-листов.

Существование пентаграфена было теоретически обосновано в 2014 году на основе компьютерного моделирования. Теоретические расчеты показали, что пентаграфен является динамически и механически ста-

бильной формой углерода и может выдерживать температуру до 1000 К (730 °C) [13].

**4.2 КУБАН** (англ. – cubane) – (кубический углерод) – химическое соединение с формулой  $C_8H_8$ ; атомы углерода в кубане расположены в пространстве в углах куба. Впервые получен в 1964 г. Ф. Итоном (P.E. Eaton) и Т. Коулом (T.W. Cole) [14]. В наиболее известных соединениях углерода (алмаз, графен, карбин) углы между ковалентными связями составляют 109,5; 120 или 180 градусов, что отвечает  $sp^3$ ,  $sp^2$ - и  $sp$ -гибридизации атомных орбиталей. Углы между всеми соседними связями в кубане равны 90° (рис. 3, а).

Кубан имеет наивысшую среди всех углеводородов плотность – 4,1 г/см<sup>3</sup> [15]. Индивидуальное вещество представляет собой белые кристаллы, хорошо растворимые в органических растворителях. Производные кубана (например, октанитрокубан и гептаниитрокубан) представляют собой плотные и высокоеффективные взрывчатые вещества.

**4.3 СУПЕРКУБАН** (англ. – super cubane) – предполагаемый полимер кубана [16]. В суперкубане атомы углерода находятся в состоянии близком к  $sp^3$ -гибридизации, образуя ковалентные связи. Из четырех ковалентных связей угол между тремя составляет 90° (рис. 3, б).

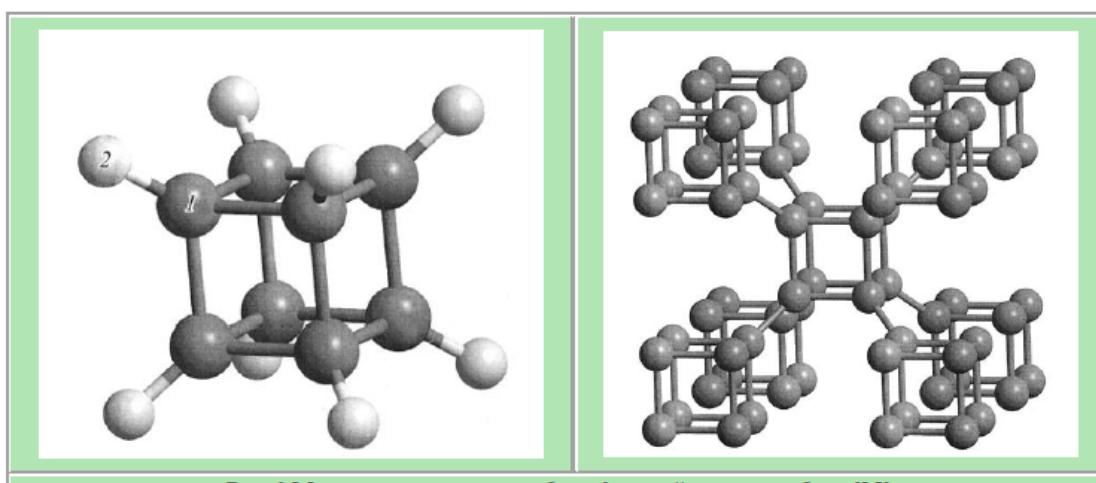


Рис. 3 Модели структур: а – кубана, б – ячейки суперкубана [15]

Представленные в работе [17] результаты численного моделирования динамики поликубанов показывают, что возможны такие углеродные кластеры, как бикубан, трикубан, тетракубан и пентакубан. Авторы этой рабо-

ты считают, что существует возможность наблюдения би- и трикубана при криогенных температурах, если их синтезируют.

#### 4.4 МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД (англ. – metallic carbon)

Авторы работы [18] представили теоретическое обоснование новой, металлической, формы углерода, способной существовать при обычных условиях. Металлический углерод имеет структуру, основанную на сочетании шестиугольных элементов в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Проведенные расчеты свидетельствуют о том, что такая конфигурация будет термодинамически стабильной и при этом по свойствам будет ближе к металлу, чем к известным формам углерода.

К сожалению, синтез и характеристика металлических углеродных структур является очень сложной задачей. Авторы полагают, что металлический углерод может быть синтезирован химическим путем с использованием бензола или полиациенов. Если синтез удастся осуществить на практике, промышленность может получить новый легкий металл.

