



(H)	
Li ³ ЛИТИЙ	Be ⁴ БЕРИЛЛИЙ
Na ¹¹ НАТРИЙ	Mg ¹² МАГНИЙ
K ¹⁹ КАЛИЙ	Ca ²⁰ КАЛЬЦИЙ
29 Cu МЕДЬ	30 Zn ЦИНК
Rb ³⁷ РУБИДИЙ	Sr ³⁸ СТРОНЦИЙ
47 Ag СЕРЕБРО	48 Cd КАДМИЙ
Cs ⁵⁵ ЦЕЗИЙ	Ba ⁵⁶ БАРИЙ
79 Au ЗОЛОТО	80 Hg РТУТЬ
Fr ⁸⁷ ФРАНЦИЙ	Ra ⁸⁸ РАДИЙ

ТОМ 60

ВЫП. 9

ISSN 0579-2991 (print)
ISSN 2500-3070 (online)

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ИЗВЕСТИЯ
ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ
ЗАВЕДЕНИЙ

СЕРИЯ

ХИМИЯ
И
ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ

RUSSIAN JOURNAL of
CHEMISTRY
and
CHEMICAL TECHNOLOGY

Иваново 2017

ИЗДАНИЕ ИВАНОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
Серия

**ХИМИЯ
И
ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ**

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
Основан в январе 1958 года. Выходит 12 раз в год.

RUSSIAN JOURNAL of
CHEMISTRY
and
CHEMICAL TECHNOLOGY

Published by Ivanovo State University of Chemistry and Technology
Monthly scientific journal
Established in January 1958.

**Том (Volume) 60
Вып. (Issue) 9**

Иваново 2017

МЕЖДУНАРОДНАЯ РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор О.И. Койфман
 Зам. гл. редактора В.В. Рыбкин
 Зам. гл. редактора А.П. Самарский
 Зав. редакцией А.С. Манукян

Бурмистров В.А. (ИГХТУ, Иваново, Россия)	Arena G. (University of Catania, Italy)
Бутман М.Ф. (ИГХТУ, Иваново, Россия)	Baranski A. (CUT, Cracov, Poland)
Гиричев Г.В. (ИГХТУ, Иваново, Россия)	Berthiaux H. (Mines Albi-Carmaux, Albi, France)
Егоров М.П. (ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия)	Bratychak M. (LPNU, Lviv, Ukraine)
Еременко И.Л. (ИОНХ им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия)	Coluccia S. (University of Turin, Italy)
Исляйкин М.К. (ИГХТУ, Иваново, Россия)	Danagulyan G. (RAU, Yerevan, Armenia)
Макаров С.В. (ИГХТУ, Иваново, Россия)	Giancola C. (University of Naples Federico II, Naples, Italy)
Мизонов В.Е. (ИГЭУ, Иваново, Россия)	Kwan-Ho Kwon (KU, Sejong, Republic of Korea)
Мовсумзаде Э.М. (УГНТУ, Уфа, Россия)	Kessler V. (SLU, Uppsala, Sweden)
Новаков И.А. (ВолгГТУ, Волгоград, Россия)	Matyjaszewski K. (CMU, Pittsburgh, USA)
Новоторцев В.М. (ИОНХ им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия)	Piekarski H. (University of Lodz, Poland)
Синяшин О.Г. (ИОФХ им. А.Е. Арбузова, Казань, Россия)	Samsonia Sh. (TSU, Tbilisi, Georgia)
Сырбу С.А. (ИГХТУ, Иваново, Россия)	Shermolovich Y. (IOCh, Kiev, Ukraine)
Шапошников Г.П. (ИГХТУ, Иваново, Россия)	Tsitsishvili V. (P. Melikishvili IPOC, Tbilisi, Georgia)
Шарнин В.А. (ИГХТУ, Иваново, Россия)	Haaland A. (UiO, Oslo, Norway)
	Oberhammer H. (University of Tuebingen, Germany)
	Xia Dongsheng (WTU, Wuhan, Hubei province, China)

Учредитель - Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Адрес редакции (издателя): 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7, тел. +7(4932)32-73-07,
 e-mail: ivkkt@isuct.ru, <http://journals.isuct.ru>

Англ. перевод: В.В. Рыбкин
 Компьютерная верстка: А.С. Манукян
 Технический редактор В.В. Тюнина

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору за соблюдением законодательства
 в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия
 Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-24169 от 20 апреля 2006 г.

Журнал включен в международные базы данных RSCI Web of Science, Chemical Abstracts и EBSCO Publishing (США), а также в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, выпускаемых в Российской Федерации, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук»

Журнал издается при содействии Академии инженерных наук им. А.М. Прохорова

Подписано в печать 19.10.2017. Формат бумаги 60x84 1/8. Дата выхода в свет 26.10.2017.
 Печать офсетная. Усл. печ. л. 13,2. Усл. кр.-отт. 18,34. Учетно-изд. л. 15,12. Тираж 400 экз.
 Отпечатано с диапозитивов в АО «Ивановский издательский дом». 153000, г. Иваново, ул. Степанова, 5.

Подписка: ОАО Агентство «РОСПЕЧАТЬ» (подписной индекс 70381),
 ООО «Научная электронная библиотека» (www.e-library.ru).
 Цена договорная

INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD

Editor-in-chief O.I. Koifman
Associate editor V.V. Rybkin
Associate editor A.P. Samarskiy
Managing editor A.S. Manukyan

Burmistrov V.A. (*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*)
Butman M.F. (*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*)
Girichev G.V. (*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*)
Egorov M.P. (*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow, Russia*)
Eremenko I.L. (*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia*)
Islyaiкин M.K. (*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*)
Makarov S.V. (*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*)
Mizonov V.E. (*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*)
Movsumzade E.M. (*Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia*)
Novakov I.A. (*Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia*)
Novotortsev V.M. (*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia*)
Shaposhnikov G.P. (*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*)
Sharnin V.A. (*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*)
Sinyashin O.G. (*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry Kazan Scientific Centre RAS, Kazan, Russia*)
Syrbu S.A. (*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*)

Arena G. (*University of Catania, Catania, Italy*)
Baranski A. (*Cracow University of Technology, Cracow, Poland*)
Berthiaux H. (*Mines Albi-Carmaux, Albi, France*)
Bratychak M. (*Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine*)
Coluccia S. (*University of Turin, Turin, Italy*)
Danagulyan G. (*Russian - Armenian University, Yerevan, Armenia*)
Giancola C. (*University of Naples Federico II, Naples, Italy*)
Kwan-Ho Kwon (*Korea University, Sejong, Republic of Korea*)
Kessler V. (*Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, Sweden*)
Matyjaszewski K. (*Carnegie Mellon University, Pittsburgh, USA*)
Piekarski H. (*University of Lodz, Poland*)
Samsonia Sh. (*I. Javakhishvili Tbilisi State University, Tbilisi, Georgia*)
Shermolovich Y. (*Institute of Organic Chemistry NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine*)
Tsitsishvili V. (*P. Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry, Tbilisi, Georgia*)
Haaland A. (*University of Oslo, Oslo, Norway*)
Oberhammer H. (*University of Tuebingen, Germany*)
Xia Dongsheng (*Wuhan Textile University, Wuhan, Hubei province, China*)

Publisher: Ivanovo State University of Chemistry and Technology

Published 12 times per year

Editorial office address: Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
Tel. +7(4932)32-73-07, e-mail: ivkkt@isuct.ru, <http://journals.isuct.ru>

Journal is registered by Federal Service on Supervision for Observance of the Laws in the Field of Mass Communications and Protection of Cultural Heritage. Certificate of registry - ПИ № ФС77-24169 from 20 of April 2006.

Journal is included in international database **RSCI Web of Science**, **Chemical Abstracts (CAS)** and **EBSCO Publishing** as well as in "List of leading reviewed scientific Journals and Editions publishing in Russian Federation in which the main scientific results of doctor and candidate dissertations must be published"

Journal is published at the assistance of A.M. Prokhorov Academy of Engineering Sciences

Full article versions are placed at www.e-library.ru

Т 60 (9)	ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»	2017
V 60 (9)	IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHOLOGIYA RUSSIAN JOURNAL OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY	2017

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ, РАБОТАЮЩИХ В ОБЛАСТИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В период с 30 мая по 1 июня 2017 г в г. Москва, г. Троицк Федеральным государственным бюджетным научным учреждением «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов» (ФГБНУ ТИСНУМ) совместно с ЗАО «Унихимтек», АО «НИИГрафит», ОАО ВНИИАЛМАЗ и Общероссийской общественной организацией специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество» (УгО) была проведена Международная конференция молодых ученых, работающих в области углеродных материалов.

В работе конференции приняло участие 114 человек, в том числе представители зарубежных государств. Россия была представлена участниками из центральных регионов страны и Сибири. К работе конференции было привлечено 94 молодых специалиста, в том числе 58 студентов и 19 аспирантов.

На обсуждение конференции было представлено 49 пленарных и 30 стендовых докладов. На пленарных заседаниях с докладами выступили ведущие специалисты в области углеродных материалов. В их сообщениях особое внимание было обращено на современные достижения и перспективы ведущихся исследований, развитие методологического аппарата исследований и глубину проработки решаемых вопросов.

На прошедших Круглых столах и дискуссии значительное внимание уделялось вопросам практического применения получаемых результатов, предлагалось больше внимания уделять вопросам качества, сертификации и лицензирования новых углеродных и нано-материалов и технологий их производства.

На основе заслушанных докладов авторами были подготовлены научные статьи, которые предлагаются Вашему вниманию на страницах данного журнала.

Президент Общероссийской общественной организацией специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество»,
д.ф-м.н., профессор *В.Д. Бланк*

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПЕКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИЙ ПЕРЕНОСА ВОДОРОДА ОТ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА К РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМ ОРГАНИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЯМ

А.С. Кабак, Е.И. Андрейков, Л.Ф. Сафаров

Александр Сергеевич Кабак*, Евгений Иосифович Андрейков, Леонид Фаридович Сафаров
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20, Екатеринбург, Российская Федерация, 620137
E-mail: kas@ios.uran.ru*, cc@ios.uran.ru, safarov@ios.uran.ru

Изучен процесс совместной термической обработки каменноугольного пека и таких полимеров, как эпоксидная и новолачная смола и поликарбонат, при температурах 380–420 °С. Основными продуктами процесса являются выделяющиеся из реактора жидкие фенольные продукты, образующиеся при деструкции исследуемых полимеров, и остаток в реакторе, модифицированный каменноугольный пек. Модифицированный каменноугольный пек исследовали с использованием ИК-Фурье спектроскопии и ГОСТа 10200-83 «Пек каменноугольный электродный. Технические условия». На ИК спектрах модифицированного пека, полученного совместной термической обработкой каменноугольного пека и полимеров, отсутствуют характерные для полимеров соответствующие полосы поглощения. Это подтверждает, что модифицированный пек не содержит исходных полимеров. Модифицированный каменноугольный пек, полученный в условиях, при которых достигается степень деструкции полимера, близкая к 100%, представлен соединениями исходного каменноугольного пека, претерпевшими химические превращения. На свойства модифицированных каменноугольных пеков влияют несколько факторов: содержание полимера в исходной смеси пек:полимер, время и температура изотермической выдержки. Изменение свойств каменноугольного пека происходит вследствие переноса водорода от полициклических ароматических соединений каменноугольного пека к радикальным продуктам деструкции полимеров. Одновременно протекают реакции дегидрогенизационной поликонденсации в каменноугольном пеке, в результате которых повышается температура размягчения пека, увеличивается содержание в нем высокомолекулярных фракций, нерастворимых в хинолине и толуоле, а также снижается выход летучих веществ. Полученные термообработкой с полимерами модифицированные каменноугольные пеки могут быть использованы по аналогии с промышленными высокотемпературными пеками, получаемыми с применением технологии окисления каменноугольных пеков кислородом воздуха.

Ключевые слова: каменноугольный пек, перенос водорода, модификация, полимеры

OBTAINING OF HIGH-TEMPERATURE COAL-TAR PITCH BY HYDROGEN TRANSFER REACTIONS FROM MEDIUM-TEMPERATURE COAL-TAR PITCH TO REACTIVE ORGANIC COMPOUNDS

A.S. Kabak, E.I. Andreikov, L.F. Safarov

Aleksandr S. Kabak*, Evgeny I. Andreikov, Leonid F. Safarov

Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of the RAS, S. Kovalevskoy st., 22 / Akademicheskaya st., 20, Ekaterinburg, 620137, Russia

E-mail: kas@ios.uran.ru*, cc@ios.uran.ru, safarov@ios.uran.ru

Thermal co-treatment of coal-tar pitch and such polymers as novolac and epoxy resins and polycarbonate was studied at 380-420 °C. The main products of thermal co-treatment are condensed phenol compounds and residue, modified coal-tar pitch. Modified coal-tar pitch was analyzed by FT-IR spectroscopy and GOST 10200-83 «Electrode coal-tar pitch. Specifications». Specific spectral peaks of polymers were absent in IR-spectra of modified coal-tar pitch obtained by thermal co-treatment coal-tar pitch and polymers. Therefore, modified coal-tar pitch didn't contain initial polymers. Because polymers conversion were almost 100 wt % in this process then modified coal-tar pitch consisted of initial coal-tar pitch compounds after chemical transformation. The characteristics of modified coal-tar pitch are affected by several factors: polymer content in the pitch:polymer blend, time and temperature of isothermal exposure. Coal-tar pitch modification is due to hydrogen transfer from coal-tar pitch polycyclic aromatic compounds to polymer destruction radicals. Simultaneously, dehydrogenative polycondensation reactions take place in coal-tar pitch. These reactions lead to increasing in coal-tar pitch softening point, to increasing in toluene- and quinoline-insoluble high-molecular fractions content in coal-tar pitch and to decreasing in volatile product yield. Obtaining of modified high-temperature coal-tar pitch by thermal co-treatment coal-tar pitch and polymers can be used as alternative method of the commercial high-temperature coal-tar pitch producing by air thermo oxidation.

Key words: coal-tar pitch, hydrogen transfer, modification, polymers

Для цитирования:

Кабак А.С., Андрейков Е.И., Сафаров Л.Ф. Получение высокотемпературных пеков с использованием реакций переноса водорода от каменноугольного пека к реакционноспособным органическим соединениям. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 9. С. 5–10

For citation:

Kabak A.S., Andreikov E.I., Safarov L.F. Obtaining of high-temperature coal-tar pitch by hydrogen transfer reactions from medium-temperature coal-tar pitch to reactive organic compounds. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 9. P. 5–10

ВВЕДЕНИЕ

Высокотемпературный каменноугольный пек используется в производстве пекового кокса в качестве связующего при выпуске анодной массы, конструкционных и углеграфитовых изделий, доменных огнеупорных масс [1]. Традиционный метод получения высокотемпературного каменноугольного пека в промышленности заключается в термоокислительной обработке при температуре 340-380 °C среднетемпературного каменноугольного пека, получаемого фракционированием смолы [2]. Кислород воздуха инициирует реакции полимеризации и поликонденсации соединений, входящих в состав среднетемпературного пека. В

результате возрастают средняя молекулярная масса каменноугольного пека, его температура размягчения и коксовый остаток.

Известно использование совместной термической обработки полимеров с каменноугольным пеком при высоких температурах с последующей карбонизацией для получения углеродных сорбентов [3], анодов для литиевых батарей [4], мезофазных пеков [5]. Ранее нами была показана возможность эффективного использования каменноугольного пека для утилизации поликарбоната и фенольных смол с высоким выходом фенольных продуктов при проведении пиролиза полимеров в среде каменноугольного пека в интервале температур 380-420 °C [6, 7]. Одновременно происходит

модификация каменноугольного пека с изменением его характеристик. В настоящей работе исследовался процесс совместной термической обработки среднетемпературного каменноугольного пека и таких полимеров, как эпоксидная и новолачная смола и поликарбонат, для определения свойств модифицированного каменноугольного пека и направлений его использования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использованы образцы промышленного среднетемпературного каменноугольного пека (далее КП), фенольной новолачной смолы СФ-010 (далее новолачная смола, НС) производства ОАО «Уралхимпласт», эпоксидной диановой смолы ЭД-20 (далее эпоксидная смола, ЭС) с эпоксидным числом 19,2 по ГОСТ 10587-84, поликарбонат (далее ПК) марки Lexan производства фирмы Sabic в виде гранул 3×2×2 мм. Характеристика промышленного среднетемпературного каменноугольного пека приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика среднетемпературного каменноугольного пека

Table 1. Characteristic of medium-temperature coal-tar pitch

Образец	Показатели по ГОСТ 10200-83				
	T _p , °C	α, % масс	α ₁ , % масс	V _r , % масс	A, % масс
КП	68	27,3	5,2	60,8	0,2

Примечания: T_p – температура размягчения по методу «Кольцо и стержень»; α – массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле; α₁ – массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине; V_r – выход летучих веществ при 850 °C, А – зольность

Notes: T_p – softening point by «Ring and rod» method; α – toluene-insoluble content; α₁ – quinoline-insoluble content; V_r – yield of volatile at 850 °C; A – ash content

Совместную термическую обработку полимера и каменноугольного пека проводили в изотермических условиях в интервале температур 340-420 °C в металлическом реакторе при атмосферном давлении в течение 60 мин. В реактор загружали 50-90 г пека или механической смеси пека и полимера. Смеси с различным содержанием полимера и условия термообработки зашифрованы как КП-НС(ЭС, ПК)-Х-У, где Х – содержание полимера в исходной смеси, % масс., У – температура изотермической выдержки, °C. После расплавления смеси и достижения температуры в реакторе 130-160 °C начинали перемешивание пропеллерной мешалкой. Выделившиеся из реактора жидкие продукты после конденсации и остаток в реакторе

взвешивали. Количество газообразных продуктов вместе с возможными потерями определяли по разности между массой загрузки и суммой масс дистиллятных продуктов и остатка в реакторе.

Исходный и модифицированные каменноугольные пеки, полученные в результате совместной термообработки каменноугольного пека и полимеров, анализировали по ГОСТ 10200-83 «Пек каменноугольный электродный. Технические условия», а также получали их ИК спектры на спектрометре с преобразователем Фурье «Perkin+Elmer Spectrum VХ+II» методом ИК-Фурье спектроскопии диффузного отражения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Совместная термическая обработка каменноугольного пека и исследуемых полимеров характеризуется высокой степенью деструкции последних, сопровождающейся образованием большого количества жидких фенольных продуктов, фенола и крезолов для новолачной смолы, фенола и *n*-изопропилфенола для эпоксидной смолы и поликарбоната [8]. В табл. 2 приведен материальный баланс совместной термообработки каменноугольного пека и полимеров в различных условиях.

Таблица 2

Материальный баланс термической обработки смеси каменноугольного пека и полимеров

Table 2. Material balance of thermal treatment of coal-tar pitch and polymers blends

Образец	Масса загрузки, г	Масса продуктов, г		
		пек/полимер	остаток	жидкие продукты
КП-НС25-400	45,1/15,1	47,2	11,5	1,5
КП-НС17-400	50,0/10,0	50,4	8,6	1,0
КП-НС17-420	50,1/10,0	50,1	8,7	1,3
КП-ЭС25-340	45,2/14,4	51,6	7,2	0,8
КП-ЭС25-380	45,2/14,8	47,5	11,4	1,1
КП-ЭС25-380 (120 мин)	45,0/14,6	47,0	10,8	1,8
КП-ЭС50-380 (90 мин)	33,0/32,3	37,3	25,0	3,0
КП-ПК23-380	60,4/18,0	58,0	17,6	2,8
КП-ПК28-380	60,0/24,0	60,6	21,8	1,6
КП-ПК33-380	60,0/30,0	58,2	26,6	5,1

Из табл. 2 видно, что при температурах 380-420 °C достигается степень деструкции полимера, близкая к 100%. Таким образом, остаток в реакторе, модифицированный каменноугольный пек, представлен преимущественно соединениями исходного каменноугольного пека, претерпевшими химические превращения.

В табл. 3 приведены характеристики модифицированных пеков, полученных при совместной термической обработке среднетемпературного пека и полимеров, и высокотемпературного каменноугольного пека по ТУ 1104-345352-164-98.

Как видно из табл. 3, для модифицированных пеков, по сравнению с исходным каменноугольным пеком, значительно возрастают значения температуры размягчения, количеств нерастворимых в толуоле и хинолине веществ и снижается выход летучих веществ. Характеристики модифицированных пеков близки к нормам показателей высокотемпературного каменноугольного пека по ТУ 1104-345352-164-98.

Таблица 3

Характеристики высокотемпературного каменноугольного пека и модифицированных каменноугольных пеков, полученных при термической обработке смесей среднетемпературного пека и полимеров
Table 3. Characteristics of high-temperature coal-tar pitch and modified coal-tar pitches obtained by thermal co-treatment of coal-tar pitch and polymers

Образец	T_p , °С	α , % масс.	α_1 , % масс.	V^r , % масс.
Высокотемпературный пек по ТУ 1104-345352-164-98	135-145	46-54	20-30	40-46
КП-НС25-400	162	59	39	43
КП-НС17-400	120	47	32	48
КП-НС17-420	134	50	34	44
КП-ЭС25-340	116	44	29	51,5
КП-ЭС25-380	153	55	32	44
КП-ЭС25-380 (120 мин)	158	57	35	42
КП-ЭС50-380 (90 мин)	>175	70	67	36
КП-ПК23-380	161	55	31	42
КП-ПК28-380	190	54	32	42
КП-ПК33-380	260	62	34	37

На свойства модифицированного каменноугольного пека влияют несколько факторов. Во-первых, с увеличением содержания полимера в исходной смеси растут значения температуры размягчения, содержания нерастворимых в толуоле и хинолине веществ, снижается выход летучих веществ. Во-вторых, повышение температуры изотермической выдержки также повышает температуру размягчения, содержание нерастворимых в толуоле и хинолине веществ и уменьшает выход летучих веществ. Повышение температуры выше 420 °С нежелательно, поскольку приводит к увеличению уноса компонентов каменноугольного пека.

Увеличение времени выдержки с 60 до 120 мин приводит к незначительному изменению свойств модифицированного каменноугольного пека.

Изменение свойств каменноугольного пека может быть объяснено переносом водорода от полициклических ароматических соединений среднетемпературного каменноугольного пека к радикальным продуктам деструкции полимеров с образованием фенольных продуктов [8]. При этом в каменноугольном пеке протекают реакции дегидрогенизационной поликонденсации [9]. На рис. 1 на примере модельных структур полиароматических соединений приведены возможные пути протекания реакций дегидрогенизационной внутри- и межмолекулярной поликонденсации.

