

The
United
States
of
America



**The Director of the United States
Patent and Trademark Office**

Has received an application for a patent for a new and useful invention. The title and description of the invention are enclosed. The requirements of law have been complied with, and it has been determined that a patent on the invention shall be granted under the law.

Therefore, this

United States Patent

Grants to the person(s) having title to this patent the right to exclude others from making, using, offering for sale, or selling the invention throughout the United States of America or importing the invention into the United States of America, and if the invention is a process, of the right to exclude others from using, offering for sale or selling throughout the United States of America, or importing into the United States of America, products made by that process, for the term set forth in 35 U.S.C. 154(a)(2) or (c)(1), subject to the payment of maintenance fees as provided by 35 U.S.C. 41(b). See the Maintenance Fee Notice on the inside of the cover.

David J. Kayros

Director of the United States Patent and Trademark Office



US007842271B2

(12) **United States Patent**
Petrik

(10) **Patent No.:** **US 7,842,271 B2**

(45) **Date of Patent:** **Nov. 30, 2010**

(54) **MASS PRODUCTION OF CARBON NANOSTRUCTURES**

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

(76) Inventor: **Viktor I. Petrik**, 7/3 Bolotnikovskoy Street, Moscow (RU) 113556

(* Notice: Subject to any disclaimer, the term of this patent is extended or adjusted under 35 U.S.C. 154(b) by 1343 days.

(21) Appl. No.: **11/007,614**

(22) Filed: **Dec. 7, 2004**

(65) **Prior Publication Data**

US 2006/0121279 A1 Jun. 8, 2006

(51) **Int. Cl.**

- C01B 31/00** (2006.01)
- C01B 31/02** (2006.01)
- C01B 31/04** (2006.01)
- C09C 1/44** (2006.01)
- C09C 1/46** (2006.01)

(52) **U.S. Cl.** **423/414**; 423/445 R; 423/445 B; 423/448; 423/460; 423/DIG. 10; 977/734; 977/742

(58) **Field of Classification Search** 423/414, 423/445, 460, 445 R, 445 B, 448; 977/734, 977/845, 898, 842, 742
See application file for complete search history.

(56) **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

- 7,128,881 B2 10/2006 Petrik
- 7,211,320 B1 5/2007 Cooper et al.
- 2003/0024884 A1 2/2003 Petrik
- 2006/0120944 A1 6/2006 Petrik
- 2006/0122451 A1 6/2006 Petrik
- 2006/0134096 A1 6/2006 Petrik
- 2006/0151382 A1 7/2006 Petrik
- 2006/0189475 A1 8/2006 Petrik et al.
- 2006/0191835 A1 8/2006 Petrik
- 2007/0051242 A1 3/2007 Petrik

EP	1247856	9/2009
RU	2085484	7/1997
RU	2086503	8/1997
RU	2109682	4/1998
RU	2123086	12/1998
RU	2163840	9/1999
RU	2128624	* 10/1999
SK	5028-2005	10/2006
WO	WO-9833742	8/1998
WO	WO-0121018	3/2001
WO	WO 2004/095494	11/2004

(Continued)

OTHER PUBLICATIONS

II Bobrinetskii, VK Nevolin, VI Petrik, AA Stroganov, and Yu. A. Chaplygin, "The Atomic Structure of Nanotubes Synthesized from a Carbon Mix of High Reaction Ability" Technical Physics Letters vol. 29 No. 4 (2003), pp. 347-349.*

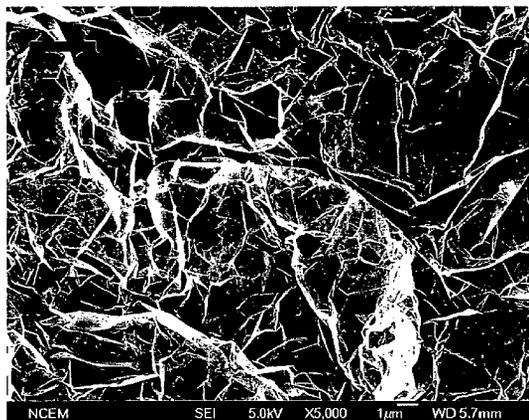
(Continued)

Primary Examiner—Ngoc-Yen M Nguyen
Assistant Examiner—Diana J Liao
(74) *Attorney, Agent, or Firm*—Kilpatrick Stockton LLP

(57) **ABSTRACT**

Carbon nanostructures are mass produced from graphite. In particularly preferred aspects, graphene is thermo-chemically derived from graphite and used in numerous compositions. In further preferred aspects, the graphene is re-shaped to form other nanostructures, including nanofractals, optionally branched open-ended SWNT, nanoloops, and nanoonions.

8 Claims, 5 Drawing Sheets



FOREIGN PATENT DOCUMENTS

WO WO-2005110590 11/2005

OTHER PUBLICATIONS

VV Minayev, VK Nevolin, and VI Petrik, "Nanotrubka Uglernoy Smesi Vysokoy Reaktsionnoy Sposobnosti" (translated as

"Nanotubes of a High Reactivity Carbon Mixture"), Mikrosistemnaya tekhnika, No. 1 (2002), pp. 41-42.*

Novoselov et al., Electric Field Effect In Atomically Thin Carbon Films, Science 2004 306: 666-669.

* cited by examiner

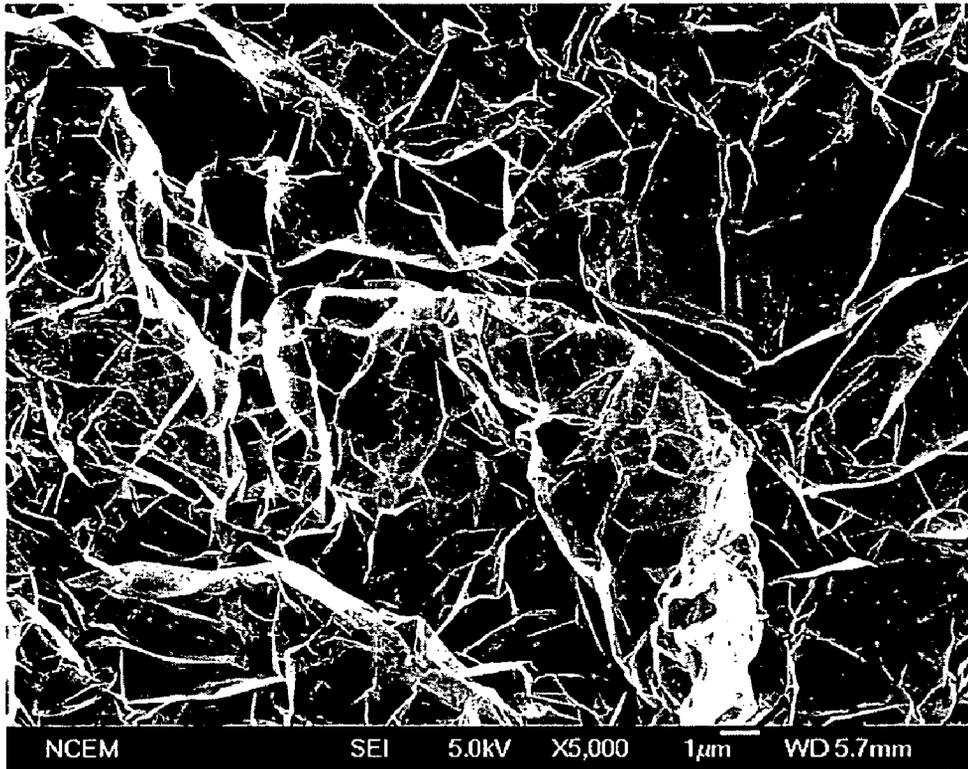


Figure 1A

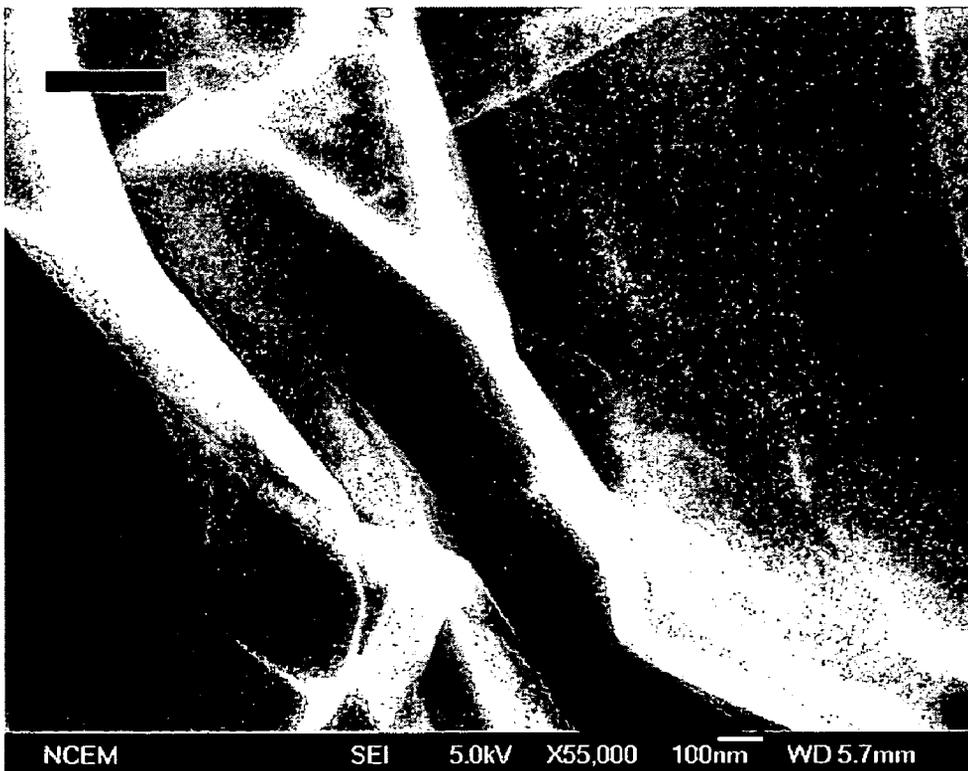


Figure 1B



Prior Art Figure 2A



Prior Art Figure 2B

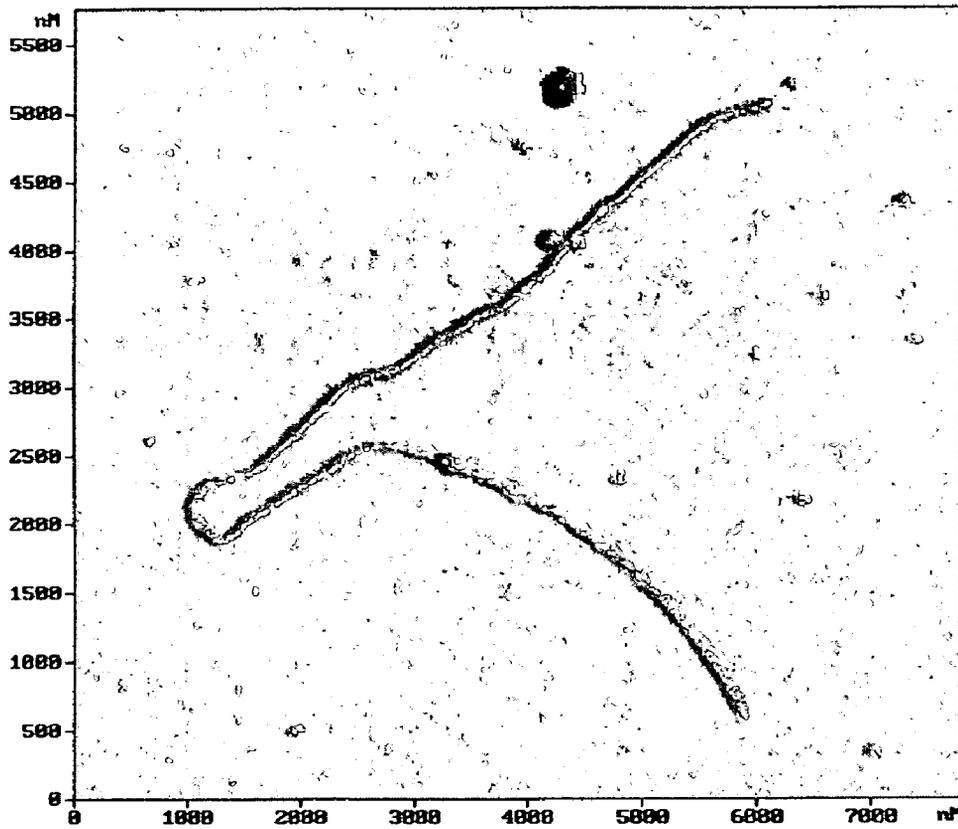


Figure 3

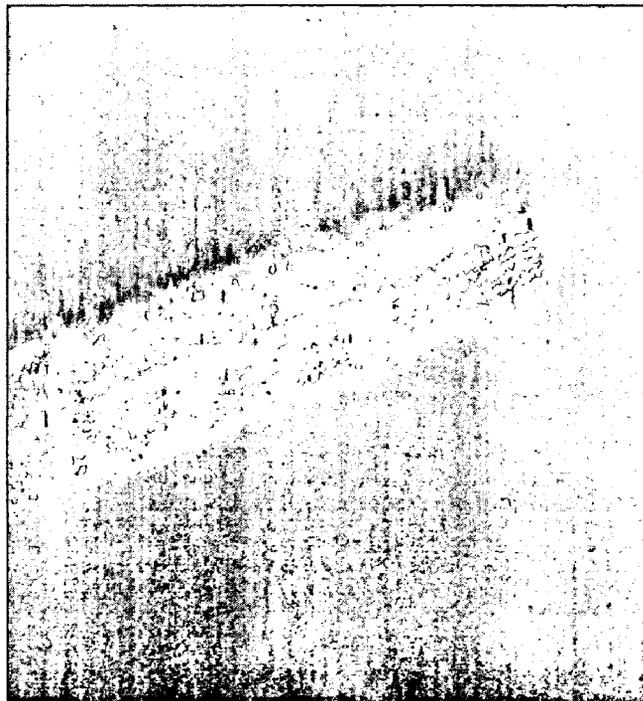


Figure 4



Figure 5

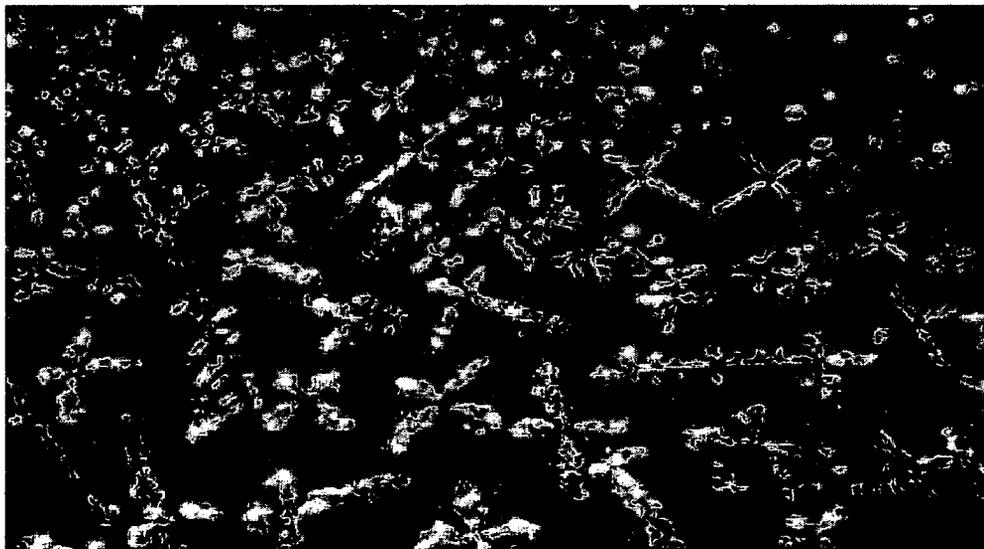


Figure 6

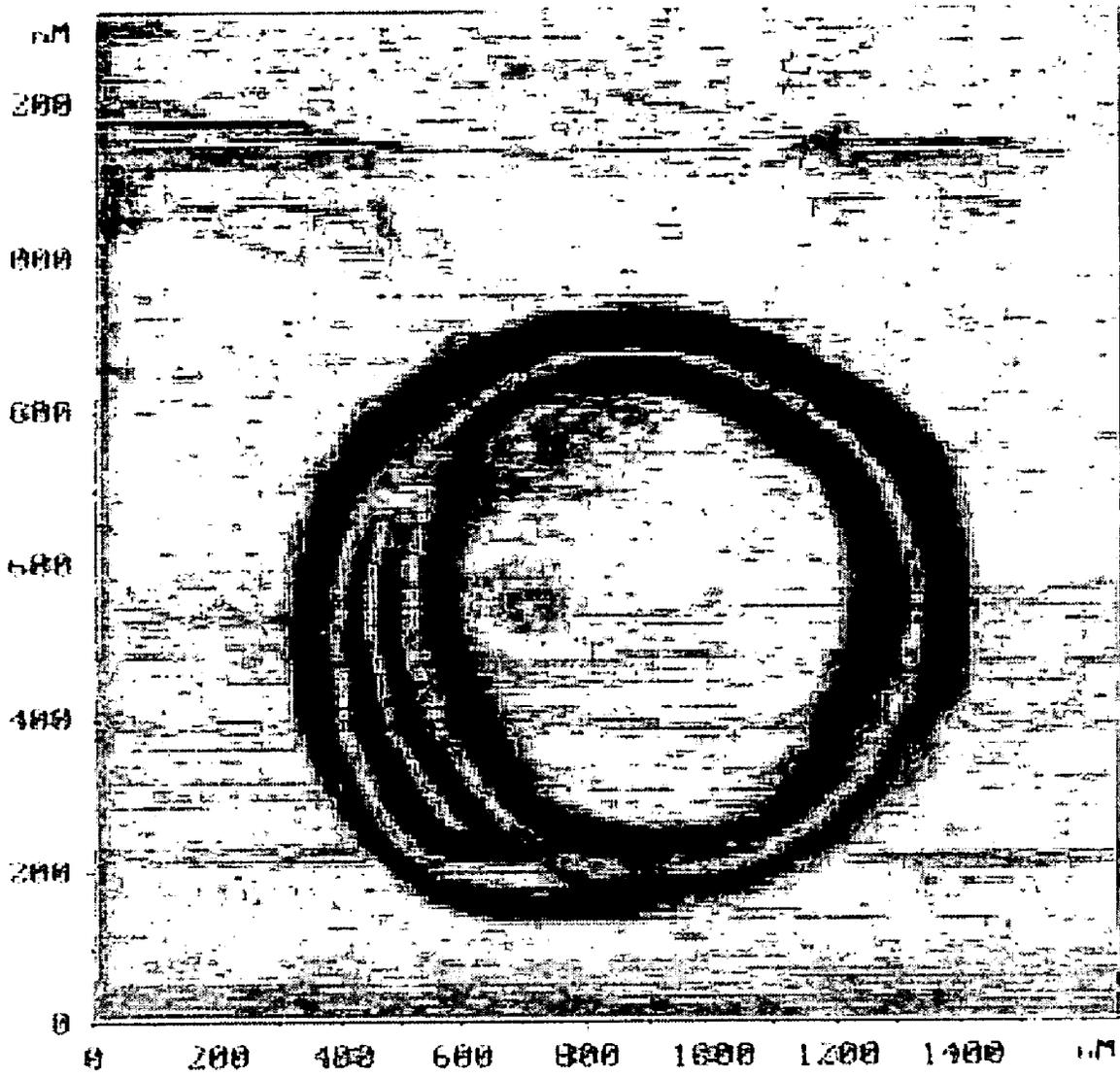


Figure 7

MASS PRODUCTION OF CARBON NANOSTRUCTURES

FIELD OF THE INVENTION

The field of the invention is carbon nanostructures, carbon nanostructure-containing materials, and their manufacture.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Carbon nanostructures include single-wall carbon nanotubes (SWNT), multi-wall carbon nanotubes (MWNT), fullerenes, nanodiamonds, and nanooxions, and such nanostructures can be manufactured in various manners.

For example, in one relatively common manner, nanotubes can be produced by electric arc discharge. Nanotubes formed by such a process are typically MWNT. To produce SWNT, various catalytic metals (e.g., cobalt) can be added to the graphite electrodes. Arc discharge typically provides relatively low yield. Moreover, the so formed nanotubes will have in most cases relatively large inhomogeneity in length and chirality. Fullerenes can be obtained in similar manner from soot prepared in an arc generator using a carbonaceous electrode (typically without catalyst). When the electrodes are immersed in water, nanooxions can be formed that float to the surface of the water. So formed fullerenes and nanooxions can then be processed (typically in a shockwave compression) to form nanodiamonds.

Alternatively, especially where increased yield or localized synthesis of nanostructures is desired, chemical vapor deposition (CVD) can be employed in which a feed gas (e.g., methane or ethylene) is decomposed in the presence of a metal catalyst to grow nanotubes. For example, numerous nanotubes can be grown at the same time on a silicon dioxide template (that can be patterned) in predetermined positions. Such process may further be modified by the choice of the particular catalyst to influence the type of nanotube that is to be produced. While CVD synthesis is directional and relatively simple, industrial significant yields are typically not achieved. CVD was reported to also yield nanodiamonds under certain conditions, however, other nanostructures are rarely formed using CVD.

In yet another manner, laser ablation may be employed in which a laser pulse evaporates a solid target of graphite that contains a small amount of metal catalyst (~1 atomic % Ni and ~1% Co). The ablated material is transferred into a background gas (e.g., Ar) which is gently flowing through a quartz tube inside a high temperature (e.g., 1000° C.) oven. Laser ablation generally allows for tighter control of reaction conditions, and with that tends to provide a more defined population of nanotubes. Furthermore, nanotubes (and also fullerenes under certain conditions) can be produced in relatively good quantities. However, such a process is relatively energy consuming, requires expensive equipment, and highly trained personnel.

Other less common methods of forming nanostructures include plasma based synthesis of nanotubes. Such methods advantageously allow for mass production of nanotubes, but generally require megawatt quantities of energy. Similarly, nanostructures have been produced by impulse heating of fluorinated graphite dust in a 27.12 MHz inductively coupled plasma. Again, which such method may yield a relatively high yield of SWNT, the energy demand in most cases is cost-prohibitive. "Two-dimensional" carbon nanostructures, and particularly graphene, were until recently thought to be difficult, if not even impossible to manufacture. However, advances in plasma assisted CVD have yielded doped carbon

flakes as described in WO 2004/095494, and more recently, graphene layers were reported that were extracted as an individual plane from a graphite crystal (Novoselov et al., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, Science 2004 306: 666-669).

Therefore, while various materials and methods for manufacture of carbon nanostructures are known in the art, all or almost all of them suffer from one or more disadvantages, especially where large quantities of carbon nanostructures are desired. Thus, there is still a need to provide improved compositions and methods for manufacture of carbon nanostructures.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention is directed to compositions and methods of carbon nanostructures, and especially those comprising, or formed from graphene or graphene-containing compositions. In generally contemplated aspects, graphene is thermo-chemically derived from a carbonaceous starting material, and the so obtained graphene can then be used directly or can be reformed into other carbon nanostructures.

In one aspect of the inventive subject matter, a composition is contemplated comprising at least 0.1 wt %, more preferably at least 10 wt %, and most preferably at least 50 wt % carbon fractals. The carbon fractals in such compositions may be metal coated, and particularly preferred metals include noble metals.

In another aspect of the inventive subject matter, a device is contemplated that comprises at least 0.1 wt %, more preferably at least 10 wt %, and most preferably at least 50 wt % graphene as an added component. Similar to the carbon fractals, it is contemplated that at least some of the graphene is coated with a metal, and especially a noble metal. Among other devices, suitable devices include electrical devices (e.g., electric conductors, electron emitters, electrodes, etc.) and non-electrical devices (e.g., structural elements, a heat conductors, etc.).

Therefore, in still other aspects of the inventive subject matter, a bulk composition of at least 1000 gram is contemplated that includes at least 10 gram of graphene and/or carbon fractals. Most preferably, the graphene and/or carbon fractals are present in an amount effective to increase (e.g., at least two fold, more typically at least five fold, most typically at least ten fold) thermal conductivity, electrical conductivity, adsorption, and/or a mechanical stability of the bulk composition.

In a further aspect of the inventive subject matter, a method of preparing a composition comprising a nanostructured carbon includes a step in which a carbonaceous starting material is contacted with an activated acid catalyst to form an activated intermediate. In yet another step, energy is provided to the activated intermediate to thereby form a carbon nanostructure (e.g., a graphene, a carbon nanotube, and/or a carbon fractal). Most preferably, the carbonaceous starting material is graphite, coal, tar, and/or coke, and the activated acid catalyst comprises plasma-activated hydrochloric acid. While numerous manners of providing energy are deemed suitable, it is typically preferred that the energy is thermal energy of a temperature between about 200° C. and 1200° C.

Additionally, the carbon nanostructure in contemplated methods may be contacted with an additional activated acid catalyst to form an activated carbon nanostructure, to which in a still further step energy is provided to thereby form a secondary carbon nanostructure (e.g., a single-wall carbon nanotube, a branched carbon nanotube, and a carbon fractal).

In yet another aspect of the inventive subject matter, method of producing an open-ended single-wall carbon nanotube includes a step of providing graphene, and another step of providing energy to the graphene to thereby form the open-ended single-wall carbon nanotube. Most preferably, the energy is thermal energy at a temperature of 200° C. and 600° C., and the heating step is performed in inert gas (e.g., nitrogen, argon, helium, etc.).

Various objects, features, aspects and advantages of the present invention will become more apparent from the figures and the following detailed description of preferred embodiments of the invention.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWING

FIG. 1A is an exemplary electronmicrograph depicting graphene produced using methods according to the inventive subject matter.

FIG. 1B is a detail view of the graphene of FIG. 1A at a higher magnification.

Prior Art FIG. 2A is an exemplary electronmicrograph depicting expanded graphite in a characteristic worm-like form.

Prior Art FIG. 2B is a detail view showing honeycomb-like features in the worm-like material of FIG. 2A.

FIG. 3 is an exemplary electronmicrograph depicting an open-ended carbon nanotube formed from graphene according to the inventive subject matter.

FIG. 4 is a detail view of the open end of the nanotube of FIG. 3 at a higher magnification.

FIG. 5 is an exemplary electronmicrograph depicting a branched carbon nanotube formed from graphene according to the inventive subject matter.

FIG. 6 is an exemplary electronmicrograph depicting a metal coated carbon fractal formed from graphene according to the inventive subject matter.

FIG. 7 is an exemplary electronmicrograph depicting a ring-shaped carbon nanotube.

DETAILED DESCRIPTION

The inventors have surprisingly discovered that graphene can be produced in a simple and cost-effective manner, and that the so formed graphene can be formed into other nanostructures, including open-ended single-wall carbon nanotubes, branched carbon nanotubes, and carbon fractals.

As used herein, the term “graphene” refers to a molecule in which a plurality of carbon atoms (e.g., in the form of five-membered rings, six-membered rings, and/or seven-membered rings) are covalently bound to each other to form a (typically sheet-like) polycyclic aromatic molecule. Consequently, and at least from one perspective, a graphene may be viewed as a single layer of carbon atoms that are covalently bound to each other (most typically sp^2 bonded). It should be noted that such sheets may have various configurations, and that the particular configuration will depend (among other things) on the amount and position of five-membered and/or seven-membered rings in the sheet. For example, an otherwise planar graphene sheet consisting of six-membered rings will warp into a cone shape if a five-membered ring is present in the plane, or will warp into a saddle shape if a seven-membered ring is present in the sheet. Furthermore, and especially where the sheet-like graphene is relatively large, it should be recognized that the graphene may have the electron-microscopic appearance of a wrinkled sheet. It should be further noted that under the scope of this definition, the term “graphene” also includes molecules in which several (e.g.,

two, three, four, five to ten, one to twenty, one to fifty, or one to hundred) single layers of carbon atoms (supra) are stacked on top of each other to a maximum thickness of less than 100 nanometers. Consequently, the term “graphene” as used herein refers to a single layer of aromatic polycyclic carbon as well as to a plurality of such layers having a thickness of less than 100 nanometers. Typically, the dangling bonds on the edge of the graphene are saturated with a hydrogen atom. The term “about” where used in conjunction with a numeral refers to a numeric range of $\pm 10\%$ of the numeral, inclusive. For example, the term “about 100” refers to a numerical value of between 90 and 110, inclusive.

As further used herein, the term “carbon nanotube” refers to a cylindrical single- or multi-walled structure in which the wall(s) is (are) predominantly composed of carbon, wherein the diameter may be uniform or decreasing over the length of the nanotube. In some instances, the carbon nanotube can be curved, and is therefore also termed “carbon nanohorn”.

The term “carbon fractal” as used herein refers to a macromolecule in which at least two graphene portions are coupled to each other such that the first and second portions form an angle of 90 degrees (± 20 degrees). Most typically, the coupling is covalent, and the first and second portions have a length L_{first} , L_{second} , respectively, and a width W_{first} , W_{second} , respectively, wherein the ratio of L_{first} to W_{first} , and L_{second} to W_{second} is at least 2:1, more typically at least 5:1, and most typically at least 10:1. Therefore, a typical carbon fractal will appear in an electron micrograph as a cross-like structure having a longitudinal portion from which at least one other longitudinal portion extends. It should be noted that the graphene in at least one of the portions may have a configuration that is other than flat, and most typically the graphene will have a curved (and sometimes even cylindrical) configuration. The term “isolated” as used in conjunction with the term “carbon fractal” herein means that the presence of the carbon fractal in a composition is ascertained (e.g., by electron microscopy, or by following a synthetic protocol known or proven to produce at least some carbon fractals) and that that composition is then enriched in the carbon fractal. For example, carbon fractals obtained by at least partial removal of a solvent or undesired non-carbon fractal component from a composition containing a carbon fractal are considered isolated carbon fractals.