Основным направлением, в котором в настоящее время ведется поиск новых углеродных структур, является изучение возможностей синтеза материалов, состоящих из атомов углерода в различных гибридизованных состояниях. Основой такого подхода является допущение, что из  $sp$ -гибридизованных атомов можно получить только цепочечные структуры, из  $sp^2$ -слоевые, и только из  $sp^3$ -трехмерные, прочно связанные. Поэтому пытаются получать материалы из  $sp-sp^3$ ,  $sp^2-sp^3$  или  $sp-sp^2-sp^3$  гибридизованных атомов [19].

В 2006 г. профессор университета Стоуни Брук (Stony Brook University) А. Оганов предположил возможность получения из графита новой сверхтвердой модификации углерода – М-углерода [20]. Существование такой формы кристаллического углерода было вскоре подтверждено экспериментально [21].

Работа А. Оганова привела к потоку научных трудов, которые в течение двух лет предлагали различные «буквенные» структуры, такие, как F-, O-, P-, R-, S-, T-, W-, X-, Y-, Z-carbons. Подробнее об этих модификациях углерода можно прочитать в работе [22].

Китайско-американская группа исследователей представила теоретическое обоснование новой металлической, формы углерода, способной существовать при обычных условиях [23]. Кристаллическая решетка металлического аллотропа углерода состоит из шестиугольных элементов, расположенных в перпендикулярных плоскостях. Расчеты ученых предсказывают стабильность такой конфигурации и проявление у нее характерных металлических свойств.

**4.5 ДИУГЛЕРОД** (англ. – diatomic carbon, dicarbon) – двухатомная нейтральная частица, образованная двумя атомами углерода ( $C_2$ ), поддающаяся спектрометрическому определению в электрической

дуге (вместе с некоторыми фуллеренами), в кометах и в синем пламени.

Атомы углерода в молекуле  $C_2$  связаны не двойной связью, как предполагалось ранее, и даже не тройной, а, фактически, связью, кратность которой равна четырем. К такому выводу пришли исследователи из группы Сасона Шаика (Sason Shaik) из Еврейского Университета Иерусалима [2], рис. 4.

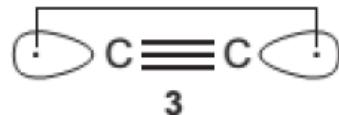


Рис. 4 Молекула диуглерода

#### 5. АМОРФНЫЙ УГЛЕРОД (англ. – amorphous carbon)

Аморфный углерод недостаточно изучен. Это наименование используется для углерода, который не имеет кристаллической решетки. Как и во всех стеклообразных материалах, для него характерна лишь некоторая ближняя упорядоченность структуры. Однако большая часть углерода, описываемого как «аморфный», на самом деле содержит кристаллиты графита или алмаза в матрице аморфного углерода и может быть названа «поликристаллическим» материалом или «нанокристаллическим».

Кроме того, аморфный углерод зачастую рассматривают не как отдельную аллотропную модификацию, а как материал, имеющий дефект упаковки слоев кристаллического графита. В турбостратной модели отдельные графеновые плоскости расположены параллельно друг другу (как в графите), однако порядок их чередования нарушается, имеются развороты, смещения отдельных сеток друг относительно друга. Все это приводит к тому, что идеальная кристаллическая структура нарушается и материал в целом становится аморфным [25].

##### 5.1 САЖА (англ. – soot) или

##### ТЕХНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД (англ. – carbon black)

Сажа – продукт неполного сгорания или термического разложения углеводородов в неконтролируемых условиях. Структура сажи слагается из турбостратных групп, в каждой из которых много графитовых слоев, сложенных вместе на равных расстояниях друг от друга, но каждый отдельный слой не имеет какой-либо определенной ориентации (по нормальной оси) относительно соседних слоев [26].

Технический углерод – промышленный коллоидный углеродный материал в виде сфер и их

конденсированных агрегатов с размерами до 1000 нм. Производится путем термического разложения углеводородов и имеет хорошо определяемую морфологию. Частицы технического углерода представляют собой кристаллиты ([глобулы](#)), состоящие из деградированных графитовых структур. Межплоскостное расстояние между графитоподобными слоями составляет 0,350-0,365 нм (для сравнения, в [графите](#) – 0,335 нм) [27].

На поверхности техуглерода присутствуют различные функциональные группы, такие, как гидроксильные или карбоксильные. Их количество и расположение определяют свойства поверхности [28].

