

Химия экстремальных состояний

В отличие от каталитической химии, особенностью которой является химическая активизация молекул реагента, т.е. расслабление исходных химических связей при взаимодействии с их катализатором, *химия экстремальных состояний характеризуется энергетической активацией реагента, т.е. подачей энергии извне для полного разрыва исходных связей.*

В плазмохимических процессах скорость перераспределения химических связей между реагирующими молекулами достигает оптимума, заданного природой: длительность элементарных актов химических превращений приближается в нем к 10^{-13} сек при почти полном отсутствии обратимости реакции. Поэтому плазмохимические процессы исключительно высокопроизводительны.

Создается плазмохимическая технология производства мелкодисперсных порошков - основного сырья для порошковой металлургии.

Плазмохимия позволяет получить такие материалы, которые до сих пор вообще не были известны человеку, например, металлобетон, где в качестве связующего используются сталь, чугун, алюминий. Плазменная технология позволяет путем оплавления частиц горной породы создать прочное сцепление этой породы с металлом, благодаря чему получаемый металлобетон прочнее обычного на сжатие в 10 и на растяжение в 100 раз.

В России разработаны плазмохимические процессы превращения угля в жидкое топливо, устраняющие применение высоких давлений и выбросы серы и золы.

Радиационная химия. Начало ее было положено облучением полиэтилена с целью придания ему большой прочности. Наиболее важными процессами радиационно-химической технологии являются полимеризация, вулканизация, производство композиционных материалов, закрепление лаков и других кроющих материалов на поверхности дерева и металла, получение полимербетонов путем пропитки обычного бетона тем или иным мономером с последующим облучением.

Новые подходы к синтезу новых неорганических материалов

В последние годы наблюдается интенсивное развитие различных областей науки и техники, связанных с применением неорганических материалов – это и машиностроение, и космическая и военная индустрия, и атомная отрасль. Постановка этих вопросов заставляет искать нетривиальные способы решения, например, выращивать некоторые кристаллы в космосе или использовать взрывные технологии.

Что же могут предложить ученые, чтобы расширить диапазон применяемых методик при создании (синтезе) новых материалов, учитывая роль химических процессов? Казалось бы, с уменьшением температуры должно уменьшаться число активных молекул и, следовательно, скорость реакции. Но неожиданно оказалось, что возможен синтез материалов при низких температурах жидкого азота – мы говорим о **криохимии**. В этом случае протекание реакций при низких температурах связано с изменением механизма процесса, поскольку образуются легко разлагающиеся (термически нестойкие) молекулярные комплексы, которые и участвуют в данном химическом процессе. Кроме того, понижение температуры по-разному влияет на механизм сопутствующих друг другу взаимодействий, что позволяет реализовать высокоселективный химический процесс (побочные химические процессы при низких температурах подавляются).

Идея криохимической технологии твердофазных материалов, зародившаяся свыше тридцати лет назад в Московском государственном университете и впервые реализованная академиком Ю.Д. Третьяковым, позволяет получать на основе криопорошков высококачественную керамику.

Другой пример нового направления в синтезе материалов лежит далеко от низких температур – в области высоких температур, при которых осуществляются реакции горения одного металла в другом или металла в азоте, углероде, кремнии. Это так называемый **самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)** тугоплавких материалов, открытый в 1967 году академиком Мержановым А.Г.

Метод СВС - это результат развития тепловой теории процессов горения и взрыва в твердых телах. Методом СВС получены сотни тугоплавких соединений превосходного качества.

В смеси порошков в одном месте осуществляется локальный разогрев («поджиг») и начинается реакция синтеза. Выделившееся в результате экзотермической реакции тепло нагревает соседние (более холодные) слои вещества, в которых возбуждается реакция и возникает самоподдерживающийся

процесс. В таком процессе химическая реакция, сопровождающаяся ярким свечением, протекает в узкой зоне, которая самопроизвольно распространяется по материалу. Такой процесс является разновидностью горения и рассматривается на основе теории горения.

Не останавливаясь подробно, перечислим еще ряд новых, интересных и перспективных научных направлений, использующих различные нетрадиционные подходы к синтезу материалов:

· **Механохимия** – изучает превращения вещества при механических воздействиях (трение, ультразвуковое облучение, взрыв). Механохимические реакции связаны с переходом вещества в метастабильное химически активное состояние, а также интенсификацией массопереноса в результате поглощения механической энергии.

· **Плазмохимия** - изучает химические процессы в низкотемпературной плазме. Основная особенность таких процессов связана с образованием большого числа разнообразных реакционноспособных частиц (возбужденных молекул, электронов, атомов, атомарных и молекулярных ионов, свободных радикалов, причем возникновение некоторых из таких частиц возможно только в плазме), которые обуславливают новые типы химических реакций.

· **Лазерная химия** - изучает химические процессы, стимулируемые лазерным излучением. Например, селективность процессов связана с высокой монохроматичностью лазерного излучения, что позволяет возбуждать молекулы только одного вида; большая интенсивность лазерного излучения дает возможность получать возбужденные реакционные частицы в высоких концентрациях.

· **Радиационная химия** - изучает воздействие ионизирующих излучений на химические процессы.

В настоящее время активно развиваются новые технологии производства материалов: наиболее модным, интересным и возможно, перспективным является подход, базирующийся на создании наноматериалов разнообразных типов. К наноматериалам относятся материалы, размер которых составляет 10-100 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$), т.е. это порошки очень «тонкого помола». В этом случае нужно учитывать, что фактически не остается «внутренних» атомов, которые находятся в объеме частицы – большая часть атомов находится на поверхности частицы. Оказалось, что такие материалы обладают свойствами, недостижимыми для обычных объектов: например, прочность нанокерамики возрастает в десятки раз по сравнению с прочностью керамики, полученной по стандартной технологии.