As still further used herein, the term “activated acid catalyst” refers to an acidic solution of a compound, wherein the solution (typically, but not necessarily aqueous) is subjected to an electromagnetic field, electromagnetic radiation, and/or laser irradiation. Most preferably, the activated acid catalyst comprises an acidic solution that is plasma-activated and/or comprises a compound having the general formula MXO_n , wherein M is selected from the group consisting of H, NH_4 , Na, and K, wherein X is selected from the group consisting of Cl, Br, and I, and wherein n is an integer between 0 and 4, inclusive. It should be noted that the term “activated acid catalyst” also includes one or more oxidizers (typically, but not necessarily in aqueous solution) that were previously subjected to electromagnetic radiation, an electromagnetic field, and/or laser irradiation. Alternatively, and in less preferred aspects, activation using the electromagnetic radiation, electromagnetic field, and/or laser irradiation may be replaced by admixing the acid or oxidizer with a penetration enhancer (e.g., compounds and/or mixtures commonly found in lubricating formulations, etc.).

In one preferred aspect of the inventive subject matter, the inventors discovered graphene can be produced from commercially available graphite (e.g., Natural crystalline flake graphite from Superior Graphite Co., 10 S. Riverside Plaza,

Chicago, Ill. 60606) using commercially available activated acid catalyst (e.g., Activated Acid Catalyst #3 [Plasma-activated hydrochloric acid] from SupraCarbonic, LLC., 348 N. Eckhoff Street, Orange, Calif. 92868, USA). For example, the crystalline flake graphite is granulated to a size between about 0.1 and several millimeter and mixed with the activated acid catalyst in approximately same weight proportions (e.g., 10 gram graphite with 10 ml activated acid catalyst). The so prepared activated graphite is then subjected to heating at a temperature of about 120° C. for up to two minutes (typically less than 40 seconds) to expansion (up to 500-fold in volume). Exemplary electronmicrographs of the so produced material are depicted in FIG. 1A and FIG. 1B at different magnification.

It should be especially noted that so prepared compositions are significantly distinct in structural and molecular aspects from currently known expanded graphite/intercalated graphite. Among other differences, graphene produced according to the inventive subject matter is a substantially monoatomic (and in some cases oligoatomic) flat or wrinkled layer of polycyclic aromatic carbon, while expanded graphite typically has a worm-like configuration with wall strengths in the micrometer range as depicted in Prior Art FIG. 2A. Also, the interconnected thick walls of expanded graphite in the worms form a honeycomb structure as depicted in Prior Art FIG. 2B, whereas the monoatomic (and in some cases oligoatomic) flat or wrinkled graphene layers in contemplated compositions are independent layers.

While not wishing to be bound by any hypothesis or theory, the inventors contemplate that the graphene produced according to the inventive subject matter is a result of complete penetration of the acid catalyst between each of the graphene layers in the graphite and violent and exothermic reaction of the catalyst with the graphite. Moreover, due to the exothermic nature and other factors, it should be recognized that the acid catalyst may be substantially completely (i.e., greater 99%) removed from the graphene. However, and especially where alternative acid catalysts are employed, it should also be recognized that the catalyst (or portions thereof) may be partially (between 1-10%, 10-25%, 25-50%, 50-75%, or 75-90%) or even entirely (90-99%) retained within the graphene.

In alternative aspects, numerous carbonaceous starting materials other than crystalline flake graphite may be employed, and it should be recognized that many carbon-containing materials are suitable for use herein. However, especially preferred carbonaceous materials include those predominantly (>80 atom %) comprising carbon. Therefore, suitable carbonaceous starting materials include coal, tar, natural and synthetic graphite, pyrolysis products, coke, carbonized organic matter, and/or carbonized synthetic fibers. Suitable carbonaceous materials also include various synthetic compounds, and especially synthetic (preferably polycyclic) aromatic compounds.

Contemplated starting materials, and especially graphite may also be doped or derivatized with one or more heteroatoms (e.g., optionally substituted nitrogen, oxygen, sulfur, boron, etc.) and/or substituents. The term "substituted" as used herein also refers to a replacement of a chemical group or substituent (e.g., hydrogen) with a functional group, and particularly contemplated functional groups include nucleophilic (e.g., —NH₂, —OH, —SH, —NC, etc.) and electrophilic groups (e.g., C(O)OR, C(X)OH, etc.), polar groups (e.g., —OH), non-polar groups (e.g., aryl, alkyl, alkenyl, alkynyl, etc.), ionic groups (e.g., —NH₃⁺), halogens (e.g., —F, —Cl), and all chemically reasonable combinations thereof. Thus, the term "substituent" includes nucleophilic

(e.g., —NH₂, —OH, —SH, —NC, etc.) and electrophilic groups (e.g., C(O)OR, C(X)OH, etc.), polar groups (e.g., —OH), non-polar groups (e.g., aryl, alkyl, alkenyl, alkynyl, etc.), ionic groups (e.g., —NH₃⁺), halogens (e.g., —F, —Cl), and all chemically reasonable combinations thereof. Such substituted or doped starting materials may then result in chemically modified nanostructures.

Depending on the particular starting material, it should be appreciated that the structure of the graphene obtained by contemplated methods may vary considerably. For example, where a high-quality flake graphite is employed, relatively large graphene sheets will be produced. On the other hand, where a low grade graphite is employed as a starting material, fractured or otherwise imperfect graphene is obtained. Thus, and at least to some degree, the graphene structure will influence the structure of nanostructured derived from the graphene. For example, where a relatively large proportion of fractured graphene is present, formation of nanofractals is favored. Similarly, where moderately fractured graphene is produced from an intermediate-grade graphite, formation of branched nanotubes is favored.

With respect to the acid catalyst it is contemplated that the particular chemical nature of the catalyst and/or activation of the catalyst may vary considerably. However, it is generally contemplated that the catalyst has a composition such that the catalyst will soak throughout the entire starting material. Preferred acid catalysts include acidic solutions that are plasma-activated and/or comprises a compound having the general formula MXO_n, wherein M is selected from the group consisting of H, NH₄, Na, and K, wherein X is selected from the group consisting of Cl, Br, and I, and wherein n is an integer between 0 and 4, inclusive. Further preferred acid catalysts include oxidizing agents, activated or formulated such that the oxidizing agent will entirely penetrate the starting material.

It should also be recognized that the ratio of carbonaceous material to acid catalyst may vary, and suitable ratios are typically between 100:1 and 1:100, more preferably between 10:1 and 1:10, and most preferably between 4:1 and 1:4 on a weight-by-weight basis. The exact-ratio will depend on the nature of the starting material and/or the degree of fractionation of the graphite. For example, where the starting material is relatively solid and has a relatively low degree of porosity, larger quantities of acid catalyst relative to the starting material may be required. On the other hand, where the starting material is powdered flake graphite, less than equal amounts of acid catalyst may be required be determined. Moreover, and at least to some degree, the ratio of acid catalyst to carbonaceous material will not only determine the degree of breakage between graphene layers, but also the degree of breakage of carbon-carbon bonds within one layer. Therefore, it should be recognized that preferred acid catalysts also break one or more carbon-carbon bonds within one layer.

Heating or provision of energy other than thermal energy to expand the activated intermediate (e.g., flake graphite comprising the activated acid catalyst) may be performed in numerous manners, and it should be recognized that any energy is suitable for use in conjunction with the teachings presented herein. Therefore, generally contemplated energies include chemical (e.g., via exothermic reaction), thermal (e.g., via heater, IR radiation), electrical (e.g., resistive or inductive heating), electromagnetic (e.g., via microwave irradiation), and/or mechanical (e.g., via compression), etc. Most typically the energy is provided in an amount sufficient to initiate some expansion, which itself is an exothermic process. Once the critical amount of energy is delivered, heat generated from the exothermic expansion reaction will carry

the remaining energy requirement for expansion of the entire load of activated intermediate. For example, where thermal energy is used as energy, heating of the activated intermediate to a temperature of about 100-200° C. for several seconds is generally sufficient. However, higher temperatures (e.g., between 200-400° C., or between 400-800° C., and even higher) are also contemplated. Similarly, the time required and/or desired for providing the energy may vary considerably. For example, where the energy is provided as a mechanical impact energy, several milliseconds may be sufficient. On the other hand, where the energy is provided as radiant heat, heating may be performed for between 5 seconds to several minutes. While heating of the graphite is typically done in a static manner, it should be recognized that heating may also be performed in a container in which the heated material is suspended (e.g., in a counter current of inert gas, or fluidized bed). Moreover, it should be recognized that the further processing of graphene into nanostructures other than the graphene obtained by the expansion reaction may be performed in the same step as the expansion. Therefore, heating may be performed using different temperature profiles and durations. Consequently, it should be recognized that the starting material after expansion may include one or more of graphene, an open-ended nanotube, a branched nanotube, a ring-shaped nanotube, and a carbon fractal.

The so obtained graphene or graphene-containing composition may optionally be treated using one or more solvents to remove impurities/undesirable material, and/or to dilute the so obtained material (for further especially preferred chemical modifications, and especially metal deposition, see below). Where desirable, the material may also be chemically or physically treated. For example, the graphene or graphene-containing composition may be chemically modified to add a substituent or doping element. Contemplated physical treatments include compaction and/or heating, sonication, size separation, etc.

In especially preferred aspects of the inventive subject matter, the graphene or graphene-containing composition is further processed to provide a re-shaped nanostructured material. Most preferably, reshaping of the graphene is performed by providing energy to the graphene, typically heating using radiant heat, induction heating, or microwave heating. Preferably, the temperature for the re-shaping is between about 200° C. and 1200° C., more preferably between 300° C. and 1000° C., and most preferably between 400° C. and 800° C. Where desired, the graphene or graphene-containing composition is evacuated before the energy for reshaping is provided. It should be recognized that the particular shape of the re-shaped nanostructured material will to a relatively large degree depend on both the starting material and process conditions.

For example, where high-quality flake graphite is provided as starting material, relatively large and structurally homogeneous graphene layers are obtained, which will favor formation of open-ended single wall nanotubes. Lower-quality graphite will typically result in a more inhomogeneous population of graphene, which will typically favor formation of branched nanotubes and/or ring-shaped nanotubes. In most cases, technical graphite will yield fractured graphene, which in turn will favor formation of carbon fractals. Similarly, excess of acid catalyst will generally favor breaking of carbon-carbon bonds within a graphene layer, and therefore tend to favor branched nanotubes and/or carbon fractals. Heating of the graphene for relatively short periods will typically favor relatively short nanotubes and/or formation of carbon fractals, while heating over a relatively long period will generally favor long carbon nanotubes.

It should still further be appreciated that the nanostructures according to the inventive subject matter (e.g., graphene, carbon fractal, de-novo open-ended SWNT, branched nanotube, ring-shaped nanotube) may be further derivatized by chemical compounds (e.g., fluorination, oxidation, amidation, etc.) to introduce pendant (within the graphene plane) or terminal (at the end of a graphene) functional groups or dopants.

Most preferably, however, it is contemplated that the nanostructures according to the inventive subject matter are coated with one or more metals, and especially noble metals. The term "noble metal" as used herein refers to metals of groups VIIb, VIII, and Ib of the second and third transition series. Particularly contemplated noble metals therefore include rhenium, ruthenium, rhodium, palladium, silver, osmium, iridium, platinum, and gold. Furthermore, it is generally preferred that the coating of the metal to the nanostructure is relatively thin. For example, suitable coatings will typically have a thickness of less than 100 atoms, more typically less than 50 atoms, even more typically less than 10 atoms, and most typically less than 5 atoms. Therefore, contemplated coating processes will preferably include those in which the metal is deposited from a gas phase (e.g., physical vapor deposition, chemical vapor deposition, plasma deposition, sputtering, etc.). It should still further be noted that the metal coating of graphene from vapor phase will typically coat the graphene on both faces of the graphene layer. Therefore, reformed structures, and especially nanotubes from metal coated graphene may have a metal coat on the inside of the nanotube. However, alternative coating processes are also considered such as galvanic plating and electroless plating. Thus, the term "plating" or "coating" as used in conjunction with metal deposition on contemplated nanostructures excludes processes in which a nanostructure is placed or grown on a metal and/or in which a metal is placed onto the nanostructure to cover the nanostructure.

Therefore, the inventors contemplate numerous compositions comprising contemplated nanostructures, and especially those comprising at least 0.1 wt % to at least 1 wt %, more typically at least 5 wt % graphene, even more typically at least 10-20 wt %, 20-40 wt %, 40-80 wt %, and most typically at least 80-90 wt %, or 90-99.9 wt % graphene, carbon fractals, and/or other carbon nanostructures presented herein. Still further, it should be appreciated that at least some of the graphene, carbon fractals, and/or other carbon nanostructures may be coated with a metal (most preferably a noble metal). It should further be recognized that in such compositions the balance of the material may be any material, and exemplary balance materials include carbonaceous starting materials, silicon-based materials, metal-containing materials, and/or materials other than graphene, carbon fractals, and/or other carbon nanostructures presented herein.

Contemplated compositions may be advantageously used in numerous manners, and according to their desirable properties. For example, where the nanostructures are uncoated, they may provide substantial stability of thermal conductivity to materials into which they are integrated. Integration may be merely by admixing, but also by covalent bonding with other materials. For example, contemplated nanostructures may be partly oxidized (e.g. at high temperatures), and the so introduced oxygen may be further reacted to form an acid, alcohol, or keto group that is then used for covalent binding (via crosslinker or otherwise). In another example, and especially where the nanostructure is metal coated, such nanostructures may be employed in an electric conductor, an electron emitter, and/or an electrode.

Based on the simple manner of production, it should be noted that the nanostructures according to the inventive subject matter have now become available in bulk quantities (e.g., several hundred tons per year) at relatively low cost of manufacture. Therefore, the inventors contemplate bulk composition of at least 1000 gram comprising at least 10 gram of at least one of a graphene, an open-ended carbon nanotube, and a carbon fractal. Typically, the graphene, the open-ended carbon nanotube, and/or the carbon fractal are present in an amount effective to increase thermal conductivity, electrical conductivity, adsorption, and/or a mechanical stability of the bulk composition (e.g., at least ten fold, and more typically at least hundred fold). Further aspects, compositions, methods, and uses are disclosed in our commonly owned copending U.S. applications with the title "Compositions and Methods for Gas and Liquid Purification" (filed Dec. 7, 2004) and "Binding And In Situ Destruction Of Chemical Agents And Other Contaminants" (filed Dec. 7, 2004), both of which are incorporated by reference herein.

EXAMPLES

The following examples are provided only to illustrate selected aspects of the inventive subject matter and are not limiting to the inventive concept presented herein.

Production of Graphene

100 g of flake graphite (e.g., commercially available from Superior Graphite Company, 10 South Riverside Plaza, Chicago, Ill. 60606, or Crystal Graphite Corp., Vancouver, B.C., Canada) was admixed with 100 ml activated acid catalyst (e.g., Activated Acid Catalyst #3, commercially available from SupraCarbonic, 348 N. Eckhoff Street—Orange, Calif. 92868, USA) and briefly heated to expansion at about 100° C. to about 200° C. The so obtained material was used without further purification for electron microscopy and exemplary electron micrographs at different magnifications are shown in FIG. 1A and FIG. 1B. Depending on the purity and quality of the graphite, the so obtained material typically comprises between 30 wt % and 99 wt % graphene.

Production of Open-Ended SWNT from Graphene

1 g of graphene produced as described above was placed into a refractory container, hermetically sealed and evacuated to a pressure between about 100 mbar to about 1 mbar. After evacuation, the graphene was heated to a temperature of between 500° C. and 700° C. Depending on the starting material and purity, heating is performed between several seconds and several minutes. After cool-down, the reaction product was mixed with acetone and/or toluene, sonicated where appropriate, and the floating material was captured and dried under vacuum. The so obtained material was used without further purification for electron microscopy and exemplary electron micrographs are shown in FIG. 3 and FIG. 4. Depending on the reaction conditions and starting materials (e.g., where intermediate-grade graphite was used as starting material), varying amounts of branched nanotubes were obtained, and exemplary branched nanotubes are depicted in FIG. 5.

Production of Carbon Fractals and Carbon Rings from Graphene

Similar to the procedure for open-ended SWNT from graphene, 1 g of low grade graphite (e.g., technical, synthetic,

or amorphous) was used to produce low grade, fractured graphene by mixing the graphite with 1 ml of activated acid catalyst (e.g., Activated Acid Catalyst #3) and subsequent thermal expansion. The so obtained low grade graphene was placed into a refractory container, hermetically sealed, and evacuated to a pressure between about 100 mbar to about 1 mbar. After evacuation, the graphene was heated to a temperature of between 500° C. and 700° C. for about 60 seconds. After cool-down, the reaction product was mixed with acetone and/or toluene, sonicated where appropriate, and the floating material was captured and dried under vacuum to isolate or enrich the carbon fractals. The so obtained material was used without further purification for electron microscopy and an electron micrograph is shown in FIG. 6. Depending on the reaction conditions (e.g., where less activated acid catalyst was used and heating time was above one minute), varying amounts of ring-shaped nanotubes were also obtained, and exemplary ring-shaped nanotubes are depicted in FIG. 7.

Thus, specific embodiments and applications of compositions and methods for binding and in situ destruction of chemical agents have been disclosed. It should be apparent, however, to those skilled in the art that many more modifications besides those already described are possible without departing from the inventive concepts herein. The inventive subject matter, therefore, is not to be restricted except in the spirit of the appended claims. Moreover, in interpreting both the specification and the claims, all terms should be interpreted in the broadest possible manner consistent with the context. In particular, the terms "comprises" and "comprising" should be interpreted as referring to elements, components, or steps in a non-exclusive manner, indicating that the referenced elements, components, or steps may be present, or utilized, or combined with other elements, components, or steps that are not expressly referenced. Furthermore, where a definition or use of a term in a reference, which is incorporated by reference herein is inconsistent or contrary to the definition of that term provided herein, the definition of that term provided herein applies and the definition of that term in the reference does not apply.

What is claimed is:

1. A method of preparing a composition comprising a nanostructured carbon, the method comprising:
 - contacting a carbonaceous starting material with an activated acid catalyst to form an activated intermediate; and
 - providing thermal energy to the activated intermediate to thereby forming a graphene;
 wherein the activated acid catalyst comprises an acidic solution previously subjected to an electromagnetic field, electromagnetic radiation, laser irradiation, or plasma activation.
2. The method of claim 1 wherein the carbonaceous starting material is selected from the group consisting of graphite, coal, tar, and coke.
3. The method of claim 1 wherein the acid catalyst comprises plasma-activated hydrochloric acid.
4. The method of claim 1 wherein the step of providing thermal energy comprises heating the activated intermediate to a temperature of between about 100° C. and about 200° C.
5. The method of claim 1, further comprising providing energy to the graphene thereby forming a carbon nanostructure selected from the group consisting of an open-ended carbon nanotube, a branched open-ended carbon nanotube, a circular carbon nanotube, and a carbon fractal.

11

6. The method of claim 5 wherein the carbon nanostructure is selected from the group consisting of an open-ended carbon nanotube, a branched open-ended carbon nanotube, and a circular carbon nanotube.

7. The method of claim 5 wherein the carbon nanostructure is a carbon fractal.

12

8. The method of claim 5, wherein the step of providing energy to the graphene comprises heating the graphene to a temperature of between about 400° C. and about 800° C.

* * * * *



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА БЕЗОПАСНОСТИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

ИНСТИТУТ КРИМИНАЛИСТИКИ

03.07.98 № 173 г. Москва

Заключение.

Проведены топографические исследования образцов углеродного материала УСВР (углеродная смесь высокой реакционной способности), поступившего из НИИ Физики фуллеренов и новых материалов полученного по запатентованной технологии В.И. Петрика.

Исследования проводились на электронном сканирующем микроскопе GSM – 6490.

Исследования показали, что УСВР в основном состоит из однослойных элементов графитовой структуры, то есть, полиядерных молекул с двумерной упорядоченностью атомов углерода, соответствующей упорядоченности атомов на базальной грани кристалла графита.

Детальные исследования показали, что отделенные от кристаллического графита атомные слои в составе УСВР редко встречаются в виде правильной плоскости. По видимому, под воздействием различных факторов связанных с технологией деструкции кристаллического графита, они деформируются и образуют сложные геометрические формы. Атомы углерода на внешней границе одиночных графитовых слоев координационно ненасыщенны, и поэтому, в результате действия межмолекулярных сил способны к образованию агрегатов.

Таким образом, УСВР это гомогенная углеродная масса, состоящая из связанных Ван-дер-Ваальсовыми силами графенов - плоских элементов графитовой структуры, графитовых пакетов, а также продуктов их хаотического срачивания.

**Начальник института
генерал - майор**

А.В. Фесенко.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ СПЕКТРОСКОПИИ

142092 г.Троицк, Моск. область, Россия

Тел. 334-05-79, факс 334-08-86

7.02.2000 № 11221-01-2154

На № 14 от 28.01.2000

Директору
НИИ физики фуллеренов
и новых материалов РАЕН
г-ну В. С. Дубенцу

На основании Вашего письма N 14 от 28.01.00 г. о проведении работы по анализу и сравнению структурных параметров образцов графита производства НИИФФинМ РАЕН Институт спектроскопии РАН провел исследования спектров комбинационного рассеяния вышеуказанных образцов и анализ с помощью электронного микроскопа.

Анализируемые образцы представляли собой порошки следующих типов:

- Образец 1 - терморасширенный графит (ТРГ), полученный в СВЧ установке традиционным методом фирмой ИТЦ «Оргэнергоинжиниринг» ДАО «Оргэнергогаз» ОАО «Газпром»;
- Образцы 2 и 4 – графит, расширенный способом резистивного нагрева по методу Петрика В.И., производства ЗАО «НИИФФинМ РАЕН»;
- Образец 3 - углеродная смесь высокой реакционной способности (УСВР-ВИП), полученная способом холодной деструкции графита по методу Петрика В.И., производства ЗАО «НИИФФинМ РАЕН».

Параметры измерительной аппаратуры и программное обеспечение позволяли проводить устойчивые и надежные измерения всех образцов.

Микроструктура образцов наблюдалась с помощью электронного микроскопа Хитачи (потенциал 12 КВ) с увеличением в 50, 150, 700 и 3100 раз.

Изображения образца 1 приведены на Рис. 1а (увеличение X50, длина маркера L=100 мкм) и 1б (X700, L=10 мкм).

Изображения образца 2 приведены на Рис. 1в (увеличение X50, длина маркера L=100 мкм) и Рис. 1г (X700, L=10 мкм).

Изображения образца 3 приведены на Рис. 1д (увеличение X50, длина маркера L= 100 мкм), Рис. 1е (X700, L= 100 мкм) и Рис. 1ж (X3100, L= 10 мкм).

Изображения образца 4 приведены на Рис. 1з (увеличение X150, длина маркера L=100 мкм) и 1и (X700, L=10 мкм).

Изображения микроструктуры образцов под электронным микроскопом при меньшем увеличении (L=100 мкм) свидетельствуют, что наиболее мелкими вермикулами обладает образец №3, затем следуют образцы №4 и №2. Вермикулы образца №1 самые крупные, а вермикулы образца 4 более тонкие и длинные.

Изображения микроструктуры образцов при большем увеличении ($L=10$ мкм) свидетельствуют, что вермикулы образца №3 имеют размеры порядка десятков мкм и образуют гранулы, имеющие на поверхности вытянутую волокнистую структуру (подобно мочалу) с диаметром волокон порядка единиц и даже долей мкм (Рис. 1ж). Вермикулы образца 4 состоят как бы из слипшихся крупинок размером около 10 мкм.

Исследования спектров комбинационного рассеяния света (КРС) для вышеуказанных образцов проводились на оснащенном микроскопом спектрометре U-1000 JOBIN-YVON в режиме исследования микрообразцов. Для возбуждения использовалось излучение 514,5 нм аргонового лазера, которое фокусировалось в пятно диаметром до 20 мкм, что давало возможность наводить пятно на однородный участок исследуемой фазы и контролировать отсутствие влияния теплового воздействия лазерного луча на образец. При исследовании спектров КРС (по сути спектров собственных частот колебаний исследуемой среды) разрешение прибора составляло $\sim 1-5 \text{ см}^{-1}$.

На Рис.2 представлены спектры наиболее известных модификаций углерода. Видно, что по спектрам можно уверенно проводить идентификацию исследуемого соединения.

На Рис.3 приведены спектры КРС исследуемых образцов. Сравнивая полученные спектры с эталонными можно с уверенностью заключить, что в образцах присутствуют микрокристаллы монокристаллического графита (в спектре присутствуют полосы 1580 см^{-1} и 2730 см^{-1} , что соответствует первому и второму порядку колебаний атомов углерода в графитовой плоскости), однако совершенство этих кристаллов различно (о совершенстве кристаллов можно судить по полуширине линий КРС).

Наиболее совершенные монокристаллы в образце № 2 и наименее совершенны в образце № 3. Образец № 4 занимает промежуточное положение между образцами № 1 и № 2. Кроме того, образец № 3 является неоднородным образцом. Это видно как в оптический микроскоп, так и по спектрам КРС.

На фотографии (Рис.4) в центре видно два участка образца №3, отличающиеся по цвету. (Расстояние между штрихами вверху равняется 10 мкм). На Рис.5 приведены спектры КРС для этих участков (темного и светлого) и общий вид спектра КРС (верхняя кривая) для образца №3 с лучшим отношением сигнал/шум.

Из спектров КРС можно заключить, что наиболее отличается от других образцов образец №3. При наименьших размерах частиц он более неоднороден, причем более темные участки соответствуют большей разупорядоченности структуры микрокристаллов графита. В спектре образца №3 присутствует люминесценция в виде широкой полосы - см. верхнюю кривую Рис.5. Следует заметить также, что чем выше качество монокристаллов, тем ниже уровень люминесценции (см. спектры для темного и светлого участка).

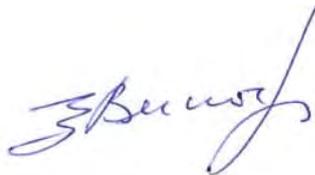
Данный эффект может возникать при наличии наночастиц углерода размером 1-10 нм, естественно, при отсутствии какой-либо инородной примеси [см. Алексеев В.А. Воронов С.А. Мельник Н.Н. Оптические свойства наночастиц углерода. Ожоги на деревьях в районе Тунгусской катастрофы. Сборник докладов междунар. конф. "Комбинационное рассеяние 98", Москва, 1999, сс. 403-407].

По мнению специалистов, результаты проведенных исследований указывают на то, что:

1. Образцы содержат микрокристаллы графита. Совершенство микрокристаллов различно.
2. Наименьшие по величине и менее совершенные микрокристаллы в образце №3. Образец также более других неоднороден, причем неоднородность проявляется и в совершенстве микрокристаллов.
3. Предположительно в образце №3 присутствуют нанокристаллы углерода в виде отдельных углеродных слоев.