Исторически сложилось так, что термины «технический углерод» и «сажа» считаются идентичными во многих языках. Попытки создать общий термин «грозевидный углерод», который бы охватывал и техуглерод, и сажу, не увенчались успехом [29]. В работе [30] отмечено, что в мировой научной литературе не существует единого мнения по поводу того, является ли сажа частью техуглерода, или техуглерод – это часть сажи, или эти два термина равнозначны. Авторы этой работы предложили четкое разграничение на основе физических особенностей, а не происхождения или оптических свойств. В частности, для фрактального углерода из наносфер (рис. 5) предложен термин «нс-углерод» («ns-carbon») – наносферный углерод. Изображения высокого разрешения углеродных наносфер, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии, показывают плохо упорядоченные концентрически свернутые, волнистые или изогнутые графеновые слои, которые напоминают луковичный углерод. Диаметры наносфер обычно находятся в пределах 10-100 нм.

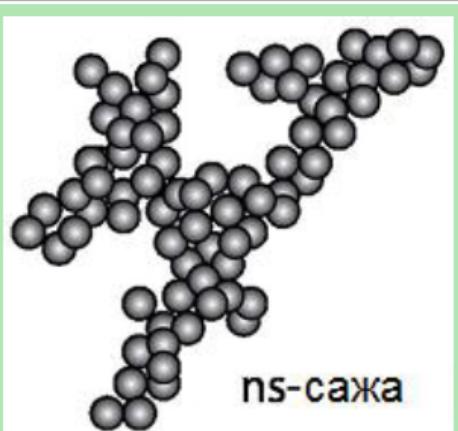


Рис. 5 Схематическое изображение агрегированных углеродных наносфер

Кроме того, авторы работы [30] предлагают использовать термины  $BC_{equiv}$  (equivalent black carbon – эквивалент технического углерода) и EC (elemental carbon – элементарный углерод). Описание этих терминов требует отдельного рассмотрения, но основной тезис работы [30] – использование термина «нс-углерод» обоснованно в тех случаях, когда известно или есть основания полагать, что материал состоит из агрегированных углеродных наносфер.

## 5.2 УГЛИ

**Ископаемый уголь** – углеродсодержащий ископаемый материал, образовавшийся из частей древних растений под землей без доступа [кислорода](#). Исследования строения углей ведутся давно, но и по сей день нет полной ясности в этом вопросе. С 1960-х годов химики пытались создать модели структуры, которая бы представляла собой синтетический вид основных характеристик органической массы угля (ОМУ). Одна из стратегий состояла в построении «средней структурной единицы» (ССЕ) ОМУ. Структурные единицы были, по сути, надмолекулярными ассоциатами, описанными классическим химическим способом с помощью атомов, химических связей и некоторых функциональных групп. Структуры были построены по данным элементного состава, содержания ароматического углерода и водорода, количества ароматических колец, размеров ароматических кластеров и т.п. ССЕ были определены для общего органического вещества некоторых углей или для его основного петрографического компонента – витринита.

Интенсивное изучение угольной структуры началось в 70<sup>е</sup> годы прошлого столетия в связи с мировым нефтяным кризисом. В этот период для исследования углей начали применять физические методы, которыми ученые пользовались в области физики твердого тела: просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), рентген-структурный анализ (РСА), раман-спектроскопию, масс-спектроскопию, ядерно-магнитный резонанс (ЯМР), электронно-парамагнитный резонанс (ЭПР) и другие методы.

Применение темнопольной ПЭМ позволило непосредственно наблюдать частицы ОМУ – «основные структурные единицы» (ОСЕ, basic structural units – BSU), а также их ориентацию в пространстве. Размеры ОСЕ составляли около 1 нм (который может соответствовать диапазону 4-12 конденсированных ароматических колец). Для каменных углей их размеры остаются почти постоянными до антрацита [31].

Успехи химии полимеров оказали значительное влияние на теорию строения углей. Поскольку угли достаточно плохо растворимы в органических растворителях, большое внимание уделялось концепции структуры угля как сшитого полимера.

Несмотря на популярность в научной среде различных моделей молекулярного и квазимолекулярного строения углей, ни одна из них не была признана адекватной. В 1984 г. Р.Н. Given выразил сомнение, что одна или даже набор из нескольких молекул может представлять угольное органическое вещество [32]. Ларсен (Larsen) и Ковач (Kovac), используя статистическую теорию полимерных цепей, определили среднюю молекулярную массу углей ( $M_c$ ) по экспериментальным данным их набухания в растворителях [33]. Было установлено, что  $M_c$  каменных углей лежит в диапазоне 1500–1800 а.е.м.