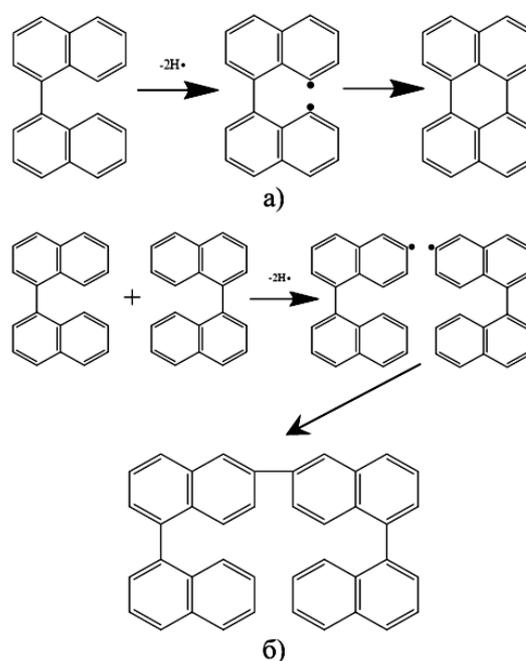


Рис. 1. Реакции внутримолекулярной (а) и межмолекулярной поликонденсации (б), протекающие в каменноугольном пеке при совместной термической обработке с полимерами
 Fig. 1. Intramolecular (a) and intermolecular (b) polycondensation reactions during the thermal co-treatment of coal-tar pitch and polymers

В ИК спектрах модифицированного пека, полученного совместной термической обработкой каменноугольного пека и новолачной смолы, отсутствуют характерные для новолачной смолы полосы поглощения в области 3400-3550 cm^{-1} , связанные с валентными колебаниями связи О-Н (рис. 2).

Аналогичная ситуация наблюдается для модифицированного пека, полученного совместной термической обработкой каменноугольного пека и эпоксидной смолы. При термообработке поликарбоната в каменноугольном пеке исчезает полоса поглощения карбонатной группы при 1768 cm^{-1} (рис. 3).

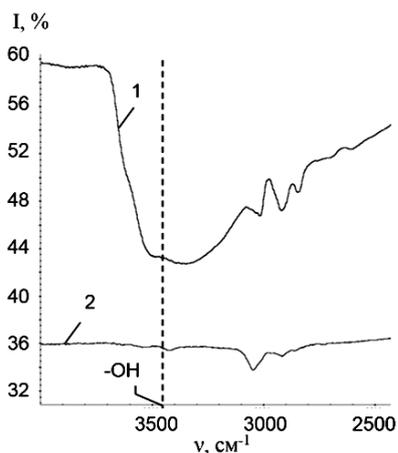


Рис. 2. Фрагменты ИК-Фурье спектров новолачной смолы (1) и модифицированного пека, полученного совместной термообработкой каменноугольного пека и новолачной смолы при 380 °С (2)

Fig. 2. FT-IR spectra fragments of novolac resin (1) and modified coal-tar pitch obtained by thermal co-treatment of coal-tar pitch and novolac resin at 380 °C (2)

Это подтверждает, что модифицированный пек, полученный в результате совместной термообработки каменноугольного пека и полимеров, не содержит исходных полимеров.

Таким образом, при совместной термообработке каменноугольного пека и исследуемых полимеров могут быть получены высокотемпературные каменноугольные пеки. Кроме того, в работе [10] проведено сравнение микроструктуры коксов из высокотемпературных окисленных каменноугольных пеков и модифицированных пеков, полученных термообработкой каменноугольного пека с поликарбонатом, и было показано, что модифицированные пеки могут быть исходным сырьем для получения углеродных материалов различной структуры, в том числе для изотропных коксов, которые не могут быть получены из термоокисленных пеков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Привалов В.Е., Степаненко М.А. Каменноугольный пек. М.: Metallurgia. 1981. 207 с.
2. Макаров Г.Н., Харлампович Г.Д., Королев Ю.Г., Бронштейн А.П., Фомин А.П., Житов Б.Н. Химическая технология твердых горючих ископаемых. М.: Химия. 1986. 496 с.
3. Makomaski G., Ciesinska W., Zielinski J. Thermal properties of pitch-polymer compositions and derived activated carbons. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. V. 109. N 2. P. 767–772.
4. Wang J., Liu J., Wang Y., Wang C. Pitch modified hard carbons as negative materials for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta.* 2012. V. 74. P. 1–7.
5. Cheng X., Zha Q., Li X. Modified characteristics of mesophase pitch prepared from coal tar pitch by adding

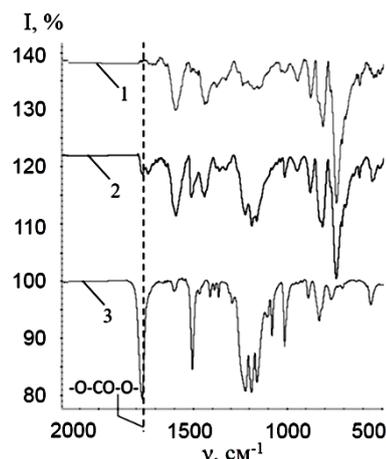


Рис. 3. Фрагменты ИК-Фурье спектров исходного поликарбоната (3) и модифицированных пеков, полученных совместной термической обработкой каменноугольного пека и поликарбоната при 320 °С (2) и при 350 °С (1)

Fig. 3. FT-IR spectra fragments of initial polycarbonate (3) and modified coal-tar pitches obtained by thermal co-treatment of coal-tar pitch and polycarbonate at 320 °C (2) and at 350 °C (1)

ВЫВОДЫ

В основе процесса модифицирования каменноугольного пека при совместной термической обработке с полимерами лежат реакции переноса водорода от полициклических ароматических соединений каменноугольного пека к нестабильным продуктам деструкции исследуемых полимеров. Изменение свойств модифицированных каменноугольных пеков связано с протеканием в пеке реакции дегидрогенизационной поликонденсации. Модифицированные каменноугольные пеки близки по характеристикам к высокотемпературному каменноугольному пеку, получаемому термоокислением среднетемпературного каменноугольного пека.

REFERENCES

1. Privalov V.E., Stepanenko M.A. Coal-tar pitch. M.: Metallurgia. 1981. 207 p. (in Russian).
2. Makarov G.N., Kharlampovich G.D., Korolev Yu.G., Bronshteyn A.P., Fomin A.P., Zhitov B.N. Chemical technology of solid fuels. M.: Khimiya. 1986. 496 p. (in Russian).
3. Makomaski G., Ciesinska W., Zielinski J. Thermal properties of pitch-polymer compositions and derived activated carbons. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. V. 109. N 2. P. 767–772.
4. Wang J., Liu J., Wang Y., Wang C. Pitch modified hard carbons as negative materials for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta.* 2012. V. 74. P. 1–7.
5. Cheng X., Zha Q., Li X. Modified characteristics of mesophase pitch prepared from coal tar pitch by adding waste polystyrene. *Fuel Proc. Technol.* 2008. V. 89. P. 1436–1441.

- waste polystyrene. *Fuel Proc. Technol.* 2008. V. 89. P. 1436-1441.
6. **Андрейков Е.И., Сафаров Л.Ф., Первова М.Г., Мехяев А.В.** Пиролиз поликарбоната в среде каменноугольного пека. *Химия твердого топлива*. 2016. № 1. С. 13-21.
 7. **Андрейков Е.И., Кабак А.С., Первова М.Г.** Использование каменноугольного пека для утилизации отработанной фенольной смолы. *Кокс и химия*. 2016. № 12. С. 22-27.
 8. **Кабак А.С., Сафаров Л.Ф., Андрейков Е.И.** Применение каменноугольного пека с целью утилизации полимеров, содержащих фенольные фрагменты. Сб. тез. докл. XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Екатеринбург. 2016. Т. 4. С. 63.
 9. **Андрейков Е.И., Амосова И.С., Диковинкина Ю.А., Красникова О.В., Первова М.Г.** Пиролиз полистирола в каменноугольном и пиролизном пеках. *Журн. прикладной химии*. 2012. Т. 85. № 1. С. 93-102.
 10. **Сафаров Л.Ф., Андрейков Е.И., Москалев И.В.** Влияние модификации каменноугольного пека термообработкой с поликарбонатом и окислением на микроструктуру коксов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. Вып. 5. С. 78-80.
 6. **Andreikov E.I., Safarov L.F., Pervova M.G., Mekhaev A.V.** Pyrolysis of polycarbonate in coal-tar pitch. *Solid fuel chemistry*. 2016. N 1. P. 12-19.
 7. **Andreikov E.I., Kabak A.S., Pervova M.G.** Disposal of spent phenol resin in coal tar pitch. *Coke and Chemistry*. 2016. V. 59. N 12. P. 456-460.
 8. **Kabak A.S., Safarov L.F., Andreikov E.I.** Coal tar pitch using for utilization of polymer materials containing phenolic fragments. Abstracts. XX Mendeleev Congress on general and applied chemistry. Ekaterinburg. 2016. V. 4. P. 62.
 9. **Andreikov E.I., Amosova I.S., Dikovinkina Yu.A., Krasnikova O.V., Pervova M.G.** Pyrolysis of polyolefins in highboiling solvents. *Solid Fuel Chemistry*. 2013. V. 47. N 4. P. 209-219.
 10. **Safarov L.F., Andreikov E.I., Moskaev I.V.** Effect of coal tar pitch modification by co-pyrolysis with polycarbonate and oxidation on cokes microstructure. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2015. V. 58. N 5. P. 78-80 (in Russian).

Поступила в редакцию 04.07.2017

Принята к опубликованию 07.09.2017

Received 04.07.2017

Accepted 07.09.2017

МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОЛЬГ НА ОСНОВЕ НИЗКОПЛОТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н.А. Калашник, С.Г. Ионов

Наталья Александровна Калашник *, Сергей Геннадьевич Ионов

Кафедра химической технологии и новых материалов, Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, ул. Ленинские горы, 1, стр. 11, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: natali.koshina@gmail.com *, ionov@highp.chem.msu.ru

Разработана методика синтеза низкоплотного углеродного материала путем диспергирования дробленой графитовой фольги, пропитанной водными растворами поверхностно-активного вещества и фосфорной кислоты. Фосфорная кислота использовалась с целью повышения термостабильности полученного материала, в то время как использование поверхностно-активного вещества увеличивало степень диспергирования графитовой матрицы. Графитовые фольги различной толщины и плотности изготавливали прессованием низкоплотного углеродного материала без связующего с последующей холодной прокаткой на лабораторной линии. Исследованы механические свойства полученных материалов (прочность на разрыв, сжимаемость, восстанавливаемость, упругость). Отмечено, что прочность на разрыв исследуемых фольг линейно растет с увеличением плотности, и при определенной плотности изменяется угол наклона. Впервые установлено, что графитовые фольги обладают анизотропией прочности на разрыв для образцов одинаковой плотности, взятых вдоль и поперек оси прокатки. Показано, что сжимаемость графитовой фольги линейно уменьшается, а восстанавливаемость увеличивается с увеличением ее плотности. Исследованы температурные зависимости теплоемкости и теплопроводности в интервале температур от 300 К до 700 К. Экспериментальная температурная зависимость теплоемкости описана с помощью уравнения Майера-Келли. Установлено, что температура начала окисления графитовой фольги, полученной с использованием поверхностно-активного вещества и фосфорной кислоты, смещается на 80 К в сторону более высоких температур. Показано, что процесс окисления фольги, полученной с использованием поверхностно-активного вещества и фосфорной кислоты, задается моделью двух параллельных реакций, которые описываются уравнениями Праута-Томпкина реакции n -ого порядка с автокатализом. Определены кинетические характеристики полученных уравнений.

Ключевые слова: графитовая фольга, прочность на разрыв, упругость, сжимаемость, восстанавливаемость, теплоемкость, теплопроводность

MECHANICAL AND THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF GRAPHITE FOILS BASED ON LOW-DENSITY CARBON MATERIALS

N.A. Kalashnik, S.G. Ionov

Natalia A. Kalashnik*, Sergey G. Ionov

Division of Chemical Technology and New Materials, Chemistry Department, Moscow State University, Leninskie Gory, 1/11, Moscow, 119991, Russia

E-mail: natali.koshina@gmail.com*, ionov@highp.chem.msu.ru

The method of producing low-density carbon material by thermal decomposition of graphite foil was developed. Grinded graphite foil was impregnated with distilled water, aqueous solutions of phosphoric or boric acids or surface-active substance. Low-carbon material was obtained by thermal shock at 900 °C. Flexible graphite foils with a different density and a thickness were prepared by pressing low-density carbon material without binder with subsequent rolling with a set of laboratory devices. Using phosphoric and boric acids the aim to introduce fire retardant additives as well as using surfactant the aim to decrease surface tension thereby increasing expansion ratio were pursued. The mechanical properties of produced materials (tensile strength, compressibility, reducibility and elasticity) were studied. It is shown that the tensile strength of investigated foils increases linearly with increasing in density, and a change of slope of the line $\sigma(\rho)$ is observed at a certain density. The anisotropy of properties expressed in the difference of values of tensile strength for samples of the same density taken along and across the axis of the rolling of foils should be noted. The temperature dependences of the heat capacity and the thermal conductivity in the temperature range from 300 to 700 K were investigated. An oxidation of samples modified with phosphoric acid together with surface-active substance was described by a model of two parallel reactions (by the equations of Prout-Tompkins reaction with autocatalysis). Arrhenius parameters and reaction orders for reactions of thermal oxidation of the obtained carbon materials were determined. It is shown with thermogravimetric analysis that the introduction of phosphoric acid together with surface-active substance resulted in a shift of the temperature of the oxidation start by 80 K.

Key words: graphite foil, tensile strength, elasticity, compressibility, recoverability, heat capacity, heat conductivity

Для цитирования:

Калашник Н.А., Ионов С.Г. Механические и теплофизические свойства фольг на основе низкоплотных углеродных материалов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 9. С. 11-16

For citation:

Kalashnik N.A., Ionov S.G. Mechanical and thermophysical properties of graphite foils based on low-density carbon materials. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 9. P. 11-16

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время несомненный интерес вызывает разработка методов получения нанослоистых углеродных материалов, в т.ч. за счет диспергирования гибкой графитовой фольги (ГФ) [1]. В ряде методик предложен способ получения низкоплотных углеродных материалов (НУМ) на основе дробленой графитовой фольги (ДФФ): пропиткой последней в различных реагентах, таких как криогенные жидкости [2], вода или водные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) [3], с последующей термодеструкцией. Значения на-

сыпной плотности полученного материала достаточно высоки, что негативно сказывается на его физико-химических свойствах. Целью работы было получение НУМ с минимальной насыпной плотностью и максимально возможной термостойкостью и исследование механических и теплофизических свойств ГФ, полученной на их основе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Низкоплотные углеродные материалы получали по следующей методике (более подробно описана в [4]): дробленую графитовую фольгу вы-

держивали в дистиллированной воде, водных растворах ПАВ (Сульфенол-II) или фосфорной кислоты с добавлением ПАВ в соотношении $m(\text{ГФ}) : m(\text{раствора}) = 1:5$. Затем отфильтровывали основную часть жидкости и подвергали термообработке при 900 °С в муфельной печи.

Фосфорная и борная кислоты использовались с целью повышения термостабильности полученного материала, ПАВ – для увеличения степени диспергирования графитовой матрицы. На рис. 1 показаны значения насыпной плотности полученных низкоплотных углеродных материалов.

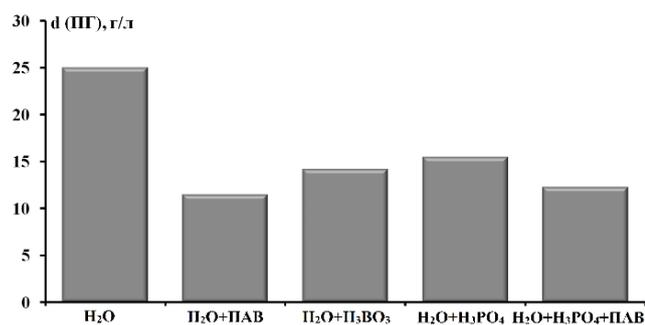


Рис. 1. Значения насыпной плотности полученных НУМ
Fig. 1. The values of the bulk density of low-density carbon materials

Образцы графитовой фольги получали холодной прокаткой без связующего НУМ на лабораторной линии, подробно описанной в [5]. Для маркировки образцов будем использовать следующие обозначения в зависимости от жидкости, которой пропитывали ДГФ: ГФ₁ – пропитка водным раствором ПАВ (1,6%) в течение 2 ч; ГФ₂ – водным раствором фосфорной кислоты (4%) с добавлением ПАВ (1,6%) в течение 2 ч; ГФ₃ – дистиллированной водой в течение 3 ч; ГФ₄ – водным раствором борной кислоты (4,5%) в течение 30 мин.

Механические испытания образцов проводили на универсальной испытательной машине *Hounsfield H5K-S*, управляемой с помощью пакета программ Qmat 3.95s. Образцы для испытаний имели форму прямоугольного параллелепипеда размерами 150×25×0,3 мм³. Измерения проводили при комнатной температуре, скорость перемещения зажима 7 мм/мин, рабочая длина образца (расстояние между зажимами) – 100 мм, предварительная нагрузка на образец – 0,5 Н. Данные измерений передавались на компьютер и фиксировались в виде зависимости величины нагрузки (F , Н) от удлинения образца (l , мм). Затем рассчитывали предел прочности на разрыв, $\sigma = F_{max}/(b \cdot \delta)$, F_{max} – максимальная нагрузка, b – ширина, δ – толщина образца.

Определение упругих свойств образцов (сжимаемость, восстанавливаемость, упругость) проводили по методике, разработанной в соответствии со стандартом ASTM F- 36-99 (2003). Размеры образцов 25×25 мм², высота не менее 1,6 мм. Измерения упругих характеристик образцов проводили с помощью индентора диаметром $D = 6,3$ мм. Измерения проводили на универсальной испытательной машине *Hounsfield H5K-S* при комнатной температуре и скорости перемещения верхнего зажима 0,8 мм/мин. Механические характеристики материала рассчитывали по следующим формулам: $Rec = (L_2-L_1)/(L_0-L_1) \cdot 100\%$ (восстанавливаемость), $\beta = (L_0-L_1)/L_0 \cdot 100\%$ (сжимаемость), $Res = (L_2-L_1)/L_1 \cdot 100\%$ (упругость), где L_0 – толщина образца под предварительной нагрузкой, L_1 – толщина образца под основной нагрузкой, L_2 – толщина образца после снятия нагрузки.

Измерение удельной теплоемкости проводили на дифференциальном сканирующем калориметре *NETSCH DSC 204 Phoenix* в динамической атмосфере аргона (70 мл/мин) при скорости нагревания 10 К/мин.

Определение коэффициента температуропроводности a осуществляли с помощью метода лазерного импульса на приборе *Netzsch LFA 457*. Образцы представляли собой цилиндры диаметром 12,7 мм и высотой 0,3 мм. Значения коэффициента температуропроводности пересчитывали в коэффициент теплопроводности λ с использованием значений удельной теплоемкости C_p и плотности ρ по формуле: $\lambda = a \cdot C_p \cdot \rho$.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на синхронном термоанализаторе *NETZSCH STA 449C Jupiter* при нагреве образца в потоке воздуха (50 мл/мин) до 1400 К со скоростями: 5 К/мин, 10 К/мин и 15 К/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость прочности на разрыв от плотности идентична для ГФ₁ и ГФ₂ и имеет две особенности: изменение угла наклона при плотности ~1,3 г/см³, а также явление анизотропии прочности на разрыв образцов, полученных вдоль (||) и поперек (\perp) оси прокатки (рис. 2).

Зависимости хорошо описываются линейными функциями вида $\sigma(\rho) = k_1 \cdot \rho + b_1$ до точки перегиба и $\sigma(\rho) = k_2 \cdot \rho + b_2$ после точки перегиба, где k_1 и k_2 – угловые коэффициенты [МПа·см³/г], b_1 и b_2 – свободные члены [МПа]. Значения коэффициентов k [МПа·см³/г] и b [МПа] приведены в табл. 1.

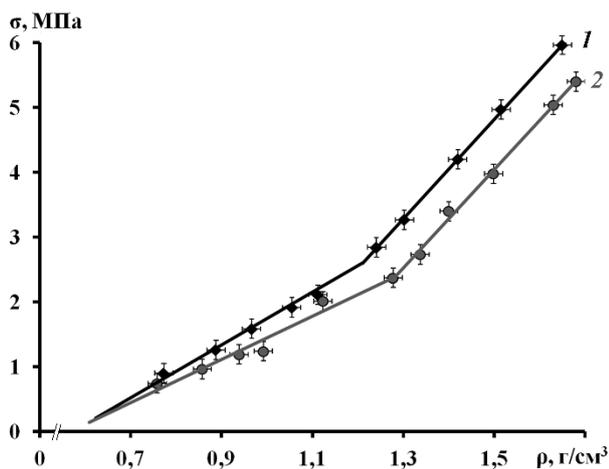


Рис. 2. Зависимость прочности на разрыв (σ) графитовой фольги (ГФ1) от плотности (ρ) вдоль (1) и поперек (2) оси прокатки

Fig. 2. The density dependence of tensile strength of graphite foil samples (GF1) along (1) and across (2) the rolling axis

Таблица 1

Угловые коэффициенты зависимости $\sigma(\rho)$ изученных образцов

Table 1. Angular coefficients of the $\sigma(\rho)$ dependence of graphite foil samples

Образец	k_1	b_1	k_2	b_2
ГФ ₁ ()	4,08	-2,33	7,67	-6,68
ГФ ₁ (\perp)	3,34	-1,89	7,57	-7,31
ГФ ₂ ()	2,62	-1,28	8,03	-7,66
ГФ ₂ (\perp)	2,33	-1,01	6,67	-6,54

Скачкообразное изменение производной $d\sigma/d\rho$ мы связываем с резким изменением суммарной площади контактов частиц НУМ в ГФ при плотности $\rho \sim 1,3 \text{ г/см}^3$, которое теоретически предсказано в работе [6].

Следует отметить анизотропию предела прочности на разрыв для образцов одинаковой плотности, взятых вдоль и поперек оси прокатки фольг (рис. 2). С нашей точки зрения это связано с изменением топологии пор. По данным малоуглового рассеяния нейтронов в статье [7] показано, что при первичном прессовании низкоплотного углеродного материала образуются сферические поры, которые при повышении давления трансформируются в эллипсоидальные, причем наименьшая полуось эллипсоида располагается перпендикулярно оси прокатки.