С уважением

Директор
профессор



Е.А.Виноградов



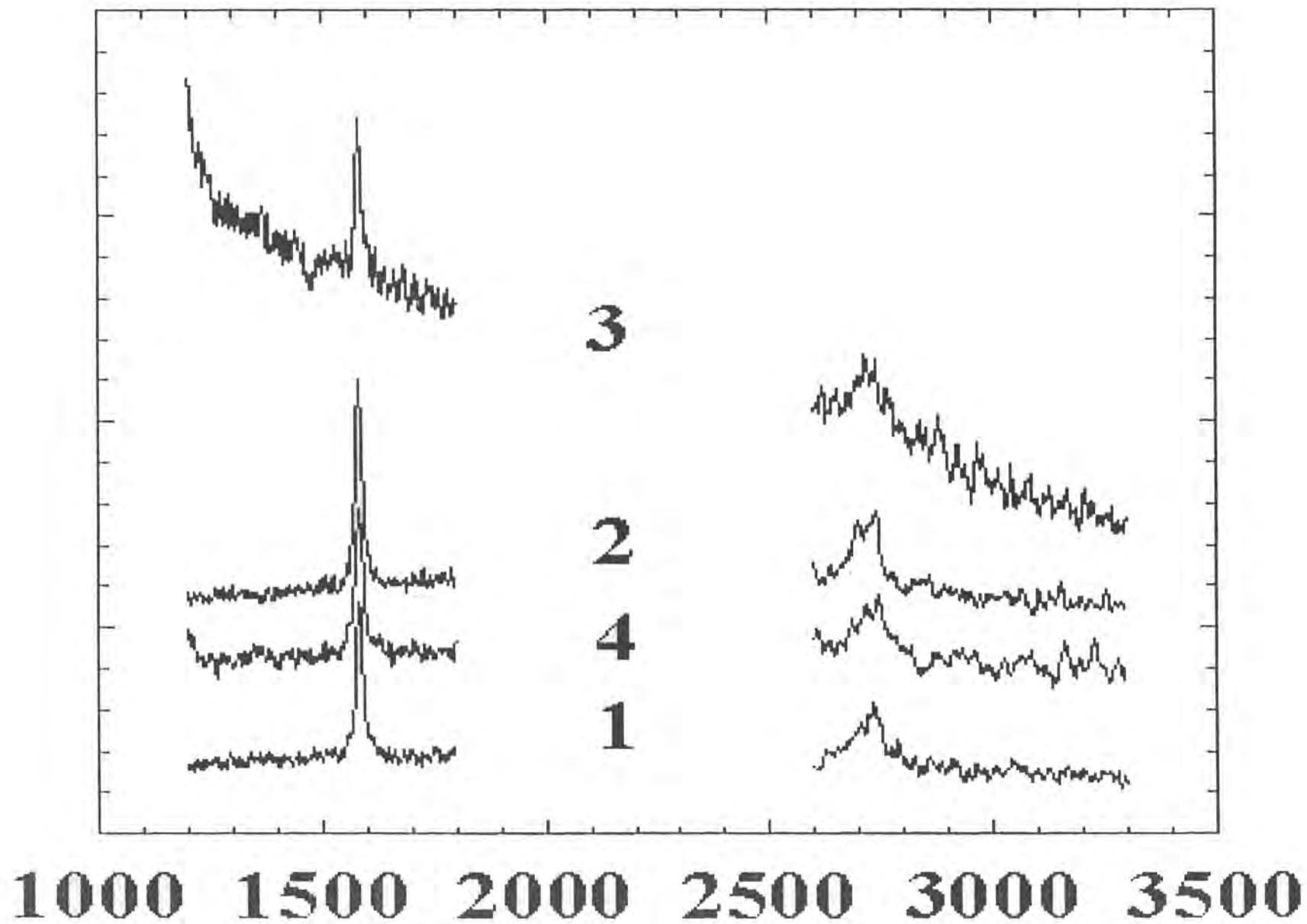


Рис.3

КРС углеродных соединений

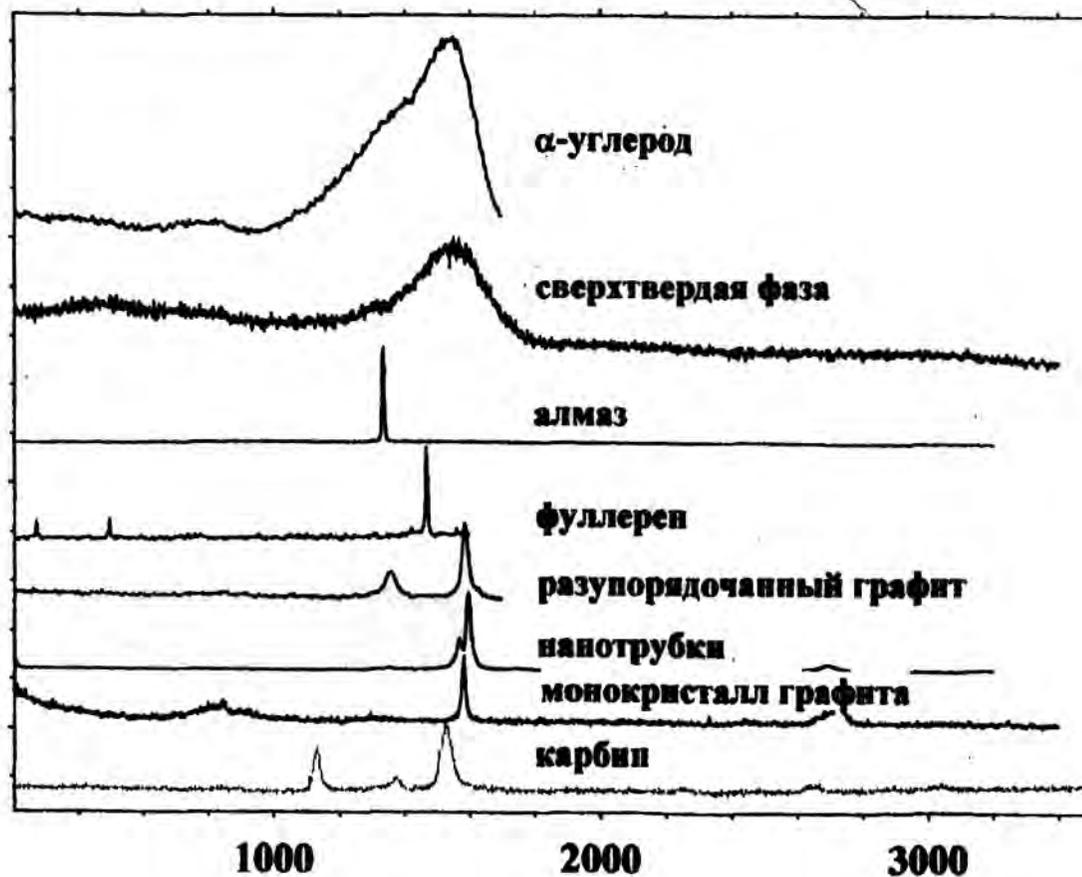


Рис.2

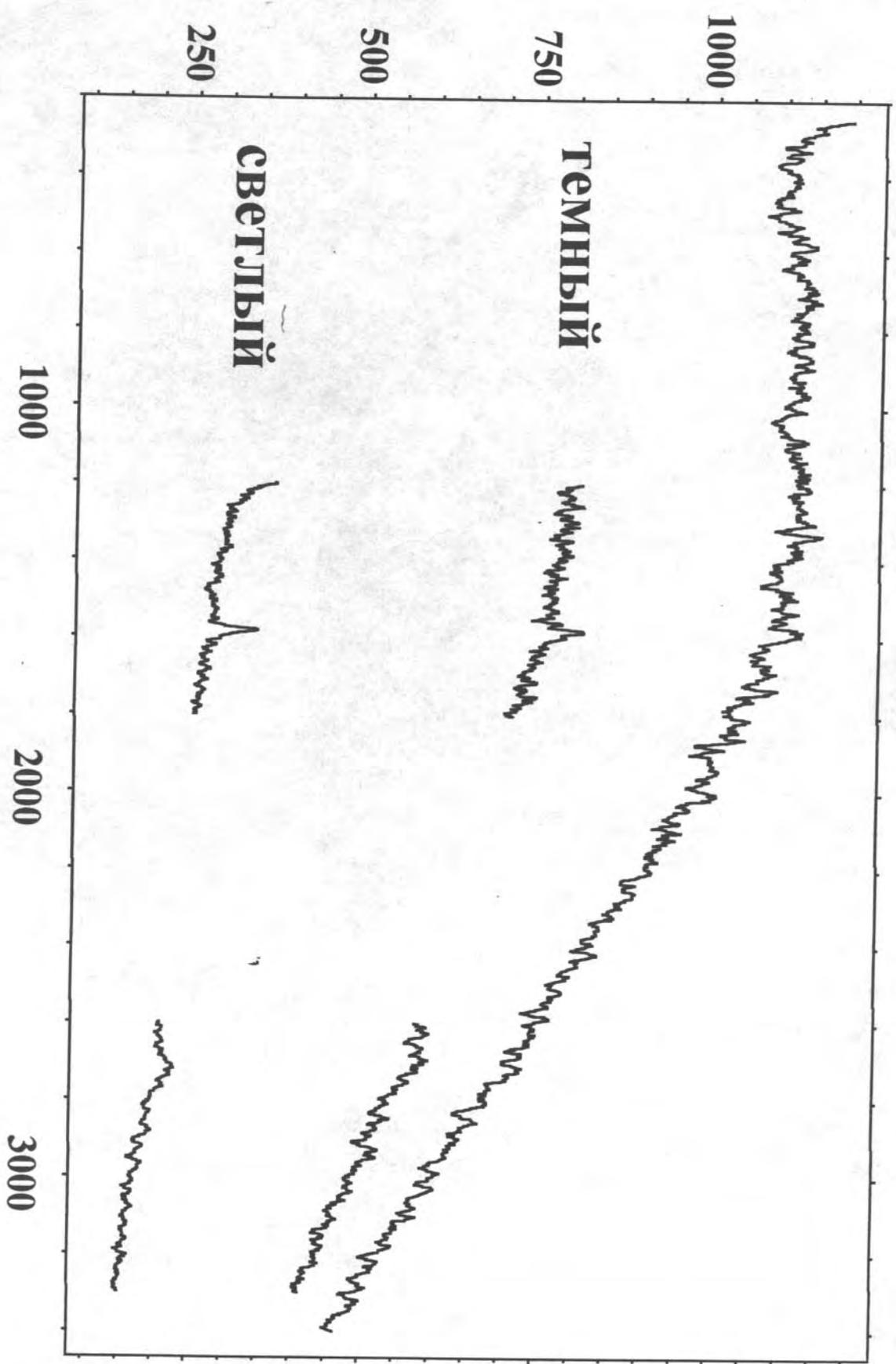
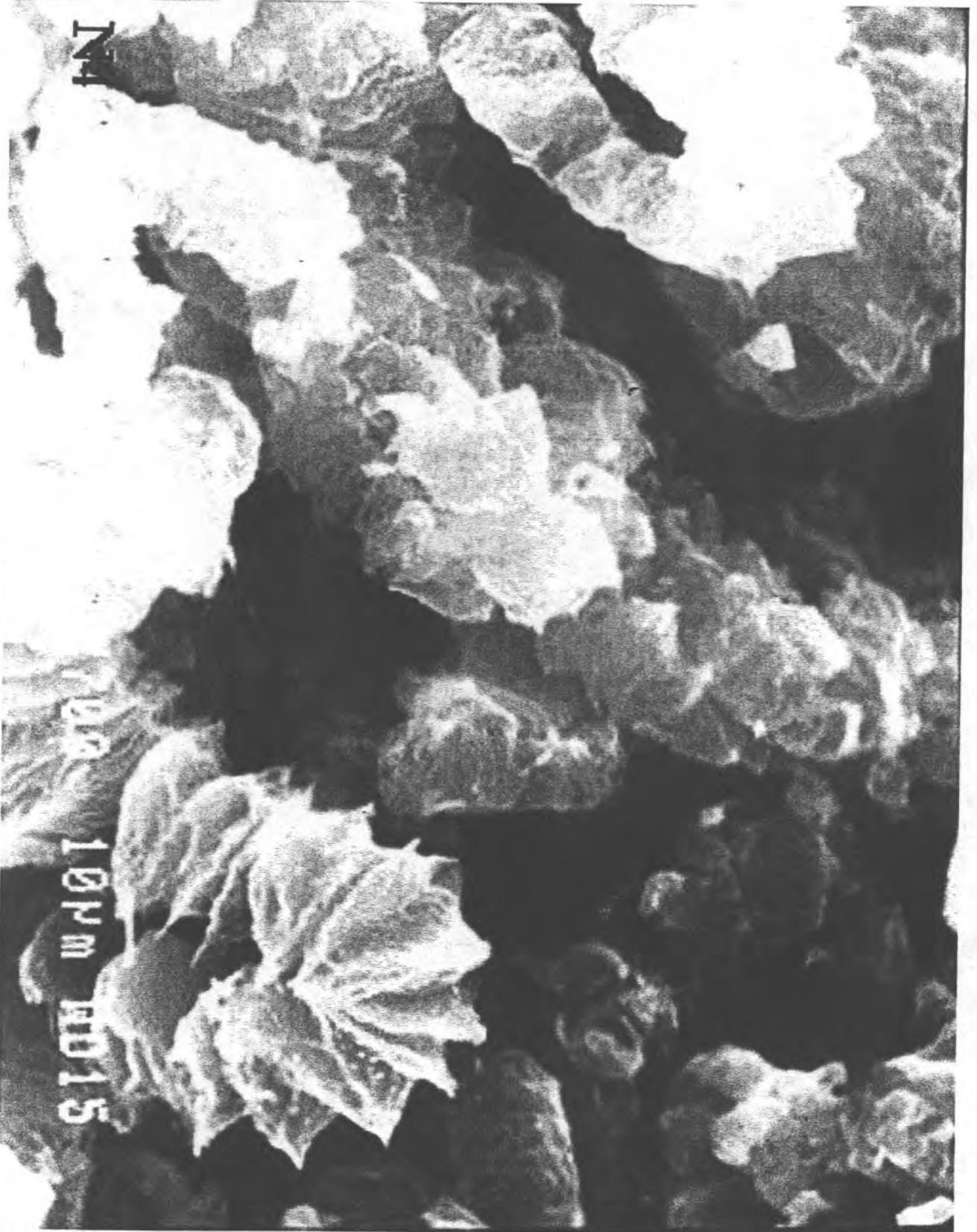


Рис.5



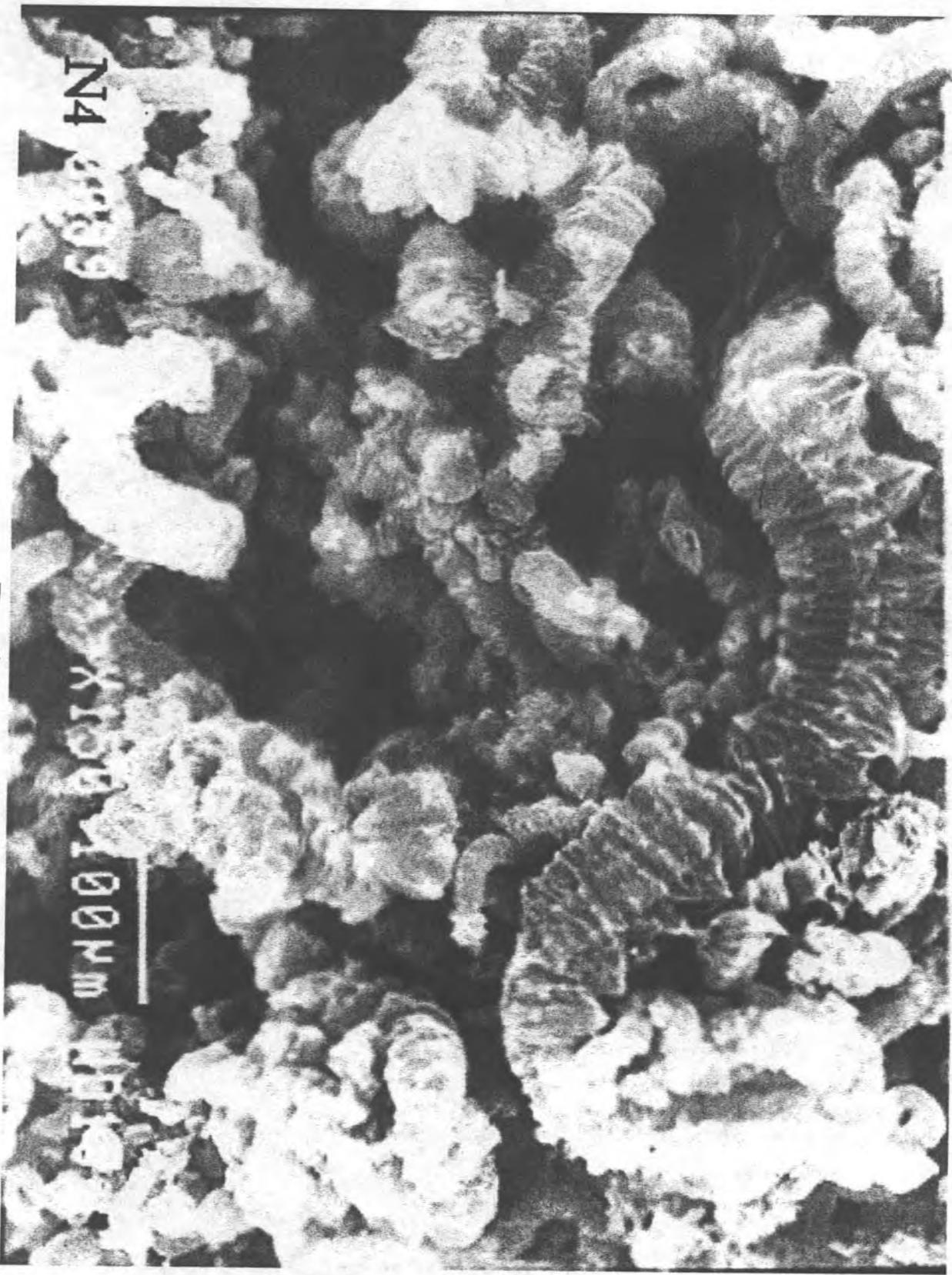
Fig. 4

14



10 μm

Fig. 14



N4

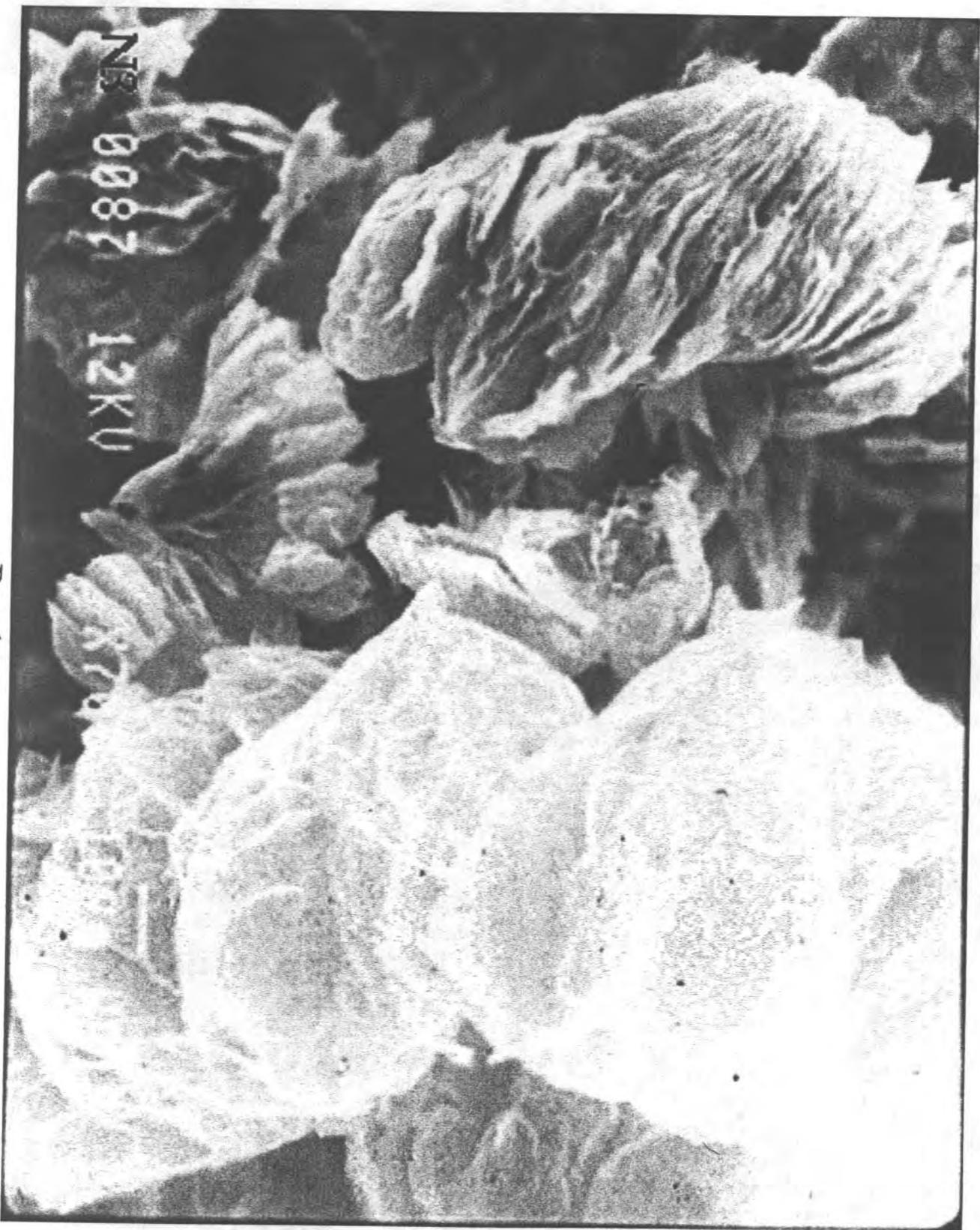
X1500 100µm

Fig.13



N3 0088

Рис.1ж



Prс.1е

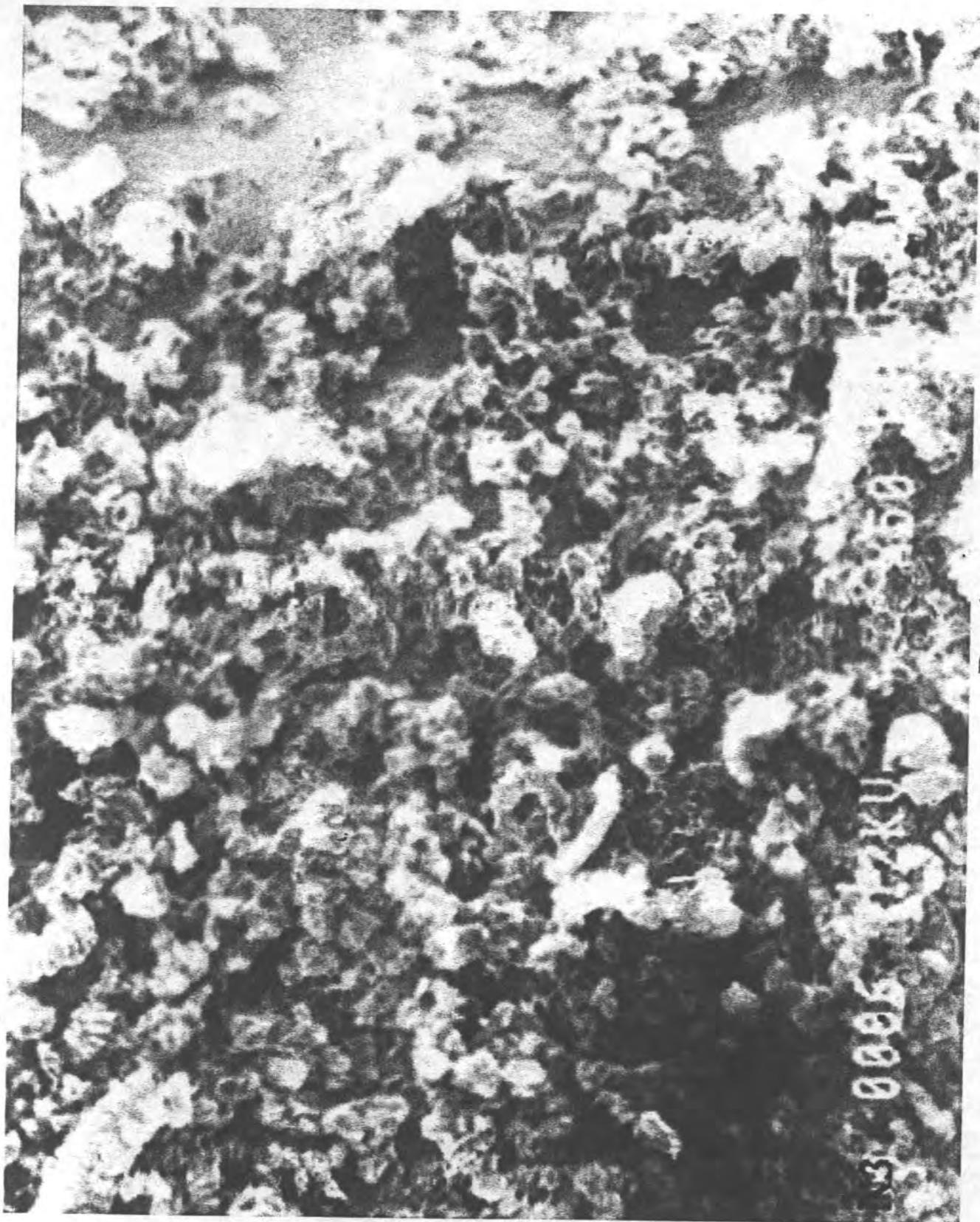


Рис.1д

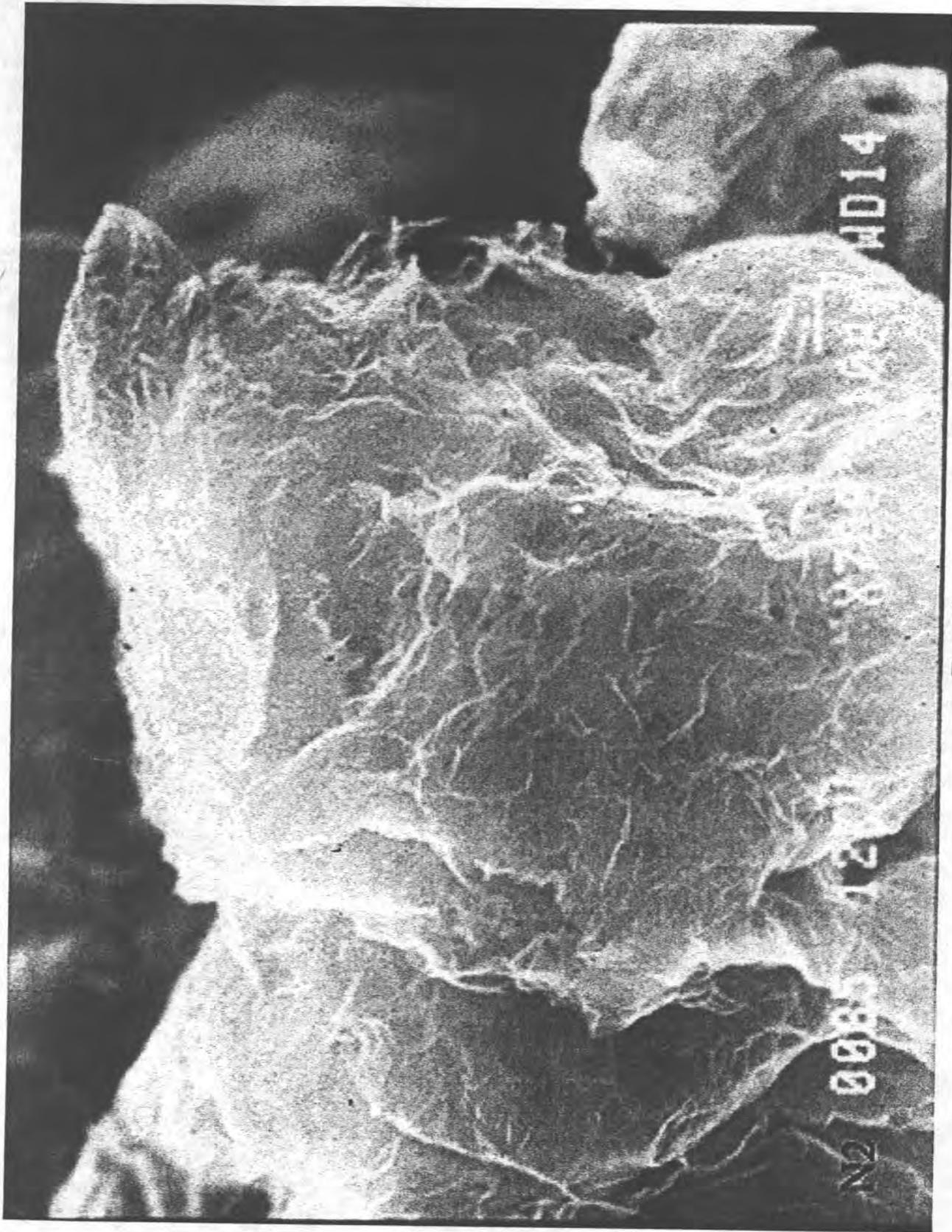
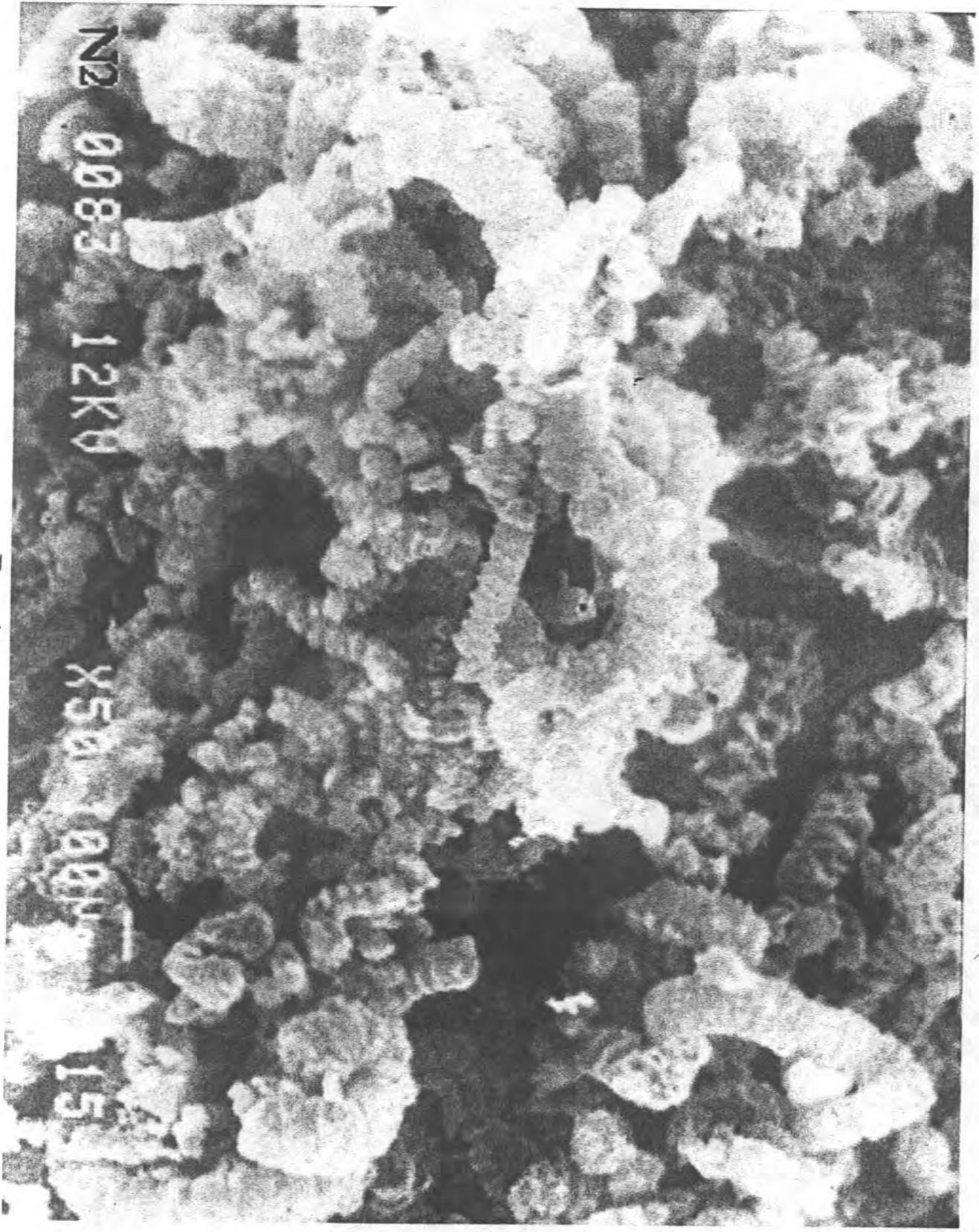