В настоящее время полагают, что угли имеют турбостратную структуру со значительным количеством кристаллического (графитообразного) углерода [34]. Высота кристаллического пакета ( $L_a$ ) и межплоскостное расстояние ( $d_{002}$ ) кристаллической угольной структуры составляют соответственно от 1,986–2,373 нм и от 0,334–0,340 нм. Степень графитированности увеличивается с ростом степени метаморфизма угля. Кроме того, с переходом угля от низкой к высокой степени метаморфизма происходит увеличение среднего размера  $sp^3$ -нанокластеров.

О том, что угли содержат в себе нанокристаллические тела, – например, фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$  – сообщают авторы [35]. Фуллерены  $C_{60}/C_{70}$  были найдены в углях двух шахт юго-западного Китая [36]. При этом в некоторых угольных образцах из Китая была зафиксирована необычно высокая концентрация  $C_{60}/C_{70}$  [35].

В настоящее время угли рассматриваются, как сырье для получения углеродных наночастиц [37]. Использование углей для получения наночастиц может значительно улучшить экономику их производства. В качестве примера можно привести работу [38], авторы которой использовали недорогие угли для изготовления графеновых квантовых точек (англ. – graphene quantum dots – GQDs). Это антрацит, каменный уголь и кокс. Морфологии трех типов GQDs отличаются в соответствии со строением использованных образцов.

### 5.3 КОКСЫ

**5.3.1 КОКС** – продукт сухой перегонки органических материалов: каменного угля (каменноугольный), пека (пековый), сланцевой смолы (сланцевый), нефтяных остатков (нефтяной) и др.. Содержание углерода 96–98%.

Каменноугольные коксы производят спеканием при температуре 870–970 °С измельченной до крупности не более 3 мм шихты, состоящей из углей низкой степени метаморфизма разных марок (от газовых до тощих) по специальной технологии в коксовых печах. Каменноугольные коксы (литейные, доменные) характеризуются смешанной, кристаллитно-аморфной структурой с различным соотношением составляющих

в коксах различных производителей. Кристаллиты в каменноугольном коксе имеют разнонаправленность плоских решеток углерода. Прокалка при высоких температурах избавляет каменноугольный кокс от аморфной составляющей, но не позволяет получить совершенную графитовую структуру [39]. Содержание кристаллитов в коксе зависит от температуры коксования и обычно растет с ростом температуры.

Коксы (нефтяной, сланцевый и пековый) являются основным сырьем для получения искусственных графитовых изделий. Коксы с пеком-связующим прокаливают при высоких температурах и подвергают графитации при температурах до 3000 °С. Во время графитирования растут и упорядочиваются кристаллы углерода. Образуется каркас из графитированных частиц кокса, связанных между собой графитированным коксовым остатком связующего.

Имеются сообщения об использовании промышленного хорошо графитирующегося кокса с развитой анизотропией для замены графита при производстве графена [40]. Ранее электроды из кокса использовали для получения в дуговом синтезе фуллеренов [41] и нанотрубок [42]. В Украине из кокса и коксовой пыли получали наночастицы различной морфологии путем ультразвуковой обработки в различных жидких средах [43] и в дуговом синтезе [44]. В работе [45] сделан вывод о возможности использования углей и кокса для получения углеродных наночастиц. Одним из достоинств, извлекаемых из кокса наночастиц является отсутствие в них примесей катализаторов.

**5.3.2 КОКС ПРИРОДНЫЙ** – кокс, образовавшийся в природных условиях под воздействием на каменный уголь магматических пород или подземных пожаров [46].

Уголь, на который воздействовали интрузии<sup>\*</sup> магматического происхождения – достаточно распространенное явление [47]. Угли, подвергшиеся термическому воздействию, известны под различными названиями: природный кокс (natural (native) coke), геологический кокс (geological coke), горелый кокс (burnt coke) и жженые или тлеющие угли (cinder) и джама (jhama или jhama burnt coal). Кроме того, для природных коксов иногда используют термин «термически метаморфизованные угли» [48].

Природный кокс джама открыт в 1929 в угольном бассейне Jharia (восточная Индия) г. Фостером, горным инженером компании Ranee Gunge Coal Association. На момент открытия месторождения запасы природного

\* Интрузия (интрузив, интрузивный массив) – геологическое тело, сложенное магматическими горными породами, закристаллизовавшимися в глубине земной коры.