Наряду с другими трехмерными дефектами, микропоры являются концентраторами приложенных напряжений, снижая реальную прочность материалов за счет высоких локальных перенапряжений, создаваемых между группой пор. Согласно теоретическим расчетам механики твердого

тела, максимальные нагрузки в образце σ_{\max} достигаются на границах пор и рассчитываются по формулам $\sigma_{\max} = 3\sigma$ – для сферического и $\sigma_{\max} = \sigma \cdot (1+2b/a)$ – для эллипсоидального сечения пор [8]. В связи с тем, что длина полуоси b эллипсоида превосходит длину полуоси a , максимальное напряжение σ_{\max} в образце будет развиваться в плоскости с эллипсоидальным сечением пор, т.е. в плоскости разрыва перпендикулярного образца, что и приведет к меньшему пределу прочности на разрыв $\sigma(\rho)$.

Сжимаемость отражает суммарную (упругую и пластическую) деформацию образца при нагрузке в процентах по отношению к исходной высоте, а восстанавливаемость – вклад упругой составляющей в общую деформацию. Пористость образцов рассчитывали по формуле $P = 1 - \rho_{\text{ГФ}}/\rho_{\text{Г}}$ [9], где P – пористость образца, $\rho_{\text{Г}}$ – рентгеновская плотность природного графита; $\rho_{\text{ГФ}}$ – плотность образца графитовой фольги.

Полученные зависимости для образцов ГФ₁ при прилагаемой нагрузке 35 МПа представлены на рис. 3. Сжимаемость материала падает с увеличением плотности, что связано с уменьшением пористости, т.е. свободного объема, куда могут уплотняться частицы НУМ. Возрастание восстанавливаемости также объясняется сближением частиц и уменьшением свободного пространства между ними. Если при низких плотностях происходит сначала уплотнение материала, а затем уже он начинает работать как упругий элемент, то при высоких – уплотнение почти не происходит, и материал работает в своей упругой области. Об этом свидетельствуют высокие значения восстанавливаемости $\sim 40\%$. При нагрузке в 10 и 15 МПа получены аналогичные зависимости.

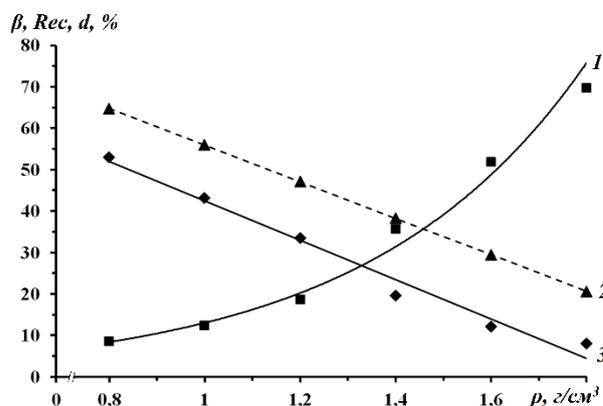


Рис. 3. Зависимость восстанавливаемости (1), пористости (2) и сжимаемости (3) образцов ГФ₁ от плотности при нагрузке 35 МПа

Fig. 3. The density dependence of reducibility (1), porosity (2) and compressibility (3) of GF₁ samples (35 MPa load)

Авторы статьи [7] с помощью малоуглового рассеяния нейтронов наблюдали изменение размеров и формы пор в образцах графитовой фольги плотностью 0,9 г/см³ при приложении к ней нагрузки до 108 Па и экспериментально обнаружили, что вначале происходит деформация больших пор, а затем расщепление их на более мелкие.

Зависимость упругости от плотности при нагрузке в 15 МПа можно разбить на два участка. На первом (до 1,3 г/см³) она практически не зависит от плотности и составляет ~ 10%. Второй участок характеризуется падением упругости до 6% при плотности 1,8 г/см³. С нашей точки зрения упругость фольги обусловлена наличием в ГФ закрытых пор различного размера, но при определенном давлении при прессовании (как следствие, при определенной плотности), как уже отмечалось, происходит резкое изменение распределения пор по размерам, которое мы связываем со скачкообразным ростом числа контактов между графеновыми пачками НУМ.

Для образцов ГФ₁ были получены температурные зависимости удельной теплоемкости и теплопроводности (рис. 4).

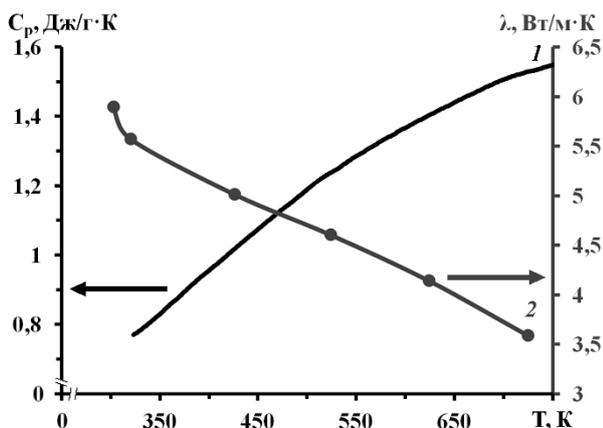


Рис. 4. Температурные зависимости удельной теплоемкости (1) и теплопроводности (2) для ГФ₁
 Fig. 4. The temperature dependences of heat capacity (1) and heat conductivity (2) of GF₁ samples

Экспериментальная температурная зависимость теплоемкости в широком интервале температур хорошо описывается уравнением Майера-Келли [10]: $C_p(T) = A + BT + CT^{-2}$, где для исследуемых образцов $A = (0,345 \pm 0,006) \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $B = (0,00199 \pm 0,00001) \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$, $C = (-14900 \pm 300) \text{ Дж} \cdot \text{К} \cdot \text{г}^{-1}$. Отметим, что численные значения $C_p(T)$ для ГФ₁ хорошо совпадают с литературными данными для искусственных графитов [11].

В графитовой фольге реализуются два механизма теплопереноса: перенос тепловой энергии

свободными носителями заряда (электронная составляющая) и перенос тепловой энергии колебаниями атомов кристаллической решетки (фононная составляющая). Ввиду того, что концентрация носителей заряда в ГФ на порядки ниже, чем в металлах [12], электронной составляющей теплопроводности можно пренебречь.

На качественном уровне температурную зависимость $\lambda(T)$ графитовых фольг можно описать модифицированным уравнением Дебая для фононной теплопроводности графита [11]: $\lambda = \frac{1}{4} \cdot \rho \cdot c_v \cdot \cos(\varphi) \cdot l_\phi \cdot v_\phi$, где ρ – плотность; c_v – удельная теплоемкость единицы объема; $\cos(\varphi)$ – усредненное значение косинуса угла наклона кристаллитов к направлению теплового потока; l_ϕ – средняя длина свободного пробега фононов в базисной плоскости, равная среднему расстоянию, которое они проходят между двумя последовательными столкновениями; v_ϕ – средняя скорость пробега фононов в базисной плоскости. Величины v_ϕ , $\cos(\varphi)$, ρ практически не зависят от температуры, поэтому температурная зависимость λ определяется соотношением величин c_v и l_ϕ и их изменением с температурой. Наблюдаемая температурная зависимость $\lambda(T)$ графитовых фольг связана с доминирующим влиянием уменьшения длины свободного пробега фононов над увеличением теплоемкости с ростом температуры.

Методом ТГА установлено, что температура начала окисления смещается на ~ 80 К в случае ГФ₂ и на ~ 100 К в случае ГФ₄.

В отличие от образцов ГФ₃ и ГФ₄ (плотность 1,0 г/см³), для которых наилучшее приближение дала модель двух последовательных реакций, которые описываются уравнением Праута-Томпкинса реакции n-ого порядка с автокатализом и уравнением реакции n-ого порядка [4], образцы ГФ₂ описываются моделью двух параллельных реакций. Процесс окисления графитовой фольги ГФ₂ описывается следующими кинетическими уравнениями:

$$-\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot (1-\alpha)^{3,0 \pm 0,4} \cdot \alpha^{0,01 \pm 9 \cdot 10^{-3}} \quad (\text{Вна}_1),$$

$$-\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot (1-\alpha)^{0,57 \pm 0,04} \cdot \alpha^{0,69 \pm 0,09} \quad (\text{Вна}_2),$$

где α – степень превращения образца; $(1-\alpha)$ – степень незавершенности процесса; E_a – энергия активации реакции окисления; A – константа, характеризующая размерность реакции. Вна – уравнение Праута-Томпкинса реакции n-ого порядка с автокатализом. Кинетические характеристики полученных уравнений представлены в табл. 2.

Таблица 2

Кинетические параметры реакции окисления ГФ₂
Table 2. Kinetic parameters of GF₂ oxidation reaction

Кинетическое уравнение	E_a , КДж/моль	logA	Доля реакции
Vna_1	216±16	7,3±0,7	0,54
Vna_2	129±3	3,5±0,2	0,46

Модельные изотермические кривые, полученные с помощью программы Netzsch «Thermokinetics» для температуры 650 °С показали, что степень превращения $\alpha = 1\%$ для ГФ₂ достигается через 65 мин от начала нагревания, для ГФ₃ - через 5,5 мин, а для ГФ₄ - через 124 мин.

ВЫВОДЫ

Впервые установлена анизотропия предела прочности (σ) графитовой фольги из НУМ, полученного термоударом ДГФ, пропитанной водным раствором ПАВ, вдоль и поперек оси прокатки.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Dhakate S.R., Chauhan N., Sharma S., Tawale J., Singh S., Sahare P.D., Mathur R.B.** An approach to produce single and double layer grapheme from re-exfoliation of expanded graphite. *Carbon*. 2011. V. 49. P. 1946-1954. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.12.068.
2. **Hayward T.P.** Patent US5582781. 1996.
3. **Meza D.V., Green B.H., Sarumaru T.** Patent US6620359B1. 2003.
4. **Калашник Н.А., Калашник А.В., Архангельский И.В., Малахо А.П., Ионов С.Г.** Физико-химические свойства низкоплотных углеродных материалов, полученных термообработкой графитовых фольг, пропитанных водными растворами. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. Вып. 5. С. 41-45.
5. **Savchenko D.V., Serdan A.A., Morozov V.A., Van Tendeloo G., Ionov S.G.** Improvement of the oxidation stability and the mechanical properties of flexible graphite foil by boron oxide impregnation. *New Carbon Materials*. 2012. V. 27. N 1. P. 12-18. DOI: 10.1016/S1872-5805(12)60001-8.
6. **Filippov A.É., Popov V.L.** Jumplike variation of the contact area between randomly rough surfaces. *Tech. Phys. Lett.* 2005. V. 31. N 9. P. 735-737. DOI: 10.1134/1.2061731.
7. **Balima F., Pishedda V., Le Floch S., Brulet A., Lindner P., Duclaux L.** An in situ small angle neutron scattering study of expanded graphite under uniaxial stress. *Carbon*. 2013. V. 57. P. 460-469. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.02.019.
8. **Гольдштейн Ю.Б.** Основы механики твердого деформируемого тела. Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ. 2005. 872 с.
9. **Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костиков В.И., Шипков Н.Н.** Искусственный графит. М.: Металлургия. 1986. 272 с.
10. **Шулепов С.В.** Физика углеродных материалов. Челябинск: Металлургия. 1990. 336 с.
11. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Под ред. Соседова В.П. М.: Металлургия. 1975. 336 с.
12. **van Schaijk R.T.F., de Visser A., Ionov S.G., Kulbachinskii V.A., Kytin V.G.** Magnetotransport in carbon foils fabricated from exfoliated graphite. *Phys. Rev. B*. 1998. V. 57. N 15. P. 8900-8906. DOI: 10.1103/PhysRevB.57.8900.

Анизотропия связана с изменением топологии пор при прессовании НУМ.

Показано, что сжимаемость графитовой фольги из НУМ, полученного термоударом ДГФ, пропитанной водным раствором ПАВ, линейно уменьшается, а восстанавливаемость увеличивается с увеличением плотности ГФ, что объясняется уменьшением пористости.

Экспериментальная температурная зависимость теплоемкости описана с помощью уравнения Майера-Келли. Изучена температурная зависимость теплопроводности. Установлено, что температура начала окисления графитовой фольги, полученной с использованием ПАВ и фосфорной кислоты, смещается на ~80 К. Показано, что процесс окисления этой фольги описывается двумя параллельными реакциями.

REFERENCES

1. **Dhakate S.R., Chauhan N., Sharma S., Tawale J., Singh S., Sahare P.D., Mathur R.B.** An approach to produce single and double layer grapheme from re-exfoliation of expanded graphite. *Carbon*. 2011. V. 49. P. 1946-1954. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.12.068.
2. **Hayward T.P.** Patent US5582781. 1996.
3. **Meza D.V., Green B.H., Sarumaru T.** Patent US6620359B1. 2003.
4. **Kalashnik N.A., Kalashnik A.V., Arkhangelsky I.V., Malakho A.P., Ionov S.G.** Physico-chemical properties of low-density carbon materials obtained by heat treatment of graphite foils impregnated with water solutions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2015. V. 58. N 5. P. 41-45 (in Russian).
5. **Savchenko D.V., Serdan A.A., Morozov V.A., Van Tendeloo G., Ionov S.G.** Improvement of the oxidation stability and the mechanical properties of flexible graphite foil by boron oxide impregnation. *New Carbon Materials*. 2012. V. 27. N 1. P. 12-18. DOI: 10.1016/S1872-5805(12)60001-8.
6. **Filippov A.É., Popov V.L.** Jumplike variation of the contact area between randomly rough surfaces. *Tech. Phys. Lett.* 2005. V. 31. N 9. P. 735-737. DOI: 10.1134/1.2061731.
7. **Balima F., Pishedda V., Le Floch S., Brulet A., Lindner P., Duclaux L.** An in situ small angle neutron scattering study of expanded graphite under uniaxial stress. *Carbon*. 2013. V. 57. P. 460-469. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.02.019.
8. **Goldstein J.B.** Fundamentals of mechanics of deformable bodies. Petrozavodsk: Pub. of PetrSU. 2005. 872 p. (in Russian).
9. **Ostrovsky V.S., Virgiliev Yu.S., Kostikov V.I., Shipkov N.N.** Artificial graphite. M.: Metallurgiya. 1986. 272 p. (in Russian).
10. **Shulepov S.V.** Physics of carbon materials. Chelyabinsk: Metallurgiya. 1990. 336 p. (in Russian).
11. **Sosedov V.P.** The properties of structural materials based on carbon. M.: Metallurgiya. 1975. 336 p. (in Russian).
12. **van Schaijk R.T.F., de Visser A., Ionov S.G., Kulbachinskii V.A., Kytin V.G.** Magnetotransport in carbon foils fabricated from exfoliated graphite. *Phys. Rev. B*. 1998. V. 57. N 15. P. 8900-8906. DOI: 10.1103/PhysRevB.57.8900.

Поступила в редакцию (Received) 04.07.2017

Принята к опубликованию (Accepted) 07.09.2017

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ ИЗ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ, ДЛЯ АРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

А.Р. Караева, Е.С. Лазарева, Е.А. Жукова, С.В. Урванов, В.З. Мордкович

Аида Разимовна Караева *, Екатерина Сергеевна Лазарева, Екатерина Александровна Жукова, Сергей Алексеевич Урванов, Владимир Зальманович Мордкович

Отдел новых химических технологий и наноматериалов, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Москва, Троицк, Российская Федерация, 142190
E-mail: karaevaar@tisnum.ru *, katerline@rambler.ru, katyazhu@tisnum.ru, urvanov@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

Из различных одноатомных спиртов методом каталитического химического осаждения из газовой фазы в потоке водорода при температуре 1050-1150 °С синтезированы углеродные нанотрубки и протестирована возможность армирования ими полимера. В качестве прекурсора углерода использовали следующие одноатомные спирты: метанол, этанол, пропанол, бутанол, изопропанол и изоамиловый спирт. Выбор различных одноатомных спиртов связан с возможностью варьировать отношением С/Н/О, что влияет на формирование и характеристики углеродных нанотрубок. Структурные и физико-химические характеристики углеродных нанотрубок изучены методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рамановской спектроскопии и термогравиметрического анализа. Результаты исследований позволили выбрать для изготовления композиционного материала ряд образцов углеродных нанотрубок, отличающихся по структуре, морфологии и содержанию примесей. В качестве полимера использовали прочный реактопласт - эпоксидную смолу. Степень наполнения УНТ не более 8 масс. %. Электрофизические свойства образцов композиционного материала из эпоксидной смолы и углеродных нанотрубок измеряли четырехзондовым методом, а теплопроводность – импульсным. По микрофотографиям, полученным с помощью сканирующей электронной микроскопии, оценивали равномерность пропитки эпоксидной смолой и распределение углеродных нанотрубок в образце. Наиболее перспективными полимерными композиционными материалами оказались образцы, армированные углеродными нанотрубками, которые получены из этанола и смеси метан-метанол. Удельная электропроводность образцов композиционных материалов с углеродными нанотрубками, полученными из этанола, составила $2,27 \cdot 10^{-1}$ - $4,9 \cdot 10^{-2}$ См/м, а из смеси метан-метанола - $7,2 \cdot 10^{-3}$ См/м. Теплопроводность композиционных материалов с длинными углеродными нанотрубками в 7-12 раз выше, чем теплопроводность композиционного материала с более короткими углеродными нанотрубками.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, полимер, композиционный материал, электропроводность, электронная микроскопия

CARBON NANOTUBES SYNTHESIZED FROM MONOHYDRIC ALCOHOLS FOR REINFORCEMENT OF POLYMERS

A.R. Karaeva, E.S. Lazareva, E.A. Zhukova, S.A. Urvanov, V.Z. Mordkovich

Aida R. Karaeva*, Ekaterina S. Lazareva, Ekaterina A. Zhukova, Sergey A. Urvanov, Vladimir Z. Mordkovich
Department of New Chemical Technologies and Nanomaterials, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Central st., 7a, Moscow, Troitsk, 142190, Russia
E-mail: karaevaar@tisnum.ru*, katerline@rambler.ru, katyazhu@tisnum.ru, urvanov@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

Carbon nanotubes were synthesized from various monohydric alcohols by catalytic chemical vapor deposition in hydrogen flow at 1050-1150 °C. The possibility of reinforcing the polymer by carbon nanotubes was tested. Carbon precursors were the following monohydric alcohols: methanol, ethanol, propanol, butanol, isopropanol and isoamyl alcohol. The choice of different monohydric alcohols is related to the possibility of changing the C / H / O ratio, which affects the formation and characteristics of carbon nanotubes. The carbon nanotubes were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, Raman spectroscopy and thermogravimetric analysis. The results of the studies allowed selecting for the production of composite material the nanotubes that differ in structure, morphology, and the content of impurities. The durable thermoset epoxy resin was used as the polymer. The degree of nanotubes filling was not more than 8 % wt. The electrophysical properties of the composite material samples prepared from epoxy resin and carbon nanotubes were measured by four-point probe method. The thermal conductivity was measured by the pulsed method. According to the results obtained by scanning electron microscopy, the uniformity of impregnation with epoxy resin and the distribution of carbon nanotubes in the sample were evaluated. The most promising polymer composite materials were the samples reinforced with the carbon nanotubes obtained from ethanol and a mixture of methane and methanol. Specific electrical conductivity of the composites prepared with the ethanol-based carbon nanotubes was $2.27 \cdot 10^{-1} - 4.9 \cdot 10^{-2}$ S/m. As regards the composites based on nanotubes prepared from the methane-methanol mixture, the electrical conductivity was $7.2 \cdot 10^{-3}$ S / m. The thermal conductivity of the composites prepared with long carbon nanotubes was 7-12 times higher than the one of those prepared with short carbon nanotubes.

Key words: carbon nanotubes, polymer, epoxy, composite material, electrical conductivity, electron microscopy

Для цитирования:

Караева А.Р., Лазарева Е.С., Жукова Е.А., Урванов С.В., Мордкович В.З. Углеродные нанотрубки, синтезированные из одноатомных спиртов, для армирования полимеров. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 9. С. 17-22

For citation:

Karaeva A.R., Lazareva E.S., Zhukova E.A., Urvanov S.A., Mordkovich V.Z. Carbon nanotubes synthesized from monohydric alcohols for reinforcement of polymers. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 9. P. 17-22

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают уникальными электропроводными, теплопроводными и механическими свойствами наряду с низким удельным весом и относительной термической и химической стойкостью. Эти отличительные особенности УНТ обеспечивают широкий спектр возможных путей практического их использования [1, 2].

Композиционные материалы (КМ), армированные УНТ, принадлежат к числу перспективных материалов и продолжают привлекать внимание исследователей и технологов многих стран мира. При этом они имеют ограничения физико-химических свойств, которые могут быть вызваны хрупкостью, недостаточной стойкостью эпоксидных связующих, а также слабой адгезией между армирующим материалом и связующим. Получение

КМ с добавлением УНТ может не только улучшить ситуацию в традиционных областях применения (от производства спортивного инвентаря до деталей автомобильной, авиа- и космической промышленности), но и открыть новые отрасли применения.

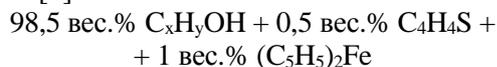
Несмотря на огромный прогресс в исследованиях УНТ на протяжении многих лет, практически невозможно производить УНТ с определенными свойствами в больших количествах экономически эффективными и выгодными способами. Наиболее часто используемым для получения УНТ является CVD метод, отличающийся относительной простотой и дешевизной, а также возможностью крупномасштабного производства.

Химический состав сырьевой смеси и другие условия синтеза оказывают сильное влияние на структуру и физико-механические свойства углеродных нанотрубок. Одну из ключевых ролей в формировании УНТ играет вид углеродсодержащего сырья – прекурсора. В данной работе в качестве прекурсора углерода был выбран целый ряд различных одноатомных спиртов для получения углеродных нанотрубок с последующим изготовлением на их основе полимерных КМ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Углеродные нанотрубки получали методом каталитического химического осаждения УНТ из газовой фазы аэрозольным способом при температуре 1150 °С в потоке водорода при варьируемом соотношении Н/С/О и расходе сырья от 2,4 до 57,6 мл/ч.