Рис.1г



N2 0083 12KV

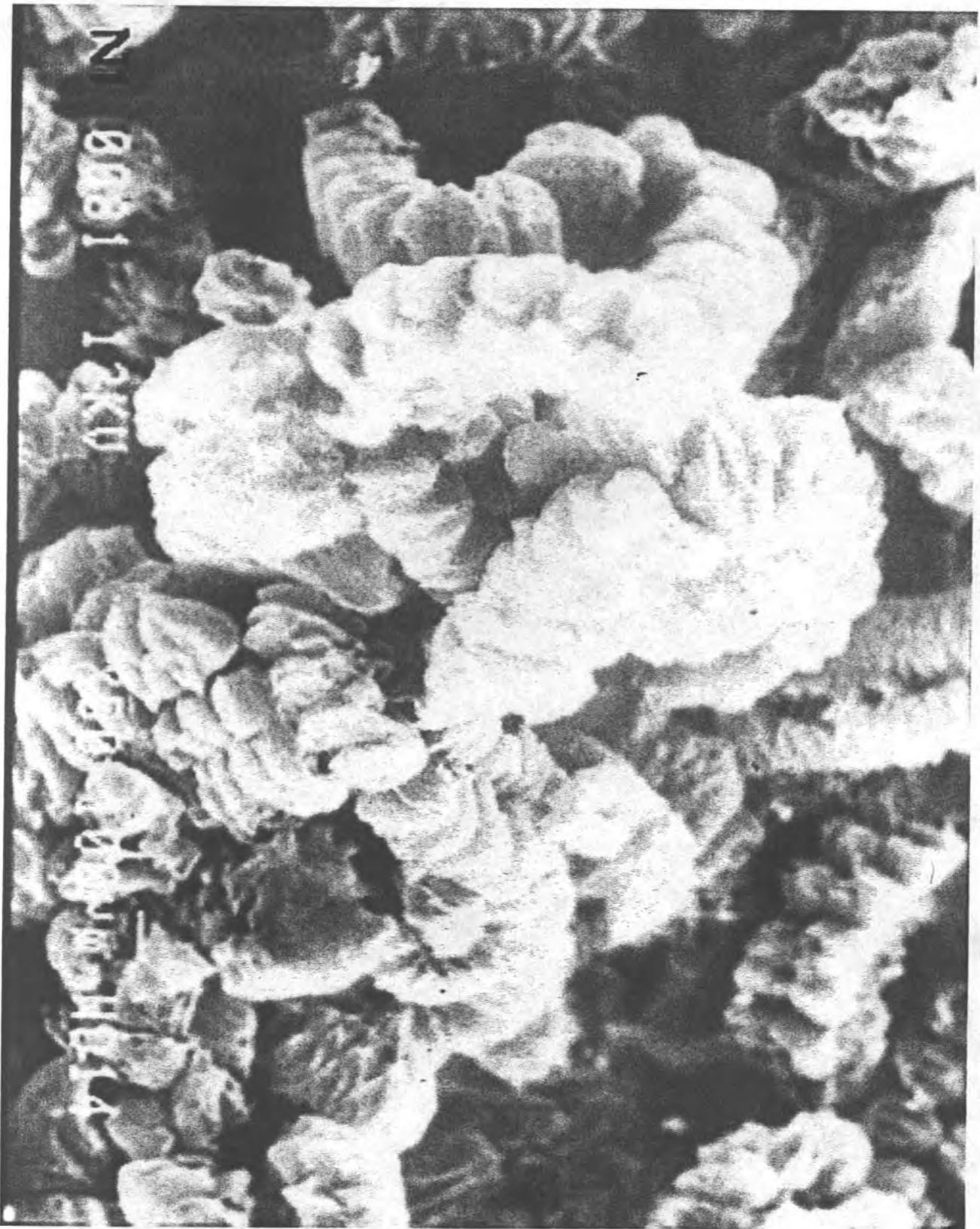
X5000 100µm

15

Рис.1в



Рис.16



Plc.1a

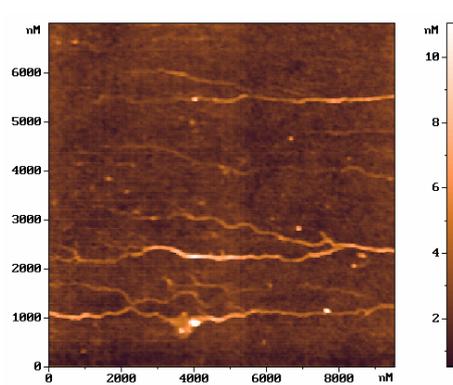
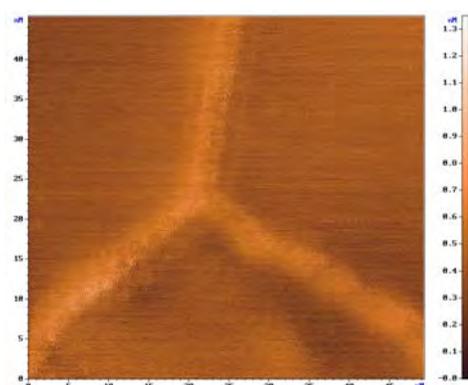
УСВР - уникальный материал для очистки воды и развития новых технологий

Неволин В.К.

ГОУ ВПО Московский государственный институт электронной техники (технический университет) (МИЭТ), ykn@miee.ru

Углеродная смесь высокой реакционной способности (УСВР) – наноструктурированный композит, получаемый методом холодной деструкции графита [1]. Он состоит из графеновых листов и пакетов, разнообразных углеродных нанотрубок, графитовых нанофрагментов. В возможностях этого материала по очистке воды я лично убедился на Международном нанофоруме, проходившем в Москве 3-5 декабря 2008г. Из стеклянной колонны заполненной водой, глиной, темными нефтепродуктами, пахнущей керосином, вода подавалась на фильтр, изобретенный В.И. Петриком, и мы с Виктором Ивановичем выпили по стакану воды после фильтрации. Вода была теплой и приятной на вкус. Я к этому времени знал и видел на фотографиях аналогичные испытания в Арабских эмиратах, которые проводил В.И. Петрик ранее 2001 года. О некоторых реальных и впечатляющих применениях этого материала В.И. Петрик рассказал в своем пленарном докладе. Мы же сосредоточим свое внимание на возможности создания электронных сверхминиатюрных, сверхчувствительных сенсоров на основе компонентов из УСВР.

Этот материал попал в наши руки осенью 2001 года для изучения и поиска в нем углеродных нанотрубок. Была разработана методика ультразвукового разделения композита на составные части и уже в начале 2002 года в УСВР были найдены углеродный нанотрубчатый материал необычного вида [2,3]. Были обнаружены, в частности, углеродные нанотрубки ветвящегося Y-типа, рис.1. Была высказана идея использования таких нанотрубок в качестве готовой активной части нанотранзистора. Необходимо было научиться их размещать между тремя контактными площадками. Была подана заявка на патент, однако патентование не было доведено до конца. В 2005 году такие транзисторы были созданы и исследованы учеными из Калифорнийского университета UCSD и университета Клемсона [4].



а)

б)

Рисунок 1 - Ветвящиеся нанотрубки из УСВР на подложке из пиролиитического графита: а) сканирующая туннельная микроскопия; б) атомно-силовая микроскопия

На рисунке 2 изображена атомная структура поверхности углеродной нанотрубки из УСВР, опубликованная в работе [3]. Эта картинка уникальна тем, что атомное разрешение получено в сканирующем туннельном микроскопе на воздухе в обычных лабораторных условиях (обычно это делается в сверхвысоком вакууме) и использована в монографии [4].

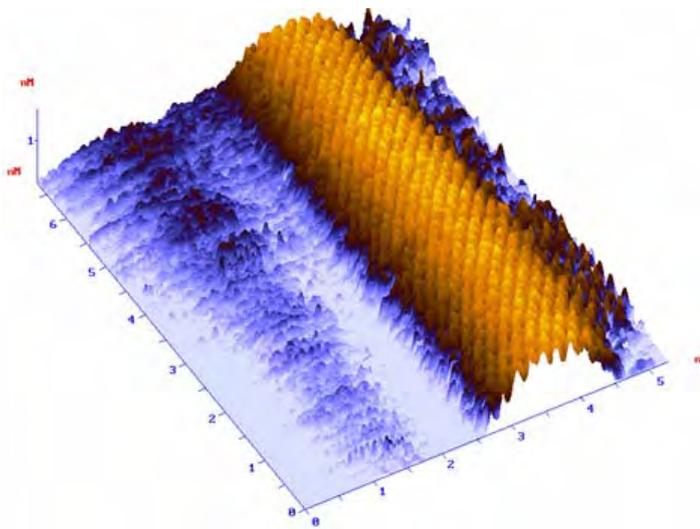
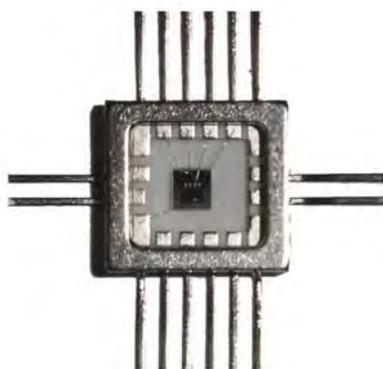
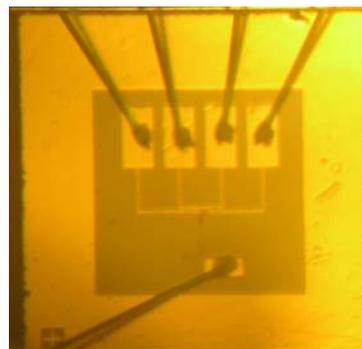


Рисунок 2- Атомная поверхность углеродной нанотрубки из УСВР, расположенной на подложке из пиролиитического графита. Сканирующая туннельная микроскопия

В последующем на основе пучков углеродных нанотрубок были созданы прототипы полевых транзисторов и логических ключей [6,7]. Самой удивительной способностью макетов нанотранзисторов оказалась их сверхвысокая чувствительность к адсорбции на поверхности углеродных нанотрубок токсических паров и газов, рис.3. Эксперименты показали, например, что 2 молекулы хлора на миллион молекул воздуха изменяют проводимость участка цепи с углеродными нанотрубками на порядок [8]. Чувствительность на уровне 2 ppm превышает чувствительность производимых сенсоров. На Международном форуме во Франции в 2008 году по нанотрубкам зарубежными авторами было продемонстрировано, что чувствительность по хлору может быть увеличена ещё на три порядка.



а)



б)

Рисунок 3 – Макет сенсора для определения остаточных паров хлора в воздухе: а) внешний вид макета; б) вид кристалла с электродами

Одной из замечательных особенностей углеродных нанотрубок, найденных в УСВР, было то, что многие из них были свиткового типа, т.е. графеновый лист (однослойный лист из атомов углерода) в силу используемой технологии свивался в многослойную трубку. Последующие более пристальные исследования показали, что графеновые листы могут устойчиво существовать в виде графеновых пакетов, состоящих из множества слоев графенов или других не плоских образований, например, углеродных нанотрубок. Ранние исследования в России и последующие детальные исследования, проведенные на электронном микроскопе в Калифорнийском университете (доктор Wen-Chiou, Ph.D.) подтверждают эти наблюдения. На рисунке 4 показана слоистая структура УСВР, состоящая из графеновых пакетов, а на рисунке 5 «трубчатый» вариант структуры. Наш опыт работы с графенами показал, что исходный наноструктурированный углеродный материал после ультразвуковой обработки с применением поверхностно-активных веществ содержит чрезвычайно мало свободных листов с минимальной толщиной 0,3 нм (такова толщина графена). С помощью атомно-силовой микроскопии за полтора года работы мы наблюдали уверенно лишь несколько раз свободные листы толщиной 0,3 нм, лежащие на электродах. Это ещё раз подтверждает факт известный и из теории, что малейшее возмущение свободного графенового листа должно приводить к изменению плоской поверхности, например, к сворачиванию в свиток, как это наблюдается в УСВР.

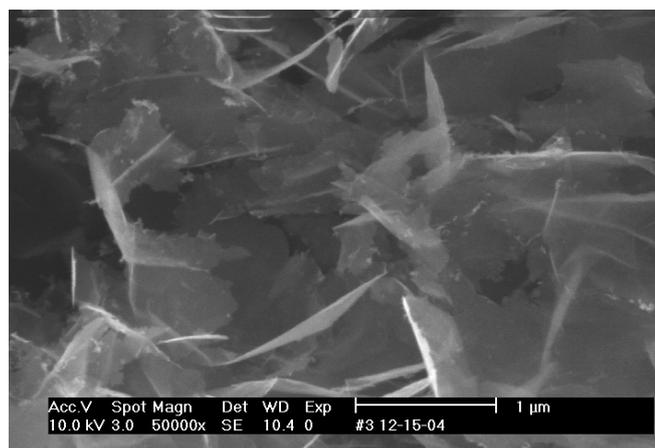


Рисунок 4. Электронная микроскопия УСВР. Листовой вариант структуры.

Изменяя технологию получения УСВР, можно получить «трубчатый» вариант структуры материала, рис.5.

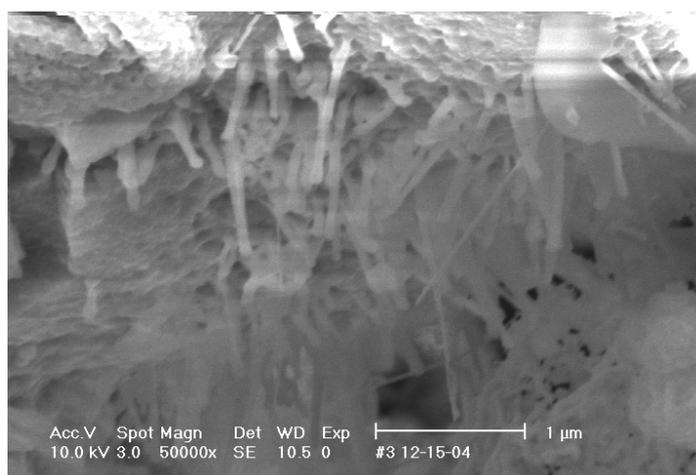


Рисунок 5. Электронная микроскопия УСВР. «Трубчатый» вариант структуры.

Плоские пакеты из множества графеновых листов уже обладают исходной упругостью и сохраняют свою структуру после возникновения, рис.4. Работать с такими пакетами из графеновых листов значительно удобнее, рис.6, и они ещё достаточно уникальны по своим электронным свойствам.

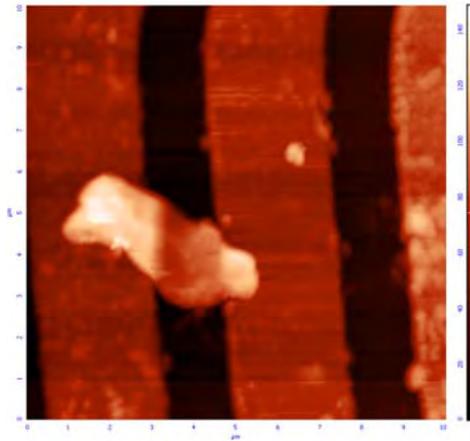


Рисунок 6- Графеновый пакет толщиной до 50 нм расположен между двумя золотыми электродами. Атомно-силовая микроскопия.

На рисунке 7 представлен двухэлектродный элемент с модифицированным графеновым пакетом. Модификация проведена с помощью галлиевого ионного пучка с энергией 30 кВт и диаметром пучка 50 нм.

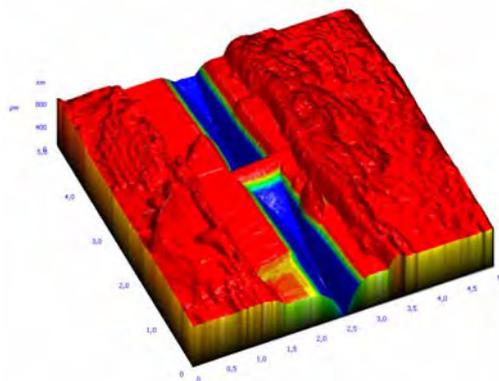


Рисунок 7 – Двухэлектродное устройство с модифицированным графеновым пакетом.

С помощью ионного пучка из графенового пакета вырезана узкая проводящая дорожка. Ширина сформированной дорожки 100 нм. Элемент демонстрирует нелинейную вольтамперную характеристику, что является основой для создания активных электронных элементов, в том числе сверхчувствительных сенсоров.

Таким образом, в результате более чем шестилетних исследований доказаны основные структурные элементы углеродного композита из УСВР. Уникальность этого материала позволяет развить новые нанотехнологии и существенно расширить диапазон возможных применений. В частности, актуальной является задача создания бытовых малогабаритных индикаторов качества питьевой воды и сверхчувствительной основой этих индикаторов может являться УСВР.

Литература

1. Петрик В.И. Патент РФ №2128624 с приоритетом от 17.10.97. Способ получения углеродной смеси высокой реакционной способности и устройство для его осуществления.
2. Минаев В.В., Неволин В.К., Петрик В.И. Нанотрубки из УСВР. Микросистемная техника. 2002. №1. С.41-42.
3. 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.
- 4 Willam D. Callister, Jr. Materials Science and Engineering an Introduction. John Wiley & Sons, Inc. 2006. P. 433.
5. Сб. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника. Мировые достижения. Под ред. П.П. Мальцева. М.: Техносфера. 2006. С.41-43.
6. 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.
7. Бобринецкий И.И., Неволин В.К., Чаплыгин Ю.А. Логические ключи на основе пучков однослойных углеродных нанотрубок. Микросистемная техника. 2004. №7. С.12-14.
8. 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.

Вольтамперные характеристики двухэлектродных элементов с углеродными нанотрубками.

И.И.Бобринецкий, В.К.Неволин, В.И.Петрик^{*)}, Ю.А.Чаплыгин
Московский государственный институт электронной техники
(Технический Университет)

***) Научно-исследовательский институт физики фуллеренов и новых материалов РАЕН**
124498, Москва, К-498, МИЭТ, e-mail: vkn@miec.ru

Один из путей создания элементной базы наноэлектроники основан на использовании так называемых квазиодномерных структур (квантовых проводов). Обычно применяется двухстадийная технология: на первом этапе используются предельные возможности традиционных микроэлектронных технологий; на втором тем или иным способом формируются квантовые провода на исходных матричных чипах. В частности, планарные квазиодномерные микроконтакты, сформированные в атомно-силовом микроскопе путем локального анодного окисления титановых дорожек, показывают многообразие вольтамперных характеристик [1]. Однако, шероховатая поверхность квазиодномерных проводников приводит к размытию уровней поперечного квантования энергии носителей тока.

Перспективным является применение проводящих углеродных нанотрубок в качестве квазиодномерных проводов. Поверхность трубок является как правило регулярной и эффект шероховатости поверхности можно не учитывать. Однако при создании таких элементов возникают другие проблемы, а именно, заметное контактное сопротивление между нанотрубками и электродами, небольшая величина проводимости нанотрубок. По-видимому, одними из первых решили эти проблемы специалисты компании IBM, которые продемонстрировали нанотранзистор с золотыми электродами и углеродной нанотрубкой [2]. Для изготовления углеродных нанотрубок высокой проводимости их обычно допируют металлическими атомами. Изгиб углеродных трубок, который возникает при изготовлении планарных элементов, также приводит к изменению проводимости.

Целью настоящей работы было создание планарных двухэлектродных нелинейных элементов с углеродными нанотрубками и максимально высокой проводимостью, коммутирующих достаточно высокие токи.

Углеродные нанотрубки получались из смеси, изготовленной методом холодной деструкции природного графита [3]. Метод чрезвычайно эффективен, поскольку в результате получается каркасная форма углерода, содержащая наноконструкции. Трубки получаются

свиткового типа (grafite sheet закручиваются в трубки) одно- и многослойного типа, как правило, с открытыми концами. Одним из достоинств метода является то, что могут создаваться трубки нового типа, в частности, были открыты ветвящиеся нанотрубки, чрезвычайно интересные для создания элементной базы нанoeлектроники [4]. В методе холодной деструкции удобно проводить допирование, добавляя в исходную смесь соответствующие соединения. Углеродные нанотрубки допировались платиной, платиной-палладием, никелем. При допировании металлическими атомами исходной смеси также образуются ветвящиеся нанотрубки, рис.1. Углеродные нанотрубки, допированные металлическими атомами, приобретают вид правильной вилки.

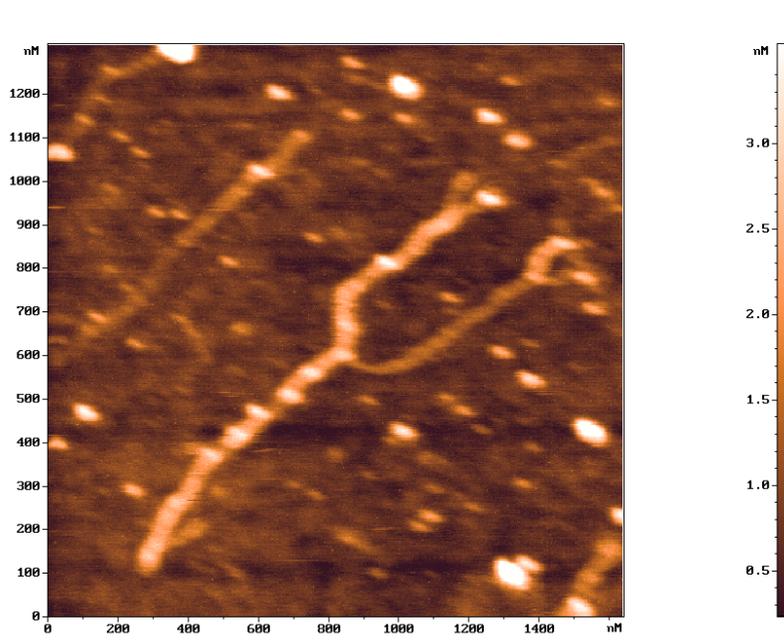


Рис.1. Ветвящаяся нанотрубка, допированная палладием, на золотой подложке.

В качестве матричного кристалла применялись окисленные кремниевые пластины с золотыми электродными дорожками. Для создания элементов с нанотрубками использовался атомно-силовой микроскоп P47 Solver компании «НТ-МДТ».

На рис. 2 представлена топография двухэлектродного элемента с нанотрубкой, допированной Pt-Pd, а на рис.3 его вольтамперная характеристика. На характеристике можно выделить два относительно больших уровня тока: 0,15 мкА и 0,8 мкА. Предельные токи, которые разрушили элемент, превышали 1 мкА. При этом «испарились» участки нанотрубки, лежащие на золотых электродах, что подтверждает существующую проблему контактирования нанотрубок с электродами.

На рис.4 представлены вольтамперные характеристики элемента, в котором нанотрубка находилась между тремя электродами. Характеристики снимались между каждой ближайшей парой электродов при увеличивающемся напряжении от нуля до некоторого значения и при обратном ходе напряжения. Напряжение на электродах изменялось от нуля до 5 вольт, детализируя первый скачек тока на рис.3.

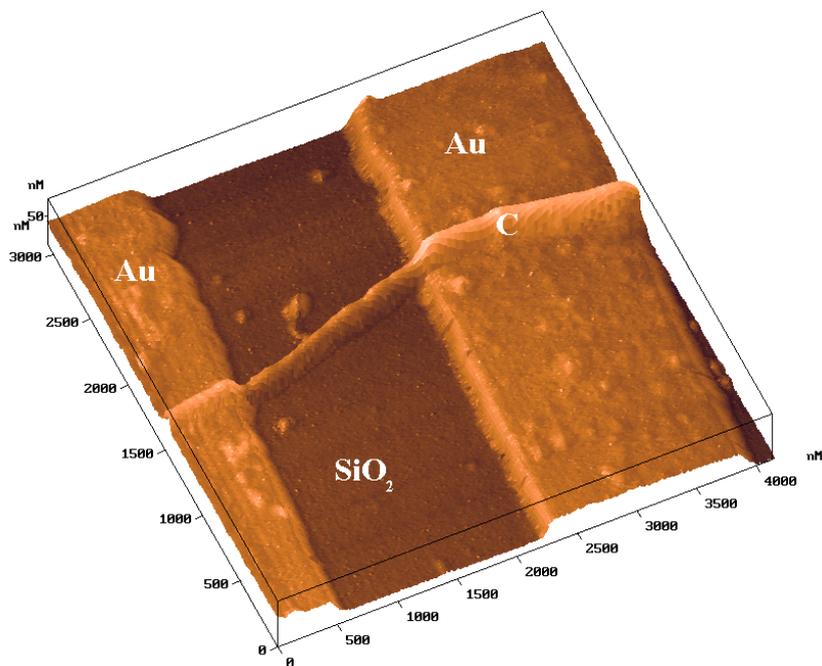


Рис.2 Топография двухэлектродного элемента с углеродной нанотрубкой

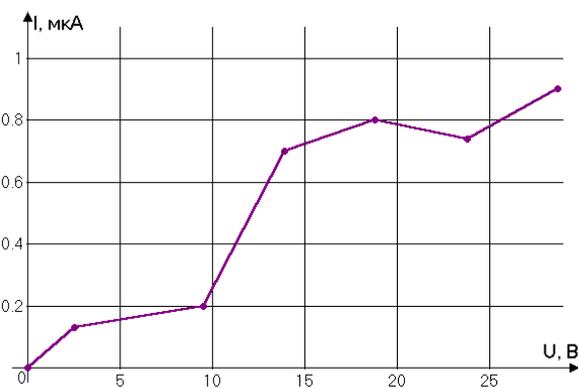


Рис.3. Вольтамперная характеристика двухэлектродного элемента с нанотрубкой

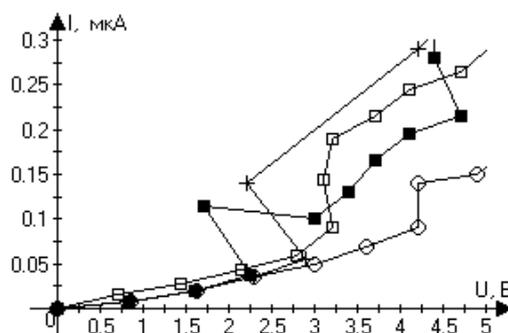


Рис.4 Вольтамперные характеристики двух двухэлектродных элементов с одной нанотрубкой.

Характеристики с черными точками и с крестиками получены для каждой пары электродов при обратном ходе напряжения. При напряжениях между двумя и тремя вольтами видны скачки проводимости с отрицательной дифференциальной проводимостью. При увеличивающемся напряжении скачки смещены в область более высоких напряжений и отрицательных участков не видно. Наблюдаемый гистерезис характеристик можно объяснить тепловым разогревом контактов между нанотрубками и золотыми электродами при коммутировании больших токов, более 50 нА. В работе [2] наибольшие токи составляли 50 нА, которые протекали между электродами.

Таким образом, уровень допирования углеродных нанотрубок металлическими атомами был достаточен для коммутирования микроамперных токов и создания «сильноточной» элементной базы дискретной наноэлектроники, однако остается проблема соединения нанотрубок с подводящими электродами.

Литература

1. *Bobrinetskii I.I., Nevolin V.K., Korneev N.V.* Differential Conductance of Planar Microcontacts Formed by a Conductive Probe. *Phys. Low-Dim. Struct.* 3 /4 (2001) pp.183-188.
2. Single- and multiwall carbon nanotube field-effect transistors / *R. Martel, T.Schmit, H.R.Shea, Ph. Avouris* // *Applied Physics Letters*. – 1998. – Vol.73. –P.2447 – 2452.
3. Патент РФ № 2128624. Способ получения углеродной смеси высокой реакционной способности и устройство для его осуществления / *В.И. Петрик* (приоритет от 17.10 97).
3. *Бобринецкий И.И., Неволин В.К. Петрик В.И.* Ветвящиеся нанотрубки из углеродной смеси высокой реакционной способности. *Известия вузов. Электроника*. 2002. № 2. С.105-106.

Вольтамперные характеристики двухэлектродных элементов с углеродными нанотрубками

И.И.Бобринецкий, В.К.Неволин, В.И.Петрик^{*)}, Ю.А.Чаплыгин
Московский государственный институт электронной техники
(Технический Университет)

***) Научно-исследовательский институт физики фуллеренов и новых материалов РАЕН**
124498, Москва, К-498, МИЭТ, e-mail: vkn@miee.ru

Аннотация

Один из путей создания элементной базы наноэлектроники основан на использовании так называемых квазиодномерных структур (квантовых проводов). Обычно применяется двухстадийная технология: на первом этапе используются предельные возможности традиционных микроэлектронных технологий; на втором тем или иным способом формируются квантовые провода на исходных матричных чипах. В частности, планарные квазиодномерные микроконтакты, сформированные в атомно-силовом микроскопе путем локального анодного окисления титановых дорожек, показывают многообразие вольтамперных характеристик [1]. Однако шероховатая поверхность квазиодномерных проводников приводит к размытию уровней поперечного квантования энергии носителей тока.

Перспективным является применение проводящих углеродных нанотрубок в качестве квазиодномерных проводов. Поверхность трубок является как правило регулярной и эффект шероховатости поверхности можно не учитывать.

Целью настоящей работы было создание планарных двухэлектродных нелинейных элементов с углеродными нанотрубками и максимально высокой проводимостью, коммутирующих достаточно высокие токи.

Углеродные нанотрубки получались из смеси, изготовленной методом холодной деструкции природного графита [2]. Метод чрезвычайно эффективен, поскольку в результате получается каркасная форма углерода, содержащая наноконструкции. Углеродные нанотрубки допировались платиной, платиной-палладием, никелем.

Показано, что ветвящиеся углеродные нанотрубки, недавно открытые и описанные в [3], при допировании металлическими атомами, приобретают вид правильной вилки, что чрезвычайно интересно для создания элементной базы наноэлектроники. Вольтамперные характеристики углеродных нанотрубок, лежащих на золотых электродах показывают два уровня токов 0,15 мкА и 0,8 мкА. Однако уже при токах более 50 нА наблюдается гистерезис при увеличивающемся напряжении от нуля до некоторого значения и при обратном ходе напряжения. Наблюдаемый гистерезис характеристик можно объяснить тепловым разогревом контактов между нанотрубками и золотыми электродами.