кокса джама оценивались в 25 млн. т [49]. Позже оценки запасов природного кокса достигли 400 млн. т [50]. В настоящее время запасы природного кокса в этом каменноугольном бассейне оцениваются приблизительно в 2000 млн. т [51].

Природный кокс получается из коксующихся углей в условиях интенсивного подвода тепла и высокого давления магматических масс. Он имеет низкое содержание летучих веществ (< 15 %) и низкую влажность (< 2 %). Термоизмененные материалы имеют высокую отражательную способность, а изотропный и анизотропный углерод формирует различные микротекстуры и микроструктуры [52].

Считается, что формирование природного кокса происходило при температуре выше 600 °C, но не более 900 °C. Согласно другим источникам, температура в угольных пластах могла достигать 1000 °C [51]. О воздействии высоких температур свидетельствуют данные об анизотропии природного кокса. Это крупномозаичные и струйчатые структуры, образующиеся при высоких температурах и давлении [52]. Отмечено, что анизотропия природного кокса выше, чем у лабораторных коксов из-за интенсивного воздействия давления горных пород [53].

Природный кокс похож на искусственный по внешнему виду и химическому составу. Природный кокс обычно не блестящий, плотный и твердый. Поры его могут быть заполнены минеральными веществами, чаще кальцитом. Текстурные особенности, такие, как размер, форма, расположение и ориентация пор, не являются регулярными. В работе [52] указывается, что природный кокс содержит 82–83 % углерода и 0,4 % серы. Анизотропия природного кокса (мозаичные и струйчатые структуры) составила около 28,0–40,0 %.

В природном коксе встречаются отложения углерода – небольшие сферы, состоящие из полуграфита и графита с концентрическими структурами, образованными в результате осаждения из газовой фазы [54]. Авторами работы [55] проведены рентгенструктурные исследования натурального кокса, в результате которых было установлено, что он имеет турбостратную структуру укладки графеновых слоев и, вероятно, относится к неграфитирующему углероду.

Случай воздействие магматической интрузии на каменный уголь наблюдаются и изучаются в различных частях мира, например, в США [56], Великобритании [57], Австралии [58], Китае [59], Индии [60], Польше [61] и других странах.

В настоящее время проблемой является как добыча, так и использование природных коксов.

Данный обзор является скорее расширенным словарем терминов в области углерода. В коксохимической отрасли, естественно, ассортимент углеродных материалов достаточно узок. Однако вполне допустимо, что со временем этот ассортимент может быть расширен за

счет инновационных углеродных материалов, и коксохимические заводы смогут производить наноматериалы, углеродные пены и прочее.