В качестве прекурсора использовались различные одноатомные спирты: CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, *i*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, *i*- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$; в качестве катализатора – $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$, а активатора роста нанотрубок – $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$. Исходная сырьевая смесь состояла из трехкомпонентной смеси со следующим отношением [3]:



Для изготовления композиционного материала на основе синтезированных УНТ был выбран один из прочных и наиболее доступных на отечественном рынке реактопластов – эпоксидная смола, распространенная в разных сферах применения для получения КМ. Степень наполнения не более 8 масс. % УНТ [4-6]. Основные стадии изготовления композиционного материала:

1. подготовка компонентов;
2. смешение и пропитка;
3. полимеризация с трехступенчатой выдержкой (T , τ);

4. формование;
5. извлечение готового композита.

Исследование морфологии и структурных характеристик образцов проводилось на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7600F с термополевой эмиссией, с ускоряющим напряжением 15 кВ и разрешением до 1 нм (SEM).

Определение содержания остаточного катализатора в образце проводилось методом термogravиметрического анализа на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA Jupiter F1 449 (ТГА).

Электрофизические параметры измеряли при помощи системы LakeShore HMS 7700 четырехзондовым методом. Теплопроводность измеряли импульсным методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез УНТ из различных одноатомных спиртов позволил найти оптимальные условия получения нанотрубок с наибольшим выходом для каждого отдельного сырья.

На рис. 1 представлена диаграмма по выходу углеродных нанотрубок (за вычетом железа) из различных одноатомных спиртов, где четко прослеживается максимальный выход нанотрубок, полученных из метан-метанола, пропанола и бутанола. Попытки получить из метанола нанотрубки были безуспешными, поэтому эксперименты с метанолом продолжили с добавкой метана, как дополнительного прекурсора углерода, что положительно повлияло на выход УНТ.

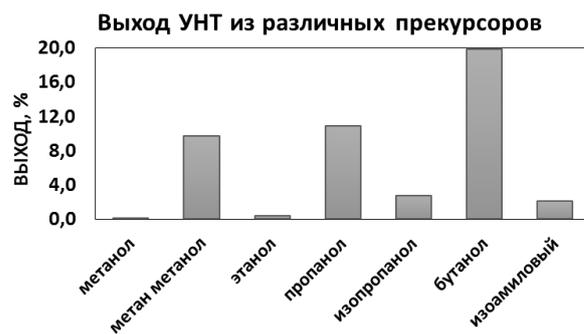
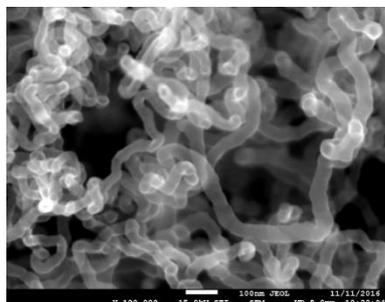


Рис. 1. Выход углеродных нанотрубок из различных одноатомных спиртов

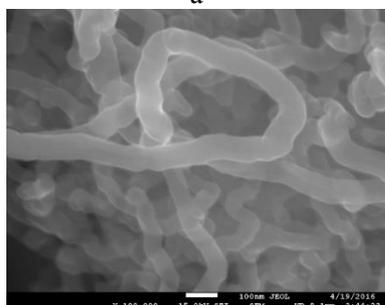
Fig. 1. Yield of carbon nanotubes from various monohydric alcohols

Эксперименты по получению УНТ из различных одноатомных спиртов показали, что увеличение скорости подачи реагентов приводит к увеличению выхода углеродного продукта, при этом внешне морфология получаемого продукта отличается (нити, порошок, пленки и др.). Результаты

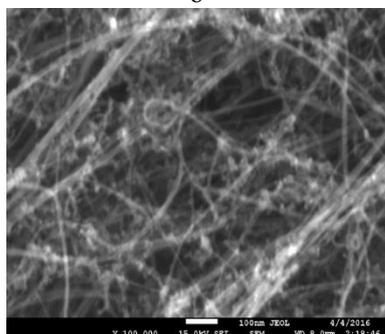
SEM (рис. 2) и ТГА исследований полученных УНТ показали, что нанотрубки, в зависимости от исходного сырья, отличаются не только морфологией, но и структурными характеристиками нанотрубок (внешним диаметром, длиной), содержанием железа и др. (табл. 1).



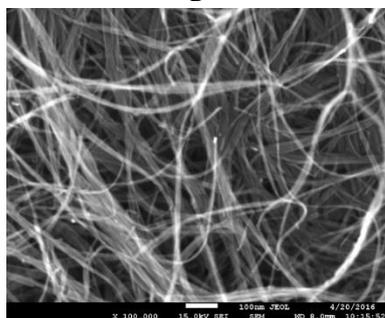
а



б



в



г

Рис. 2. SEM-микрофотография образцов УНТ: а) из метан-метанола, б) из пропанола, в) из этанола (неочищенные УНТ), г) из этанола (очищенные УНТ)

Fig. 2. SEM- microphotos of CNT samples: а) from methane-methanol, б) from propanol, в) from ethanol (unrefined CNTs), г) from ethanol (purified CNTs)

Таблица 1

Результаты SEM и ТГА исследований образцов УНТ
Table 1. Results of SEM and TGA studies of CNT samples

№	Образец (сырье)	Внешний вид	SEM		Fe, %вес.
			D, нм	L, мкм	
1	УНТ (метан-метанол)	Чулок	20-50	10-12	0,22
2	УНТ (этанол)	Пряжа	4-6	10 и более	28,7
3	УНТ (этанол) очищен.	Пряжа	3-5	10 и более	0,75
4	УНТ (пропанол)	Порошок	60-70	0,15-5,5	0,83
5	УНТ (изопропанол)	Паутина	30-40	10 и более	20,8
6	УНТ (бутанол)	Паутина	15-40	0,1-5,5	15,0
7	УНТ (изоамиловый спирт)	Пленка	18-40	3 и более	4,6

Исходя из данных, приведенных в табл. 1, для армирования полимера были выбраны образцы УНТ, полученные из метан-метанола, этанола и пропанола, хорошо отличающиеся по структурным характеристикам и содержанию железа. Также было интересно протестировать возможность армирования полимера очищенными УНТ. Образцы УНТ, полученные из этанола с содержанием железа 28,7 вес. %, были очищены 37 %-ной соляной кислотой. После очистки содержание железа в нанотрубках снизилось до 0,75 вес. %.

Таким образом, для армирования полимера были выбраны образцы УНТ, полученные из метан-метанола, этанола и пропанола. Нанотрубки, полученные из этанола, применяли как исходные, так и очищенные.

Изготавливали образцы длиной 150 мм, шириной 15,2 мм в специальных оснастках. В зависимости от степени наполнения образцы отличались толщиной. Данные по степени наполнения образцов и толщина сформованного образца КМ из эпоксидной смолы и нанотрубок представлены в табл. 2.

Таблица 2

Степень наполнения образцов и толщина КМ из ЭС и УНТ

Table 2. Filling degree of samples and thickness of the composite of epoxy and CNT

№	Образец КМ	Толщина, мм	Степень наполнения, %	
			Объемные	Массовые
1	ЭС+УНТ (метан-метанол)	2,37	2,68	3,2
2	ЭС+УНТ (этанол)	2,17	5,0	7,2
3	ЭС+ УНТ (этанол) очищен.	2,23	4,7	7,2
4	ЭС+УНТ (пропанол)	2,73	2,63	4,0

В ходе изготовления КМ выявлено, что степень наполнения смесью, состоящей из эпоксидной смолы и отвердителя, зависит от морфологии и структурных характеристик УНТ. Максимальное наполнение было характерно для КМ, состоящего из ЭС и УНТ, полученных из этанола, независимо от чистоты образца, что является довольно интересным фактом.

В работе были проведены измерения тепло- и электрофизических свойств образцов КМ из ЭС и УНТ. Результаты измерений представлены в табл. 3.

Таблица 3

Тепло- и электрофизические свойства образцов КМ из ЭС и УНТ

Table 3. Thermal and electrophysical properties samples of composite materials made from epoxy and CNTs

№	Маркировка образца КМ	Удельная электропроводность, См/м	Теплопроводность, Вт/м × К
1	ЭС+УНТ (метан-метанол)	$7,2 \cdot 10^{-3}$	0,12
2	ЭС+УНТ (этанол)	$4,9 \cdot 10^{-2}$	-
3	ЭС+ УНТ (этанол) очищ.	$2,27 \cdot 10^{-1}$	1,52
4	ЭС+УНТ (пропанол)	$1,6 \cdot 10^{-8}$	0,20
5	УНТ	$7,0 \cdot 10^2$	$6,0 \cdot 10^3 - 7,0 \cdot 10^3$ [7]
6	ЭС	$1,0 \cdot 10^{-11} - 1,00 \cdot 10^{-13}$	0,17

Сравнительный анализ полученных результатов (табл. 3) показал, что удельная электропроводность наиболее высока у образцов КМ с нанотрубками, полученными из этанола [ЭС+УНТ(этанол)], в т. ч. с очищенными. Следует отметить, что в этих образцах степень наполнения почти в 2 раза выше, чем в образцах [ЭС+УНТ (метан-метанол)] и [ЭС+УНТ (пропанол)] (табл. 2), т. е. существенную роль в повышении электрической проводимости играет степень наполнения композиционного материала. Однако, удельная электропроводность образца КМ [ЭС+УНТ (метан-метанол)] значительно выше, чем у образца КМ [ЭС+УНТ (пропанол)], и степень наполнения почти не отличается.

Образец КМ с нанотрубками, полученными из этанола [ЭС+УНТ (этанол) очищенные], обладает наиболее высоким показателем теплопроводности 1,52 Вт/мК (табл. 3), что, очевидно, связано со структурными характеристиками нанотрубок (табл. 1). Теплопроводность КМ с длинными УНТ – от 10 мкм и более, в 7-12 раз выше, чем теплопроводность КМ с более короткими УНТ – от 150 нм до 12 мкм Образцы КМ с УНТ, полученными из

пропанола и метан-метанола обладают практически одинаковой теплопроводностью с учетом погрешностей измерения (до 20%).

На рис. 3 представлены результаты исследований с помощью сканирующей электронной микроскопии образцов КМ с очищенными УНТ (из этанола) и с УНТ, полученными из метан-метанола.

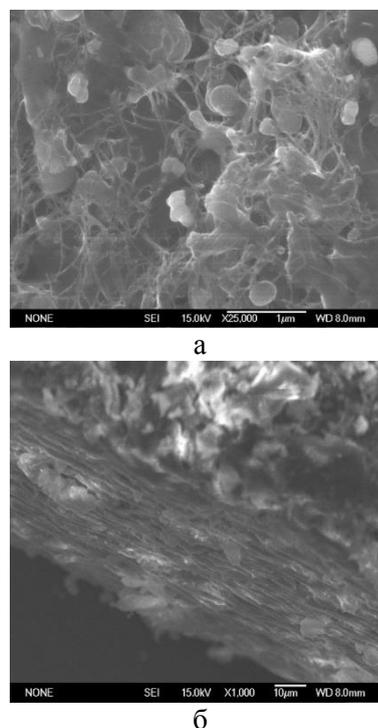


Рис. 3. SEM-изображения образцов КМ: а) ЭС+ УНТ (этанол) очищенные - поверхность, б) ЭС+УНТ (метан-метанол)-скол
Fig. 3. SEM- images of composite samples: a) Epoxy + CNTs (ethanol) purified - surface, б) Epoxy + CNT (methane-methanol) - chip

На изображениях видно, что углеродные нанотрубки равномерно распределены в матрице эпоксидной смолы, наблюдаются хорошо покрытые полимером УНТ (рис. 3а). Параллельная слоистая структура на сломе образца (рис. 3б) подтверждает равномерность пропитки ЭС слоев нанотрубок и свидетельствует об относительной неподвижности и покое слоев УНТ в процессе их пропитки.

ВЫВОДЫ

Таким образом, из вышеизложенного можно резюмировать, что наиболее перспективными являются образцы КМ на основе УНТ, полученных из этанола и метан-метанола. В этих образцах углеродные нанотрубки, во-первых, равномерно распределены в эпоксидной смоле, параллельная слоистая структура на сломе образца не только подтверждает равномерность пропитки ЭС слоев

нанотрубок, но и свидетельствует об относительной неподвижности их в процессе пропитки. Во вторых, образцы КМ на основе УНТ, полученных из этанола и метан-метанола, обладают сравнительно высокой удельной электропроводностью, соответственно $2,27 \cdot 10^{-1} - 4,9 \cdot 10^{-2}$ См/м и $7,2 \cdot 10^{-3}$ См/м, что наиболее близко к электропроводности углеродных нанотрубок. Установлено, что теплопроводность образцов КМ с УНТ длиной 10 мкм и более, полученных из этанола, в 7-12 раз выше, чем теплопроводность КМ с более короткими УНТ длиной 150 нм – 12 мкм.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБНУ ТИСНУМ «Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов». Авторы выражают благодарность за участие в исследованиях сотрудников ФГБНУ «ТИСНУМ»: Н.В. Казеннову, И.С. Ермолаеву, Л.А. Иванову, С.А. Тарелкину.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Popov V. N.** Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2004. V. 43. N 3. P. 61-102. DOI: 10.1016/j.mser.2003.10.001.
2. <http://www.nanoscience.com/applications/education/overview/cnt-technology-overview/properties-applications-carbon-nanotubes>.
3. **Karaeva A.R., Khaskov M.A., Mordkovich V.Z. et al.** Longer Carbon Nanotubes by Controlled Catalytic Growth in the Presence of Water Vapor. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2012. V. 20. N 4-7. P. 411-418. DOI: 10.1080/1536383X.2012.655229.
4. **Lonjon A., Demont Ph., Dantras E., Lacabanne C.** Electrical conductivity improvement of aeronautical carbon fiber reinforced polyepoxy composites by insertion of carbon nanotubes. *J. Non-Crystalline Solids*. 2012. V. 358. N 15. P. 1859-1862. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.05.038.
5. **Srivastava V. K.** Effect of CNTs on the Wear and Friction Performance of Carbon Fibre Woven Fabric Reinforced Epoxy Resin Composites. *Int. J. of Composite Materials*. 2016. 6. 4. P. 95-99. DOI: 10.5923/j.comaterials.20160604.02.
6. **Sabet M., Soleimani H.** Mechanical and electrical properties of low density polyethylene filled with carbon nanotubes. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2014. V. 64. P. 012001. Doi: 10.1088/1757-899X/64/1/012001.
7. **Колмаков А.Г., Баринов С.М.** Основы технологий и применение наноматериалов. М: Физматлит. 2012. 208 с. **Kolmakov A.G., Barinov S.M.** Bases of technology and application of nano materials M: Fizmatlit. 2012. 208 p.

Поступила в редакцию 04.07.2017

Принята к опубликованию 07.09.2017

Received 04.07.2017

Accepted 07.09.2017

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КРЕМНИЯ С ГРАФИТОВЫМ КВАЗИМОНОКРИСТАЛЛОМ

М.С. Овчинникова, Н.И. Полушин, И.А. Бубненко, К.У. Кадыров

Мария Станиславовна Овчинникова*, Николай Иванович Полушин, Кадыр Узеирович Кадыров
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский пр., 4, Москва,
Российская Федерация, 119991
E-mail: ovchmaria@mail.ru*, polushin@misis.ru, kadyrovku@mail.ru

Игорь Анатольевич Бубненко

Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит»,
ул. Электродная, 2, Москва, Российская Федерация, 111524
E-mail: iabubnenkov@mail.ru

Целью исследования, представленного в данной статье, является изучение кинетики пропитки графитового квазимонокристалла кремнием и изучение образования карбида кремния в результате жидкофазного взаимодействия кремния с квазимонокристаллическим графитом. Эксперименты проводились в реакционной камере установки высоковакуумной печи под давлением и нагреванием до температуры плавления кремния. Момент образовавшейся капли кремния на графитовой подложке фиксировался в зависимости от времени выдержки, затем проводился расчет радиуса капли с целью определения характера процесса смачивания. В соответствии с полученными данными измерялись геометрические параметры капли (высота, длина и угол смачивания). Показано, что увеличение времени взаимодействия квазимонокристалла с кремнием увеличивает межплоскостное расстояние между атомами углерода, что, по мнению авторов, связано с проникновением атомов кремния между плоскостями графита. Было также отмечено, что во время взаимодействия квазимонокристалла из графита с кремнием наблюдается интенсивный процесс снижения адсорбции (эффект Ребиндера), в результате чего кремний проникает в структуру углерода в направлении графитовых слоев. При взаимодействии кремния с квазимонокристаллом микрогруппировки исходного углерода мигрируют в расплав в результате процесса диспергирования. В статье представлены данные об экспериментах по смачиванию подложек квазимонокристалла кремнием с различными временами выдержки, изучены процессы на границе раздела полученных образцов. Из анализа экспериментальных данных о смачивании квазимонокристаллических подложек кремнием при разных временах выдержки была показана графическая зависимость радиуса и угла растекания образовавшейся капли металла во времени.

Ключевые слова: графит, квазимонокристалл, смачивание, эффект Ребиндера

INTERACTION OF SILICON WITH GRAPHITE QUASI-SINGLE CRYSTAL

M.S. Ovchinnikova, N.I. Polushin, I.A. Bubnenkov, K.U. Kadyrov

Maria S. Ovchinnikova*, Nikolay I. Polushin, Kadyr U. Kadyrov
National University of Science and Technology «MISIS», Leninsky pr., 4, Moscow, 119991, Russia
E-mail: ovchmaria@mail.ru*, polushin@misis.ru, kadyrovku@mail.ru

Igor A. Bubnenkov

State Research Institute of Structural Materials Based on Graphite, Elektrodnyaya st., 2, Moscow, 111524, Russia
E-mail: iabubnenkov@mail.ru

The aim of the study presented in this paper is to study the kinetics of the impregnation of a graphite quasi-single crystal by silicon, the study of the formation of silicon carbide in the liquid-phase interaction of silicon with a graphite quasi-single crystal. The experiments were carried out in the reaction chamber of the installation of a high-vacuum furnace under pressure and heating to the melting point of silicon. The moment of the formed drop of metal on the substrate was fixed, depending on the holding time with calculation of the droplet radius. According to the received data, the geometrical parameters of the droplet (height, length and contact angle) were measured. It is shown that an increase in the interaction time of a quasi-single crystal with silicon increases the interplanar spacing of carbon, which, in the opinion of the authors, is due to the penetration of silicon atoms between the graphite planes. It was also noted that during the interaction of a quasi-single crystal of graphite with silicon, an intensive process of adsorption decrease in strength (the Reh binder effect) is observed, as a result of which silicon penetrates the carbon structure in the direction of the graphite layers. In the interaction of silicon with a quasi-single crystal, the microgroups of the original carbon migrate into the melt as a result of the dispersing process. The paper presents data on the experiments of wetting substrates of a quasi-single crystal with silicon with different holding times; processes at the interface between the obtained samples were studied. From the analysis of the experimental data on the wetting of the quasi-single-crystal substrates by silicon at different holding times, the dependence of the radius and the spreading angle of the formed metal drop on time were plotted graphically, and X-ray phase analysis was performed.

Key words: graphite, quasi-single crystal, wetting, Reh binder effect

Для цитирования:

Овчинникова М.С., Полушин Н.И., Бубненко И.А., Кадыров К.У. Взаимодействие кремния с графитовым квази-монокристаллом. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 9. С. 23-26

For citation:

Ovchinnikova M.S., Polushin N.I., Bubnenkov I.A., Kadyrov K.U. Interaction of silicon with graphite quasi-single crystal. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 9. P. 23-26

INTRODUCTION

The physicochemical processes that underlie the melting of metals on a graphite substrate are the processes of interaction of a liquid metal with a carbonaceous substance that involve atomic dissolution and dispersal of the carbon component. Directly the process of interaction of metal with a substrate is preceded by wetting, spreading, capillary impregnation [1]. In parallel, the process of recrystallization of the disordered component proceeds. The most important factor in the course of these processes is the nature of the carbonaceous substance, which includes the crystal structure, porosity, etc. After the flow of the wetting and spreading process, the melt penetrates into the graphite through the capillary system. Surrounded by interlayers of the metallic phase under the action of the Reh binder effect, the macroparticles of the graphite phase pass into the melt. The most effective penetration of the metal melt into the porous system will occur with a decrease in the contact angle of wetting, and an increase in the effective radius of the capillary while maintaining the fluid properties unchanged.

The purpose of this study is to study the kinetics of impregnation of a graphite quasi-single crystal by silicon. Investigation of the formation of silicon carbide during the liquid-phase interaction of silicon with a graphite quasi-single crystal. A quasi-single crystal is a pyrographite heat-treated at high temperatures and pressures.

Thermomechanical treatment of pyrographite in the temperature range 2700-3000 °C with application of pressure 10-30 MPa leads to its recrystallization [2]. As a rule, thermomechanical treatment is carried out under the pressure of an inert gas, partially reducing sublimation of carbon at high temperatures. A quasi-single crystal consists of anisotropic mosaic blocks textured in a direction parallel to the basal planes. The structure of the initial pyrographite [3] affects the properties of the material after thermomechanical treatment. In all cases, this leads to a decrease in the size and partial disappearance of the growth cones in pyrographite. Investigations of the structural parameters and physical properties of a quasi-single crystal showed its high anisotropy, close to ideal graphite. Despite the approximation of a quasi-single

crystal with respect to electrical resistance and thermal conductivity to an ideal graphite crystal, the presence of a mosaic block structure will facilitate the efficient dispersion of large structural fragments in the melt. The material is used in brake pads, missile nozzles, coating of combustion chambers of rocket engines, as a seal of graphite crucibles for melting high-temperature metals and refractories, etc.

The field of application of carbon materials is their use in the creation of composite materials with unique properties. Metals and alloys are used as a binder for such composites. Important tasks are to ensure excellent wettability of the carbonaceous material particles with a bond and strong adhesion of the cured metal to their surface. In addition, the technology for obtaining special grades of graphite, graphite for the synthesis of diamonds and continuous casting crystallizers is based on general scientific ideas about the interaction of these graphites with liquid metals.

EXPERIMENTAL TECHNIQUE

The experiments were carried out in the reaction chamber of a high vacuum furnace under pressure and heating to the melting point of silicon. The formed drop of metal on the substrate was fixed, depending on the holding time and calculation of the droplet radius. According to the received data, the geometrical parameters of the droplet (height, length and wetting contact angle) were measured. Then, the samples were analyzed on the Axio Observer A1m research inverted microscope from «Zeiss», specific surface energy was calculated and X-ray phase analysis was performed.

RESULTS AND ITS DISCUSSION

From the analysis of the experimental data on the wetting of the quasi-single crystal substrates by silicon at different holding times, the dependences presented below are constructed.