В целом показано, что уровень допирования углеродных нанотрубок металлическими атомами был достаточен для коммутирования микроамперных токов и создания «сильноточной» элементной базы дискретной наноэлектроники, однако остается проблема соединения нанотрубок с подводящими электродами.

Литература

1. *Bobrinetskii I.I., Nevolin V.K., Korneev N.V.* Differential Conductance of Planar Microcontacts Formed by a Conductive Probe. *Phys. Low-Dim. Struct.* 3 /4 (2001) pp.183-188.
2. **Патент РФ № 2128624. Способ получения углеродной смеси высокой реакционной способности и устройство для его осуществления / В.И. Петрик (приоритет от 17.10 97).**
3. **Бобринецкий И.И., Неволин В.К. Петрик В.И. Ветвящиеся нанотрубки из углеродной смеси высокой реакционной способности. Известия вузов. Электроника. 2002. № 2. С.1**

УДК 621.385.833

В.В.Минаев, канд. физ.-мат. наук, ОАО “Ангстрем”;

В.К.Неволин, д-р физ.-мат. наук, Московский государственный институт электронной техники (технический университет);

В.И.Петрик, академик РАН, ЗАО НИИ Физики фуллеренов и новых материалов

НАНОТРУБКИ ИЗ УГЛЕРОДНОЙ СМЕСИ ВЫСОКОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Нанотрубки из углерода вызывают несомненный интерес для создания элементной базы наноэлектроники. Одним из источников нанотрубок может являться углеродная смесь высокой реакционной способности.

В технологии создания элементной базы наноэлектроники наметился существенный прогресс, связанный с использованием нанотрубок как достаточно совершенных квантовых проводов. Синтезированные нанотрубки переносят на поверхность матричного кристалла и далее размещают и закрепляют между выбранными проводящими электродами, как правило, с помощью зонда атомно-силового микроскопа. В результате созданы действующие макеты нанодиодов, нанотранзисторов и даже логической компьютерной схемы [1,2].

Успех в создании элементной базы наноэлектроники с углеродными нанотрубками зависит от владения технологией изготовления нанотрубок, их осаждения на поверхность подложки и перемещения по поверхности к заданной паре электродов, умения создать электрический контакт между электродами и нанотрубкой. Необходимо еще овладеть технологией разрезания нанотрубок, их выпрямления и изгиба на поверхности подложек.

Физика нанотрубок сама по себе чрезвычайно интересна. Для целей электроники важно то, что нанотрубки могут быть изготовлены не только из углеродных материалов, но и, в частности, из кремния. Это, в конечном счете, может привести к замене объемного монокристаллического кремния. В связи с этим актуальным остается вопрос изготовления нанотрубок или поиск материалов, являющихся носителями нанотрубок. Заметим, что углеродные волокна с поперечными размерами 6-10 мкм широко используются в промышленности, в частности, для армирования различных материалов.

В этой статье мы представляем результаты исследования материала, который может являться источником углеродных нанотрубок. Нас привлекла своим видом “вата” из углеродной смеси высокой реакционной способности (УСВР) [3,4]. Она изготавливается методом холодной деструкции из природного графита и представляет собой наноконструкции с содержанием углерода 99,4%, насыпной плотностью 0,01 г/см³ и чрезвычайно развитой поверхностью.

Были проведены исследования спектров комбинационного рассеяния света (КРС) образцов материалов УСВР на спектрометре U-1000 Jobin Yvon (г. Троицк, Институт спектроскопии РАН). Для возбуждения использовалось излучение 514,5 нм аргонового лазера, которое фокусировалось в пятно диаметром до 20 мкм, что давало возможность наводить это пятно на однородный участок исследуемой фазы и контролировать отсутствие влияния теплового воздействия лазерного луча на образец. При исследовании спектров КРС, являющихся, по сути, спектрами собственных частот

колебаний исследуемой фазы, были идентифицированы микрокристаллы монокристаллического графита после сравнения с наиболее известными спектрами модификаций углерода. Однако совершенство микрокристаллов было различно у разных образцов. Это обнадежило, поскольку пики монокристаллов и нанотрубок слабо различаются, а пик фуллеренов заметно отстоит от них.

Далее проводились топографические исследования образцов УСВР на атомно-силовом микроскопе Solver P-47 компании НТ-МДТ. В качестве подложек выбирались стандартные кремниевые пластинки, на которых находилась аморфная пленка титана толщиной 10 нм и подложки из полуизолирующего арсенида галлия. УСВР на подложку высаживалась из сильно разбавленной водной взвеси, далее после высушивания проводилось топографирование поверхности образцов.

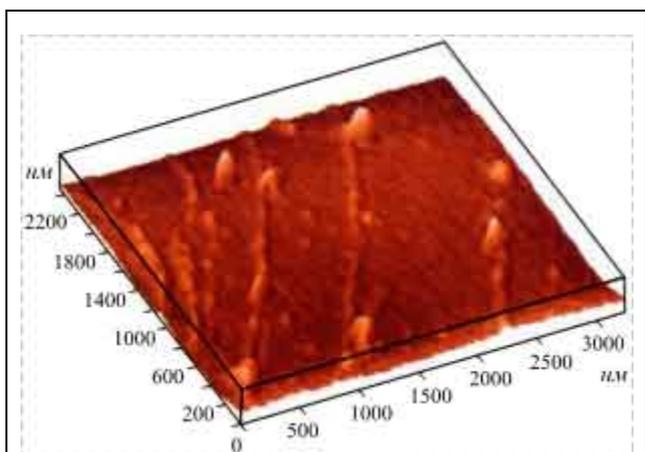


Рис. 1. Углеродные нанотрубки на титановой пленке

На рис. 1 показана топография углеродных нанотрубок на поверхности титановой пленки. Трубки имеют высоту на подложке не более 4 нм. Ширина трубок превышает высоту в несколько раз, даже с учетом поправок, вызванных несовершенством топографирования вертикальных стенок обычным кантилевером. Такое возможно, если трубки при адсорбции на подложке деформируются. На рис. 2 представлен фрагмент углеродной нанотрубки при более высоком разрешении. Можно видеть неоднородную структуру трубки, что по литературным данным свидетельствует о химическом

воздействии, возможно, в процессе синтеза трубок при производстве УСВР. Топография, представленная на рис. 3, интересна тем, что, наряду с нанотрубками, наблюдаются кольцевые структуры, как на титановых пленках, так и на полуизолирующем арсениде галлия.

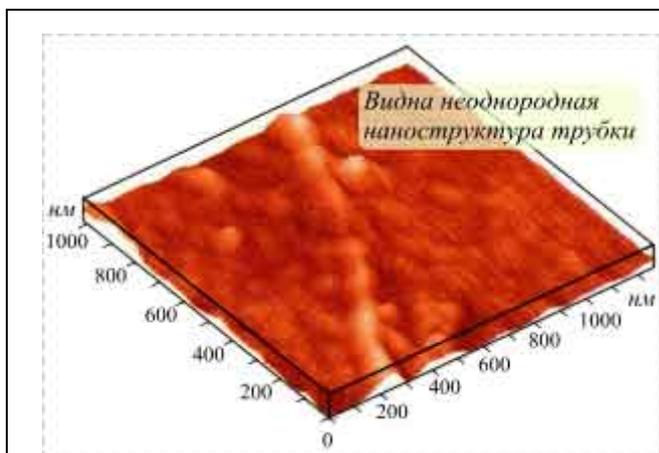


Рис. 2. Фрагмент углеродной нанотрубки на титановой пленке

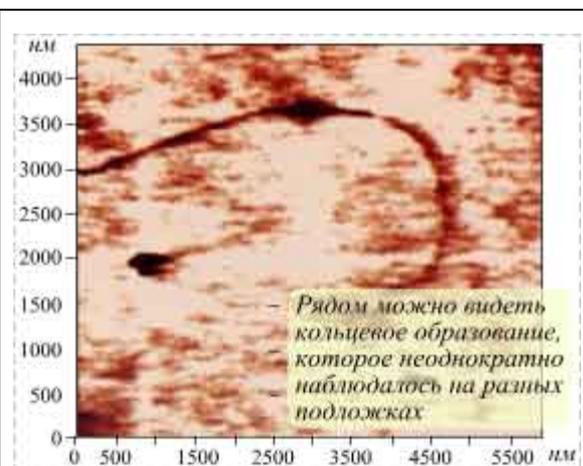


Рис. 3. Фрагмент углеродной нанотрубки на подложке из полуизолирующего арсенида галлия

В целом полученные результаты свидетельствуют о том, что после решения проблем отделения нанотрубок от сопутствующих углеродных фрагментов УСВР может явиться одним из источников нанотрубок.

Список литературы

1. Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors / R.Matrel, T.Schmit, H.R.Shea, Ph.Avoris // Applied Physics Letters. 1998. Vol. 73. P. 2447-2452.
2. <http://www.research.ibm.com/resources/press/logiccircuit>.
3. Патент RU 2128624S1, автор Петрик В.И., приоритет от 17.10.97. Способ получения углеродной смеси высокорекреационной способности и устройство для его осуществления.

02;12

Атомная структура нанотрубок из углеродной смеси высокой реакционной способности

© И.И. Бобринецкий, В.К. Неволин, В.И. Петрик, А.А. Строганов, Ю.А. Чаплыгин

Московский государственный институт электронной техники (технический университет) (МИЭТ), Зеленоград НИИ Физики фуллеренов и новых материалов РАЕН, Москва E-mail: vkn@miee.ru

Поступило в Редакцию 23 октября 2002 г.

Приводятся результаты исследования поверхности углеродных нанотрубок с атомарным разрешением в сканирующем туннельном микроскопе, работающем в атмосферных условиях. Нанотрубки получены из углеродной смеси высокой реакционной способности. Анализируются причины, вызывающие искажения изображений. На основе полученных экспериментальных результатов вычисляются угол хиральности и диаметр свободных нанотрубок.

Углеродные нанотрубки, открытые в 1991 г. японским исследователем С. Иижима, многими научными группами рассматриваются как один из основных материалов для нанотехнологий. Огромный интерес к нанотрубкам со стороны ученых различных направлений вызван их уникальными электрическими и механическими свойствами. По своей структуре углеродные нанотрубки являются аллотропной формой углерода, представляющей собой цилиндр, свернутый из одной (однослойная нанотрубка) или нескольких графитовых плоскостей (многослойная нанотрубка). Многообразие свойств нанотрубок выводят обычно из геометрии атомной структуры поверхности, которая задается углом хиральности Θ и диаметром трубок [1].

В данной работе исследуются углеродные нанотрубки, полученные из углеродной смеси высокой реакционной способности [2]. Эксперименты проводились в сканирующем туннельном микроскопе (СТМ), работающем в атмосферных условиях, в отличие от работы [1], в которой результаты получены при сверхнизкой температуре 4 К. На основе экспериментальных данных анализируются основные геометрические параметры трубок (хиральность и диаметр).

Получение углеродных нанотрубок методом холодной деструкции природного графита [2] является возможным новым дополнением к широко распространенным методам термического разложения графита в дуговом разряде, лазерного испарения [3] и химического осаждения из газовой фазы [4]. Впервые прямое экспериментальное доказательство образования нанотрубок в углеродной смеси высокой реакционной способности (УСВР), получаемой методом холодной деструкции природного графита, было представлено в работе [5]. Исследования УСВР проводились в атомно-силовом микроскопе. Были обнаружены нанотрубки Y-типа в свободном состоянии, названные ветвящимися [6]. Однако детальная структура обнаруженных нановолокон диаметром до нескольких десятков нанометров и длиной до 20 μm не была ясна. В данной работе впервые проведены измерения в СТМ-поверхности нанотрубок из УСВР с атомарным разрешением.

В измерениях использовался модифицированный сканирующий зондовый микроскоп Solver-P47H (ЗАО „НТ-МДТ“, Зеленоград). Все исследования проводились на воздухе при комнатной температуре. Сменная СТМ-головка с жестким сканером (максимальный диапазон сканирования 12 μm) устанавливалась на виброзащитный блок с системой подвесов. Игла для проведения СТМ-измерений механически обрезалась из платиноиридиевой проволоки (Pt(90%), Ir(10%)). Для уменьшения вибрации зонда и подложки в процессе сканирования дополнительно была усовершенствована система акустической защиты.

Выделение нанотрубки из УСВР проводилось стандартными методами. Для разделения компонентов на более мелкие фракции использовалось ультразвуковое диспергирование в растворе диметилового спирта. Далее для уменьшения концентрации неустойчивых наноструктурированных образований, таких как С-С комплексы, графитовые плоскости и аморфный углерод, смесь промывалась в азотной кислоте и отжигалась при температуре 800° С в течение нескольких минут. Однако в результирующей смеси оставались крупные фракции, от которых избавлялись в процессе приготовления образца для исследований. Смесь с увеличенным содержанием нанотрубок насыпалась на свежий скол (этот факт существенен для адгезии нанотрубок) подложки из пиролитического графита. Крупные фрагменты с подложки удалялись с использованием воздушной пушки.

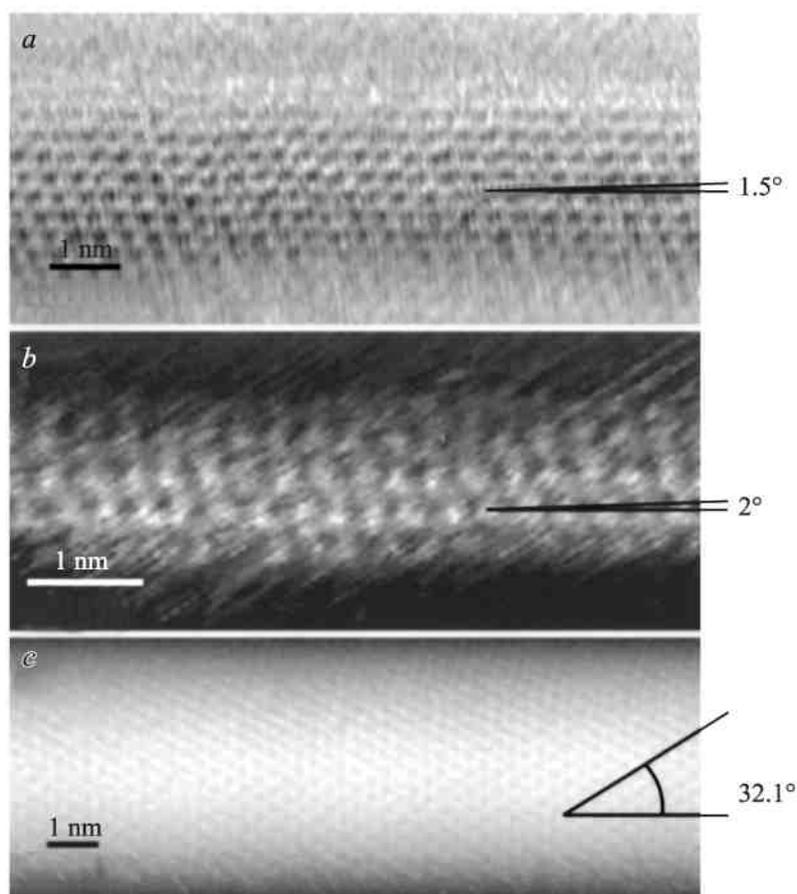
СТМ-измерения проводились в режиме постоянного тока с минимальным усилением обратной связи, имитируя режим „летающей“ иглы. Напряжение между иглой и подложкой составляло 20-100 мВ, ток задавался для различных измерений в пределах 40-200 пА. Большой разброс параметров сканирования связан с различными электрическими характеристиками исследуемых трубок, обусловлен влиянием слоя адсорбата и величиной контактного сопротивления между трубкой и подложкой.

Как было отмечено выше, хиральность и диаметр полностью определяют геометрию поверхности нанотрубок. В свою очередь, структура бездефектных трубок детерминирует их электрические свойства. Общее правило для хиральных нанотрубок гласит: они обладают металлическими свойствами в том случае, когда разность действительных чисел ($n-m$), характеризующих направление вектора хиральности, кратна трем, и полупроводниковыми в остальных случаях [7]. При этом изменение угла хиральности на доли градуса и диаметра нанотрубки на единицы ангстрем может привести к существенным изменениям в проводимости. Данное обстоятельство налагает максимальную точность на проведение измерений.

Для получения достоверных данных, прежде всего, необходимо получить атомное изображение нанотрубки высокого разрешения. Угол измеряется между осью нанотрубки и наиболее плотно упакованными рядами атомов. При этом следует учитывать особенность сканирования графита в туннельном режиме, когда структура поверхности отображается только половиной атомов, с перекрывающимися орбиталями атомов второго подслоя [8]. Влияние подслоя неизбежно в случае многослойных нанотрубок. Погрешность в измерениях может вносить и цилиндрическая форма трубок, так как при сканировании иглы в режиме постоянного тока результат представляет собой конволюцию поверхности зонда и нанотрубки.

На рисунке представлены исследования поверхности нескольких нанотрубок. Для них были вычислены угол хиральности, количество атомов, видимых в сечении, перпендикулярном оси нанотрубки, измерены их ширина и высота. Результаты измерения представлены в таблице.

Хиральность нанотрубок, имеющих малый диаметр, как можно видеть из рисунка, a , b , близка к нулю с точностью до возможных ошибок измерений. Следует отметить, что на рисунке, a более четко прослеживается гексагональная структура, состоящая из шести атомов,



СТМ-изображение углеродных нанотрубок с атомным разрешением. Для каждой нанотрубки показан угол хиральности между рядами гексагонов и осью трубки: a, b — две нанотрубки с малым углом хиральности; c — нанотрубка с большим углом хиральности.

тогда как структура нанотрубки на рисунке, b имеет треугольный вид, состоящий только из половины реально составляющих поверхность атомов. Эффект, связанный с проявлением и исчезновением второ-

№ нанотрубки	Θ , grad	Число видимых атомов	Ширина, nm	Высота, nm	Диаметр свободной нанотрубки (эллиптическое сечение трубки на подложке), nm	Диаметр свободной нанотрубки (счет атомов) nm
a	1.5	8	2.5	0.43	1.04	1.36
b	2	4	1.8	0.22	0.62	0.63
c	32.1	13	7.0	1.30	3.0	3.17

го подслоя атомов в топографии, наблюдается и при сканировании плоской поверхности пиролитического графита при вариации режимов сканирования, таких как напряжение и ток. Эти параметры определяют расстояние между поверхностью подложки и острием зонда, что, в конечном счете, определяет распределение по сечению плотности тока туннелирующих электронов в зазоре и вид получаемого изображения. Естественно, электрические свойства нанотрубок, а именно, их полупроводниковый или металлический характер проводимости будут усиливать этот эффект.

Нанотрубки большего диаметра (см. рисунок, c) могут иметь несколько слоев в своей структуре, и наличие заметного угла хиральности (32.1°C) не вносит больших возмущений в изображение гексагональной структуры поверхности.

В таблице приведены значения, полученные непосредственным измерением ширины и высоты видимой части нанотрубок на подложках. В работе [1] проводятся аналогичные измерения с учетом поправки на уширение скана, вызванного цилиндрической формой нанотрубки. Данная форма вызывает изменение направления вектора плотности туннельного тока, что приводит к уширению диаметра получаемого изображения. Кроме того, под действием ван-дер-ваальсовых сил со стороны подложки нанотрубка не может сохранять свою правильную цилиндрическую форму и в сечении приобретает вид овала [9]. Измеренные высоты трубок подтверждают сделанное предположение. Силы, действующие со стороны зонда, также могут приводить к сплющиванию трубок. Прогиб трубок может стать особо ощутимым при проведении экспериментов в атмосферных условиях (так называемый „самосжатый“ режим туннелирования).

В ряде теоретических работ [10] проводится анализ искажения постоянной решетки графита, связанного с деформацией плоскостей. Считается, что искажение является незначительным и отклоняется на доли процента от постоянной решетки графита. Таким образом, диаметр нанотрубки можно рассчитать, зная количество атомов, которые укладываются по окружности для нехиральной нанотрубки, и расположенных по траектории, максимально приближенной к окружности в случае хиральной нанотрубки. В последнем случае полученный результат должен быть спроецирован на нормаль к оси трубки. При этом можно ошибиться на 1-2 атома,

находящихся на боковых поверхностях. Оценить диаметр нанотрубок можно и из предположения о том, что поперечное сечение нанотрубок на поверхности близко к эллиптическому. Результаты расчетов диаметра свободных нанотрубок двумя способами приведены в таблице. Можно видеть, что отношение экспериментальных величин ширины трубки к ее высоте меняется от 8.2 для самой узкой трубки до 5.4 для самой широкой. Отношение вычисленного диаметра свободной нанотрубки к ее экспериментальной высоте на подложке меняется от 3.2 до 2.3.

Таким образом, впервые продемонстрировано атомарное разрешение на воздухе поверхности нанотрубок, полученных методом холодной деструкции природного графита. Показано заметное изменение формы нанотрубок на подложках из пиролитического графита, проанализированы причины, вызывающие искажения изображений трубок. На основе полученных экспериментальных результатов вычислены угол хиральности и диаметр свободных нанотрубок.

Список литературы

- [1] Venema L.C., Meunier V., Lambin Ph., Dekker C. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. N 4. P. 2991-2996. [2] Петрик В.И. Патент РФ № 2128624 с приоритетом от 17.10.97. [3] Guo T., Nikolaev P., Thess A. et al. // Chem. Phys. Lett. 1995. N 243. P. 49-54. [4] KindH., BonardJM., Hernadi K. et al. // Langmuir. 2000. V. 16. P. 6877-6881. [5] Минаев В.В., Неволин В.К., Петрик В.И. // Микросистемная техника. 2002. № 1. С. 41-42.

ТУННЕЛЬНАЯ МИКРОСКОПИЯ ПОВЕРХНОСТИ ОД- НОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С АТОМНЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

*Московский государственный институт электронной техники,
124498, Россия, Москва, Зеленоград, К- 498, тел: (095)
5327241*

Объекты нанометровых размеров (называемых нередко наноматериалами) привлекают все большее внимание ученых своими уникальными свойствами и возможностями новых применений. Особое место для многих приложений занимают углеродные нанотрубки. Их необычные свойства во многом определяются атомной структурой поверхности трубок. Общей тенденцией свободных нанобъектов является их конгломерация. Например, углеродные нанотрубки объединяются в пучки, рис.1, а последние в сетки и клубки, рис.2.

На данный момент нет устоявшейся теории образования однослойных нанотрубок. Существует гипотеза, что при образовании они слипаются в «пучки» (bundle) либо bundle образуется в момент роста нанотрубок.



Рис1 Модель пучка нанотрубок

Первый этап работы заключался в отработке методов нанесения исследуемого вещества на подложки. Нанотрубки диспергировали в изопропиловом спирте, после чего отдельные пучки нанотрубок осаждались на поверхность пиролитического графита и золотых подложек. При этом пучки нанотрубок разделить таким способом не удалось, что свидетельствует о довольно больших силах связи между нанотрубками в этом материале, препятствующих его разрушению

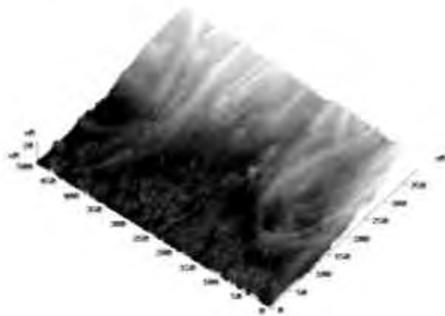
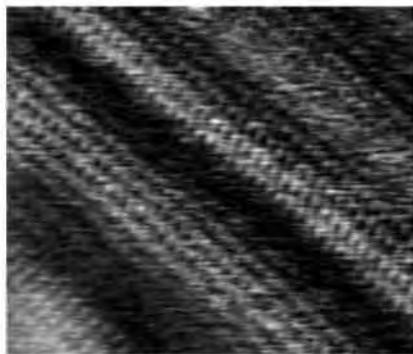


Рис. 2 СТМ изображение «клубка» нанотрубок на золотой подложке

Полученные в ходе исследования туннельные изображения показывают, что большинство трубок в пучках имеют примерно одинаковый диаметр.

При исследовании отдельных нанотрубок следует отметить что, по видимому, сканирующий туннельный микроскоп является единственным прибором, который может определить угол хиральности нанотрубки ϕ [2].

На основе полученных экспериментальных результатов анализируются основные характеристики данного материала.



3. Изображение атомной структуры пучка углеродных нанотрубок

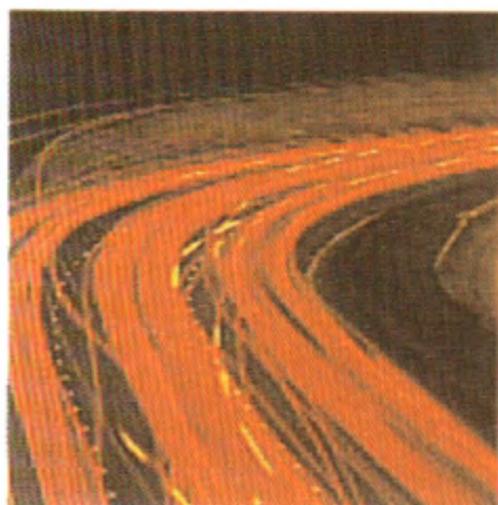
Сканирование проводилось на воздухе при комнатной температуре на оборудовании фирмы НТ-МДТ.

1. Rinzler, A. G., J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. Rodriguez-Macias, P. J. Boul, A. H. Lu, D. Heymann, D. T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M. Rao, P. C Eklund & R. E. Smalley. Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization. *Applied Physics* 67(1998) p.29-37
2. Бобринецкий И.И., Неволин В.К, Петрик В.И., Строганов А.А., Чаплыгин ЮА. Атомная структура нанотрубок из углеродной смеси высокой реакционной способности. Письма в ЖТФ. 2003. том 29, вып 8. с. 84-90.