#### Библиографический список

1. Касаточкин В.И. Кристаллические формы линейной модификации углерода / В.И. Касаточкин, А.М. Сладков, Ю.П. Кудрявцев, Н.М. Попов, В.В. Корниак // Доклады АН СССР. – 1967. – Т. 177. – № 2. – С. 358–366.
2. Liu M. Carbyne from First Principles: Chain of C Atoms, a Nanorod or a Nanorope / M. Liu, V.I. Artukhov, H. Lee, F. Xu, B.I. Yakobson // ACS Nano. – 2013. – V. 7 (11). – P. 10075–10082.
3. Шахова И.В. Синтез карбина из полимерных материалов / И.В. Шахова, Е.А. Беленков // [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.physics.bv/e107\\_files/mono/2book2009\\_pdf/3st\\_138.pdf](http://www.physics.bv/e107_files/mono/2book2009_pdf/3st_138.pdf).
4. Саранчук В.І. Основи хімії і фізики горючих копалин / В.І. Саранчук, М.О. Ігліяшов, В.В. Ошовський, В.С. Білецький. – Донецьк: Східний видавничий Дом, 2008. – 640 с.
5. Goresy A.EI. A New Allotropic Form of Carbon from the Ries Crater / A. El. Goresy, G. Donnay // Science. – 1968. – V. 161 – P. 363–364.
6. Whittaker A.G. / Carbon: Occurrence Of Carbyne Forms Of Carbon In Natural Graphites // A.G. Whittaker. – Carbon. – 1979. – V. 17. – P. 21–24.
7. Rode A.V. Structural analysis of a carbon foam formed by high pulse-rate laser ablation / A.V. Rode, S.T Hyde, E.G Gamaly, R.G. Elliman [et al.] // Applied Physics A: Materials Science & Processing. – 1999. – V. 69(7). – P. S755–S758.
8. Жеребцов Д.А. Синтез мезопористых стеклоугллеродных материалов / Д.А. Жеребцов, С.Б. Сапожников, Д.М. Галимов, К.Р. Смолякова [и др.] // Вестник ЮУрГУ. Сер. Химия. – 2014. – Т. 1. – С. 28–32.
9. Жеребцов Д.А. Новый способ синтеза углеродной нанопены / Д.А. Жеребцов, Д.М. Галимов, С.Б. Сапожников, Г.Г. Михайлова // [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.rusnor.org/pubs/articles/10334.htm>.
10. Carbon nanofoam // [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://mkt-intl.com/materials/aerogel/carbon-nanofoam/>.
11. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://rusnor.org/network/social/user/19052/blog/1028/#comment>.
12. Blinc R. Carbon nanofoam as a potential hydrogen storage material / R. Blinc, D. Arčon, P. Umet, T. Apil, F. Milia, A.V. Rode // Phys. stat. sol. R (b). – 2007. – V. 244. – № 11. – P. 4308–4310.
13. Zhang S. Penta-graphene: A new carbon allotrope / S. Zhang, J. Zhou, Q. Wang, X. Chen [et al.] // PNAS. – V. 112. – P. 2372–2377.
14. Eaton P.E. Cubane / P.E. Eaton, T.W. Cole // J. Am. Chem. Soc. – 1964. – V. 86(962). – P. 3157–3158.
15. Матюшенко Н.Н. Новая плотная модификация кристаллического углерода C<sub>8</sub> / Н.Н. Матюшенко, В.Е. Стрельницкий, В.А. Гусев // Письма в ЖЭТФ. – Т. 30. – Вып. 4. – С. 218–221.