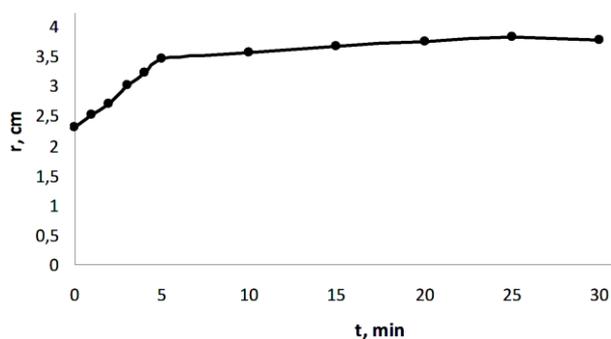


Fig. 1. The dependence of the radius of the silicon drop on the holding time for a quasi-single crystal
Рис. 1. Зависимость радиуса капли кремния от времени выдержки для квазимоноокристалла

With an increase in the spreading area, which depends on the radius, the specific spreading surface will increase. From the dependence obtained, it can be concluded that the specific surface area of the spreading is increasing, which is one of the parameters, the quantitative evaluation of the spreading.

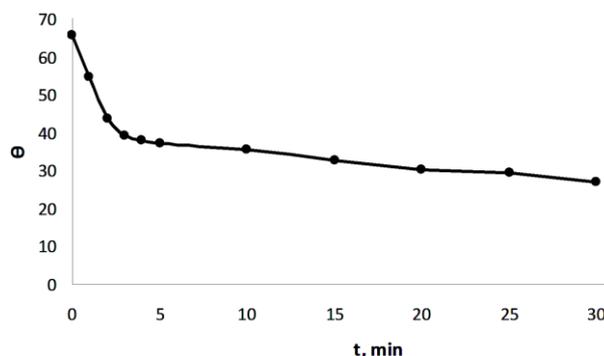


Fig. 2. The dependence of the contact angle of a silicon droplet on the holding time for a quasi-single crystal
Рис. 2. Зависимость угла смачивания капли кремния от времени выдержки для квазимоноокристалла

The work of adhesion will increase with a decrease in the wetting angle, which indicates the intensive interaction of the contacting phases.



Fig. 3. Silicon droplet on a quasi-single crystal substrate (at a holding time of 1 min)
Рис. 3. Капля кремния на квазимоноокристаллической подложке (время выдержки 1 мин)

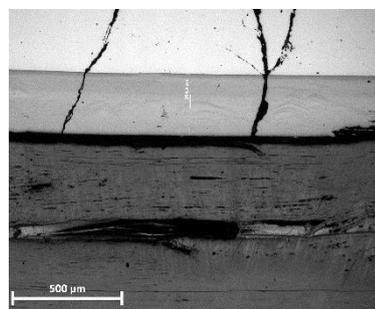


Fig. 4. Photographs of samples after experiments on wetting a quasi-single crystal with silicon (layer thickness is 264.3 μm, holding time is 1 min)
Рис. 4. Фотография образца после эксперименту по смачиванию квазимоноокристалла кремнием (толщина слоя 264,3 мкм, время выдержки 1 мин)

Images of the contact site of the interphase interaction were obtained on the research inverted microscope. Microscopic images of the obtained sample after experiments on wetting of graphite substrates of a quasi-single crystal by silicon are shown in Fig. 4.

According to the photographs, the increase in the carbide layer of silicon and the ordered crystals with increasing time is clearly visible. This characterizes the increase in the interplanar distance of carbon, which is probably due to the penetration of silicon atoms between the graphite planes. According to the photographs, microgroups of the original carbon are transferred to the silicon melt as a result of the dispersion process.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Сорокин О.Ю., Чеблакова Е.Г., Полушин Н.И., Степарева Н.Н. Оценка возможности применения углеродного наполнителя для изготовления силицированных изделий. *Новые огнеупоры*. 2011. № 12. С. 32-37.
2. Фялков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс. 1997. 718 с.
3. McKinley I.M., Smith C.H., Ramsey P.G., Rodriguez J.I. Pyrolytic graphite film thermal straps: Characterization testing. *J. Cryogenics*. 2016. V. 80. N 1. P. 174–180. DOI: 10.1016/2016.10.002

CONCLUSIONS

It is shown that with an increase in the interaction time of a quasi-single crystal with silicon, the interplanar distance of carbon increases, which is probably due to the penetration of silicon atoms between the graphite planes. In the interaction of a quasi-single crystal of graphite with silicon, an intensive process of adsorption decrease in strength (the Rehbinder effect) is observed, as a result of which silicon penetrates the carbon structure in the direction of the graphite layers.

It is established that the interaction of silicon with a quasi-single crystal in the melt as a result of the dispersing process transforms the microgroups of the original carbon.

REFERENCES

1. Bubnenkov I.A., Koshelev Yu.I., Sorokin O.Yu., Cheblakova E.G., Polushin N.I., Stepareva N.N. Evaluation of the possibility of using carbon filler for the manufacture of silicized products. *Novye Ogneupory*. 2011. N 12. P. 32-37 (in Russian).
2. Fialkov A.S. Carbon, interlayer compounds and composites based on it. М.: Aspect Press. 1997. 718 p. (in Russian).
3. McKinley I.M., Smith C.H., Ramsey P.G., Rodriguez J.I. Pyrolytic graphite film thermal straps: Characterization testing. *J. Cryogenics*. 2016. V. 80. N 1. P. 174–180. DOI: 10.1016/2016.10.002

*Поступила в редакцию 04.07.2017
Принята к опубликованию 07.09.2017*

*Received 04.07.2017
Accepted 07.09.2017*

СОРБЦИОННЫЕ И ДЕСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА

В.А. Плотников, Д.Г. Богданов, С.В. Макаров, А.С. Богданов

Владимир Александрович Плотников, Денис Григорьевич Богданов *, Сергей Викторович Макаров, Александр Сергеевич Богданов

Кафедра общей и экспериментальной физики, Алтайский государственный университет, просп. Ленина, 61, Барнаул, Российская Федерация, 656049

E-mail: plotnikov@phys.asu.ru, bogdanov.d.g@mail.ru*, makarov@phys.asu.ru

В работе исследована примесная составляющая детонационного наноалмаза, полученного путем детонационного разложения углеродсодержащих взрывчатых веществ в производственном процессе на предприятии ФНПЦ «Алтай». Согласно техническим условиям ТУ 84-112-87 продукты детонации прошли стадию очистки смесями кислот H_2SO_4 и HNO_3 , а содержание алмазной составляющей было доведено до 95%. Методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (измерения осуществлялись с помощью растрового электронного микроскопа Quanta-200-3D) установлено, что основными примесными элементами на поверхности нанокристаллов алмаза являются: кислород (4,93 wt %), железо (4,52 wt %), сера (4,33 wt %), кальций (1,92 wt %) и алюминий (1,27 wt %). В небольшом количестве могут присутствовать и другие элементы, количество которых зависит от технологического цикла получения детонационных наноалмазов. Нагрев образцов наноалмазов в вакуумном объеме (ВУП-5) сопровождается термодесорбцией летучих соединений, что хорошо фиксируется понижением качества вакуума в вакуумной системе. При этом убыль массы при отжиге может достигать 20 %. Очищенный в ходе термодесорбционного отжига наноалмаз обладает высокими сорбционными свойствами и практически восстанавливает примесную оболочку, поглощая летучие соединения при помещении его в атмосферу. Анализ образцов с использованием методов дифференциально-сканирующей калориметрии и масс-спектрометрии (ДСК – на STA 409 PC Luxx NETZSCH, МС – на QMS 403 D Aeolos NETZSCH) позволили исследовать кинетику десорбции и молекулярный состав летучих соединений, десорбирующихся при нагревании наноалмазов. При нагревании наноалмаза до температуры 950 °С с его поверхности улетучиваются вода (до 200 °С), углеводороды (до 300 °С), сероводород (до 480 °С), двуокись серы (до 580 °С), углекислый газ (до 820 °С), водород (до 900 °С). Полученные результаты свидетельствуют о сложной иерархической структуре примесной подсистемы наноалмаза, состоящей из атомов металлов, связанных с атомами углерода наноядра ковалентными связями, и слоя адсорбированных летучих соединений.

Ключевые слова: детонационный наноалмаз, примесная подсистема, примесные атомы, масс-спектрометрия десорбированных веществ

SORPTION AND DESORPTION PROPERTIES OF DETONATION NANODIAMOND

V.A. Plotnikov, D.G. Bogdanov, S.V. Makarov, A.S. Bogdanov

Vladimir A. Plotnikov, Denis G. Bogdanov*, Sergey V. Makarov, Alexander S. Bogdanov

Department of General and Experimental Physics, Altay State University, Lenina pr., 61, Barnaul, 656049, Russia

E-mail: plotnikov@phys.asu.ru, bogdanov.d.g@mail.ru*, makarov@phys.asu.ru

The impurity component of the detonation nanodiamond is studied. Detonation nanodiamonds were obtained by detonation decomposition of carbon-containing explosives in the production process at the Altai enterprise. According to technical specifications TU 84-112-87, the detonation products have passed the purification stage with mixtures of acids H_2SO_4 and HNO_3 . The content of the diamond component was brought to 95%. Using X-ray energy-dispersive microanalysis (the measurements were performed with a Quanta-200-3D scanning electron microscope), the main impurity elements on the surface of diamond nanocrystals are: oxygen (4.93 wt %), iron (4.52 wt %), sulfur (4.33 wt %), calcium (1.92 wt %) and aluminum (1.27 wt %). In a small amount, there may be other elements, the number of which depends on the technology of obtaining detonation nanodiamonds. The heating of samples of nanodiamonds in a vacuum volume (VUP-5) is accompanied by thermal desorption of volatile compounds, which is well documented by a decrease in the vacuum quality in the vacuum system. The mass loss during annealing can reach 20%. Purified during thermal desorption annealing, nanodiamonds have high sorption properties and practically restore the impurity shell, absorbing volatile compounds when placed in the atmosphere. Analysis of the samples using differential scanning calorimetry and mass-spectrometry (DSC - on STA 409 PC Luxx NETZSCH, MS - on QMS 403 D Aeolos NETZSCH) allowed us to study the kinetics of desorption and the molecular composition of volatile compounds desorbed by heating nanodiamonds. When nanodiamonds are heated to 950 °C, water (up to 200 °C), hydrocarbons (up to 300 °C), hydrogen sulfide (up to 480 °C), sulfur dioxide (up to 580 °C), carbon dioxide (up to 820 °C), hydrogen (up to 900 °C) evaporate from the surface of the nanodiamond. The obtained results testify to the complex hierarchical structure of the impurity subsystem of nanodiamond, consisting of metal atoms bound to carbon atoms of nanonuclear covalent bonds, and a layer of adsorbed volatile compounds.

Key words: detonation nanodiamond, impurity subsystem, impurity atoms, mass-spectroscopy of the desorption particles

Для цитирования:

Плотников В.А., Богданов Д.Г., Макаров С.В., Богданов А.С. Сорбционные и десорбционные свойства детонационного наноалмаза. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 9. С. 27-32

For citation:

Plotnikov V.A., Bogdanov D.G., Makarov S.V., Bogdanov A.S. Sorption and desorption properties of detonation nanodiamond. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 9. P. 27-32

ВВЕДЕНИЕ

Присутствие в детонационном наноалмазе помимо углерода значительного количества примесных элементов подтверждается многочисленными экспериментами [1, 2]. В основном наночастицы алмаза состоят из углерода, количество которого может составлять 80-95%. Кроме углерода обнаружены такие примесные атомы как: кислород, водород, железо, кальций, азот, сера, медь и др. [3].

Согласно общим представлениям, каждая частица наноалмаза состоит из алмазного наноядра с окружающими его примесями из атомов металлов, неалмазных форм углерода и различного рода функциональных групп, которые в совокупности формируют своеобразную примесную подсистему детонационного наноалмаза [4]. Состав и количественные характеристики примесей зависят от условий синтеза: в первую очередь от состава взрывчатых веществ, материала взрывной камеры и среды синтеза.

В процессе очистки наноалмазов на поверхности наноалмазного порошка формируется специфический слой примесных элементов и соединений, как правило, состоящий из различных атомов и функциональных групп. Их природа и содержание зависит от особенностей технологии получения и выделения наноалмазов из детонационного углерода и его очистки. Фактически, в процессе очистки невозможно получить чистый наноалмаз в силу специфических свойств самого наноалмаза, обусловленных его высокоразвитой поверхностью. Во время очистки происходит замещение одних примесей другими, а сам процесс очистки можно условно назвать модификацией наноалмаза, заключающейся в создании специфического покрова примесных атомов и соединений на поверхности наночастицы. Причем для каждого производителя наноалмазов характерен свой набор примесей, что хорошо отмечено в работах [5, 6].

Фактически благодаря присутствию на поверхности наноалмазных частиц адсорбированного слоя примесных атомов и молекулярных соединений, детонационный наноалмаз практически не используется в прикладных задачах. В этой связи исследование сорбционной и десорбционной способности детонационных наноалмазов является актуальной задачей, позволяющей выявить закономерности эволюции примесной подсистемы детонационного наноалмаза.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали детонационный наноалмаз, произведенный ФНПЦ «Алтай» по ТУ 84-112-87 [7]. Элементный состав детонационного наноалмаза определялся на растровом электронном микроскопе Quanta-200-3D, совмещенном с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа. Изучение кинетики десорбции летучих соединений проводилось на установке термического анализа Luxx 409, совмещенной с масс-спектрометром Aeolos 403 производства фирмы Netzsch. Термическое воздействие осуществлялось путем нагрева образцов в атмосфере аргона со скоростью около 10 К/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения элементного состава примесной подсистемы детонационного наноалмаза был проведен элементный анализ. В табл. 1 представлены результаты элементного анализа исходного порошка.

Таблица 1

Элементный состав исходного порошка детонационного наноалмаза

Table 1. Elemental composition of initial detonation nanodiamond powder

Элемент	Содержание, Wt %
C	82,28
O	4,93
Fe	4,52
S	4,33
Ca	1,92
Al	1,27
Cu	0,61
Cr	0,56
Si	0,40

Как видно из данных табл. 1, наноалмаз в основном состоит из углерода, большая часть которого представляет собой алмазное наноядро [8], незначительная часть может представлять собой углерод неалмазной фазы или входить в состав моле-

кулярных кластеров [9]. К основным примесям детонационного наноалмаза можно отнести кислород, серу, железо, кальций и алюминий.

Кинетика термодесорбции в виде зависимости изменения массы образца (кривая 1) и теплосодержания (кривая 2) при нагреве исходного порошка детонационного наноалмаза представлена на рис. 1.

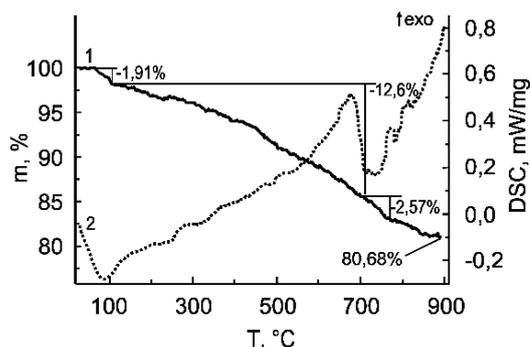


Рис. 1. Изменение массы (1) и тепла (2) в ходе нагрева исходного порошка детонационного наноалмаза

Fig. 1. Variation of sample weight (1) and enthalpy (2) measured during the heating of samples of initial detonation nanodiamond powder

Согласно приведенным данным, в начале процесса нагрева наблюдается эндотермический эффект с максимумом при температуре около 87 °С. Этому эффекту соответствует убыль массы образца примерно на 2%. При дальнейшем нагревании наблюдается практически монотонная убыль массы. Однако такому монотонному уменьшению массы соответствует хорошо выраженный немонотонный характер содержания тепла. При температуре 530 °С начинается экзотермический эффект с максимумом 675 °С, который длится до температуры 700 °С. При дальнейшем нагреве наблюдаются другие экзоэффекты, свидетельствующие о реакциях в примесной подсистеме детонационного наноалмаза. В процессе нагрева до температуры 900 °С масса исходного образца уменьшилась почти на 20%.

Для определения молекулярного состава летучих примесей детонационного наноалмаза, выделяющихся в ходе нагрева, проводился масс-спектрометрический анализ выделяющихся веществ. Данные масс-спектрометрических измерений представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 процесс десорбции летучих соединений начинается практически при комнатной температуре и продолжается при достижении температуры образца 900 °С.

Таблица 2

Масс-спектрометрические данные процесса десорбции молекулярных ионов исходного детонационного нанодиамаза

Table 2. Mass-spectrometric data on thermodesorption of atomic and molecular ions from initial detonation nanodiamond sample

m/z	Вещество	Интервал десорбции, °С
17	ОН	40-180
18	H ₂ O	30-200
16	CH ₄	175-300
36	H ₂ S	До 480
64	SO ₂	210-580
16	O	510-800
28	N ₂ или CO	700-830
44	CO ₂	520-820
2	H ₂	680-900

К основным летучим примесям нанодиамаза можно отнести воду, которая достаточно легко десорбируется при нагревании образцов до 200 °С, углеводород, сероводород и примеси, которые принято относить к трудноудаляемым. В первую очередь это кислород, водород, азот и углекислый газ. Согласно технологическим условиям получения, нанодиамаз проходил стадию очистки смесями сильных кислот, в состав которых входила серная кислота H₂SO₄. Поэтому присутствующие на поверхности наночастиц серосодержащие соединения, выделяющиеся при нагревании, вероятнее всего, являются остатками продуктов взаимодействия кислот с примесями.

Таким образом, согласно полученным данным, нагрев детонационного нанодиамаза до 900 °С позволяет произвести очистку нанокристаллов от летучих примесей.

Для определения сорбционной способности детонационного нанодиамаза подготовленные образцы из исходного порошка детонационного нанодиамаза нагревали в вакууме до температуры 950 °С. При температуре 950 °С образцы выдерживали до полного прекращения выделения газов. После отжига образцы были помещены в среду атмосферы при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении.

На рис. 2. представлена зависимость изменения массы отожженного в вакууме образца от времени его нахождения в окружающей атмосфере.

Как видно из рис. 2, в образце, потеря массы которого в ходе отжига в вакууме составила около 20%, при помещении в атмосферу из вакуумного объема наблюдается быстрое восстановление

массы. В первые 1,5 ч рост массы составил примерно 5%. За следующие 24 ч масса увеличилась еще примерно на 1%. В общей сложности за 5 сут пребывания образца в атмосфере его масса возросла примерно на 7%. Таким образом, очищенные от примесей детонационные нанодиамазы активно адсорбируют летучие примеси из окружающей атмосферы.

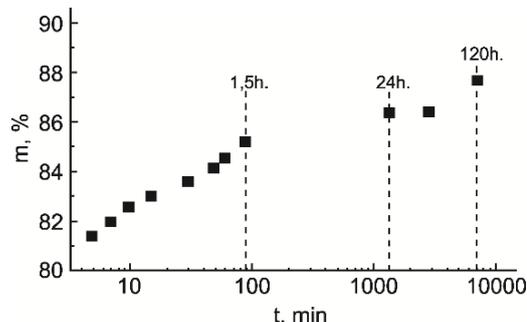


Рис. 2. Изменение массы отожженного детонационного нанодиамаза от времени нахождения в атмосфере
Fig. 2. Variation of sample weight over the time in the air of pre annealed detonation nanodiamond powder

На рис. 3 представлены данные повторного термодесорбционного анализа образцов детонационного нанодиамаза, частично восстановивших массу.

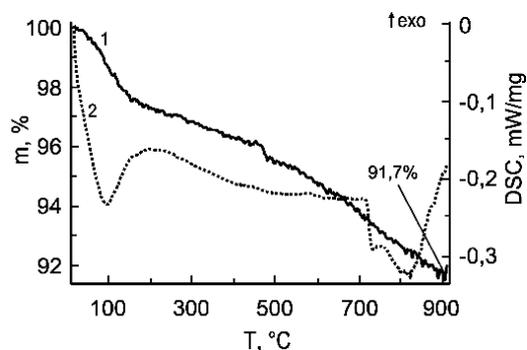


Рис. 3. Изменение массы (1) и тепла (2) в ходе нагрева предварительно отожженного в вакууме детонационного нанодиамаза
Fig. 3. Variation of sample weight (1) and enthalpy (2) measured during the heating of samples of pre annealed detonation nanodiamond powder

Как и для образца исходного нанодиамаза, с самого начала процесса нагрева наблюдается ярко выраженный эндоэффект с максимумом при температуре около 107 °С, также сопровождающийся убылью массы образца примерно на 2%. При дальнейшем нагревании происходит монотонная убыль массы. Такое поведение изменения массы характерно и для предварительно не отожженных образцов нанодиамаза. В отличие от массы, изменение теплосодержания при дальнейшем нагреве для образцов исходного детонационного нанодиамаза и

отожженного существенно различаются. Начиная с температуры 710 °С наблюдаются два идущих друг за другом эндотермических эффекта с максимумами при температурах около 735 °С и 810 °С соответственно.

Отсутствие экзоэффектов в процессе нагрева образца может быть свидетельством того, что на поверхности наночастиц алмаза в процессе термического воздействия не протекают химические реакции, а десорбируемые вещества – это соединения, адсорбированные нанодиамазом из окружающей атмосферы.

Молекулярный состав летучих примесей, повторно адсорбированных образцами детонационного нанодиамаза после отжига, приведен в табл. 3.

Таблица 3
Масс-спектрометрические данные процесса десорбции молекулярных ионов отоженного порошка детонационного нанодиамаза

Table 3. Mass-spectrometric data on thermodesorption of atomic and molecular ions from pre annealed detonation nanodiamond sample

m/z	Вещество	Интервал десорбции, °С
1	H	60-140
17	OH	30-260
18	H ₂ O	30-210
16	CH ₄	50-210
36	H ₂ S	-
64	SO ₂	-
16	O	620-780
32	O ₂	До 730
28	N ₂ или CO	690-890
44	CO ₂	560-830
2	H ₂	-

Анализ данных табл. 2 и 3 показывает, что детонационный нанодиамаз адсорбировал примерно тот же самый набор летучих примесей. Если сопоставить масс-спектрометрические данные исходного и отоженного нанодиамазов, то можно заметить, что в спектре выделяющихся соединений при нагреве отоженного порошка отсутствуют такие вещества как: H₂S, SO₂. Отсутствие этих соединений при повторном масс-спектрометрическом анализе указывает на то, что эти вещества были адсорбированы наночастицами алмаза при их очистке

кислотами. Следовательно, в процессе очистки происходит замещение одних примесей на другие.