материалов и технологий

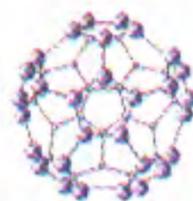
П. ХАРРИС

Углеродные
нанотрубы и
родственные
структуры



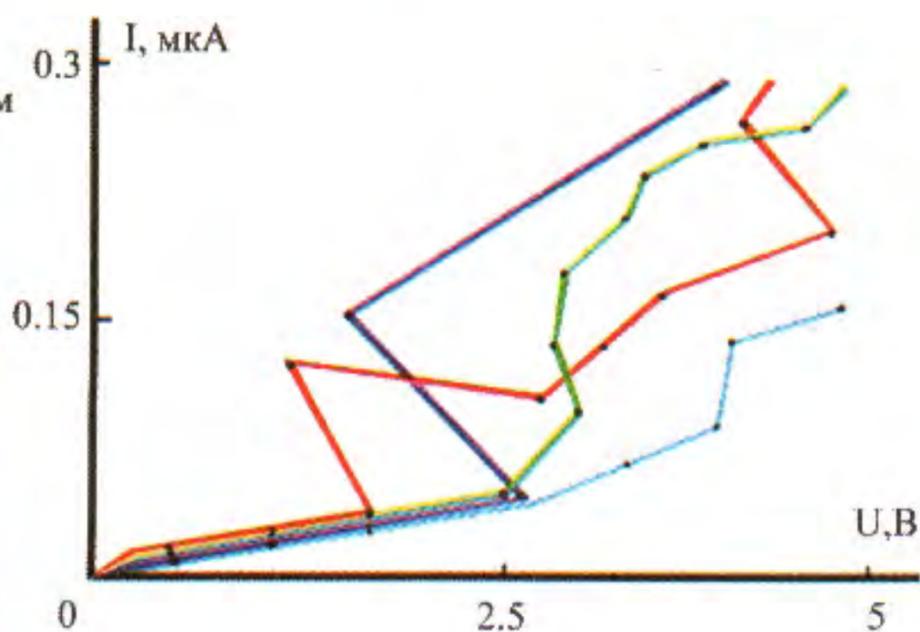
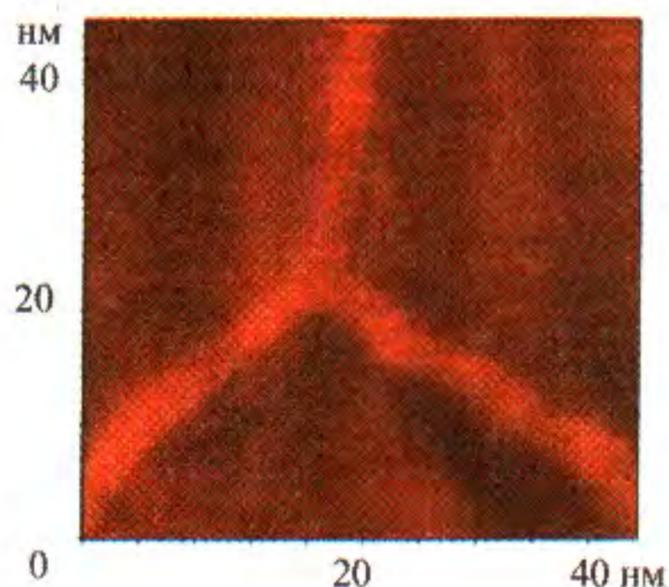
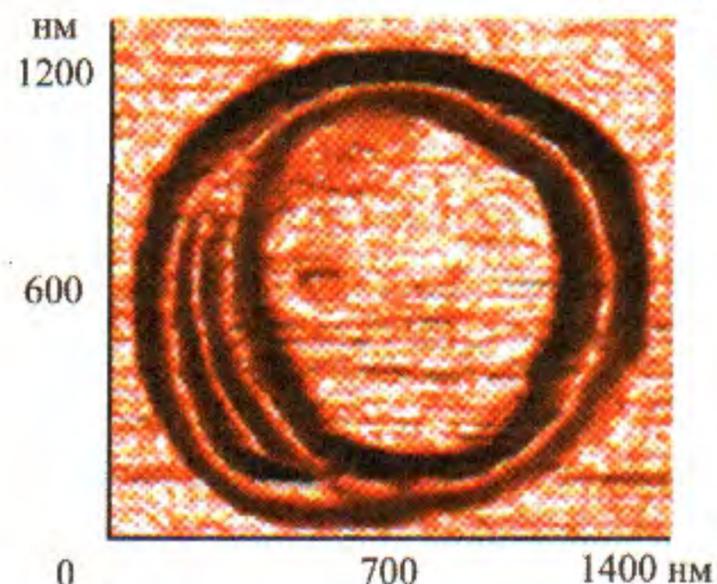
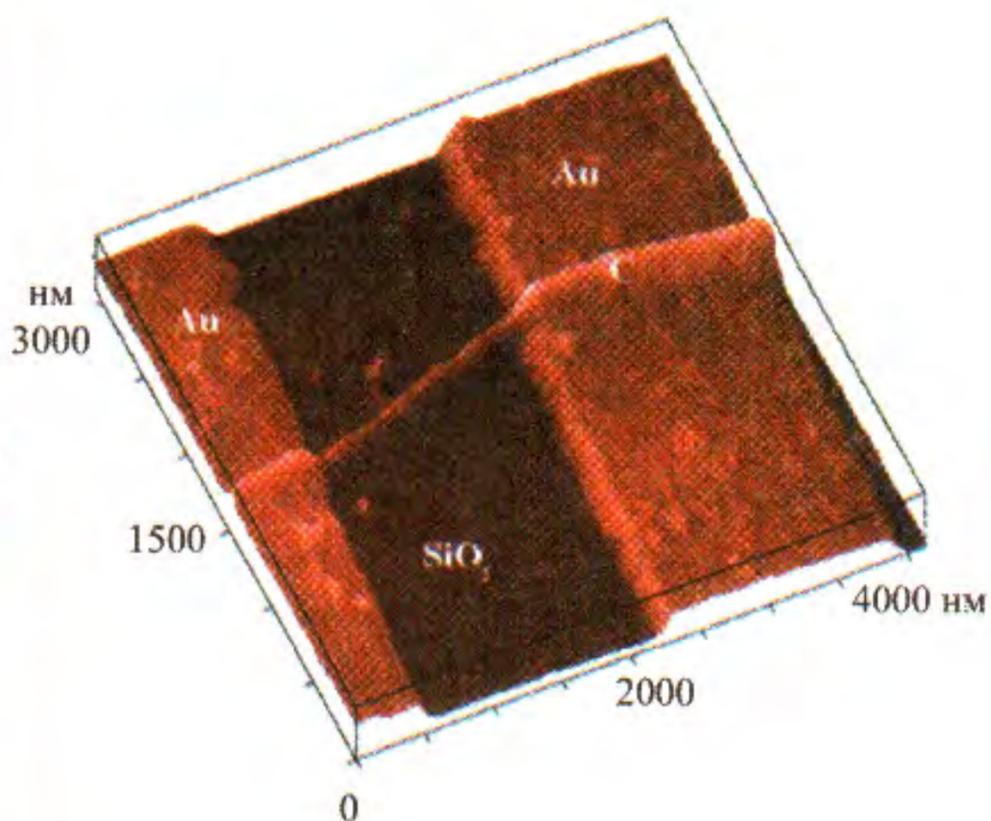
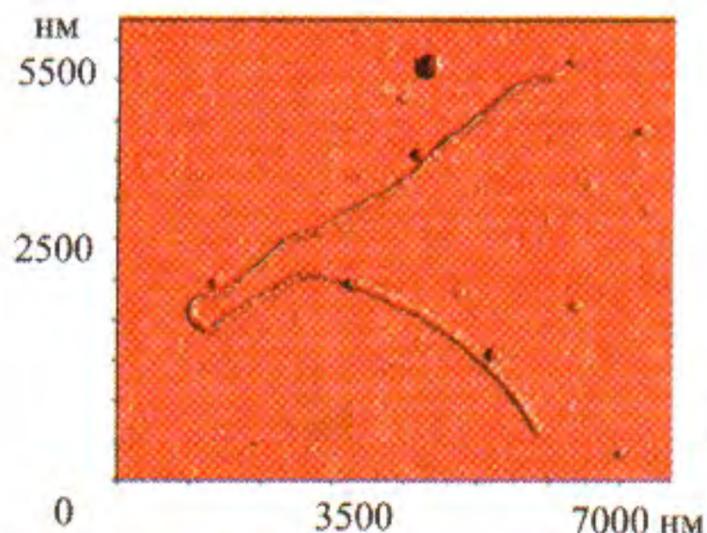
ТЕХНОСФЕРА

Научно-исследовательский институт физики фуллеренов и новых материалов РАН



НИИ ФФиНМ РАН (ак. Петрик В.И.) в 2000-2001 г.г. впервые создан способ холодной деструкции графитовых соединений и получен новый супрамолекулярный углеродный материал, содержащий смесь наноструктурных элементов (углеродные нанотрубки, однослойные и многослойные, нанокольца, нанофракталы и др.).

Совместно с МИЭТ (д.ф.-м.н. Неволин В.К.) на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47N фирмы "НТ-МДТ", г. Зеленоград (д.т.н. Быков В.А.) при комнатной температуре были получены топограммы прямых, кольцевых и ветвящихся нанотрубок, а так же создан двухэлектродный элемент на углеродных нанотрубках, допированных Pt-Pd и измерены его вольт-амперные характеристики.



За дополнительной информацией обращаться по адресу:
Россия, 119002, г. Москва, Кривоарбатский пер., 16/22, а/я 28.
Тел.: 291-99-72, 241-66-67, 974-87-62.

www.fulleren.ru E-mail: fulleren@fulleren.ru

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2123086

На основании Патентного закона Российской Федерации, введенного в действие 14 октября 1992 года, Российским агентством по патентам и товарным знакам выдан настоящий патент на изобретение

СПОСОБ СБОРА РАЗЛИВШЕЙСЯ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ НА ВОДЕ И НА СУШЕ

Патентообладатель(ли):

Петрик Виктор Иванович

по заявке № 97116797, дата поступления: 17.10.97

Приоритет от 17.10.97

Автор(ы) изобретения:

Петрик Виктор Иванович

Патент действует на всей территории Российской Федерации в течение 20 лет с 17 октября 1997 г. при условии своевременной уплаты пошлины за поддержание патента в силе

Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Российской Федерации

г. Москва, 10 декабря 1998 г.

Генеральный директор

А.Д. Корсакин



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2154803

Российским агентством по патентам и товарным знакам на основании Патентного закона Российской Федерации, введенного в действие 14 октября 1992 года, выдан настоящий патент на изобретение

СПОСОБ ДЕСТРУКЦИИ БОЕВЫХ ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Патентообладатель(ли):

Петрик Виктор Иванович

по заявке № 99102158, дата поступления: 09.02.1999

Приоритет от 09.02.1999

Автор(ы) изобретения:

Петрик Виктор Иванович

Патент действует на всей территории Российской Федерации в течение 20 лет с 9 февраля 1999 г. при условии своевременной уплаты пошлины за поддержание патента в силе

Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Российской Федерации

г. Москва, 20 августа 2000 г.

Генеральный директор

А.Д. Корсакин
А.Д. Корсакин



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2154804

Российским агентством по патентам и товарным знакам на основании Патентного закона Российской Федерации, введенного в действие 14 октября 1992 года, выдан настоящий патент на изобретение

СПОСОБ ДЕСТРУКЦИИ БОЕВЫХ ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Патентообладатель(ли):

Петрик Виктор Иванович

по заявке № 99102159, дата поступления: 09.02.1999

Приоритет от 09.02.1999

Автор(ы) изобретения:

Петрик Виктор Иванович

Патент действует на всей территории Российской Федерации в течение 20 лет с 9 февраля 1999 г. при условии своевременной уплаты пошлины за поддержание патента в силе

Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Российской Федерации

г. Москва, 20 августа 2000 г.

Генеральный директор

А.Д. Корчагин
А.Д. Корчагин



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2161427

Российским агентством по патентам и товарным знакам на основании Патентного закона Российской Федерации, введенного в действие 14 октября 1992 года, выдан настоящий патент на изобретение

МАТЕРИАЛ ФИЛЬТРА ДЛЯ СИГАРЕТ

Патентообладатель(ли):

Петрик Виктор Иванович

по заявке № 99119667, дата поступления: 17.09.1999

Приоритет от 17.09.1999

Автор(ы) изобретения:

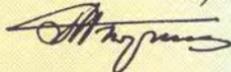
Петрик Виктор Иванович

Патент действует на всей территории Российской Федерации в течение 20 лет с 17 сентября 1999 г. при условии своевременной уплаты пошлины за поддержание патента в силе

Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Российской Федерации

г. Москва, 10 января 2001 г.

Генеральный директор

 А.Д. Коровин



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2163840

Российским агентством по патентам и товарным знакам на основании Патентного закона Российской Федерации, введенного в действие 14 октября 1992 года, выдан настоящий патент на изобретение

**СПОСОБ ОЧИСТКИ ВОДЫ, И/ИЛИ ВОДНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ,
И/ИЛИ ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ОТ НЕФТИ,
НЕФТЕПРОДУКТОВ И ДРУГИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ
ХИМИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ (ВАРИАНТЫ)**

Патентообладатель(ли):

Петрик Виктор Иванович

по заявке № 99120453, дата поступления: 30.09.1999

Приоритет от 30.09.1999

Автор(ы) изобретения:

Петрик Виктор Иванович

Патент действует на всей территории Российской Федерации в течение 20 лет с 30 сентября 1999 г. при условии своевременной уплаты пошлины за поддержание патента в силе

Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Российской Федерации

г. Москва, 10 марта 2001 г.

Генеральный директор

А.Д. Коровин



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2184086

Российским агентством по патентам и товарным знакам на основании Патентного закона Российской Федерации, введенного в действие 14 октября 1992 года, выдан настоящий патент на изобретение

СПОСОБ УДАЛЕНИЯ НЕФТИ, НЕФТЕПРОДУКТОВ И/ИЛИ ХИМИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ИЗ ЖИДКОСТИ, И/ИЛИ ГАЗА И/ИЛИ С ПОВЕРХНОСТИ

Патентообладатель(ли):

Петрик Виктор Иванович

по заявке № 2001108456, дата поступления: 02.04.2001

Приоритет от 02.04.2001

Автор(ы) изобретения:

Петрик Виктор Иванович

Патент действует на всей территории Российской Федерации в течение 20 лет с **2 апреля 2001 г.** при условии своевременной уплаты пошлины за поддержание патента в силе

Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Российской Федерации

г. Москва, 27 июня 2002 г.

Генеральный директор

А.Д. Корчагин
А.Д. Корчагин



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2199351

Российским агентством по патентам и товарным знакам на основании Патентного закона Российской Федерации, введенного в действие 14 октября 1992 года, выдан настоящий патент на изобретение

СПОСОБ ОЧИСТКИ ПЛАЗМЫ КРОВИ ОТ МОЧЕВОЙ КИСЛОТЫ И КРЕАТИНИНА

Патентообладатель(ли):

Петрик Виктор Иванович

по заявке № 2001124392, дата поступления: 04.09.2001

Приоритет от 04.09.2001

Автор(ы) изобретения:

Петрик Виктор Иванович

Патент действует на всей территории Российской Федерации в течение 20 лет с 4 сентября 2001 г. при условии своевременной уплаты пошлины за поддержание патента в силе

Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Российской Федерации

г. Москва, 27 февраля 2003 г.

Генеральный директор

А.Д. Корчагин



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2163883

Российским агентством по патентам и товарным знакам на основании Патентного закона Российской Федерации, введенного в действие 14 октября 1992 года, выдан настоящий патент на изобретение

СПОСОБ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕРОДНОЙ СМЕСИ ВЫСОКОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МЕТОДОМ ХОЛОДНОЙ ДЕСТРУКЦИИ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

Патентообладатель(ли):

Петрик Виктор Иванович

по заявке № 99120454, дата поступления: 30.09.1999

Приоритет от 30.09.1999

Автор(ы) изобретения:

Петрик Виктор Иванович

Патент действует на всей территории Российской Федерации в течение 20 лет с **30 сентября 1999 г.** при условии своевременной уплаты пошлины за поддержание патента в силе

Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Российской Федерации

г. Москва, 10 марта 2001 г.

Генеральный директор

А.Д. Корчагин
А.Д. Корчагин





URKUNDE

Es wird hiermit bescheinigt,
dass für die in der Patentschrift
beschriebene Erfindung ein
europäisches Patent für die in der
Patentschrift bezeichneten Ver-
tragsstaaten erteilt worden ist.

Europäisches Patent Nr.

CERTIFICATE

It is hereby certified that a
European patent has been granted
in respect of the invention
described in the patent specifica-
tion for the Contracting States
designated in the specification.

European patent No.

CERTIFICAT

Il est certifié qu'un brevet
européen a été délivré pour
l'invention décrite dans le
fascicule de brevet, pour les
Etats contractants désignés
dans le fascicule de brevet.

Brevet européen n°

1247856

Patentinhaber

Proprietor of the patent

Titulaire du brevet

Petrik, Viktor Ivanovich
pr. Industrialny, 20-137
St. Petersburg, 195426/RU

Alison Brimelow

Präsidentin des Europäischen Patentamts
President of the European Patent Office
Présidente de l'Office européen des brevets

München, den
Munich,
Fait à Munich, le

16.09.09



(11) **EP 1 247 856 B1**

(12) **EUROPEAN PATENT SPECIFICATION**

(45) Date of publication and mention of the grant of the patent:
16.09.2009 Bulletin 2009/38

(51) Int Cl.:
C09K 3/32 (2006.01) **C02F 1/68** (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01) **B01J 20/32** (2006.01)
B01J 20/20 (2006.01) **B01D 39/00** (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01)

(21) Application number: **01810437.2**

(22) Date of filing: **03.05.2001**

(54) **Method for removing oil, petroleum products and/or chemical pollutants from liquid and/or gas and/or surface**

Verfahren zur Entfernung von Öl, petroleumhaltigen Produkten und/oder chemischen Verunreinigungen aus einer Flüssigkeit und/oder aus einem Gas und/oder von einer Oberfläche

Procédé d'élimination d'huiles, de polluants pétroliers et/ou chimiques contenus dans des liquides et/ou contenus dans du gaz et/ou en surface

(84) Designated Contracting States:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Designated Extension States:
AL LT LV MK RO SI

(56) References cited:
EP-A- 0 456 326 EP-A- 0 457 977
EP-A- 0 691 113 WO-A-97/32571
DE-A- 3 244 093 DE-A- 3 842 994
DE-A- 4 204 560 FR-A- 2 469 134

(30) Priority: **02.04.2001 RU 2001108456**

(43) Date of publication of application:
09.10.2002 Bulletin 2002/41

(73) Proprietor: **Petrik, Viktor Ivanovich**
St. Petersburg, 195426 (RU)

(72) Inventor: **Petrik, Viktor Ivanovich**
St. Petersburg, 195426 (RU)

(74) Representative: **Somervell, Thomas Richard et al**
Marks & Clerk LLP
Alpha Tower
Suffolk Street
Queensway
Birmingham
B1 1TT (GB)

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 200130**
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class
D15, AN 2001-289124 XP002204559 & RU 2 163
840 C (PETRIK V I), 10 March 2001 (2001-03-10)
- **DATABASE WPI Section Ch, Week 200020**
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class
H03, AN 2000-236124 XP002204560 & RU 2 123
086 C (PETRI V I), 10 December 1998 (1998-12-10)
- **DATABASE WPI Section Ch, Week 200130**
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class
E36, AN 2001-289155 XP002204561 & RU 2 163
883 C (PETRIK V I), 10 March 2001 (2001-03-10)
- **DATABASE WPI Section PQ, Week 199410**
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class
Q51, AN 1994-081149 XP002204562 & RU 2 002
970 C (ZUDINI A), 15 November 1993 (1993-11-15)
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 351**
(C-0968), 29 July 1992 (1992-07-29) & JP 04 108342
A (TOSOH CORP; OTHERS: 01), 9 April 1992
(1992-04-09)

Note: Within nine months of the publication of the mention of the grant of the European patent in the European Patent Bulletin, any person may give notice to the European Patent Office of opposition to that patent, in accordance with the Implementing Regulations. Notice of opposition shall not be deemed to have been filed until the opposition fee has been paid. (Art. 99(1) European Patent Convention).

EP 1 247 856 B1

Description

[0001] The invention relates to the field of ecology, in particular to the struggle against pollution of the environment with oil, petroleum products, cyclic and aromatic hydrocarbons, other chemical pollutants, i.e. to purification of a water area, waste waters, industrial machinery, polluted soil and ground, etc., and also to the field of objects used to satisfy the vital requirements of humans and to medicine.

[0002] Known are methods for removing different chemical pollutants from different mediums, for example, methods for purifying water and solid surfaces with the use of a "Primesorb" absorbent (U.S.A.). These are sorption processes with the use of an expensive substance having low absorbing capability.

[0003] As a rule, the known methods for removing chemical pollutants serve for the achievement of a concrete narrow object relating to purification of either a liquid or a gas or a solid surface.

[0004] For example, a method is known for removing an oil film from the surface of water, the method including a closed system of forming a sorbing material (particles of carbon linked by polyethylene), which is on board a ship, dispersing the sorbing material over the surface of the water and collecting it after sorption of the oil (patent US 37831296, class E 02 B 15/04, 1974). Drawbacks of this method are the length of the process of sorbing oil and its low sorbing capability (about 75%), which does not make it possible to have an amount of sorbent on board the ship sufficient to purify large water surfaces. Furthermore, the method is not meant for removing oil and petroleum products from land surfaces.

[0005] Also known is the removal of hydrocarbon chemical pollutants from water with the use of a filter on a carbon base ("Some Aspects of Technology of Preparing Drinking Water," edited by Prof. V.F. Olontsev, Perm, AES RF, 1997, pp. 33-38). A drawback of such a method is the insufficient effectiveness of water purification.

[0006] The use of activated carbon for making filters for tobacco goods is known (application FR No. 2469134, class A 24 D 3/16, 29 May 1981). Activated carbon is used as the substance which detains the nitrogen oxide contained in tobacco smoke. In addition to nitrogen oxide, filters with use of activated carbon (for example, Philip Morris combined filters) also detain nicotine, 3,4 benzopyrene, aromatic hydrocarbons, However, the content of the indicated substances in the case of use of activated carbon cannot be reduced to a level providing a sufficient protective effect.

[0007] All the known methods are means for removal of a certain type of pollutants from the medium being purified and do not have a wide spectrum of action, which limits the possibility of their use and does not ensure that the medium is purified of chemical pollutants to a sufficient degree.

[0008] A method for removing chemical pollutants is known, in particular, by collecting spilled oil and petroleum products, including preparing a carbonaceous mixture of high reaction capability (CMHR), placing the CMHR in a polluted medium by dispersing the CMHR over the surface and/or into the body of the water contaminated by spilled oil or petroleum products, and collecting the CMHR after saturation with (addition to) the oil or petroleum products (patent RU No. 2123086, class E 02 B 15/04, 10 December 1998). In this method the CMHR is prepared from natural graphite processed with acid, by resistance heating. Preparation of the CMHR may be carried out on the ship - collector of the oil. This method is substantially more effective, but the power consumption is relatively high and the presence of complex equipment for production of the CMHR is required.

[0009] Furthermore, the effectiveness of the removal is not high enough to provide the possibility for removal of a wide spectrum of chemical pollutants from the contaminated medium. Furthermore, as a rule, sorbents are for one-shot use.

[0010] RU 2163840 discloses another method for removing chemical pollutants using a carbonaceous mixture of a graphite containing feedstock.

[0011] According to the present invention there is provided a method for removing chemical pollutants as defined in claim 1 below.

[0012] The technical object of the invention is to enhance the effectiveness of the removal of oil and petroleum products, and also to provide for the removal of other chemical pollutants as a result of the presence of a mixture of carbon nanocrystals (carbonaceous nanotubes) in the composition, which have a high absorbing capability in respect to different chemical substances and compounds, in an amount sufficient for the effective removal of pollutants. Furthermore, the possibility for repeated use of the carbonaceous mixture is provided.

[0013] The stated object is achieved in a method for removing chemical pollutants, comprising preparing a carbonaceous mixture of a graphite-containing feedstock, placing the carbonaceous mixture in a contaminated medium and collecting the carbonaceous mixture saturated with pollutants; placing the carbonaceous mixture in the contaminated medium is carried out by dispersing onto a surface and/or into a liquid and/or by placing on a surface and/or by passing a liquid or a gas through a filter, and a mixture of expanded graphite and carbonaceous nanocrystals is used as the carbonaceous mixture, wherein the content of the carbonaceous nanocrystals in the mixture is not less than 10%.

[0014] Wherein the nanocrystals are nanotubes having a size of 1-10 nm, with added thereto free C, C₂, C₃, C₄, C₅ radicals, and/or radicals in the form of one or several connected hexagonals and/or hexagonals with added thereto radicals of the type C, C₂, C₃, C₄, and C₅.

[0015] The preparation of the carbonaceous mixture is carried out by chemical processing of the graphite-containing

feedstock with at least one halogen-oxygen compound having the formula MXO_n , where M is one of the chemical substances of the row: H, NH_4 , Na, K; X is one of the chemical substances of the row: Cl, Br, I; and $n = 1-4$, and subsequent external action resulting in exothermal explosive-like decomposition of the processed graphite-containing stock with subsequent initiation of an autocatalytic breakdown process, wherein application of the action is carried out

at normal pressure and room temperature.

[0016] Wherein the external action is carried out by photochemical or electrochemical or mechanical or thermochemical or sonochemical or direct chemical action.

[0017] Either natural flaked graphite or graphite in the form of powder is used as the graphite-containing feedstock.

[0018] In order to provide the optimum mode of preparation of the carbonaceous mixture, the weight ratio of the

graphite-containing feedstock to the halogen-oxygen compound is taken equal to 2:1.

[0019] When the collection of the spilled oil, petroleum products and other hydrocarbon pollutants is from the surface of water, the carbonaceous mixture may be prepared on the ship collecting the oil or on shore.

[0020] After collecting the carbonaceous mixture of expanded graphite and carbonaceous nanocrystals, which is saturated with chemical pollutants, the collected hydrocarbon pollutants may be removed from the carbonaceous mixture by the compression method (with the use of a press).

[0021] The carbonaceous mixture of expanded graphite and carbonaceous nanocrystals may be used again.

[0022] In particular, the method of removing chemical pollutants is used for the collection of oil and petroleum products from the surface of water, wherein preparation of the carbonaceous mixture of expanded graphite and carbonaceous nanocrystals is carried out on the ship-collector of the oil or on shore, and the placing of the carbonaceous mixture of expanded graphite and carbonaceous nanocrystals on the surface of water is carried out by dispersal into the body of the water and/or onto the surface of the water and/or by the placement of floating barriers on the surface of the water.

[0023] The method For removing chemical pollutants is also used for filtration of drinking water comprising chemical pollutants, including hydrocarbon compounds, with the use of a filter made of a carbonaceous mixture of expanded graphite and carbonaceous nanocrystals.

[0024] Furthermore, the method for removing chemical pollutants is used to purify industrial discharges

[0025] Furthermore, the method for removing chemical pollutants is used for the removal of light fractions of petroleum products or gaseous condensate from free spaces of storage reservoirs

[0026] Furthermore, the method for removing chemical pollutants is used for neutralization of exhaust gases of internal combustion engines as the base of a matrix of a neutralizer of exhaust gases.

[0027] Furthermore, the method for removing chemical pollutants is used as a filter for cigarettes for filtration of cigarette smoke.

[0028] In the field of medicine the method for removing chemical pollutants is used for purification of blood plasma.

[0029] The method for removing chemical pollutants, is also used in the field of medicine for external application in cases of skin integument diseases which are characterized by discharge, in particular in the case of burns and purulent wounds, wherein placement on the skin integument is accomplished by the application of a bandage with a carbonaceous mixture.

[0030] The method for removing chemical pollutants is based on preparing a carbonaceous mixture having a huge reactive and sorption capability in respect to any hydrocarbon compounds, other chemical compounds, metal ions. Such properties of the carbonaceous mixture are due to the presence of nanocrystals of carbon in the form of nanotubes having a size of 1-10 nm and a large degree of disorder, and to the fact that during the preparation of a mixture of natural flaked graphite or graphite in the form of powder or another graphite-containing raw material, not only stratification of crystallites into separate packets of basal planes, as in known methods of preparing expanded graphite, but also breakage of interhexagonal covalent links take place. This results in the formation of energetically stressed atomic compounds of carbon. Furthermore, the prepared carbonaceous mixture is a hydrophobic material, i.e. it does not absorb water and does not combine with water (marginal wetting angle greater than 90°).

[0031] During the preparation of a carbonaceous mixture, chemical processing of the graphite-containing feedstock (natural flaked graphite or graphite in the form of powder) is carried out with halogen-oxygen compounds of the general formula MXO_n , wherein: M is one of the chemical substances of the row: H, NH_4 , Na, K; X is one of the chemical substances of the row: Cl, Br, I; and $n = 1-4$, with the formation of initiating complexes, capable as a result of photochemical, mechanical, thermochemical, sonochemical or direct chemical action, of exothermal explosive-like decomposition with the subsequent initiation of an autocatalytic process of decomposition of the compound. Initiating complexes are introduced into the interlayer space of graphite, their explosive-like decomposition is initiated and there is not only a break of van der Waals links but also of covalent links, which results in the formation of a carbonaceous mixture. When the process is carried out under conditions close to normal atmospheric pressure (760 mmHg) and room temperature (20 DEG C), the formation of carbon nanotubes takes place in a relationship sufficient for the effective removal of chemical pollutants (not less than 10%).

[0032] The process of conversion of graphite (the break of van der Waals links) is carried out under the action of microexplosions of explosive substances introduced into the interlayer spaces of the graphite, in this case the aforesaid

initiating complexes. The explosive substance is in the interlayer space at a molecular level and is initiated in a chemical way to an explosion. As a result of the energy freed by the microexplosion, not only a break of van der Waals links occurs, but there is also a break of interatomic links with the formation of not only nanotubes, but also free radicals C, C₂, C₃, C₄, C₅ and radicals in the form of hexagonals (one or several) with added thereto radicals of the type C, C₂, C₃, C₄, and C₅, which ensure in combination a high reaction capability of the obtained carbonaceous mixture.

[0033] The carbonaceous mixture is a substance in the form of fluff and/or dust with a 99.4% weight content of carbon, with a bulk density of from 0.002 g/cm³ to 0.01 g/cm³, pore size to 40 μm.

[0034] The microstructure of the carbonaceous mixture is formed by granules which have a stretched fiber structure (similar to a shredded bast) on its surface with a diameter of the fibers being about single-digit micrometers and even fractions thereof.

[0035] The process of conversion is carried out in any container (vessel, etc.), including the possible case without access of oxygen.

[0036] The installation for the production of the carbonaceous mixture is compact and does not contain a lot of metal. As a result, a specific feature of the method for removing chemical pollutants is the possibility of preparing the carbonaceous mixture not only under industry conditions, but also directly at the place of use of preliminarily prepared feedstock.

[0037] Preparation of the feedstock for preparing the carbonaceous mixture is carried out in a centralized manner at the place where it is stored and does not require special conditions, energy and labor expenditures. Then it may be conveyed without packaging (like, for example, ordinary earth) or in containers in the necessary amounts together with generating devices to the places of their use or storage (sea, air or ground emergency [life-saving] or liquidation bases, concrete objects). Wherein the carbonaceous mixture in a self-generation modification may be packaged in individual cases (of the fire extinguisher type), may be formed into briquettes and granules, which have the necessary weight characteristics for their remote application onto the objects to be acted on.

[0038] Application of the carbonaceous mixture onto the places of collection of oil and petroleum products and onto other objects may be carried out by spraying from the air, from the surface or from under the surface of water, or by preliminarily applying the material onto the place of a possible spill.

[0039] The physicochemical and technological properties of the carbonaceous mixture make it possible to rapidly and effectively adapt it to concrete conditions of use and to machinery and technologies existing for these purposes (aviation, sea, automobile transport, etc.), or to universalize it.

[0040] The bulk density of the carbonaceous mixture is substantially less than the bulk density of the feedstock. Furthermore, the absorbing capability of the carbonaceous mixture in respect to crude oil is not less than 1 to 50, i.e. one gram of the carbonaceous mixture adds thereto at least 50 grams of hydrocarbon compounds. Thus, the possibility is provided for processing huge contaminated surfaces of the sea for one voyage of the ship, without having to reload it. Wherein the carbonaceous mixture reliably holds the collected petroleum products, hydrocarbon compounds and other chemical pollutants, remaining sufficiently dry, which makes it possible to use the least expensive dry-cargo craft for collection of oil and petroleum products.

[0041] Examples of realization of the method.

Example 1

[0042] When the method for removing oil and petroleum products is being carried out, the discharge of the carbonaceous mixture may be accomplished directly into the body of the water under the contaminated surface or directly onto the surface, and due to the small specific weight it easily rises to and is held on the surface, absorbing therein or adding thereto hydrocarbon pollutants, for example, oil.

[0043] A possible device for feeding the carbonaceous mixture into the mass of water is a device consisting of racks with sprayer heads for supplying a water-air-powder composition into the water, a unit for mixing gas (air) with powder (fluidized powders) and feeding it into the mixing unit with pressure (line) water. A screw centrifugal pump may be used as the source of pressure (line) water. A compressor (blower) is used as the source of air with the pressure necessary for fluidizing the powder.

[0044] When the finely dispersed powder (carbonaceous mixture) is fed to a depth of 0.8-1.0 meter from a carrier moving at a rate of 2 meters per second, 15 grams of powder add to 1.5 kg of oil, wherein the powder relatively rapidly and uniformly mixes with the water and during the period of settling tends to intensively rise. After about one minute has passed, 98% of the powder rises to the surface of the water.

[0045] The carbonaceous mixture added to the hydrocarbon pollutants, for example, to oil, may be easily collected from the surface of the water by known methods.

[0046] The carbonaceous mixture is also easily removed together with oil and other hydrocarbon pollutants from the surface of land with use of cleaning (gathering) machines or after preliminarily washing off the saturated carbonaceous mixture with water into an open canal or any other body of water with subsequent collection like collection from the surface of water.