16. Johnston R.L. Superdense carbon, C8: supercubane or analog of gamma-silicon / R.L. Johnston, R. Hoffmann // J. Am. Chem. Soc. – 1989. – V. 111 (3). – P. 810-819.
17. Маслов М.М. Термическая устойчивость поликубанов  $C_4+4nH_8$  / М.М. Маслов, А.П. Подливаев, Л.А. Опенов // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – Вып. 12. – С. 2403-2408.
18. Zhang S. Stable three-dimensional metallic carbon with interlocking hexagons / S. Zhang, Q. Wang, X. Chen, P. Jena // PNAS. – 2014. – V. 111. – № 3. – P. 18809-18813.
19. Али-Паша В.А. Исследование углеродных фаз из  $sp^{2\frac{1}{2}}$  гибридизированных атомов с трехмерной жестко связанный структурой: дис. канд. физ.-мат. наук / В.А. Али-Паша. – Челябинск – 2010. – 126 с.
20. Oganov A.R. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: principles and applications / A.R. Oganov, C. W Glass // J Chem. Phys. – 2006. – V. 124. – P. 244704-1-244704-15.
21. Li Q. Superhard Monoclinic Polymorph of Carbon / Q Li, Y Ma, A.R., Oganov, H Wang [et al] // Phys. Rev. Lett. – 2009. – V. 102. – № 17. – P. 175506-1-175506-4.
22. C. He. New superhard carbon phases between graphite and diamond / C. He, L. Sun, C. Zhang, X. Peng, K. Zhang, J. Zhong // Solid State Communications. – 2012. – V. 152. – P.1560-1563.
23. Zhang S. Stable three-dimensional metallic carbon with interlocking hexagons / S. Zhang, Q. Wang, X. Chen, P. Jena // PNAS. – 2013. – V. 110. – № 47. – p. 18809-18813.
24. Shaik S. Quadruple bonding in C2 and analogous eight-valence electron species / S. Shaik, D. Danovich, W. Wu, P. Su, H. S. Rzera, P.C. Hiberty // Nature Chemistry. – 2012. – V. 4. – № 3. – P. 195 – 200.
25. Шумилова Т.Г. Алмаз, графит, карбон, фуллерен и другие модификации углерода / Т.Г. Шумилова. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 88 с.
26. Онусайтис Б.А. Образование и структура каменноугольного кокса / Б.А. Онусайтис. – М: Изд-во АН СССР, 1960. – 420 с.
27. Ивановский В.И. Технический углерод. Процессы и аппараты: учебное пособие / В.И. Ивановский. – Омск: ОАО «Техуглерод». 2004. – 228 с.
28. Three Main Properties of Carbon Black. Mitsubishi Chemical / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.carbonblack.jp/en/cb/tokusei.html>.
29. UPAC. 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/C00824.html>.
30. Buseck P.R. Are black carbon and soot the same? / P.R. Buseck, K. Adachi1, A. Geleneser, E. Tompa, M. Posfai // Atmos. Chem. Phys. Discuss. – 2012. – V. 12. – P. 24821-24846.
31. Marzec A. / Towards an understanding of the coal structure: a review / A. Marzec // Fuel Processing Technology – 2002. – V.77-78. – P. 25-32.
32. Given P.H., M.L. Gorbarty, J.W. Larsen, I. Wender (Eds.), Coal Science. – V. 3. / P.H. Given. London: Academic Press, 1984. – P. 179-190.
33. Larsen J. W. Kovac J.Y. Polymer Structure of Bituminous Coals / J.W. Larsen, J.Y. Kovac // Organic Chemistry of Coal. Chapter 2. – ACS Symposium Series. – 1978. – V. 71. – P. 36-49.
34. Manoj B. Investigation of nanocrystalline structure in selected carbonaceous materials / B. Manoj // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials // 2014. – V. 21. – № 9. – P. 940-945.
35. Osawa E. Survey of Natural Fullerenes in Southwestern China / E.Osawa, M.Osawa, K.Clifjiva, K.Noyanagi et al. // AIP Conf. Proc. – 2001. – 590. – P. 421 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://scitation.aip.org/content/aip/proceeding/aipcp/10.1063/1.1420142>.
36. Fang P.H. Evidence for fullerenes in a coal of Yunnan Southwestern China / P.H. Fang, R. Wong. – Mat. Res. Innovat. – 1997. – № 1. – P.130-132.
37. Зеленский О.И. Виды углеродных наночастиц, выделенных из углей и продуктов его термической переработки / О.И. Зеленский, С.И. Босатыренко, В.М. Шмалько / Физико-химические основы формирования и модификации микро, наноструктур: межд. науч. конф., 21-23 октября 2009 г.: Сб. научн. тр. – С. 66-69.
38. Yu Ruquan. Coal as an abundant source of graphene quantum dots / Y. Ruquan, C. Xiang, J. Lin, Z. Peng et. Al. // Nature Communications // 201. 3 – V.4. – №:2943, P.1-6. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.nature.com/naturecommunications](http://www.nature.com/naturecommunications)
39. Панов А.Г. К вопросу о выборе науглероживателя при производстве синтетических чугунов / А.Г. Панов, Т.В. Рогожина / Сборник докладов Литейного консилиума №2 «Теория и практика металлургических процессов при производстве отливок из чёрных сплавов» – Челябинск: Челябинский Дом печати, 2007. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.modifier.ru/articles/panov-rogozhina.pdf>
40. Sierra U. Preparation of coke-based graphenes and their application in batteries and catalysis / U. Sierra, Z. González, P. Alvarez, M. Blanco et al. – Graphene 2014, international conference and exhibition, Toulouse France may 06-09 4th edition of Graphene Conference series, the largest European Event in Graphene, from the 6th until the 9th of May 2014 at Centre de Congres Pierre Baudis.
41. Pang L.S.K. Fullerenes from coal / L.S.K. Pang, A.M. Vasslalo, M.A Wilson // Nature. – 1991. – № 352. – p. 480.
42. Pang L.S.K. Fullerenes from coal. A Self-Consistent Preparation and Purification Process / L.S.K. Pang, A.M. Vasslalo, M.A Wilson // Energy Fuels. – 1992. – № 6(2). – P. 176-179.
43. Shmalko V.M. Determination of carbon nanoparticles in coals and carbonization products / V.M. Shmalko, O.I. Zelensky // Karbo. – 2010. – № 3. – P. 130–134.
44. Zelenskii O.I. Production of Carbon Nanostructures by the Atomization of Solid Coking Products within an Electric Arc / O.I. Zelenskii // Fuel Processing Technology – 2002. – V.77-78. – P. 25-32.