Среди выделяющихся веществ не было обнаружено соединений с металлами. Можно утверждать, что металлы связаны с нанодиамазным ядром прочными связями, которые не разрываются при нагревании детонационного нанодиамаза до температуры 950 °С.

ВЫВОДЫ

Представленные выше данные показывают, что примесный слой детонационного нанодиамаза имеет сложную структуру, его изменение в процессе термического воздействия сопровождается эндо- и экзотермическими эффектами, свидетельствующими о протекании химических реакций на поверхности наночастиц. В состав примесной оболочки наночастиц входят как разнообразные летучие соединения, десорбция которых осуществляется в широком интервале температур, а совокупная масса выделившихся в процессе нагрева примесей составляет 20% от исходной массы образцов, так и металлы, и их соединения. Нагрев порошка нанодиамаза позволяет избавиться от значительной части летучих примесей. Однако, как показали эксперименты, исходный порошок нанодиамаза и очищенный путем термообработки в вакууме обладают высокой сорбционной способностью и активно адсорбируют находящиеся в окружающей атмосфере летучие соединения.

Таким образом, можно утверждать, что примесная подсистема детонационного нанодиамаза, состоящая из структур, связанных с алмазным наноядром как сильными, так и слабыми связями, является неотъемлемой, всегда присутствующей частью частиц детонационного нанодиамаза. Можно утверждать, что одной из основных причин присутствия примесной подсистемы детонационного нанодиамаза является высокая сорбционная способность наночастиц алмаза, которая не позволяет произвести очистку поверхности нанокристаллов от присутствующих на них примесей. При практическом использовании детонационного нанодиамаза необходимо учитывать его высокую сорбционную способность.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Dolmatov V.Yu.** On elemental composition and crystal-chemical parameters of detonation nanodiamonds. *J. Superhard Materials*. 2009. V. 31. N 3. P. 158–164.
2. **Kulakova I.I.** Surface chemistry of nanodiamonds. *Physics of the Solid State*. 2004. V. 46. N 4. P. 636–643.

REFERENCES

1. **Dolmatov V.Yu.** On elemental composition and crystal-chemical parameters of detonation nanodiamonds. *J. Superhard Materials*. 2009. V. 31. N 3. P. 158–164. DOI: 10.3103/S1063457609030022.

3. **Volkov D.S., Proskurnin M.A., Korobov M.V.** Elemental analysis of nanodiamonds by inductively-coupled plasma atomic emission spectroscopy. *Carbon*. 2014. V. 74. P. 1-13.
4. **Плотников В.А., Демьянов Б.Ф., Макаров С.В., Богданов Д.Г.** Примесная подсистема детонационного наноалмаза. *Фундаментал. пробл. современ. материало-вед.* 2013. Т. 10. Вып. 4. С. 487-492.
5. **Koshcheev A.P., Gorokhov P.V., Gromov M.D., Perov A.A., Ott U.** The chemistry of the surface of modified detonation nanodiamonds of different types. *Russ. J. Phys. Chem.* 2008. V. 82. N 10. P. 1708–1714.
6. **Долматов В.Ю.** Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение. *Усп. химии*. 2001. Т. 70. № 7. С. 687-708.
7. **Лямкин А.И., Петров Е.А., Ершов А.П., Сакович Г.В., Ставер А.М., Титов В.М.** Получение алмазов из взрывчатых веществ. *ДАН СССР*. 1988. Т. 302. Вып. 3. С. 611-613.
8. **Plotnikov V.A., Makarov S.V., Bogdanov D.G., Bogdanov A.S.** The structure of detonation nanodiamond particles. *AIP Conf. Proc.* 1785. 040045-1–040045-4.
9. **Tomita S., Fujii M., Hayashi S., Yamamoto K.** Transformation of carbon onions to diamond by low-temperature heat treatment in air. *Diamond and Related Materials*. 2000. V. 9. P. 856-860.
2. **Kulakova I.I.** Surface chemistry of nanodiamonds. *Physics of the Solid State*. 2004. V. 46. N 4. P. 636–643. DOI: 10.1134/1.1711440.
3. **Volkov D.S., Proskurnin M.A., Korobov M.V.** Elemental analysis of nanodiamonds by inductively-coupled plasma atomic emission spectroscopy. *Carbon*. 2014. V. 74. P. 1-13. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.02.072.
4. **Plotnikov V.A., Dem'yanov B.F., Makarov S.V., Bogdanov D.G.** The impurity subsystem of detonation nanodiamond. *Fund. Problems Mater. Nauk*. 2013. V. 10. N 4. P. 487-492 (in Russian).
5. **Koshcheev A.P., Gorokhov P.V., Gromov M.D., Perov A.A., Ott U.** The chemistry of the surface of modified detonation nanodiamonds of different types. *Russ. J. Phys. Chemistry. A*. 2008. V. 82. N 10. P. 1708–1714. DOI: 10.1134/S0036024408100129.
6. **Dolmatov V.Yu.** Ultradispersed diamonds of detonation synthesis: properties and applications. *USP. Khim.* 2001. V. 70. N 7. P. 687-708 (in Russian).
7. **Lyamkin A.I., Petrov E.A., Ershov A.P., Sakovich G.V., Staver A.M., Titov V.M.** Obtaining diamonds from explosives. *DAN SSSR*. 1988. V. 302. N 3. P. 611-613 (in Russian).
8. **Plotnikov V.A., Makarov S.V., Bogdanov D.G., Bogdanov A.S.** The structure of detonation nanodiamond particles. *AIP Conf. Proc.* 1785. 040045-1–040045-4. DOI: 10.1063/1.4967102.
9. **Tomita S., Fujii M., Hayashi S., Yamamoto K.** Transformation of carbon onions to diamond by low-temperature heat treatment in air. *Diamond and Related Materials*. 2000. V. 9. P. 856-860. DOI: 10.1016/S0925-9635(99)00217-4.

Поступила в редакцию 04.07.2017
Принята к опубликованию 07.09.2017

Received 04.07.2017
Accepted 07.09.2017

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭМР СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИРОДНОГО УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА ПРИ СВЧ-ВОЗДЕЙСТВИИ

Л.В. Кашкина, Э.А. Петраковская, Т.Ю. Емельянова, О.П. Стебелева

Людмила Васильевна Кашкина *, Татьяна Юрьевна Емельянова, Олеся Павловна Стебелева
Сибирский федеральный университет, ул. Академика Киренского, 26а, Красноярск, Российская Федерация, 660074
E-mail: sfugeo@mail.ru *, emelyanovatatiana.sfu@mail.ru, opstebeleva@mail.ru

Элеонора Анатольевна Петраковская
Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр СО РАН», Академгородок, 50, Красноярск, Российская Федерация, 660021
E-mail: rsa@iph.krasn.ru

Для расширения области практического использования угля как нетопливного материала понимание природы проводимости углей при различных внешних воздействиях чрезвычайно важно. В настоящее время развивается СВЧ-технология обработки угля с целью улучшения его качества (уменьшение влажности, зольности, увеличение дисперсности при диспергировании и т.д.). В данной работе исследовался Канско-Ачинский бурый уголь (зольность 8%, влажность 20%) после СВЧ-сушки в течение 60 и 120 с, в микроволновой печи мощностью 850 Вт. Методом РЭМ проведено рентгеновское картирование поверхности образцов с целью исследования элементного состава органической части угля и его минеральных составляющих и деструкции угольных частиц в поле СВЧ (растровый электронный микроскоп Hitachi TM-30000). Для изучения влияния СВЧ-сушки на уголь применен метод ЭМР, позволяющий исследовать связь структуры и электронных свойств угольного вещества (ЭМР-спектрометр X-диапазона SE/X-2544). В результате анализа изменения параметров спектров ЭМР образцов угля после СВЧ-воздействия обнаружено сходство электронной структуры угля со структурой многокомпонентных органических стекол. После СВЧ-воздействия наблюдается увеличение подвижности и перераспределения положений парамагнитных ионов, в частности Fe^{3+} , в более стабильные положения внутри кислородных тетраэдров в аморфной (органической) части угля. Подвижными являются электроны радикальных центров, образованных атомами углерода карбонильных, карбоксильных, феноксильных групп и углеводородных фрагментов различного типа. Показано, что удаление воды в результате СВЧ-воздействия также оказывает глубокое влияние на концентрацию и природу радикалов, т. е. на электронную структуру углей.

Ключевые слова: уголь, электромагнитная энергия, диспергирование, органическая структура, электронная структура

STUDY OF STRUCTURAL-CHEMICAL CHANGES IN NATURAL CARBON-CONTAINING MATERIAL AT MICROWAVE IMPACT

L.V. Kashkina, E.A. Petrakovskaya, T.Yu. Yemelyanova, O.P. Stebeleva

Lyudmila V. Kashkina*, Tatyana Yu. Yemelyanova, Olesya P. Stebeleva

School of Engineering Physics and Radio Electronics, Siberian Federal University, Kirensky st., 28, Krasnoyarsk, 660074, Russia

E-mail: sfugeo@mail.ru*, emelyanovatatiana.sfu@mail.ru, opstebeleva@mail.ru

Eleanora A. Petrakovskaya

Kirensky Institute of Physics, RAS, Siberian Branch, Akademgorodok, 50, Krasnoyarsk, 660021, Russia

E-mail: rsa@iph.krasn.ru

In order to expand the field of practical application of coal as a non-fuel material, understanding the nature of coal conductivity under various external influences is extremely important. At present the microwave technology of coal processing is developing in order to improve its quality (reduction of moisture, ash content, and better dispersion). In this paper the Kansko-Achinsk brown coal (ash content of 8%, humidity of 20%) after microwave drying for 60, 120 s in a microwave oven, at power of 850 W was investigated. The X-ray mapping of the samples surface was carried out using the SEM method to study the elemental composition of the coal organic part and its mineral components and the destruction of carbon particles in the microwave field (Hitachi TM-30000 scanning electron microscope). The ESR method, which allows to investigate the relation between the structure and electronic properties of coal matter, was applied to study the effect of microwave drying on coal (X-band SE / X-2544 EMF spectrometer). The similarity of the coal electronic structure with the multicomponent organic structure glasses was found as a result of the analysis of the changes in the ESR spectra parameters of coal samples (300 K, 83 K) after microwave exposure. The mobility and redistribution of paramagnetic ions positions, in particular Fe^{3+} to more stable positions inside oxygen tetrahedra in the amorphous (organic) part of the coal is observed after microwave action. The electrons of the radical centers formed by the carbon atoms of the carbonyl, carboxyl, phenoxy groups and hydrocarbon fragments of various types are mobile. It has been shown that the water removal as a result of microwave exposure also has a profound effect on the concentration and nature of the radicals, i.e. on the electronic structure of the coals.

Key words: coal, electromagnetic energy, dispersion, organic structure, electronic structure

Для цитирования:

Кашкина Л.В., Петраковская Э.А., Емельянова Т.Ю., Стебелева О.П. Исследование методом ЭМР структурно-химических изменений природного углеродосодержащего материала при СВЧ-воздействии. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 9. С. 33-38

For citation:

Kashkina L.V., Petrakovskaya E.A., Yemelyanova T.Yu., Stebeleva O.P. Study of structural-chemical changes in natural carbon-containing material at microwave impact. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 9. P. 33-38

ВВЕДЕНИЕ

Уголь – это природный полимер [1]. Основная органическая масса угля (ОМУ) – сложная смесь органических соединений, в состав которых входят алифатические и ароматические структуры, расположенные в виде трехмерного полимера нерегулярного строения, а жесткость каркаса определяется внутренними донорно-акцепторными связями. Надмолекулярная структура ОМУ вклю-

чает аморфные и кристаллические хаотично расположенные графитоподобные участки (рис. 1).

Наличие в угольном веществе фазы с упаковкой по типу графитовой доказано экспериментально [2].

В век нанотехнологий нетопливное использование ископаемых углей становится чрезвычайно актуальным. В год в мире добывается около 8 гигатонн угля [3]. Уголь, являясь недорогим и

легко доступным природным материалом, рассматривается как источник углерода при получении синтетических углеродных наноматериалов: нанодIAMAZOV, фуллеренов, нанотрубок, графена [4-6]. Однако в настоящее время 75-80% угля используется для производства энергии, 15-20% потребляет металлургический комплекс и 1-2% – химическая промышленность [7].

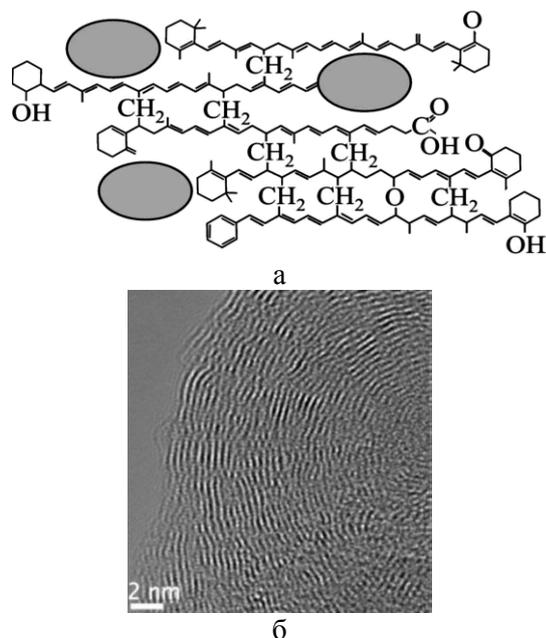


Рис. 1. а – Угльная структура углей, овалы – графитоподобные структуры [1]; б – Упорядоченная графитоподобная фаза в угле [2]

Fig. 1. а – Coal structure of coals, ovals are graphite-like structures [1]; (б) ordered graphite-like structure in the coal [2]

В работе [3] исследовались углеродные пленки толщиной 100 нм, полученные при измельчении природного угля (лигнит, битумный уголь, антрацит) в шаровой мельнице в течение 106 ч. Методами рамановской и поглощающей спектроскопии получено, что при отжиге пленок в атмосфере аргона за счет перестройки химической структуры угля (изменению sp^2 структуры и размеров ароматического домена) возможно варьировать значение электропроводности пленок более чем на 7 порядков. Т. е. за счет внутреннего химического разнообразия природного углерода (угля) есть возможность его использования в самых разнообразных передовых технологиях, в которых в настоящее время используются синтетические углеродные материалы. Поэтому для расширения области практического использования угля как нетопливного материала понимание природы проводимости углей при различных внешних воздействиях чрезвычайно важно.

В настоящее время развивается СВЧ-технология обработки угля с целью улучшения его качества. СВЧ-воздействие приводит к уменьшению влажности угля, зольности, улучшению диспергирования [8].

Обработка угля СВЧ-излучением приводит к диэлектрическому нагреву за счет молекул, изменяющих ориентацию в пространстве под действием внешнего электрического поля. Нагрев сопровождается разрушением межмолекулярных связей.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовался Канско-Ачинский бурый уголь (зольность 8%, влажность 20%) после СВЧ-сушки в течение 60 с, 120 с в микроволновой печи, мощность 850 Вт. Рентгеновское картирование поверхности образцов с целью исследования элементного состава и деструкция угольных частиц в поле СВЧ исследовалась методом РЭМ (растровый электронный микроскоп Hitachi TM-30000). Электронная структура угля изучалась методом электронного магнитного резонанса (ЭМР-спектрометр X-диапазона SE/X-2544, фирма Брукер, температура 80 и 300 К). Приготовление образцов для РЭМ, ЭМР осуществлялось следующим образом: 1. Помол исходного угля в лабораторной мельнице МБЛ-100 (образец 1); 2. СВЧ-сушка образца 1 в течение 60 с, 120 с в микроволновой печи (образцы 2 и 3 соответственно).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом рентгеновского картирования поверхности угольных частиц определен элементный состав микроэлементов, это С, О, Fe, S, Ca, Mn, Na, Mg, Al, Si, P, Cl, Ti, Sr, Ba. Микроэлементы могут входить в состав органической части угля или его минеральных составляющих.

Для изучения влияния СВЧ-сушки на уголь применен метод ЭМР, позволяющий исследовать связь структуры и электронных свойств угольного вещества.

На рис. 2 приведен спектр ЭМР, характерный для всех исследуемых образцов, который состоит из низкополевой широкой линии L и высокополевой интенсивной узкой линии R. Фиксируются очень слабые линии сверхтонкой структуры Mn^{2+} (6 линий), расположенные вблизи линии радикала.

Подобные линии ЭМР были найдены в стекле [9], выводы о стеклообразной структуре угля были высказаны ранее в работах [10, 11]. В работе [10] угли рассматривались как многокомпонентные органические стекла. В [11] при изучении физико-механических (эластичных свойств углей)

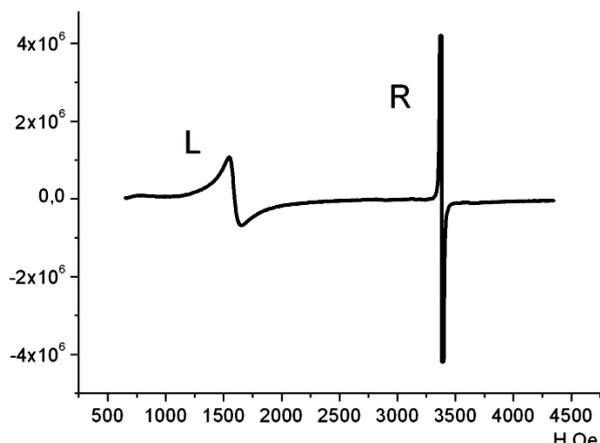
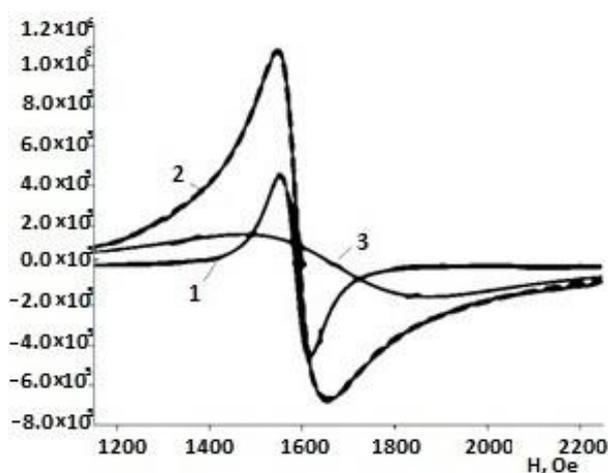


Рис. 2. Спектр ЭПР (Канско-Ачинский бурый уголь, 300 К)
Fig. 2. ESR spectrum of Kansk-Achinsk brown coal (300 K)



а

б

Рис. 3. Моделирование спектра ЭМР линиями Лоренца. Исходный образец, а–300 К, б–80 К, 1 – линия L1, 2 – линия L2, 3 – линия L3

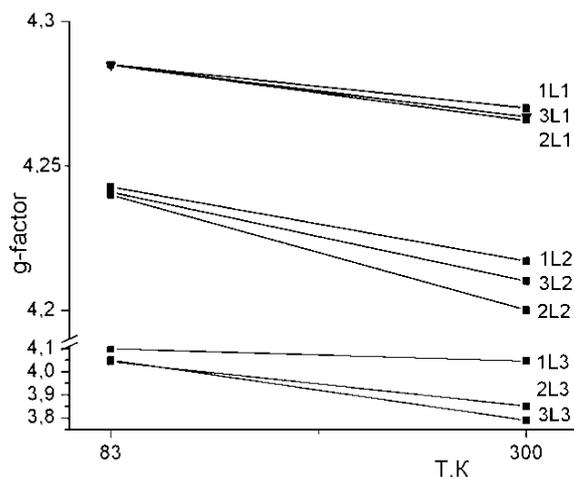
Fig. 3. Simulation of ESR spectrum by Lorentz lines (typical sample), а–300 K; б–80 K, 1 – line L1, 2 – line L2, 3 – line L3

обнаружилось их сходство со свойствами стеклообразных твердых тел. По данным элементного анализа в исследуемых образцах угля присут-

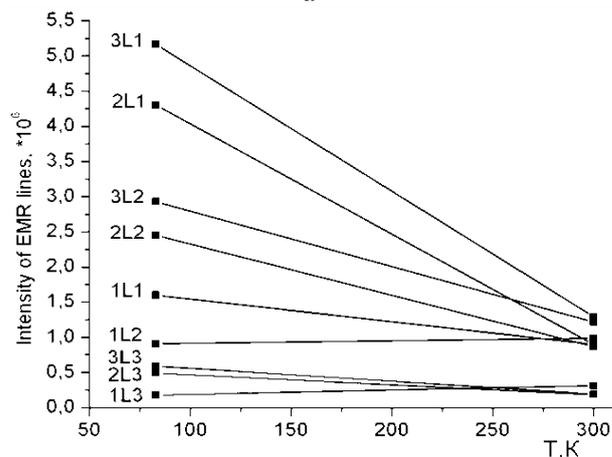
ствуют Al, Si, O, которые образуют алюмосиликаты (глинистые минералы, полевые шпаты). В этом случае образование кислородных тетраэдров возможно.

Линия L в области магнитного поля 1600 Э с g-фактором около 4,27 моделируется тремя линиями Лоренца L1, L2, L3 (рис. 3).

Линия L1 отнесена к ионам Fe³⁺, локализованным в кислородных тетраэдрах минеральной составляющей угля. Линия L2 соответствует ионам Fe³⁺, расположенным также в кислородных тетраэдрах, принадлежащих деформированным графитоподобным участкам органической составляющей (рис. 1б). Линия L3 определена ионами Fe³⁺, расположенными в ОМУ (рис. 1а). ЭМР-параметры линий L1, L2, L3 (g-фактор, ширина линии ΔH, интенсивность I, площадь S) изменяются в результате СВЧ-обработки (рис. 4).



а



б

Рис. 4. а–g-фактор линий L1, L2, L3 для образцов 1, 2 и 3; б–интенсивность линий ЭПР (300 К, 83 К)

Fig. 4. а–g-factor of lines L1, L2, L3 for the samples 1, 2 and 3; б–Intensity of ESR lines (300 K, 83 K)

Наблюдается увеличение g -фактора, уменьшение ширины и площади линии, увеличение интенсивности линии L. СВЧ-обработка по-разному действует на ионы Fe^{3+} , находящиеся в разных позициях.

У всех образцов минимальное изменение g -фактора ($g \approx 4,27$) при СВЧ-обработке наблюдается для L1. Это подтверждает предположение о том, что стабильные тетраэдрические позиции Fe^{3+} связаны с минеральными компонентами угля.