[0047] The oil or other hydrocarbon pollutants thus collected remain suitable for further use in accordance with their direct purpose, and the pressed out carbonaceous mixture is suitable for repeated use, which is very important in the case of natural calamities and ecological catastrophes related to the spilling of oil, petroleum products, other harmful hydrocarbon compounds, especially when they fall into water.

[0048] In order to prevent the further propagation of an oil spot on a water surface, a floating barrier may be used, this barrier being a cloth cylinder with a "filling" of the carbonaceous mixture. The floating barrier eliminates the flow of the iridescent (oil) film downstream, wherein accumulation of a film of petroleum products before the floating barrier will not occur, which confirms the process of the petroleum products being absorbed by the carbonaceous mixture, as exemplified by purification of the water of small Moscow rivers (Table 1).

Example 2

[0049] The method for removing chemical pollutants used for purification of industrial discharges has shown very good results in respect to the removal of both anions and cations.

[0050] Tests which were carried out and the results of chemical analysis have shown that the carbonaceous mixture has excellent properties in respect to a significant number of organic and inorganic chemical compounds. For example, it absorbs (with a relatively small thickness of the fillers, about 10 cm) petroleum products and ether soluble substances from solutions to levels lower than prescribed maximum permissible concentrations (the degree of purification is more than 1000 times). The carbonaceous mixture has also shown high effectiveness for the removal of many cations, including copper (by 30 times), chromium (+6) (by 5 times), iron (by 3 times), ammonium (by 2-3 times), vanadium (by 5 times), manganese (by 2 times), phosphates (by 35 times), fluorides (by 5 times), nitrates (by 3 times). Furthermore, the carbonaceous mixture works as a sedimentation filter - the concentration of suspended particles decreases by more than 100 times.

[0051] Data on the content of chemical pollutants prior to purification and after one purification with the indicated method are shown in Table 2.

Example 3.

[0052] The method for removing chemical pollutants may be used for purification of drinking tap, well and artesian well water.

[0053] A filter with an 8 cm thickness of the filtering layer of the carbonaceous mixture was used for purifying drinking water. Wherein high effectiveness was achieved in the majority of the most important rated indices. In particular, a high degree of removal of sulphates, sulfides, fluorides, chlorides, nitrates, ammonium nitrogen, iron, zinc, copper, aluminum, manganese, lead, molybdenum, free chlorine was achieved. Reduction of turbidity by 25-60 times, reduction of the amount of suspended particles by 10-30 times are observed.

[0054] Comparative data on the state of the water after purification with the aid of a "Barrier" filter and with the aid of the carbonaceous mixture are presented in Table 3, and comparative data on the purification of drinking water taken from different sources are presented in Table 4.

Example 4.

[0055] Tests of the method in vitro were carried out in the Laboratory of Hemodialysis and Plasmapheresis of the Russian Cardiological Scientific-and-Industrial Complex of the Ministry of Health of the Russian Federation. The tests were carried out with use of a roller pump of the "Gambro" firm and a slot type nozzle. Patients' blood was preliminarily divided on a plasma separator PF-0 5, i.e. the plasma exchange procedure was carried out. The separated plasma was then passed through the carbonaceous mixture.

[0056] Among the 13 analyzed parameters, significant changes were observed in respect to reduction of the level of uric acid (the level of reduction exceeded 50%) and a tendency towards reduction of the level of creatinine (a metabolite of nitrogenous exchange) was noted.

Example 5

[0057] Clinical tests of use of the method for local treatment of wounds have shown the following.

[0058] Since the carbonaceous mixture is a powder which easily penetrates through a layer of medical gauze, in order to prevent the powder falling on a granulating wound, sticking of the powder and its impregnation into the wound, the following bandages were used, which comprise a layer of synthetic nonwoven temporary Dermasafe wound coating, which is formed by thin, porous sterile napkins with a composition of: viscose - 66%, polyester - 34%, or two-three layers of medical gauze and 1-2 layers of porous paper.

EP 1 247 856 B1

[0059] The bandages are envelopes of rectangular shape having dimensions 6x8 or 5x6 cm, inside which is the carbonaceous mixture. In order to check the effectiveness of the bandages being tested in respect to their affect on the bacterial dissemination of wounds, inoculations were carried out to determine the number of microbe bodies on the surface of the wound before and after use of the sorbing bandages. The tests showed a significant reduction of the pus secreted from the wound after use of the sorbing bandages.

Table 1

Date of carrying out analysis	Place where analysis was carried out	Components being determined	Method of analysis	Result of CCA mg/l	
				before barrier	after barrier
09.12.99	Waste waters (Marinsky Park)	Floating petroleum products	IR	0.12	0.010
09.12.99	Nischenka River	Floating petroleum products	IR	0.34	0.035
09.12.99	Chura River	Floating petroleum products	IR	0.4	0.041
09.12.99	Tarakanovka River	Floating petroleum products	IR	0.78	0.050
11.01.00	Chura River	Floating petroleum products	IR	2.7	0.18
11.01.00	Waste waters (Butovo)	Floating petroleum products	IR	5.4	0.96
25.02.00	Waste waters OAO "Nefoprodukty"	Phenols	chromat.	0.11	<0.01
		Petroleum products	IR	86.6	0.05
		Benzopyrene	chromat.	0.8	<0.005
		Hydroquinone	chromat.	2.5	0.5
		Phenolcarboxylic acid	chromat.	63	11

Table 2.

No.	Name of compound	Weight fraction of component in samples, (mg/l)	
		Before purification	After 1st purification
1	Caproic acid	351	191
2	Tetrahydrothiophen	2.1	1.7
3	Isothiazole	10.9	5.0
4	2,3-Dimethyl-1,4-hexadiene	0.8	0.2
5	Isovaleric acid	5.1	1.4
6	Valeric acid	74.9	39.6
7	Enanthic acid	112	82
8	Caprylic acid + Benzoic acid	Σ 55.5	Σ 43.8
9	2-Ethylenehexanoic acid	5.2	0
10	β-Propylacrylic acid	2.9	0
11	Phenylacetic acid	16.3	9.6

EP 1 247 856 B1

(continued)

No.	Name of compound	Weight fraction of component in samples, (mg/l)	
		Before purification	After 1st purification
12	Phenobarbital metabolite	3.2	0
13	1-Methyl phenyl cyclopropane	3.0	0
14	Cyclohexanacetic acid	3.2	2.6
15	Terephthalic anhydride	20.6	6.8
16	Phenol	49.3	14.1
17	Hydrocinnamic acid	14.1	0.3
18	Caprylic acid	9.2	7.8
19	2,3-Dimethylquinoxaline	5.3	1.5
20	N,N-Dimethylformamide	42.6	14.9
21	Cyclopropyl benzene	3.8	0.4
22	α -Phenylbenzyl alcohol	3.8	0
23	Cyclohexanol	294	203
24	Bi	0.043	0.028
25	Ni	0.96	0.36
26	Al	0.61	0.38
27	Na	450	380
28	Cr	2.4	0.55
29	Ca	42.4	33.0
30	Co	0.052	0.012
31	Re	2.4	0.46
32	Hg	0.00066	0.00042
33	Phosphate-ion	25.0	5.8
34	Nitrate-ion	0.11	<0.1
35	As	0.018	0.012
36	Sb	0.01	<0.005

Table 3

Components being determined	Initial water (Ramenskoe city water supply line)	Result of analysis (CCA), mg/l	
		After filter "Barrier" (U.S.A.)	After filter of carbonaceous mixture
Chromaticity, degree	28	23	4
Suspended substances	79	22	3
Turbidity, EMF	117	32	2
Iron, general	8.75	1.87	0.01
Ammonium nitrogen	0.52	0.18	0
Sulfides	0.008	0.004	0.002

EP 1 247 856 B1

(continued)

Components being determined	Initial water (Ramenskoe city water supply line)	Result of analysis (CCA), mg/l	
		After filter "Barrier" (U.S.A.)	After filter of carbonaceous mixture
Fluorides	1.03	0.95	0.87
Phosphates	0.14	0.12	0.08

Table 4

Components being determined	PDK mg/l	Well Orekho-Zuevo city		Well Rasskazovka village		Water line Ramenskoe city	
		Initial water, mg/l	After filter, mg/l	Initial water, mg/l	After filter, mg/l	Initial water, mg/l	After filter, mg/l
Hardness, general	6-8	4.68	4.00	5.6	5.4	5.58	5.28
Nitrates	45	1.1	0.8	21	15.8	2.5	2.0
Sulfates	500	1.5	0	56	44	30	20
Sulfides	0.003	0.001	0	0.004	0.001	0.008	0.002
Ammonium nitrogen	2.5	0	0	2.7	0.48	4.4	0.83
Chromaticity, degrees	20	8	1.5	10	1.8	28	4.0
Turbidity, EMF	2.6	0.6	0.02	1.25	0.06	117	2.0
Suspended substances	15	1.0	0.1	10	1.0	79	3.0
Oxidizability, perm.	5.0	1.2	0.5	3.2	1.0	3.4	2.0
Fluorides	1.5	0.2	0	0.29	0.02	1.03	0.87
Phosphates	3.5	0	0	0.80	0.31	0.14	0.08
Manganese	0.1	0.03	0.01	0	0	0.07	0.012
Iron, general	0,3	0.7	0	5.21	0.01	8.75	0.01
Iron org. (humates)	-	0	0	0.28	0	1.36	0.03
Copper	1.0	0	0	0.01	0	0.04	0
Aluminum	0.5	0	0	0.03	0	2.3	0.48
Lead	0.03	0	0	0	0	0.01	0.007
Zinc	5.0	0.17	0.05	0	0	0	0
Chlorine, resid. free.	0.3-0.5	0.06	0	0	0	3.00	0.03
Mineralization	1000	210	170	340	250	350	260
Chloride	350	2.9	2.7	17.5	16.6	6.8	6.5
Molybdenum	0.25	0	0	0	0	3.5	0.7

Claims

- 5 1. A method for removing chemical pollutants, comprising preparing a carbonaceous mixture of a graphite-containing feedstock, placing the carbonaceous mixture in a contaminated medium and collecting the carbonaceous mixture saturated with pollutants, **characterized in that** placing the carbonaceous mixture in the contaminated medium is carried out by dispersing onto a surface and/or into a liquid and/or by placing on a surface and/or by passing a liquid or a gas through a filter, and a mixture of expanded graphite and carbonaceous nanocrystals is used as the carbonaceous mixture, wherein the content of the carbonaceous nanocrystals in the mixture is not less than 10%, and
- 10 **characterized in that** the nanocrystals are nanotubes having a size of 1-10 nm, with added thereto free C, C₂, C₃, C₄, C₅ radicals, and/or radicals in the form of one or several connected hexagonals and/or hexagonals with added thereto radicals of the type C, C₂, C₃, C₄ and C₅.
- 15 2. A method for removing chemical pollutants according to claim 1, **characterized in that** preparing the carbonaceous mixture is carried out by chemical processing of the graphite-containing feedstock with at least one halogen-oxygen compound having the formula MXO_n, where M is one of the chemical substances of the row: H, NH₄, Na, K; X is one of the chemical substances of the row: Cl, Br, I; and n = 1-4, and subsequent external action resulting in exothermal explosive-like decomposition of the processed graphite-containing stock with subsequent initiation of an autocatalytic breakdown process, wherein application of the action is carried out at normal pressure and room temperature.
- 20 3. A method for removing chemical pollutants according to claim 2, **characterized in that** the external action is carried out by photochemical or electrochemical or mechanical or thermochemical or sonochemical or direct chemical action.
- 25 4. A method for removing chemical pollutants according to any one of claims 1-3, **characterized in that** either natural flaked graphite or graphite in the form of powder is used as the graphite-containing feedstock.
- 30 5. A method for removing chemical pollutants according to any one of claims 1-3, **characterized in that** the weight ratio of the graphite-containing feedstock to the halogen-oxygen compound is equal to 2:1.
- 35 6. A method for removing chemical pollutants according to any one of claims 1-5, **characterized in that** after collecting the carbonaceous mixture of expanded graphite and carbonaceous nanocrystals which is saturated with chemical pollutants, the collected hydrocarbon pollutants are removed from the carbonaceous mixture by the compression method.
- 40 7. A method for removing chemical pollutants according to claim 6, **characterized in that** after removal of the chemical pollutants, the carbonaceous mixture of expanded graphite and carbonaceous nanocrystals are used again.
- 45 8. A method for removing chemical pollutants according to claim 6, **characterized in that** the squeezing is accomplished with a press.
- 50 9. A method for removing chemical pollutants according to any one of claims 1-8, **characterized in that** it is used for collecting oil and petroleum products from the surface of water, wherein preparation of the carbonaceous mixture of expanded graphite and carbonaceous nanocrystals is carried out on the ship-collector of the oil or on shore, and the placing of the carbonaceous mixture of expanded graphite and carbonaceous nanocrystals on the surface of water is carried out by dispersal into the body of the water and/or onto the surface of the water and/or by the placement of floating barriers on the surface of the water.
- 55 10. A method for removing chemical pollutants according to any one of claims 1-8, **characterized in that** it is used for filtering drinking water comprising chemical pollutants, including hydrocarbon compounds, with the use of a filter made of a carbonaceous mixture of expanded graphite and carbonaceous nanocrystals.
11. A method for removing chemical pollutants according to any one of claims 1-8, **characterized in that** it is used to purify industrial discharges.
12. A method for removing chemical pollutants according to any one of claims 1-8, **characterized in that** it is used for the removal of light fractions of petroleum products or gaseous condensate from free spaces of storage reservoirs.
13. A method for removing chemical pollutants according to any one of claims 1-8, **characterized in that** it is used for

neutralization of exhaust gases of internal combustion engines as the base of a matrix of a neutralizer of exhaust gases.

- 5 14. A method for removing chemical pollutants according to any one of claims 1-8, **characterized in that** it is used as a filter for cigarettes for filtration of cigarette smoke.
15. A method for removing chemical pollutants according to any one of claims 1-8, **characterized in that** it is used for purification of blood plasma.
- 10 16. A method for removing chemical pollutants according to any one of claims 1-9, **characterized in that** it is used as a sorbent for external application in cases of skin integument diseases which are **characterized by** discharge, where placement on the skin integument is accomplished by the application of a bandage with a carbonaceous mixture.
- 15 17. A method for removing chemical pollutants according to claim 16, **characterized in that** it is used for treatment of burns and purulent wounds.

Patentansprüche

- 20
1. Verfahren zur Entfernung chemischer Verunreinigungen, umfassend das Herstellen einer kohlenstoffhaltigen Mischung eines graphithaltigen Ausgangsmaterials, Eingeben der kohlenstoffhaltigen Mischung in ein kontaminiertes Medium und Auffangen der mit Verunreinigungen gesättigten kohlenstoffhaltigen Mischung, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Eingeben der kohlenstoffhaltigen Mischung in das verunreinigte Medium durch Dispergieren auf eine Oberfläche und/oder in eine Flüssigkeit und/oder durch Aufgeben auf eine Oberfläche und/oder durch Hindurchführen einer Flüssigkeit oder eines Gases durch ein Filter erfolgt und eine Mischung von Blähgraphit und kohlenstoffhaltigen Nanokristallen als kohlenstoffhaltige Mischung verwendet wird, wobei der Gehalt an kohlenstoffhaltigen Nanokristallen in der Mischung nicht weniger als 10 % beträgt und **dadurch gekennzeichnet, dass** die Nanokristalle Nanoröhren sind, die eine Größe von 1-10 nm aufweisen, mit angelagerten freien C-, C₂-, C₃-, C₄-, C₅-Radikalen und/oder Radikalen in Form eines oder mehrerer verbundener Hexagonale und/oder Hexagonale mit angelagerten Radikalen des Typs C, C₂, C₃, C₄ und C₅.
- 25
2. Verfahren für das Entfernen chemischer Verunreinigungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Herstellen der kohlenstoffhaltigen Mischung durch chemisches Verarbeiten des graphithaltigen Ausgangsmaterials mit mindestens einer Halogensauerstoffverbindung, die die Formel MXO_n aufweist, wobei M eine der chemischen Substanzen der Reihe: H, NH₄, Na, K ist; X eine der chemischen Substanzen der Reihe: Cl, Br, I ist; und n = 1-4 ist, und durch einen darauffolgenden externen Arbeitsgang erfolgt, der zur exothermen explosionsähnlichen Zersetzung des verarbeiteten graphithaltigen Ausgangsmaterials mit darauffolgendem Initiieren eines autokatalytischen Abbauvorgangs führt, wobei die Ausführung des Arbeitsgangs bei normalem Druck und normaler Raumtemperatur erfolgt.
- 30
3. Verfahren zur Entfernung chemischer Verunreinigungen nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der externe Arbeitsgang durch fotochemischen oder elektrochemischen oder mechanischen oder thermochemischen oder sonochemischen oder direkten chemischen Arbeitsgang erfolgt.
- 35
4. Verfahren zur Entfernung chemischer Verunreinigungen nach einem der Ansprüche 1-3, **dadurch gekennzeichnet, dass** entweder natürlicher flockenförmiger Graphit oder Graphit in Form von Pulver als graphithaltiges Ausgangsmaterial verwendet wird.
- 40
5. Verfahren zur Entfernung chemischer Verunreinigungen nach einem der Ansprüche 1-3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gewichtsverhältnis des graphithaltigen Ausgangsmaterials zur Halogensauerstoffverbindung gleich 21 ist.
- 45
6. Verfahren zur Entfernung chemischer Verunreinigungen nach einem der Ansprüche 1-5, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach dem Auffangen der kohlenstoffhaltigen Mischung von Blähgraphit und kohlenstoffhaltigen Nanokristallen, die mit chemischen Verunreinigungen gesättigt ist, die aufgefangenen Kohlenwasserstoffverunreinigungen aus der kohlenstoffhaltigen Mischung durch das Kompressionsverfahren entfernt werden.
- 50
7. Verfahren zur Entfernung chemischer Verunreinigungen nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach
- 55

dem Entfernen der chemischen Verunreinigungen die kohlenstoffhaltige Mischung von Blähgraphit und kohlenstoffhaltigen Nanokristallen wieder verwendet wird.

- 5 8. Verfahren zur Entfernung chemischer Verunreinigungen nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Zusammendrücken mit einer Presse erreicht wird.
- 10 9. Verfahren zur Entfernung chemischer Verunreinigungen nach einem der Ansprüche 1-8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zum Auffangen von Öl- und Erdölprodukten von der Oberfläche von Wasser verwendet wird, wobei das Herstellen der kohlenstoffhaltigen Mischung von Blähgraphit und kohlenstoffhaltigen Nanokristallen auf dem Schiffskollektor für das Öl oder an Land erfolgt und das Aussetzen der kohlenstoffhaltigen Mischung von Blähgraphit und kohlenstoffhaltigen Nanokristallen auf die Oberfläche von Wasser durch Dispergieren in den Wasserkörper und/oder auf die Oberfläche des Wassers und/oder durch Positionieren von schwimmenden Barrieren auf die Oberfläche des Wassers erfolgt.
- 15 10. Verfahren zur Entfernung chemischer Verunreinigungen nach einem der Ansprüche 1-8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zum Filtrieren von Trinkwasser, das chemische Verunreinigungen, einschließlich Kohlenwasserstoffverbindungen, umfasst unter Zuhilfenahme eines Filters verwendet wird, das aus einer kohlenstoffhaltigen Mischung von Blähgraphit und kohlenstoffhaltigen Nanokristallen besteht.
- 20 11. Verfahren zur Entfernung chemischer Verunreinigungen nach einem der Ansprüche 1-8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zum Reinigen industrieller Einleitungen angewendet wird.
- 25 12. Verfahren zur Entfernung chemischer Verunreinigungen nach einem der Ansprüche 1-8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zum Entfernen leichter Fraktionen von Erdölprodukten oder gasförmigem Kondensat aus den Leerräumen von Speicherreservoirs angewendet wird.
- 30 13. Verfahren zur Entfernung chemischer Verunreinigungen nach einem der Ansprüche 1-8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zum Neutralisieren von Abgasen von Verbrennungsmotoren als Basis einer Matrix eines Neutralisators für Abgase angewendet wird.
- 35 14. Verfahren zur Entfernung chemischer Verunreinigungen nach einem der Ansprüche 1-8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es als Filter für Zigaretten für das Filtern von Zigarettenrauch angewendet wird.
- 40 15. Verfahren zur Entfernung chemischer Verunreinigungen nach einem der Ansprüche 1-8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zum Reinigen von Blutplasma angewendet wird.
- 45 16. Verfahren zur Entfernung chemischer Verunreinigungen nach einem der Ansprüche 1-9, **dadurch gekennzeichnet, dass** es als Sorbenz für die äußere Anwendung in Fällen von Hautintegumentkrankheiten verwendet wird, die durch Absonderung **gekennzeichnet** sind, wobei das Aufbringen auf das Hautintegument durch Anbringen einer Binde mit einer kohlenstoffhaltigen Mischung erreicht wird.
17. Verfahren zur Entfernung chemischer Verunreinigungen nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zum Behandeln von Verbrennungen und eitrigen Wunden angewendet wird.

Revendications

- 50 1. Procédé d'élimination de polluants chimiques, comprenant la préparation d'un mélange carboné d'une charge d'alimentation contenant du graphite, le placement du mélange carboné dans un milieu contaminé et de récupération du mélange carboné saturé avec les polluants, **caractérisé en ce que** le placement du mélange carboné dans le milieu contaminé est réalisé par une dispersion sur une surface et/ou dans un liquide et/ou par un placement sur une surface et/ou en faisant passer un liquide ou un gaz à travers un filtre, et un mélange de graphite expansé et de nanocristaux carbonés est utilisé en tant que mélange carboné, dans lequel la teneur en nanocristaux carbonés dans le mélange n'est pas inférieure à 10%, et **caractérisé en ce que** les nanocristaux sont des nanotubes possédant une taille de 1-10 nm, avec ajoutés à ceux-ci des radicaux libres C, C₂, C₃, C₄, C₅, et/ou des radicaux sous la forme d'un ou de plusieurs systèmes hexagonaux reliés et/ou des systèmes hexagonaux avec ajoutés à ceux-ci des radicaux du type C, C₂, C₃, C₄ et C₅.

- 5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
2. Procédé d'élimination de polluants chimiques selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la préparation du mélange carboné est réalisée par un traitement chimique de la charge d'alimentation contenant du graphite avec au moins un composé d'halogène-oxygène présentant la formule MXO_n , où M est une des substances chimiques de la ligne: H, NH_4 , Na, K; X est une des substances chimiques de la ligne: Cl, Br, I; et n = 1-4, et une action externe subséquente conduisant à une décomposition exothermique de type explosive de la charge contenant du graphite traitée avec une initiation subséquente d'un procédé de rupture auto-catalytique, dans lequel l'application de l'action est réalisée à une pression normale et une température ambiante.
 3. Procédé d'élimination de polluants chimiques selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** l'action externe est réalisée par une action photochimique ou électrochimique ou mécanique ou thermochimique ou sonochimique ou chimique directe.
 4. Procédé d'élimination de polluants chimiques selon l'une quelconque des revendications 1-3, **caractérisé en ce que** soit du graphite naturel en flocons, soit du graphite sous la forme d'une poudre est utilisé en tant que charge d'alimentation contenant du graphite.
 5. Procédé d'élimination de polluants chimiques selon l'une quelconque des revendications 1-3, **caractérisé en ce que** le rapport en poids de la charge d'alimentation contenant du graphite sur le composé d'halogène-oxygène est égal à 21.
 6. Procédé d'élimination de polluants chimiques selon l'une quelconque des revendications 1-5, **caractérisé en ce que**, après la récupération du mélange carboné de graphite expansé et de nanocristaux carbonés qui est saturé avec les polluants chimiques, les polluants hydrocarbures récupérés sont éliminés à partir du mélange carboné par le procédé de compression.
 7. Procédé d'élimination de polluants chimiques selon la revendication 6, **caractérisé en ce que**, après l'élimination des polluants chimiques, le mélange carboné de graphite expansé et de nanocristaux carbonés est utilisé à nouveau.
 8. Procédé d'élimination de polluants chimiques selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** la compression est accomplie avec une presse.
 9. Procédé d'élimination de polluants chimiques selon l'une quelconque des revendications 1-8, **caractérisé en ce qu'il** est employé pour récupérer du pétrole et des produits pétroliers à partir de la surface de l'eau, où la préparation du mélange carboné de graphite expansé et de nanocristaux carbonés est réalisée sur le bateau-récupérateur du pétrole ou sur le rivage, et le placement du mélange carboné de graphite expansé et de nanocristaux carbonés sur la surface de l'eau est réalisé par une dispersion dans la masse de l'eau et/ou sur la surface de l'eau et/ou par le placement de barrières flottantes sur la surface de l'eau.
 10. Procédé d'élimination de polluants chimiques selon l'une quelconque des revendications 1-8, **caractérisé en ce qu'il** est employé pour filtrer de l'eau potable comprenant des polluants chimiques, incluant des composés hydrocarbures, avec l'utilisation d'un filtre composé d'un mélange carboné de graphite expansé et de nanocristaux carbonés.
 11. Procédé d'élimination de polluants chimiques selon l'une quelconque des revendications 1-8, **caractérisé en ce qu'il** est employé pour purifier des rejets industriels.
 12. Procédé d'élimination de polluants chimiques selon l'une quelconque des revendications 1-8, **caractérisé en ce qu'il** est employé pour l'élimination de fractions légères de produits pétroliers ou d'un produit de condensation gazeux provenant d'espaces libres de réservoirs de stockage.
 13. Procédé d'élimination de polluants chimiques selon l'une quelconque des revendications 1-8, **caractérisé en ce qu'il** est employé pour la neutralisation de gaz d'échappement de moteurs à combustion interne comme la base d'une matrice d'un agent neutralisant les gaz d'échappement.
 14. Procédé d'élimination de polluants chimiques selon l'une quelconque des revendications 1-8, **caractérisé en ce qu'il** est employé en tant que filtre pour des cigarettes pour la filtration de la fumée de cigarette.
 15. Procédé d'élimination de polluants chimiques selon l'une quelconque des revendications 1-8, **caractérisé en ce**

qu'il est employé pour la purification de plasma sanguin.

5 16. Procédé d'élimination de polluants chimiques selon l'une quelconque des revendications 1-9, **caractérisé en ce qu'il est employé en tant que sorbant pour une application externe dans des cas de maladies du tégument dermique qui sont caractérisées par** une suppuration, où le placement sur le tégument dermique est accompli par l'application d'un bandage avec un mélange carboné.

10 17. Procédé d'élimination de polluants chimiques selon la revendication 16, **caractérisé en ce qu'il est employé pour le traitement de brûlures et de plaies purulentes.**

15

20

25

30

35

40

45

50

55

REFERENCES CITED IN THE DESCRIPTION

This list of references cited by the applicant is for the reader's convenience only. It does not form part of the European patent document. Even though great care has been taken in compiling the references, errors or omissions cannot be excluded and the EPO disclaims all liability in this regard.