Новые твердотельные материалы – это материалы со сверхвысокими температурами плавления для реакторов атомных станций; новые оптоволоконные стекла для кабеля, по которому идет передача огромных объемов информации по Интернету; «умные» материалы с памятью формы или стекла с регулируемым «пропусканием света»; биоматериалы для костных протезов, которые не отторгаются человеческим организмом; материалы для молекулярных компьютеров и т.п. Из новых перспективных функциональных материалов остановимся чуть подробнее на двух интересных классах - сверхпроводниках и твердых электролитах.

Сверхпроводники

Из школьного курса известно, что металлы лучше других материалов проводят электрический ток, причем электросопротивление металлов уменьшается при понижении температуры. В 1911 года, когда сверхпроводимость была открыта знаменитым голландским физиком. Х. Камерлинг-Оннес обнаружил, что при температуре 4.2 К электрическое сопротивление твердой ртути становится равным нулю. Вскоре было показано, что и в ряде других металлах при очень низких температурах (5-10 К), т.е. около температуры абсолютного нуля, сопротивление исчезает, становится практически равным нулю и появляется сверхпроводимость. По своей природе сверхпроводимость — это квантовый эффект:



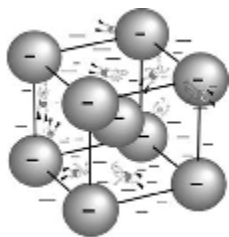
электроны в сверхпроводниках ведут себя как совокупность так называемых «куперовских пар», и двигаются через кристаллическую решетку металла, не замечая «самих атомов».

В последние 20 лет XX столетия сверхпроводимость было установлена в оксидной керамике, которая обычно ведет себя как диэлектрик или полупроводник. Были синтезированы керамические материалы, у которых сверхпроводимость наблюдается при существенно высоких температурах: в $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ - при 40 К, в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ - при 90 К, в $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ - при 125 К, в $\text{Hg}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ - при 134 К. Затем научной сенсацией 2008 г. стало открытие принципиально нового вида сверхпроводящих материалов типа $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$ в состав которых входило железо (ранее одновременное присутствие в образце железа и его сверхпроводимость считалось невозможным). Синтез различных высокотемпературных сверхпроводящих материалов означает, что возможно создание сверхпроводящих проводов, в которых

потери при передаче электроэнергии будут ничтожно малы, возможно на несколько порядков повысить быстродействие ЭВМ, возможно создание новых типов электротранспорта.

Твердые электролиты, или суперионные проводники

Из школьного курса физики известно, что существуют электрические проводники 1-го и 2-го рода: в проводниках 1-го рода ток переносится электронами, а в проводниках 2-го рода - ионами. При этом примерами проводников 2-го рода обычно служат растворы электролитов, поскольку в твердых телах большим ионам трудно двигаться в кристаллической решетке. Поэтому большинство батарей используют различного рода жидкие электролиты. Однако оказалось, что есть соединения, структура которых устроена таким образом, что в ней существует свободное пространство, по которому могут двигаться достаточно легко ионы небольшого размера (Li^+ , Na^+ , Ag^+). При этом оказывается, что ионная проводимость таких материалов сравнима с ионной проводимостью жидких электролитов, из-за чего эти соединения получили название твердых электролитов (или суперионных проводников, что подчеркивает высокие значения ионной проводимости). В настоящее время известно большое количество твердых электролитов, в которых проводимость обеспечивается самыми различными катионами - серебра, меди, лития, а также анионами - кислорода, фтора.



Схематический вид структуры ионного проводника AgI (шары – анионы иода, палочки – катионы серебра).

Не следует считать, что суперионные фазы – некая экзотика: оказалось, что в состав мантии Земли входят NaMgF_3 и MgSiO_3 , которые проявляют твердоэлектролитические свойства при высоких температурах. Даже хорошо известная вода преподносит сюрпризы: недавно было рассчитано экзотическое состояние воды: ни лёд, ни газ, ни жидкость, а - суперионик.

Материалы, обладающие суперионной проводимостью, находят применение в различного вида аккумуляторах и батареях, топливных элементах и газовых сенсорах.

Сегодня химия переходит на новый этап – этап эволюционного развития. Это означает, что ученые думают о том, можно ли решить проблему самопроизвольного (без участия человека) синтеза новых химических соединений. Академик А.Е.Арбузов писал: «Чем же химия будущего должна отличаться от химии настоящего? Подражание живой природе есть химия будущего! И в тот день, когда в лаборатории будет синтезирован первый фермент, т.е. биокатализатор, мы можем сказать, что наука получила в свои руки ключ, который она так долго и упорно ищет, - это ключ к химии живой природы». На этом пути необходимо возможно решение нескольких задач в области каталитической химии:

- развитие исследований в области металлокомплексного катализа с ориентацией на соответствующие объекты живой природы;
- моделирование биокатализаторов на основе ферментов с высокой активностью и селективностью;
- создание иммобилизованных систем (стабилизация выделенных из живого организма ферментов на твердой поверхности) для их использования в качестве гетерогенных катализаторов;
- применение принципов биокатализа в химии и химической технологии.

Например, по принципу ферментов будут созданы катализаторы, намного эффективнее имеющихся, или построены преобразователи (с большим КПД) солнечного света в химическую и электрическую энергию, как это делают живые организмы.