ЭМР-параметры линий L2, L3 зависят от СВЧ-обработки. Причем, параметры линии L3 сильнее зависят от СВЧ-обработки, чем у L2. Это связано с различным расположением ионов Fe^{3+} , т.е. с неоднородностью электронной структуры органической части угля.

При температуре 83 К g -фактор линий L1, L2, L3 увеличивается. Это объясняется однотипными, аналогичными искажениями структуры вокруг ионов Fe^{3+} . Как видно из рис. 4, степень этих деформаций различна, а g -факторы L1 и L2 имеют близкие значения, значит, структура энергетических уровней примерно одинаковая.

При охлаждении интенсивности линий увеличиваются для всех образцов, и особенно для линии L1 образца 3 (рис. 4б). Это характерно для парамагнитных центров [9]. L1 и L2 (рис. 4а) имеют наибольшую интенсивность для образца 3 и меньше для образца 2. При СВЧ-обработке интенсивность линии L3 для 2 и 3 образцов почти не меняется при понижении температуры. Но при этом происходит резкое увеличение интенсивности L1 и

L2, особенно для образца 3. Это может быть связано с увеличением подвижности ионов после воздействия СВЧ в аморфной части ОМУ и перераспределения положений парамагнитных ионов, в частности Fe^{3+} , в более стабильные положения внутри кислородных тетраэдров.

Радикальные центры образованы атомами углерода карбонильных ($=C=O$), карбоксильных ($-COOH-$) и феноксильных ($\equiv C-OH$) групп, углеводородных фрагментов ($\equiv C-H$) различного типа. Радикальная линия моделируется двумя линиями Лоренца R1, R2, что объясняется наличием нескольких типов радикальных центров, присутствующих в бурых углях. Удаление воды оказывает глубокое влияние на концентрацию и природу радикалов т. е. на электронную структуру углей [12].

Значение g -фактора для электронов линий R1 и R2 больше, чем g -фактора фиксированного положения электрона (g -фактор = 2,002322). В данном случае радикальные электроны R1 и R2 являются подвижными.

ВЫВОДЫ

Проведенное исследование показало, что СВЧ-воздействие эффективно влияет на структуру и связанную с ней электронную структуру бурого угля. Анализируя спектры ЭМР после СВЧ-воздействия через изменения их электронной структуры, можно проследить за структурными изменениями ОМУ, состоянием минеральной части угля. В результате СВЧ-нагрева обнаружено движение парамагнитных ионов Fe^{3+} с неустойчивых позиций в устойчивые.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев А.Д., Ульянова Е.В., Трачевский В.В., Иващук Л.И., Зимина С.В. Применение ЯМР и КР спектроскопии для исследования генезиса структуры углеродных наноматериалов природного происхождения. *Физика и техника высоких давлений*. 2010. Т. 20. № 3. С. 126-140.
2. Sun Ya., Mukherjee A., Kuznetsov O., Thaner R., Alemany L.B., Billups W.E. Functionalization by Reductive Alkylation and Mapping of a Subbituminous Coal by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy. *Energy Fuels*. 2011. V. 25(4). P. 1571-1577. DOI: 10.1021/ef200106g.
3. Keller B.D., Ferralis N., Grossman J.C. Rethinking coal: Thin films of solution processed natural carbon nanoparticles for electronic devices. *Nano Letters*. 2016. V. 16(5). P. 2951-2957. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b04735.
4. Weston A., Murthy M., Lalvani Sh. Synthesis of fullerenes from coal. *Fuel Processing Technology*. 1995. V. 45. P. 203-212. DOI: 10.1016/0378-3820(95)00042-6.
5. Xiao J., Liu P., Yang G.W. Nanodiamonds from coal at ambient conditions. *Nanoscale*. 2015. V. 7. N 14. P. 6114-6125. DOI: 10.1039/c4nr06186a.

REFERENCES

1. Alekseev A.D., Ul'yanova E.V., Trachevsky V.V., Ivashchuk L.I., Zimina S.V. Application of NMR and Raman spectroscopy to study the genesis of the structure of carbon nanomaterials of natural origin. *Fiz. Tekh. Vysok. Davlen.* 2010. V. 20. N 3. P. 126-140 (in Russian).
2. Sun Ya., Mukherjee A., Kuznetsov O., Thaner R., Alemany L.B., Billups W. E. Functionalization by Reductive Alkylation and Mapping of a Subbituminous Coal by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy. *Energy Fuels*. 2011. V. 25(4). P. 1571-1577. DOI: 10.1021/ef200106g.
3. Keller B.D., Ferralis N., Grossman J.C. Rethinking coal: Thin films of solution processed nanoparticles for electronic devices. *Nano Letters*. 2016. V. 16 (5). P. 2951-2957. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b04735.
4. Weston A., Murthy M., Lalvani Sh. Synthesis of fullerenes from coal. *Fuel Processing Technology*. 1995. V. 45. P. 203-212. DOI: 10.1016/0378-3820 (95) 00042-6.
5. Xiao J., Liu P., Yang G.W. Nanodiamonds from coal at ambient conditions. *Nanoscale*. 2015. V. 7. N 14. P. 6114-6125. DOI: 10.1039/c4nr06186a.

6. **Буянтуев С.Л., Кондратенко А.С., Хмелев А.Б.** Особенности получения углеродных наноматериалов методом комплексной плазменной переработки углей. *Вестн. ВСГУТУ*. 2013. № 3(42). С. 21-25.
7. **Фазылов С.Д., Сатпаева Ж.Б., Нуркенов О.А., Карипова Г.Ж., Мулдахметов М.З., Животова Т.С., Мукашев А.Б.** Новые перспективы нетопливного использования химического потенциала бурых и некондиционных углей. Научное обозрение. Технические науки. 2016. №4. С.101-106.
8. **Саломатов В.В., Пашченко С.Э., Сладков С.О., Саломатов В.В.** Применение СВЧ –излучения для получения измельченного твердого топлива. *Инж.-физич. журн.* 2016. Т. 89. № 1. С. 49-62.
9. **Альтшулер С.А., Козырев Б.М.** Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука. 1972. 672 с.
10. **Порфирьев В.Б.** Метаморфизм ископаемых углей. Львов: Изд. Львовского ун-та. 1948. 183 с.
11. **Белый А.А., Минаев В.И., Подыногина А.В., Широкин Д.Л.** Деформирование углей и полимеров как предмет фрактальной реологии. *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2005. № 4. С. 52-59.
12. **Москаленко Т.В., Михеев В.А.** Математическое моделирование электронной структуры углей. *Вестн. ИрГТУ. Химия и металлургия*. 2014. № 6 (89). С. 158- 160.
6. **Buyantuev S.L., Kondratenko A.S., Khmelev A.B.** Features of obtaining carbon nanomaterials by the method of complex plasma processing of coals. *Vestn. VSGUTU*. 2013. N 3 (42). P. 21-25 (in Russian).
7. **Fazylov S.D., Satpaeva Zh.B., Nurkenov O.A., Karipova G.Z., Muldakhmetov M.Zh., Zhivotova T.S., Mukashev A.B.** New perspectives of non-fuel use of the chemical potential of brown and sub-standard coals. *Nauch. Obozren. Tekhn. Nauki*. 2016. N 4. P. 101-106 (in Russian).
8. **Salomatov V.V., Pashchenko S.E., Sladkov S.O., Salomatov V.V.** Application of microwave radiation to produce crushed solid fuels. *Inzh. Fiz. Zhur.* 2016. V. 89. N 1. P. 49-62 (in Russian).
9. **Altshuler S.A., Kozyrev B.M.** Electronic paramagnetic resonance of compounds of elements of intermediate groups. М.: Nauka. 1972. 672 p (in Russian).
10. **Porfiryev V.B.** Metamorphism of fossil coals. Lvov: Izd. Lvov Univer. 1948. 183 p (in Russian).
11. **Belyi A.A., Minaev V.I., Podynogina A.V., Shirochin D.L.** Deformation of coals and polymers as a subject of fractal rheology. *Gorn. Inform. Analit. Byullet.* 2005. N 4. P. 52-59 (in Russian).
12. **Moskalenko T.V., Mikheev V.A.** Mathematical modeling of the electronic structure of coals. *Vest. IrGTU. Khim. Metallurg.* 2014. N 6 (89). P. 158- 160 (in Russian).

Поступила в редакцию 04.07.2017

Принята к опубликованию 07.09.2017

Received 04.07.2017

Accepted 07.09.2017

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И НАМАГНИЧЕННОСТЬ СИНТЕТИЧЕСКОГО МГРИИТА В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ 2 ДО 350 К

А.А. Ярославцев, Д.С. Незнахин, С.А. Тарелкин

Алексей Алексеевич Ярославцев*

Лаборатория функциональных наноматериалов, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 142190
E-mail: yaroslavzev@tinsum.ru*

Сергей Александрович Тарелкин

Лаборатория физических свойств наноструктур, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 142190
E-mail: Sergey.tarelkin@gmail.com

Дмитрий Сергеевич Незнахин

Отдел магнетизма твердых тел, НИИ физики и прикладной математики, Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, Российская Федерация, 620002
E-mail: D.S.Neznakhin@urfu.ru

Теплоемкость и намагниченность были измерены для синтетического Мгриита, Cu_3AsSe_3 , в диапазоне температур от 2 до 350 К. Обнаружено, что теплоемкость может быть описана моделью Дебая с тремя дополнительными осцилляторами Эйнштейна. Характерные особенности, наблюдаемые на температурных зависимостях теплоемкости, рассматриваются в контексте изменения электронной и фононной структур. График зависимости намагниченности от температуры имеет отклонение от парамагнитного хода при 44 К и при 170-200 К, где намагниченность увеличивается, и при 285-295 К, где она уменьшается. По-видимому, в диапазоне температур 170-295 К в образце реализуется особое магнитное состояние. При температурах 2, 250 и 300 К получены петли гистерезиса. Детальное исследование намагниченности в малых магнитных полях показывает ход, характерный для парамагнитных (при 2 и 250 К) или диамагнитных (при 300 К) материалов, и показывает слабый ферромагнетизм в исследуемом соединении. Это может быть следствием наличия ферромагнитных примесей. Температурная зависимость теплоемкости имеет отклонение от закона Дебая при температурах 170 К и 285 К. Аномалии теплоемкости и намагниченности могут быть следствием изменения количества числа парамагнитных центров. Этот процесс связан с переходом электронов между положениями меди $Cu(I)$ до достижения критической температуры. Предполагается, что ниже этой температуры электроны «замерзают». Этот процесс заключается в «заморозке» электронных спинов на ионах Cu^+ и Cu^{2+} в рамках кластеров Cu_6S_{13} и тетраэдрических комплексов $Cu(I)S_4$. Также теплоемкость образца Cu_3AsSe_3 смоделирована функцией Дебая с тремя дополнительными осцилляторами Эйнштейна при температурах 44 К, 185 К и 290 К. Расчетные и экспериментальные зависимости теплоемкости согласуются.

Ключевые слова: Мгриит, транспортные свойства, намагниченность, магнитный гистерезис, модель Дебая

HEAT CAPACITY AND MAGNETIZATION OF THE SYNTHETIC MGRIITE WITHIN THE RANGE OF 2-350 K

A.A. Yaroslavtsev, D.S. Neznakhin, S.A. Tarelkin

Alexey A. Yaroslavtsev*

Laboratory for Functional Nanomaterials, Technological Inst. for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7a, Troitsk, Moscow, 142190, Russia

E-mail: yaroslavzev@tinsum.ru*

Sergey A. Tarelkin

Laboratory of Physical Properties of Nanostructures, Technological Inst. for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7a, Troitsk, Moscow, 142190, Russia

E-mail: Sergey.tarelkin@gmail.com

Dmitriy S. Neznakhin

Department of Solid State Magnetism Research Institute of Physics and Applied Mathematics, Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, Mira st., 19, Ekaterinburg, 620002, Russia

E-mail: D.S.Neznakhin@urfu.ru

The heat capacity and the magnetization of the synthetic Mgrite, Cu_3AsSe_3 , within the range of 2-350 K were measured. It was found that the heat capacity can be described by a Debye term and three Einstein oscillators. The features of the temperature dependences of the heat capacity and the magnetization are considered in the context of a change in electron and phonon structures. The graph of the magnetization temperature dependence has a deviation from paramagnetic type at 44 K, at 170–200 K, where magnetization increases, and at 285–295 K, where it decreases. Apparently, in the temperature range of 170–295 K, a special magnetic state is realized in a sample. At temperatures of 2, 250 and 300 K hysteresis loops are measured. A detailed study at the small magnetic fields that typical for paramagnetic (at 2 and 250 K) or diamagnetic (at 300 K) materials shows a weak ferromagnetism for the studied compound. It could be a consequence of the presence of ferromagnetic impurities. The heat capacity temperature dependence has a deviation from Debye law at temperatures 170 K and 285 K. Anomalies in the heat capacity and the magnetization dependences can be a consequence of a quantitative change in the paramagnetic centers number. The process usually is associated with the transition of electrons between Cu(I) copper positions up to the critical temperature. It is proposed that below this temperature the electrons are "freeze". This is described as the freezing of electron spins on Cu^+ and Cu^{2+} ions in the framework of Cu_6S_{13} clusters and Cu(I) S_4 tetrahedral complexes. Also the heat capacity of Cu_3AsSe_3 has been modeled by the Debye term and three Einstein oscillators with characteristic temperatures at 44 K, 185 K and 290 K. Calculated and experimental data are in agreement.

Key words: Mgrite, transport properties, magnetization, magnetic hysteresis, Debye term

Для цитирования:

Ярославцев А.А., Незнахин Д.С., Тарелкин С.А. Теплоемкость и намагниченность синтетического мгриита в диапазоне температур от 2 до 350 К. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 9. С. 39-44

For citation:

Yaroslavtsev A.A., Neznakhin D.S., Tarelkin S.A. Heat capacity and magnetization of synthetic mgrite within the range of 2-350 K. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 9. P. 39-44

ВВЕДЕНИЕ

Соединения из группы сульфоселей рассматриваются новыми функциональными материалами для термоэлектрических устройств [1]. Данные соединения интересны ввиду низкой величины

теплопроводности и, как следствие, высоким значением параметра термоэлектрической добротности. Также эти соединения широко распространены в природе и относительно просты в получении.

В литературе широко освещены предполагаемые причины особенностей теплопроводности

сульфосолей [1, 2]. Одно соединение из группы сульфосолей, которое является изовалентным аналогом Cu_3AsSe_3 , с общей структурной формулой $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x(\text{As,Sb})_4\text{S}_{13}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}$) обладает добротностью 1,13 при 575 К [3]. Такой высокий коэффициент добротности получен из-за уменьшения теплопроводности за счет введения переходного металла в позицию М. Данный металл рассматривается как изолированный атом внедрения, который вносит вклад в фононные моды кристалла и уменьшает теплопроводность [1]. Наряду с внедрением атомов замещения в кристаллической решетке в позиции меди представляет интерес изовалентное замещение в структуре других атомов [4, 5].

Одним из соединений, которое является изовалентным аналогом тетраэдрита, является синтетический Мгриит с формулой Cu_3AsSe_3 . Впервые структура описана Дымковым [6] в 1982 г. Данное соединение обладает кубической сингонией (пространственная группа $m\bar{3}m$, $a = 0,553$ нм). Ввиду схожих физических свойств с соединениями из группы тетраэдритов, синтетический Мгриит с формулой Cu_3AsSe_3 – потенциальный функциональный материал для термоэлектрических приборов.

В работе проведены измерения и моделирования теплоемкости синтетического Мгриита Cu_3AsSe_3 в широком диапазоне температур. Рассмотрено поведение удельной намагниченности исследуемого образца. Так же рассмотрена возможная природа структурных трансформаций.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Соединение Cu_3AsSe_3 синтезировано в кварцевых ампулах с инертной средой. В качестве исходных материалов использованы реактивы высокой чистоты не ниже марки “особо чистый”. Исходная шихта составлена в соотношении 3Cu:1As:3Se (избыток по Se составлял 3-5 %). Точность определения температуры в рабочей камере печи соответствовала 0,5 К при 600 К и 1 К при 1100 К (термопара платина/платина – 10% родий использовалась для контроля температуры). Синтез проведен в четыре этапа. Первый – медленное нагревание в печи (10-15 ч) до температуры, превышающей температуру плавления легколетучего компонента (серы) на 10-30 К; второй – поддержание данной температуры 20-30 ч. После этого увеличение температуры до полного плавления образовавшегося в ампуле вещества в течении 40-50 ч и поддержание этой температуры постоянной 20-30 ч. Последний этап, понижение температуры до 2/3 от температуры плавления и отжиг соединения 30-40 ч. После спекания

полученный образец подвергался направленной перекристаллизации в двухзонной печи по методу Стокбаера-Бриджмена.

Рентгеноструктурный анализ проведен при комнатной температуре на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия). Полученное соединение относится к кубической сингонии $m\bar{3}m$ и имеет элементарную ячейку с параметром $a = 0,553$ нм (PDF 40-1251). Элементный состав (ускоряющие напряжение 22 кВ, размер апертуры 30 мкм), полученный с области образца 100 на 100 мкм², показывает соотношение элементов Cu:As:Se как 37,9:14,8:47,3.

Магнитные свойства образцов измерены с помощью магнитоизмерительного комплекса MPMS-XL7 EC (Quantum Design, США) с первичным преобразователем на основе СКВИДа в диапазоне температур от 2 до 350 К и в постоянных магнитных полях напряженностью до 70 кЭ. Для проведения измерений образец крепили на длинную ленту каптона внутри пластиковой трубки, размеры которой существенно больше линейных размеров образца и градиентометра второго порядка, состоящего из четырех измерительных витков. Вклад от элементов крепления был полностью исключен в процессе измерения. Источником постоянного магнитного поля являлся сверхпроводящий соленоид на основе соединения Nb_3Sn .

Теплоемкость измерена при помощи измерительного комплекса PPMS (Quantum Design, США) в диапазоне температур от 2 до 350 К. Измерения проводились методом релаксации теплового импульса [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

График зависимости удельной намагниченности от температуры, измеренный в магнитном поле напряженностью 10 кЭ, представлен на рис. 1. Плавное уменьшение удельной намагниченности (σ) с ростом температуры характерно для парамагнетиков. Однако на зависимости $\sigma(T)$ существуют отклонения от монотонного хода. Так, при температуре 44 К наблюдается пик удельной намагниченности, в интервале температур 170-200 К происходит рост удельной намагниченности, а при температуре 285-295 К происходит ее падение. Повидимому, в интервале температур 170-295 К реализуется особое магнитное состояние в соединении синтетического Мгриита. При температурах 2, 250 и 300 К измерены петли гистерезиса (рис. 2). Рост намагниченности при увеличении температуры при температурах 2 и 250 К также говорит о

том, что исследуемое соединение является парамагнетиком. Однако, для температур выше 300 К намагниченность становится отрицательной, что говорит о доминировании диамагнетизма. Ветви петли гистерезиса располагаются во втором и четвертом квадрантах, что соответствует диамагнетикам. Детальное исследование в области малых магнитных полей при учете парамагнетизма (при 2 и 250 К) или диамагнетизма (при 300 К) позволили обнаружить слабый ферромагнетизм в исследуемом соединении, который, по-видимому, связан с наличием ферромагнитных примесей в синтезированном соединении. Петли гистерезиса представлены на вставке рис. 2.

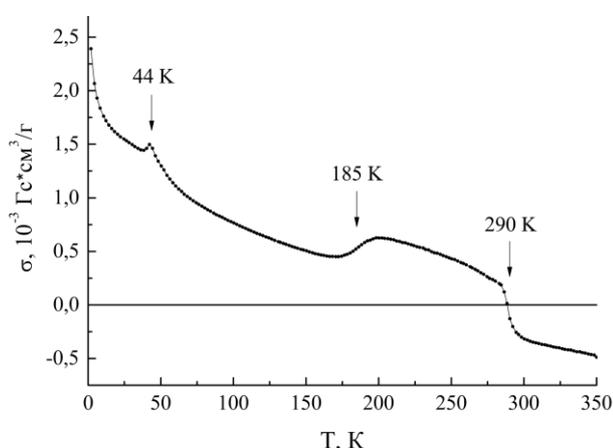


Рис. 1. График зависимости удельной намагниченности от температуры в магнитном поле 10 кЭ. Стрелками на графике показано отклонение от парамагнитного хода

Fig. 1. The specific magnetization vs temperature in the magnetic field of 10 kOe. The arrows in the graph show the deviation from the paramagnetic course

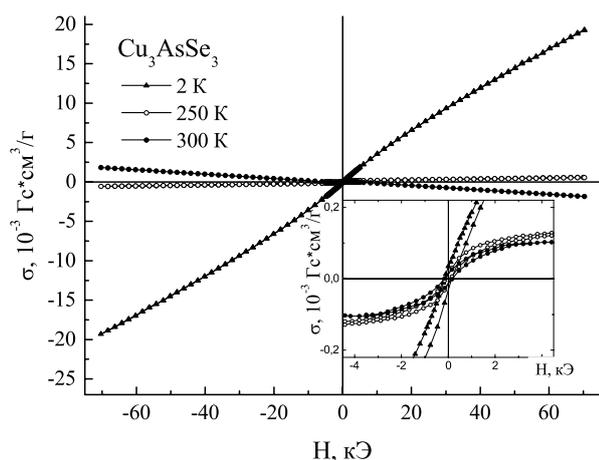


Рис. 2. Зависимость удельной намагниченности от величины внешнего магнитного поля. На вставке: фрагменты петель гистерезиса, полученные после вычета парамагнитного/диамагнитного вкладов

Fig. 2. The specific magnetization loops. Inset: fragments of the hysteresis loops obtained after deducting the paramagnetic / diamagnetic contributions

Изменение магнитных свойств вещества и аномалия на зависимости удельной намагниченности от температуры может быть следствием изменения количества парамагнитных центров в синтетическом Мгриите с понижением температуры по аналогии с теннантитом $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ [8, 9] и тетраэдритом $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ [10, 11]. В литературе этот процесс связывают с переходом электронов между позициями меди Cu(I) до наступления критической температуры. Предполагается, что при этой температуре происходит «замерзание» электронов на ионах Cu^+ и Cu^{2+} , в рамках кластеров Cu_6S_{13} и тетраэдрических комплексов $\text{Cu}(\text{I})\text{S}_4$.