- Zelenskii, V. M. Shmal'ko, V.G. Udovitskii, A.Yu. Kropotov // Coke and Chemistry. – 2012. – V. 55. – №. 2. – P. 76-81.*
- 45. Шмалько В.М. Перспективы использования углей и продуктов их переработки в качестве сырья для производства углеродных наноструктур. – Углехимический журнал. – 2010. – № 3-4. – С. 72-81.*
- 46. Левинсон-Лессинг Ф.Ю. Петрографический словарь / Ф.Ю. Левинсон-Лессинг, Э.А. Спруэ. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по геологии и охране недр, 1963. – 448 с.*
- 47. Nag D. Metallurgical Use of Heat Altered Coal: A Case Study / D. Nag, A.K. Singh, P.K. Banerjee, Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering // 2009. – V. 8. – №.7. – P. 541-549.*
- 48. Kwiecińska B., Graphite, semi-graphite, natural coke and natural char / B.Kwiecińska, H.I.Petersen // International Journal of Coal Geology. – 2004. – V.57. – P. 99–116.*
- 49. Jhama burnt coal [Электронный ресурс]. – Режим доступа:  
<http://eresources.nlb.gov.sg/newspapers/Digitised/Article/straittimes19290622-1.2.25.11.aspx>*
- 50. Mookherjee S.K. Natural Coke (Jhama), its Properties and Possible Utilization / S.K. Mookherjee, A.K. Moitra, S. Ghose // Journal of Mines, Metals & Fuels. – 1967, V.15 (5). – P. 139-142.*
- 51. Singh A.K. Genesis of natural cokes: Some Indian examples / A. K.Singh, M. Sharma, M.P. Singh// International Journal of Coal Geology. – 2008. – V. 75. – P. 40-48.*
- 52. Singh A.K. Microstructures and microtextures of natural cokes: A case study of heat-affected coking coals from the Jharia coalfield, India / A.K. Singh, M.P. Singh, M. Sharma, S.K. Srivastava // International Journal of Coal Geology. – 2007. – V. 71. – P. 153–175.*
- 53. Sharma M. Petrographic investigation of selected natural cokes from Damodar Valley coalfields / M. Sharma, A.K.Singh, N. K. Shukla, S.K. Srivastava, K. K. Bhattacharya // International Seminar on Mineral Processing Technology (MPT-2008), April 22-24, 2008.*
- 54. Kovalevski V.V. Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: An X-ray and TEM study / V.V. Kovalevski, Peter R. Buseck , J.M. Cowley // Carbon. – 2001. – V. 39. – P. 243–256.*
- 55. Мавринский В.В. Структура карбиноалмазных фаз / В.В. Мавринский, Е.А. Беленков // тез. докт. XXXI Международная зимняя школа физиков-теоретиков, Коурбека. – 2006. – С. 82-83.*
- 56. Thorpe A.N. Change in the Magnetic Properties on Bituminous Coal Intruded by an Igneous Dike / A.N. Thorpe, F.E. Senftle, R.B. Finkelman, F.T. Dulong, N.H. Bostick // International Journal of Coal Geology. – 1998. – V. 36. – P. 243-258.*
- 57. Murchison D.G. Igneous activity and organic maturation in the Midland Valley of Scotland / D.G. Murchison, A.C. Raymond // International Journal of Coal Geology. – 1989. – V.14. – P. 47-82.*
- 58. Ward C.R. Geochemical and mineralogical changes in a coal seam due to contact metamorphism, Sydney Basin, New South Wales, Australia. / C.R. Ward, P.R. Warbrooke, F.I. Roberts. // International Journal of Coal Geology. – 1989. – V. 11. – I. 2. – P. 105-125.*
- 59. Zheng Z., Observations of Microstructure and Reflectivity of Coal Graphites for Two Locations in China / Z.Zheng, J. Zhang, J.Y.Huang // International Journal of Coal Geology. – 1996. – V. 30. – P. 277-284.*
- 60. Ghosh T.K. / Reflectance of Himalayan coals / T.K. Ghosh / Fuel. – 1970. – V. 49(2). – P. 226-228.*
- 61. Kwiencinska B.K. Formation temperature of Natural Coke in the Lower Silesian Coal Basin, Poland. Evidence from Pyrite and Clays by SEM-EDX. / B.K. Kwiencinska, G. Hamburg, J.M. Vleeskens // International Journal of Coal Geology. – 1992. – V. 21. – P. 217-235.*

Рукопись поступила в редакцию 12.11.2015

## CARBON ALLOTROPIC MODIFICATIONS. TERMS AND DEFINITIONS. REPORT 2

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

*The literature review has been 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 (sp-hybrid carbon forms, nanofoam, coal, coke, hypothetical and "exotic" allotropic forms of carbon) were presented.*

**Keywords:** carbon, allotropic modifications, nanofoam, metallic carbon, amorphous carbon, carbyne, chaoite, cubane, carbon black, coke, natural coke.