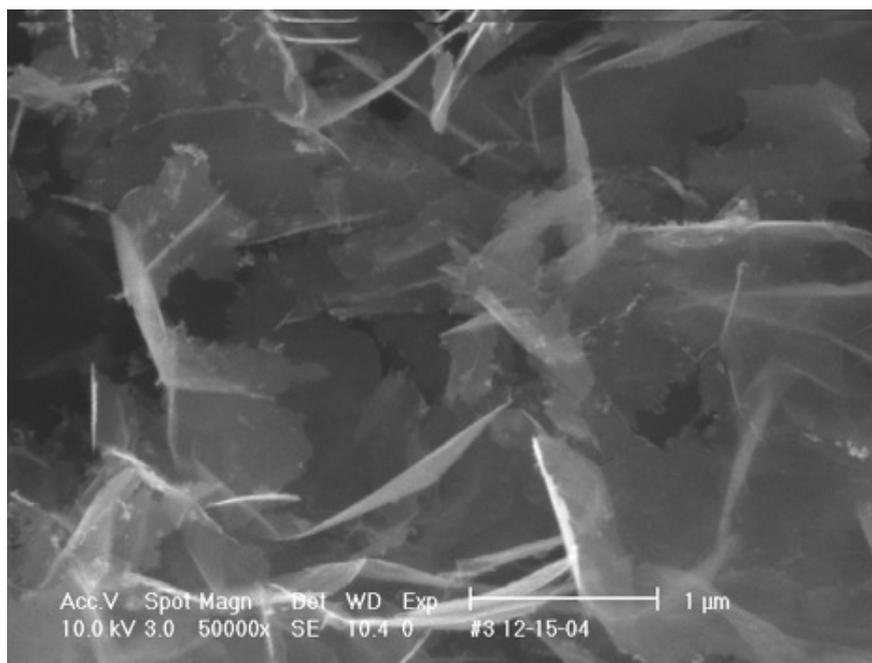
Patent documents cited in the description

- US 37831296 B [0004]
- FR 2469134 [0006]
- RU 2123086 [0008]
- RU 2163840 [0010]

Non-patent literature cited in the description

- Some Aspects of Technology of Preparing Drinking Water. AES RF, 1997, 33-38 [0005]

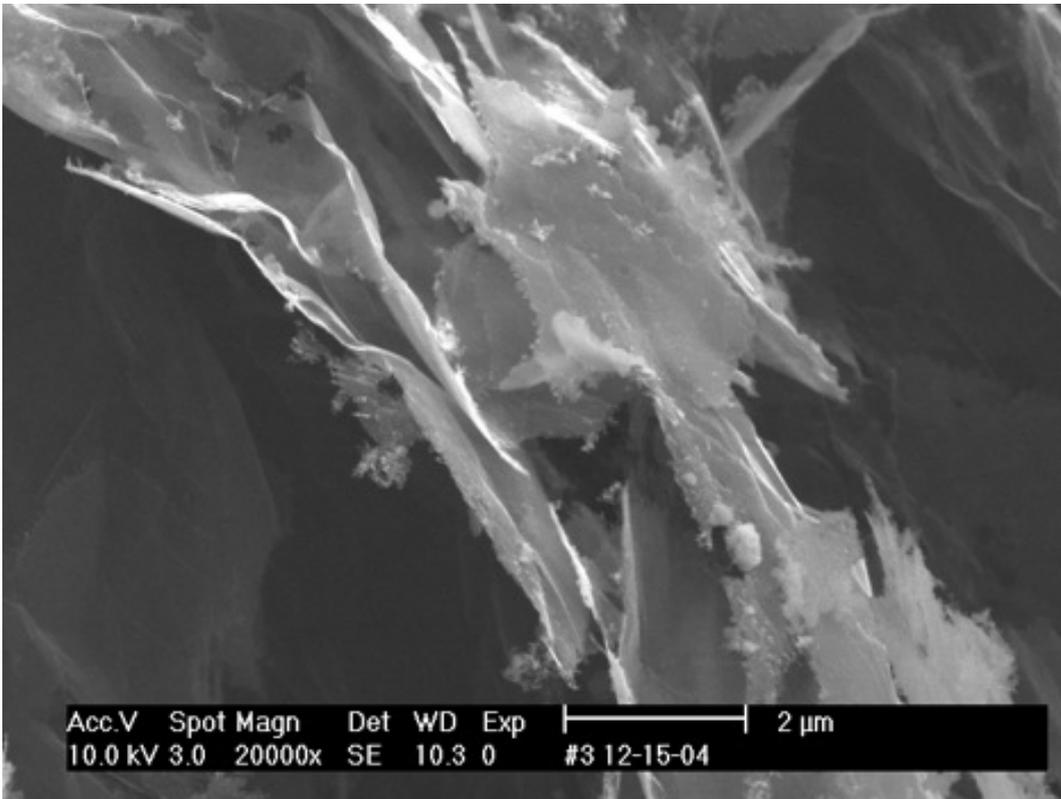
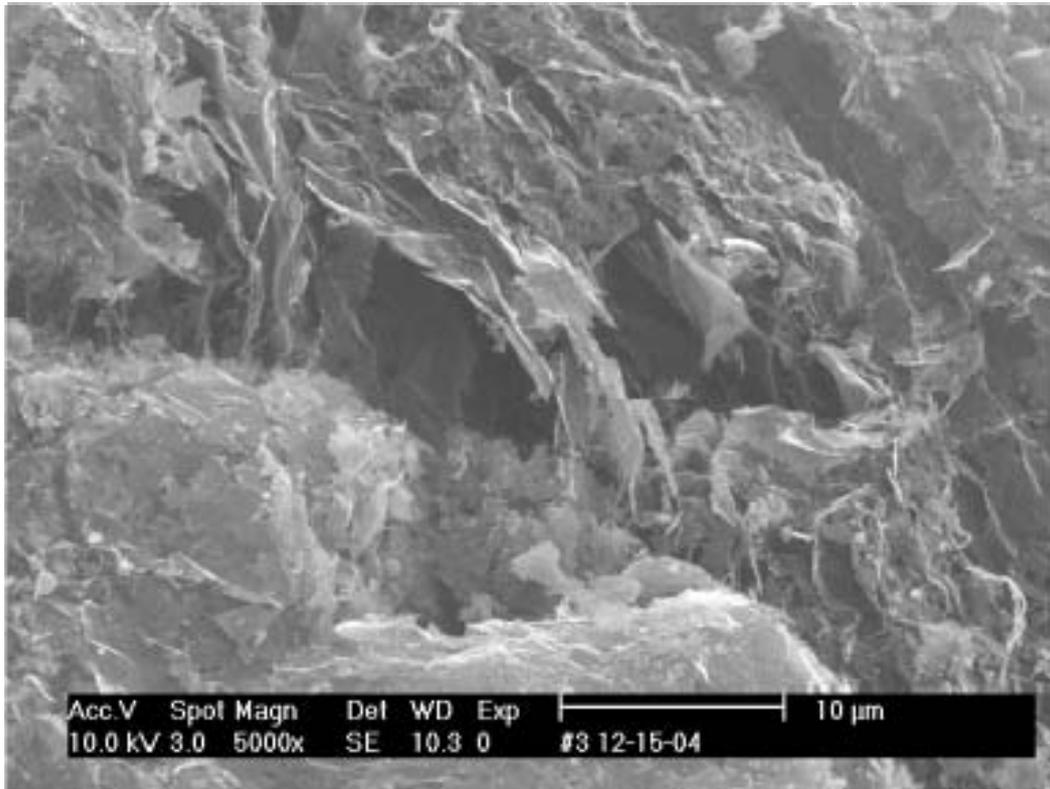
Фотографии наноуглеродных структур выполненные в University of California Irvine (США) профессором Wen-An Chiou, Ph.D. в 2006 году.

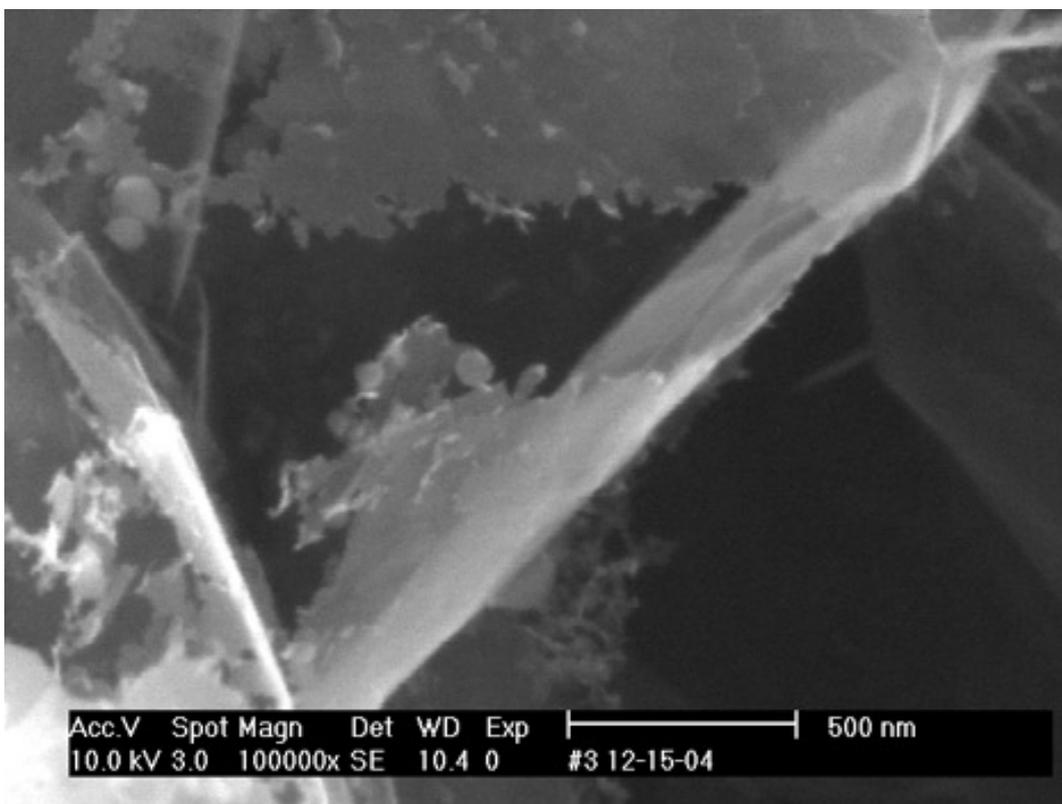
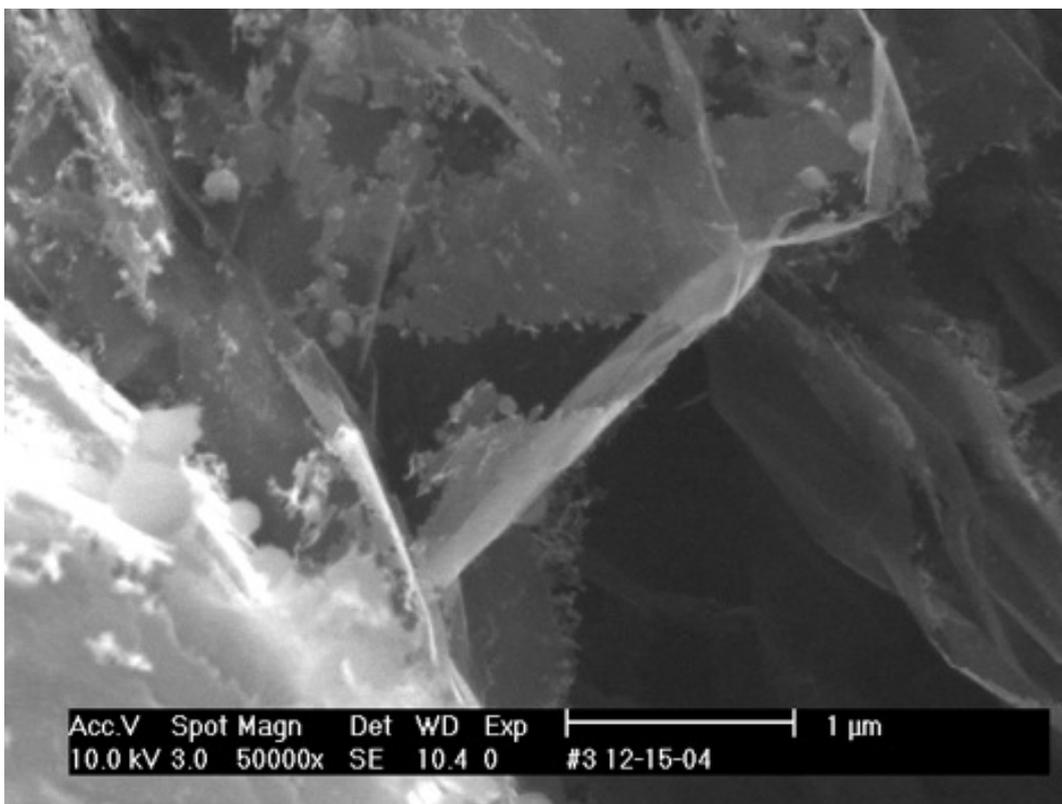


УСВР, произведенный в режиме самоускоряющейся разветвленной цепной реакции с автотермической генерацией активных центров, состоит из хаотически сросшихся между собой отдельных графенов. Нанотрубки или другие каркасные углеродные образования в произведенном таким способом материале не обнаруживаются.

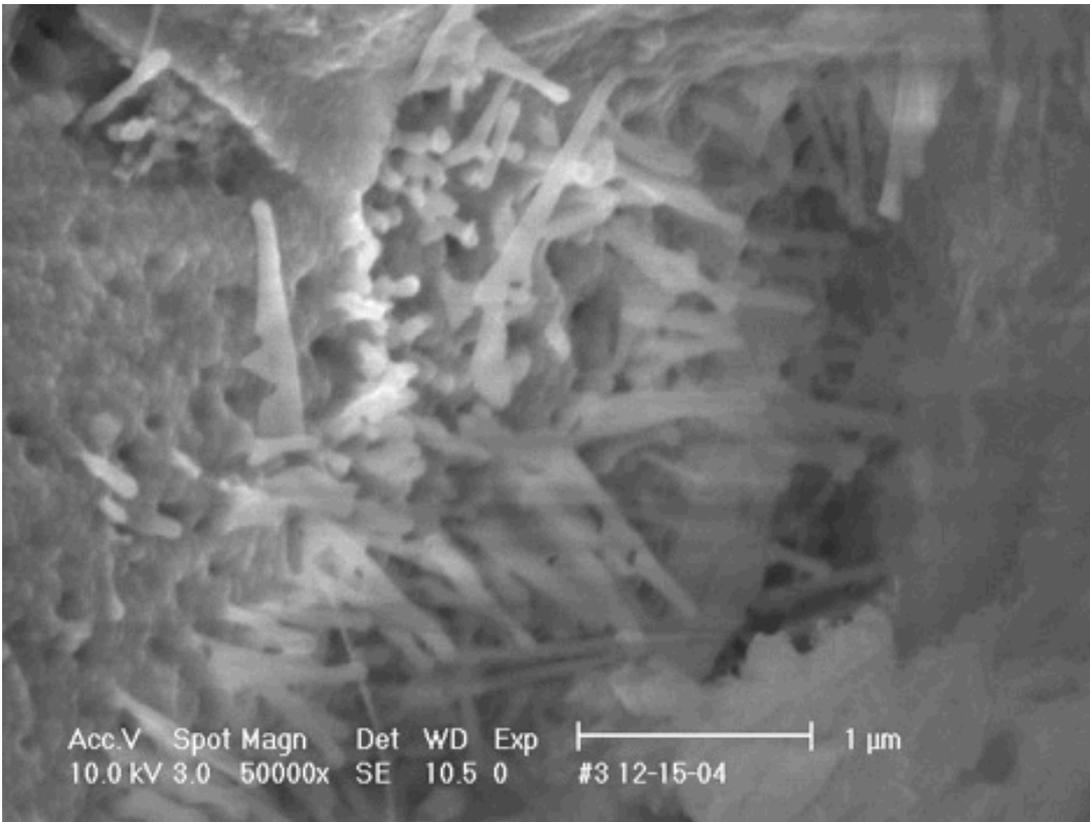
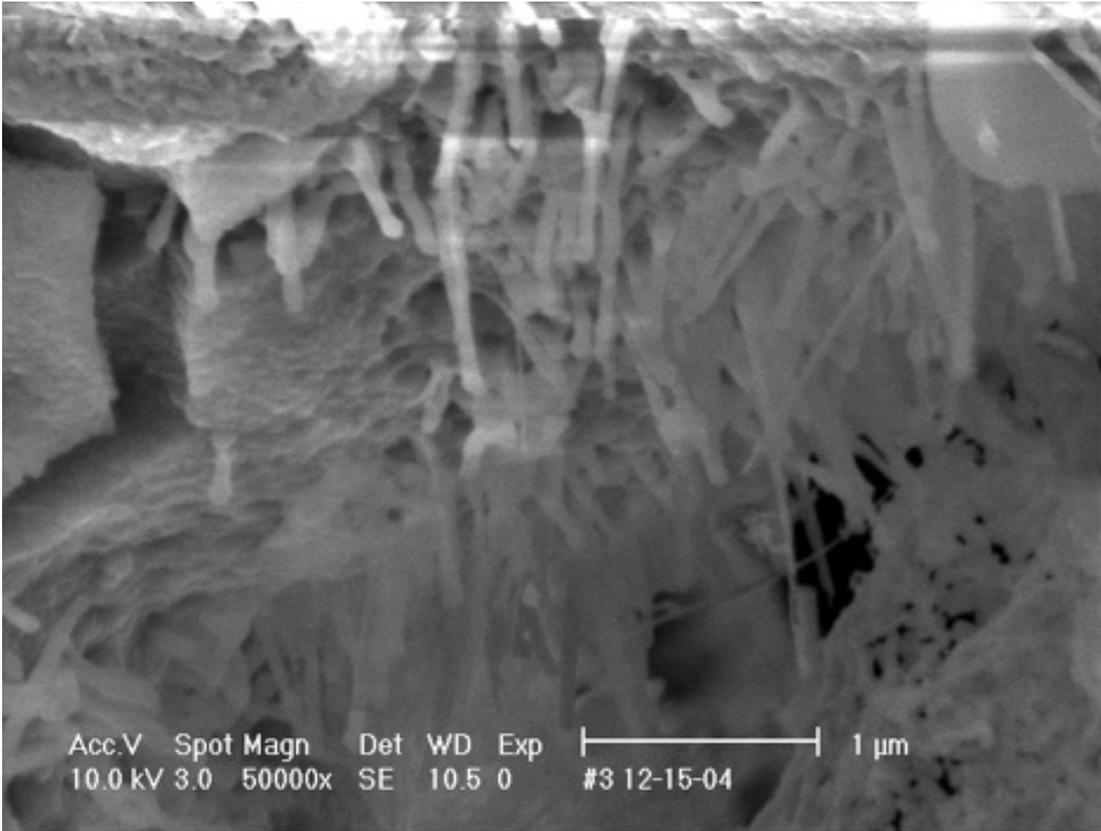
Ниже приведены фотографии УСВР, полученного в результате автокаталитического разложения находящегося в межслоевых пространствах углеродной матрицы химического соединения $C_{12}O_7$, протекающего в режиме холодной цепной реакции.

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



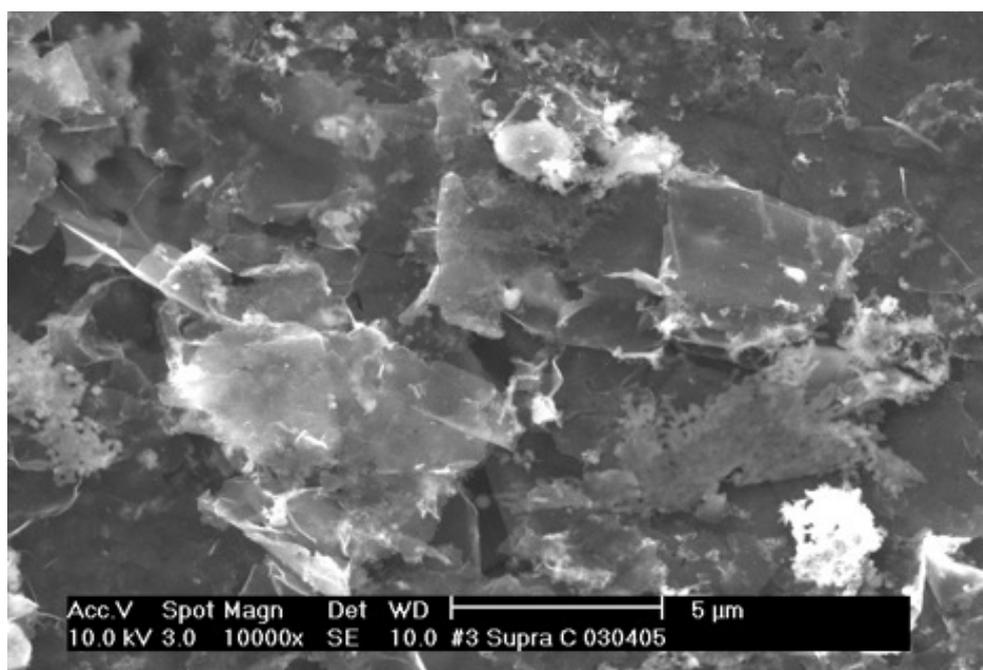
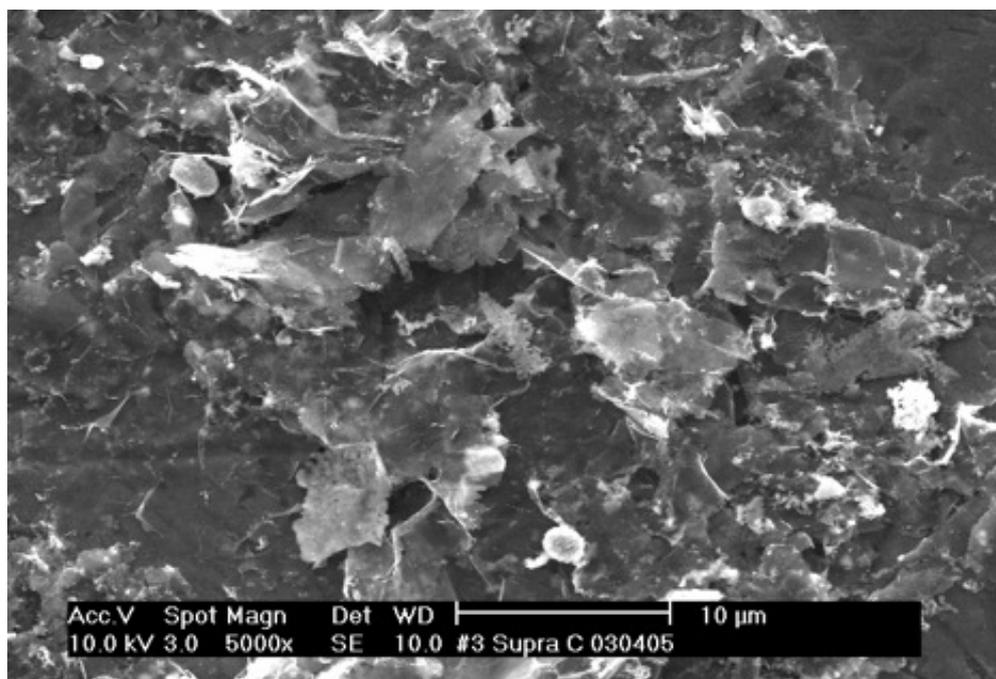


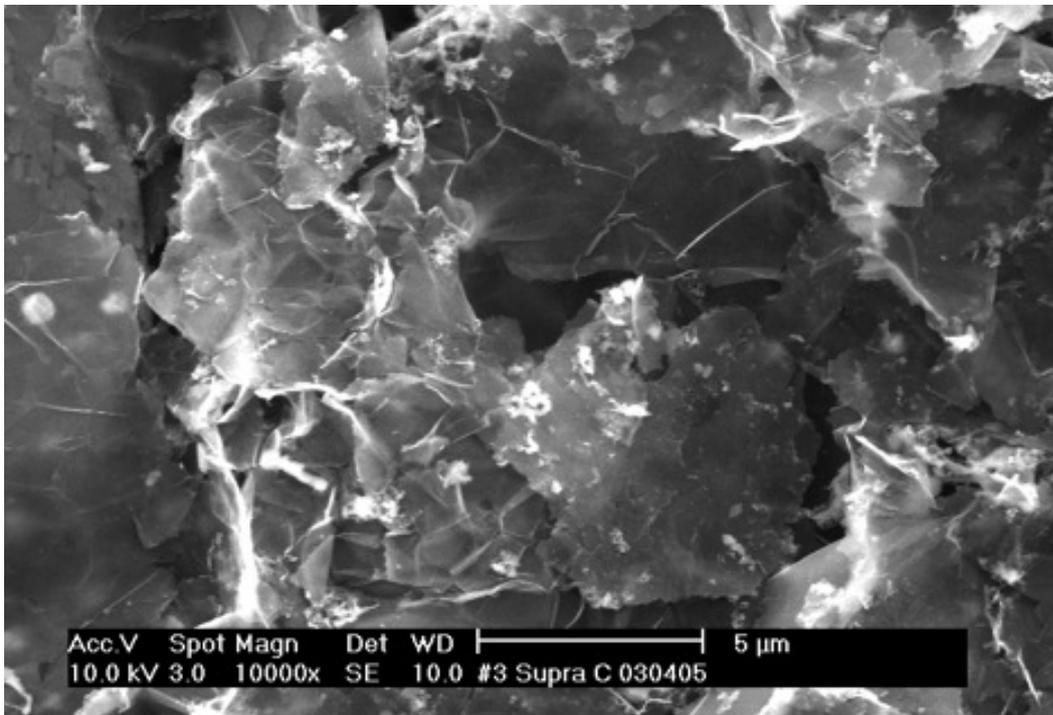
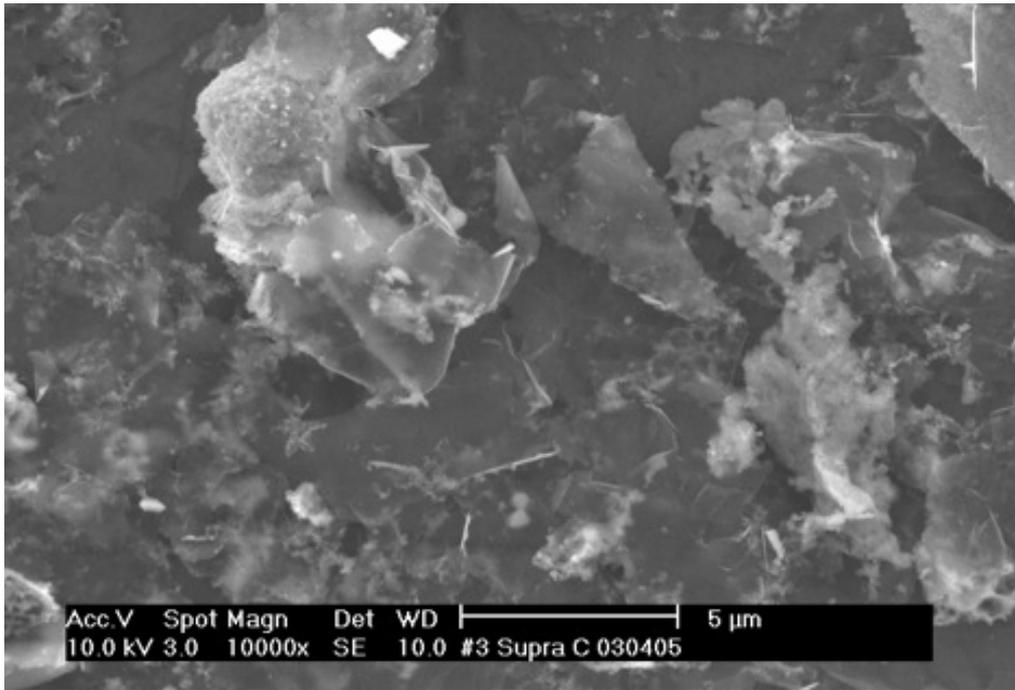
Графены свернутые в свитки выделенные из УСВР.

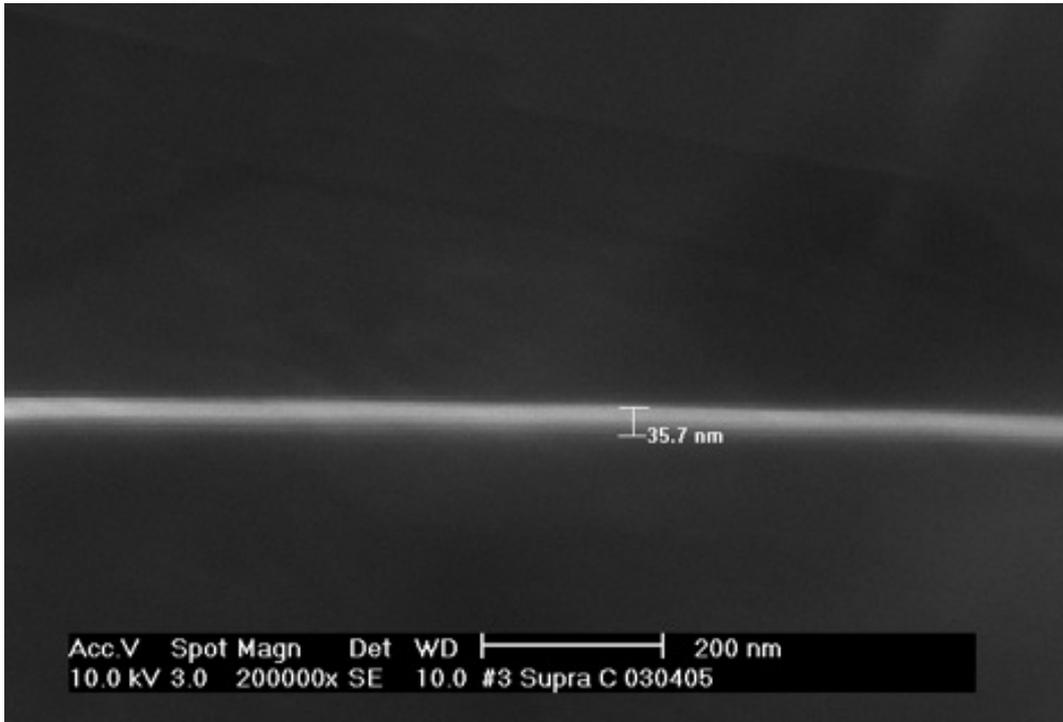
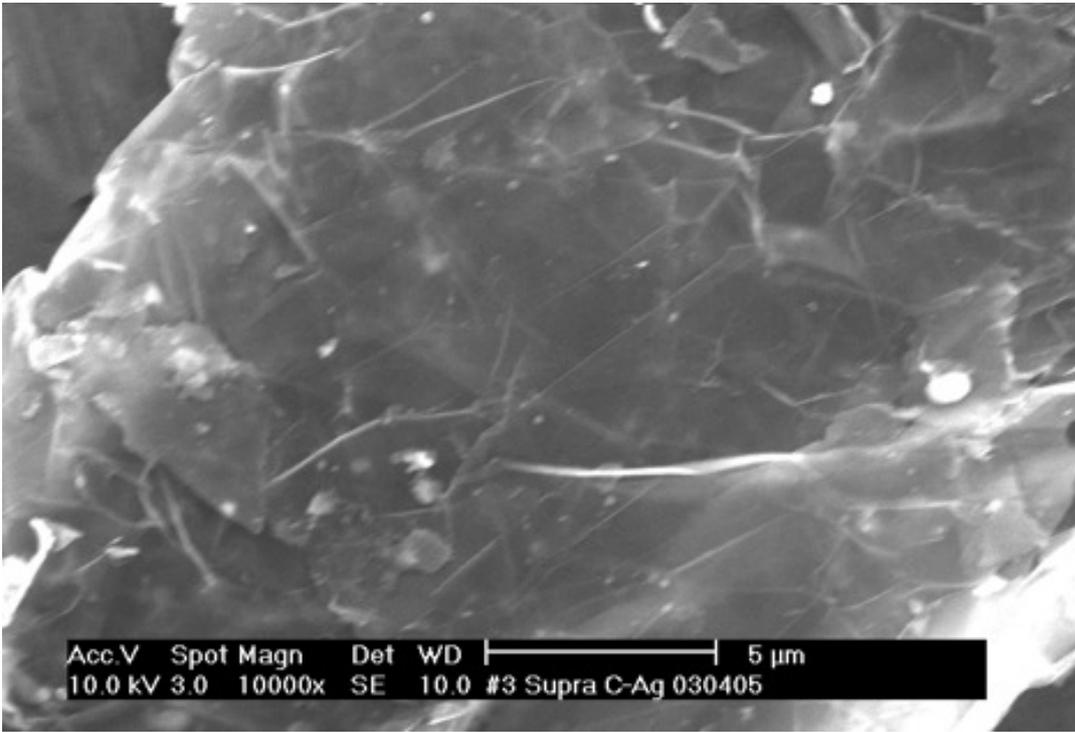


Нанотрубки из УСВР.

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







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