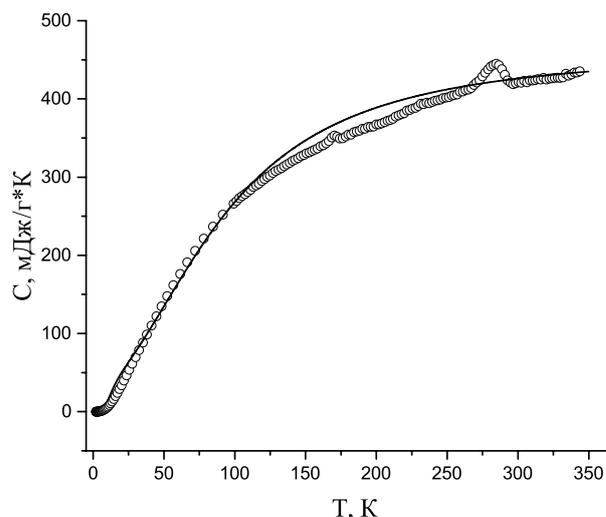


Рис. 3. Зависимость теплоемкости образца Cu_3AsSe_3 от температуры. Точки — экспериментальные данные, сплошная линия — модельные значения теплоемкости

Fig. 3. The heat capacity of Cu_3AsSe_3 . Points — experimental data, solid line — model values of the heat capacity

На рис. 3 представлена экспериментальная и теоретическая зависимость теплоемкости (C) образца от температуры. Экспериментальная зависимость $C(T)$ имеет особенности при 170 и 285 К, которые не описываются функцией Дебая. При этих же температурах наблюдаются отклонения удельной намагниченности, описанные выше. Расчетная кривая теплоемкости получена вычислением функции Дебая с тремя дополнительными осцилляторами Эйнштейна [2]:

$$C_p(T) = 9R \frac{T^3}{\theta_D^3} \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{e^{-x} x^4}{(e^x - 1)^2} dx + 3R \sum_{i=1}^3 \frac{\frac{\theta_{ei}}{T} \left(\frac{\theta_{ei}}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\theta_{ei}}{T}} - 1\right)^2},$$

где θ_D — температура Дебая, θ_{ei} — температура соответствующего осциллятора Эйнштейна. Осцилляторы Эйнштейна описывают дополнительный фонный вклад в общий спектр, ввиду наличия низ-

коэнергетических мод. Предполагается, что подобные моды возникают из-за высоких тепловых ангармонических колебаний меди [12]. Данное представление применено в предположении, что исследуемое соединение Cu_3AsSe_3 обладает подобными особенностями распределения меди, как и $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Температура Дебая при вычислении теплоемкости принята $\theta_d = 500$ К. Значения для осцилляторов Эйнштейна составляют $\theta_{e1} = 290$ К, $\theta_{e2} = 185$ К и $\theta_{e3} = 44$ К, которые определены из температурной зависимости удельной намагниченности. Полученная теоретическая зависимость теплоемкости хорошо согласуется с экспериментальными данными. Наличие осцилляторов Эйнштейна, имеющих место благодаря ангармоническим тепловым колебаниям атомов, уменьшает теплопроводность и, как следствие, улучшает термоэлектрические свойства.

ВЫВОДЫ

В работе рассмотрены магнитные и тепловые свойства синтетического Мгриита, Cu_3AsSe_3 . Установлено, что теплоемкость хорошо описывается функцией Дебая с тремя осцилляторами Эйнштейна с характеристическими температурами 290, 185 и 44 К соответственно. Характеристические температуры осцилляторов Эйнштейна соответствуют температурам изменения магнитного состояния синтетического Мгриита. Сопоставление критических температур, определенных из $\sigma(T)$ и $C(T)$, показывает, что при 185 и 290 К происходят магнитные фазовые переходы, которые, по-видимому, связаны с «заморозкой» спинов электронов на ионах Cu^+ и Cu^{2+} .

Авторы выражают благодарность Бабушкину А.Н. за предоставленный образец. Результаты частично получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России № 3.6121.2017/8.9.

ЛИТЕРАТУРА

1. Heo J., Laurita G., Muir S., Subramanian M.A., Keszler D.A. Enhanced Thermoelectric Performance of Synthetic Tetrahedrites. *Chem. Mater. American Chemical Society*. 2014. V. 26. N 6. P. 2047–2051. DOI: 10.1021/cm404026k.
2. Lara-Curzio E., May A.F., Delaire O., McGuire M.A., Lu X., Liu C.-Y., Case E.D., Morelli D.T. Low-temperature heat capacity and localized vibrational modes in natural and synthetic tetrahedrites. *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. N 19. P. 193515. DOI: 10.1063/1.4878676.
3. Suekuni K., Tomizawa Y., Ozaki T., Koyano M. Systematic study of electronic and magnetic properties for $\text{Cu}_{12-x}\text{TMxSb}_4\text{S}_{13}$ (TM = Mn, Fe, Co, Ni, and Zn) tetrahedrite. *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. N 14. P. 143702. DOI: 10.1063/1.4871265.
4. Lu X., Morelli D.T., Wang Y., Lai W., Xia Y., Ozolins V. Phase Stability, Crystal Structure, and Thermoelectric Properties of $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13-x}\text{Se}_x$ Solid Solutions. *Chem. Mater.* 2016. V. 28. N 6. P. 1781–1786. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b04796.
5. Бабушкин А.Н., Соболев О.Я. Магнитная восприимчивость сульфосолей меди типа А3ІВС3VІ. *Неорганические материалы*. 1982. Т. 18. № 4. С. 627–629.
6. Дымков Ю.М. Мгриит $(\text{Cu,Fe})_3\text{AsSe}_3$ — новый минерал. *Записки Российского минералогического общества*. 1982. Т. 111. № 2. С. 215–219.
7. Hwang J.S., Lin K.J., Tien C. Measurement of heat capacity by fitting the whole temperature response of a heat-pulse calorimeter. *Rev. Sci. Instrum.* 1997. V. 68. N 1. P. 94. DOI: 10.1063/1.1147722.
8. Gainov R.R., Dooglav A.V., Pen'kov I.N. Evidence for low-temperature internal dynamics in $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ according to copper NQR and nuclear relaxation. *Solid State Commun.* 2006. V. 140. N 11–12. P. 544–548. DOI: 10.1016/j.ssc.2006.09.015.

REFERENCES

1. Heo J., Laurita G., Muir S., Subramanian M.A., Keszler D.A. Enhanced Thermoelectric Performance of Synthetic Tetrahedrites. *Chem. Mater. American Chemical Society*. 2014. V. 26. N 6. P. 2047–2051. DOI: 10.1021/cm404026k.
2. Lara-Curzio E., May A.F., Delaire O., McGuire M.A., Lu X., Liu C.-Y., Case E.D., Morelli D.T. Low-temperature heat capacity and localized vibrational modes in natural and synthetic tetrahedrites. *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. N 19. P. 193515. DOI: 10.1063/1.4878676.
3. Suekuni K., Tomizawa Y., Ozaki T., Koyano M. Systematic study of electronic and magnetic properties for $\text{Cu}_{12-x}\text{TMxSb}_4\text{S}_{13}$ (TM = Mn, Fe, Co, Ni, and Zn) tetrahedrite. *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. N 14. P. 143702. DOI: 10.1063/1.4871265.
4. Lu X., Morelli D.T., Wang Y., Lai W., Xia Y., Ozolins V. Phase Stability, Crystal Structure, and Thermoelectric Properties of $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13-x}\text{Se}_x$ Solid Solutions. *Chem. Mater.* 2016. V. 28. N 6. P. 1781–1786. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b04796.
5. Babushkin A.N., Sobolev O.Ya. Magnetic susceptibility of copper sulfosalts of the А3ІВС3VІ type. *Neorganicheskiye materialy*. 1982. V. 18. N 4. P. 627–629 (in Russian).
6. Dymkov Yu.M. Mgrit $(\text{Cu,Fe})_3\text{AsSe}_3$ — new mineral. *Zapiski Rossiyskogo mineralogicheskogo obshchestva*. 1982. V. 111. N 2. P. 215–219 (in Russian).
7. Hwang J.S., Lin K.J., Tien C. Measurement of heat capacity by fitting the whole temperature response of a heat-pulse calorimeter. *Rev. Sci. Instrum.* 1997. V. 68. N 1. P. 94. DOI: 10.1063/1.1147722.
8. Gainov R.R., Dooglav A.V., Pen'kov I.N. Evidence for low-temperature internal dynamics in $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ according to copper NQR and nuclear relaxation. *Solid State Commun.* 2006. V. 140. N 11–12. P. 544–548. DOI: 10.1016/j.ssc.2006.09.015.

9. Ярославцев А.А., Незнахин Д.С., Аликин Д.О., Бабушкин А.Н. Магнитный фазовый переход в синтетическом теннантите $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ в диапазоне температур 120–130 К. *Перспективные материалы*. 2016. № 2. С. 12–16.
10. Nasonova D.I., Presniakov I.A., Sobolev A.V., Verchenko V.Yu., Tsirlin A.A., Wei Z., Dikarev E.V., Shevelkov A.V. Role of iron in synthetic tetrahedrites revisited. *J. Solid State Chem.* 2016. V. 235. P. 28–35. DOI: 10.1016/j.jssc.2015.12.015.
11. Nasonova D.I., Verchenko V.Yu., Tsirlin A.A., Shevelkov A.V. Low-Temperature Structure and Thermoelectric Properties of Pristine Synthetic Tetrahedrite $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. *Chem. Mater.* 2016. V. 28. N 18. P. 6621–6627. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b02720.
12. Mishra T.P., Koyano M., Oshima Y. Detection of large thermal vibration for Cu atoms in tetrahedrite by high-angle annular dark-field imaging. *Appl. Phys. Express*. 2017. V. 10. N 4. P. 45601. DOI: 10.7567/APEX.10.045601.
9. Yaroslavtsev A.A., Neznakhin D.S., Alikin D.O., Babushkin A.N. Magnetic phase transition in synthetic tennantite $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ in the temperature range of 120–130 K. *Perspektivnyye materialy*. 2016. N 2. P. 12–16 (in Russian).
10. Nasonova D.I., Presniakov I.A., Sobolev A.V., Verchenko V.Yu., Tsirlin A.A., Wei Z., Dikarev E.V., Shevelkov A.V. Role of iron in synthetic tetrahedrites revisited. *J. Solid State Chem.* 2016. V. 235. P. 28–35. DOI: 10.1016/j.jssc.2015.12.015.
11. Nasonova D.I., Verchenko V.Yu., Tsirlin A.A., Shevelkov A.V. Low-Temperature Structure and Thermoelectric Properties of Pristine Synthetic Tetrahedrite $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. *Chem. Mater.* 2016. V. 28. N 18. P. 6621–6627. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b02720.
12. Mishra T.P., Koyano M., Oshima Y. Detection of large thermal vibration for Cu atoms in tetrahedrite by high-angle annular dark-field imaging. *Appl. Phys. Express*. 2017. V. 10. N 4. P. 45601. DOI: 10.7567/APEX.10.045601.

Поступила в редакцию 04.07.2017
Принята к опубликованию 07.09.2017

Received 04.07.2017
Accepted 07.09.2017

Т 60 (9)	ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»	2017
V 60 (9)	IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHOLOGIYA RUSSIAN JOURNAL OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY	2017

DOI: 10.6060/tcct.2017609.7y

УДК: 678.073:661.481

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН/НАНОТРУБОК НА ФОРМИРОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ МАТРИЦ СВМПЭ И ПЭЭК

С.В. Панин, Л.А. Корниенко, В.О. Алексенко, Нгуен Дык Ань, Л.Р. Иванова

Сергей Викторович Панин *, Владислав Олегович Алексенко

Лаборатория механики полимерных композиционных материалов, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, просп. Академический, 2/4, Томск, Российская Федерация, 634055

Кафедра материаловедения в машиностроении, Институт физики высоких технологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, просп. Ленина, 30, Томск, Российская Федерация, 634050

E-mail: svp@ispms.tsc.ru*, vl.aleksenko@mail.ru

Людмила Александровна Корниенко, Лариса Рюриковна Иванова

Лаборатория «механики полимерных композиционных материалов», Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, просп. Академический, 2/4, Томск, Российская Федерация, 634055

E-mail: rosmc@ispms.tsc.ru, lir1952@mail.ru

Нгуен Дык Ань

Кафедра материаловедения в машиностроении, Институт физики высоких технологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, просп. Ленина, 30, Томск, Российская Федерация, 634050

E-mail: nda.ttndvn@gmail.com

Твердая смазка может быть эффективна при экстремальных условиях эксплуатации, когда жидкие либо пастообразные смазки не выдерживают жестких условий нагружения. Использование твердосмазочных наполнителей позволяет повысить износостойкость композитов с незначительным изменением механических свойств. Для сравнительной оценки вклада нановолокон/нанотрубок углерода в композитах на основе двух различных по природе (структуре) термопластичных матриц (сверхвысокомолекулярный полиэтилен и полиэфирэфиркетон) исследованы механические и триботехнические характеристики смесей на основе СВМПЭ и ПЭЭК в условиях сухого трения скольжения. Показано, что механические характеристики композитов различным образом изменяются при наполнении разнородных по структуре матриц нановолокнами и нанотрубками; износостойкость же полимерных композиций СВМПЭ+1 вес. % УНВ и композиций ПЭЭК+1 вес. % УНВ возрастает в 2 раза в условиях сухого трения скольжения. Более высокое содержание нанонаполнителя затрудняет его равномерное распределение в матрице (агломерации) и приводит, как следствие, к повышению износа в сравнении с исходной матрицей. Исследования надмолекулярной структуры полимеров и нанокomпозиций на их основе показали различие в надмолекулярной структуре сверхвысокомолекулярной матрицы СВМПЭ и ароматического полукристаллического ПЭЭК. Показано, что надмолекулярная структура играет второстепенную роль в формировании износостойкости нанокomпозитов, что косвенно указывает на твердосмазочную роль нанонаполнителей. Нановолокна и нанотрубки в равной степени повышают сопротивление изнашиванию

композитов на различных матрицах. Проведен сравнительный анализ роли нановолокон/нанотрубок углерода в изменении механических и триботехнических свойств полимерных композиций на основе СВМПЭ и ПЭЭК.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, полиэфирэфиркетон, наполнитель, углеродные нановолокна и нанотрубки, износостойкость, надмолекулярная структура

INFLUENCE OF NANOFIBERS/NANOTUBES ON PHYSICAL-MECHANICAL AND TRIBOTECHNICAL PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITES BASED ON THERMOPLASTIC UHMWPE AND PEEK MATRIXES

S.V. Panin, L.A. Kornienko, V.O. Alexenko, Nguyen Duc Anh, L.R. Ivanova

Sergei V. Panin*, Vladislav O. Alexenko

Laboratory of Polymer Composite Materials, Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of RAS, Akademicheskii pr, 2/4, Tomsk, 634055, Russia

Department of Material Science in Mechanical Engineering, Institute of High Technology Physics, National Research Tomsk Polytechnic University, Lenina ave., 30, Tomsk, 634050, Russia

E-mail: svp@ispms.tsc.ru*, vl.aleksenko@mail.ru

Lyudmila A. Kornienko, Larisa R. Ivanova

Laboratory of Polymer Composite Materials, Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of RAS, Akademicheskii pr, 2/4, Tomsk, 634055, Russia

E-mail: rosmc@ispms.tsc.ru, lir1952@mail.ru

Nguyen Duc Anh

Department of Material Science in Mechanical Engineering, Institute of High Technology Physics, National Research Tomsk Polytechnic University, Lenina ave., 30, Tomsk, 634050, Russia

E-mail: nda.ttndvn@gmail.com

Solid lubricants can be effective under extreme operating conditions when liquid or pasty greases fail to withstand severe loading conditions. The use of solid lubricant fillers makes it possible to increase wear resistance of composites with a slight change (decrease) in mechanical properties. To evaluate the contribution of carbon nanofibers/nanotubes in composites based on two different by nature (structure) thermoplastic matrixes (ultrahigh molecular weight polyethylene and polyetheretherketone) mechanical and tribotechnical characteristics of mixtures based on them under dry sliding friction were investigated. It is shown that mechanical characteristics of the composites vary in different ways when the nanofibers and nanotubes are loaded into the different matrixes. The wear resistance of the polymer composites "UHMWPE + 1 wt. % CNF" and "PEEK + 1 wt. % CNF" increases by a factor of two under dry sliding friction. A higher content of the nanofiller hinders its uniform distribution in the matrix (due to agglomeration) and, as a consequence, leads to an increase in wear intensity as compared with the neat matrix. Investigations of the supramolecular structure of the polymers and nanocomposites on their basis have shown a difference in the supramolecular structure of the ultra-high-molecular matrix of UHMWPE and aromatic semicrystalline PEEK. It was revealed that supramolecular structure plays a secondary role in providing wear resistance of the nanocomposites which indirectly indicates the solid lubricating role of the nanofillers. Nanofibers and nanotubes in an equal way increase wear resistance of the composites based on various matrixes. A comparative analysis of the role of carbon nanofibers/nanotubes in the change in mechanical and tribotechnical properties of the polymer composites of UHMWPE and PEEK was carried out.

Key words: ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE), polyetheretherketone (PEEK), filler, carbon nanofibers, carbon nanotubes, wear resistance, supramolecular structure

Для цитирования:

Панин С.В., Корниенко Л.А., Алексенко В.О., Нгуен Дык Ань, Иванова Л.Р. Влияние углеродных нановолокон/нанотрубок на формировании физико-механических и триботехнических характеристик полимерных композитов на основе термопластичных матриц СВМПЭ и ПЭЭК. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 9. С. 45-51

For citation:

Panin S.V., Kornienko L.A., Alexenko V.O., Nguyen Duc Anh, Ivanova L.R. Influence of nanofibers/nanotubes on physical-mechanical and tribotechnical properties of polymer composites based on thermoplastic UHMWPE and PEEK matrixes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 9. P. 45-51

ВВЕДЕНИЕ

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) обладает приемлемыми характеристиками прочности, а также низким коэффициентом трения, высокой износо- и химической стойкостью, высокой ударной вязкостью, что обеспечивает возможность его широкого применения в различных областях техники в экстремальных условиях эксплуатации и медицине. Композиционные материалы на основе СВМПЭ позволяют существенно повысить износостойкость изделий в узлах трения [1-3].

Высокотехнологичный конструкционный пластик полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) отличается исключительным и сбалансированным сочетанием механических, физических и химических свойств, что определяет его нарастающую популярность в авиационно-космической технике и имплантологии [4]. Однако, являясь высокопрочным и термостойким в широком интервале температур (-65 °С до +260 °С), ПЭЭК обладает низкой износостойкостью. В последнее время разрабатываются композиты на основе полиэфирэфиркетона. Тип и размер наполнителей определяются областью применения и средой использования композиций [5-7].

Для «металл-полимерных» трибосопряжений углеродные нановолокна и нанотрубки, помимо ключевой функции повышения механических свойств полимерного композита, могут также выступать в качестве твердой смазки при недостатке либо в отсутствие смазочной среды [8]. Отметим, что твердая смазка может быть эффективна при очень низких температурах (например, криогенные температуры), когда жидкие либо пастообразные смазки не выдерживают экстремальных условий эксплуатации.

С целью применения нанонаполнителя в роли упрочняющей (армирующей) «фазы» и твердой смазки исследованы механические и триботехнические характеристики композитов на основе ПЭЭК и СВМПЭ с углеродными нанотрубками и нановолокнами в условиях сухого трения скольже-

ния. Выбор различных по природе (структуре) полимеров обусловлен, с одной стороны, определением роли нанонаполнителей (нанотрубок/нановолокон) на формирование надмолекулярной структуры и, как следствие, механических и триботехнических свойств нанокompозитов. С другой стороны, расширением номенклатуры высокопрочных и антифрикционных композитов для широкого спектра условий эксплуатации изделий (температура, нагрузка, скорость, агрессивная среда и т.д.). Проведен сравнительный анализ эффективности углеродных нанотрубок и нановолокон в формировании механических и триботехнических характеристик полимерных композитов на основе двух различных термопластических матриц.

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе использовали порошок СВМПЭ фирмы Ticona (GUR-2122) молекулярной массой 4,0 млн и размером частиц 5-15 мкм, порошок ПЭЭК фирмы Victrex (PEEK 450G), углеродные нановолокна «Таунит» (Ø 60 нм) и углеродные нанотрубки Tuball (Ø 2 нм). Композиты на основе СВМПЭ получали горячим прессованием при давлении 10 МПа и температуре 200 °С со скоростью последующего охлаждения 5 °С/мин. Композиты на основе ПЭЭК спекали при T = 380 °С из холоднопрессованных заготовок с последующим охлаждением под давлением.

Перемешивание порошков полимерных связующих СВМПЭ, ПЭЭК и наполнителей проводили в планетарной шаровой мельнице МР/0,5*4 с предварительным диспергированием взвеси компонентов в этиловом спирте в ультразвуковой ванне.

Механические характеристики определяли при разрывных испытаниях на электромеханической испытательной машине Instron 5582 при растяжении образцов в форме двойной лопатки при количестве образцов одного типа не менее 5 (ГОСТ 11262-80).

Износостойкость образцов в режиме сухого трения определяли по схеме «вал-колодка» при нагрузках на образец 60 Н и скорости скольжения

0,3 м/с на машине трения СМТ-1 в соответствии с ASTM G99/DIN 50324. Размер образцов равнялся 15,8×6,4×10,0 мм³. Диаметр контртела, выполненного из стали ШХ15, составлял 35 мм; шероховатость контртела 0,25 мкм. Величину износа определяли по глубине дорожки трения с помощью контактного профилометра Alpha-Step IQ (KLA-Tencor).

Степень кристалличности оценивали на совмещенном анализаторе SDT Q600. ИК спектры получали на спектрометре NIKOLET 5700. Структурные исследования проводили на растровом электронном микроскопе LEO EVO 50 при ускоряющем напряжении 20 кВ по поверхностям скола, полученным механическим разрушением образцов с надрезом, предварительно выдержанных в жидком азоте.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице представлены механические характеристики композитов на основе ПЭЭК и СВМПЭ, наполненных 1 вес.% углеродных нанотрубок и нановолокон.

Таблица 1

Механические свойства композитов на основе ПЭЭК и СВМПЭ с углеродными нанотрубками (УНТ) и нановолокнами (УНВ)

Table 1. Mechanical properties of UHMWPE and PEEK based composites loaded with carbon nanofibers (CNF) and carbon nanotubes (CNT)

Содержание наполнителя, вес.%	Твердость по Шору D	Модуль упругости E, МПа	Предел прочности σ _B , МПа	Удлинение до разруш. ε, %	Кристалличность χ _c , %
ПЭЭК	78,3	2690	109	23	38,7
1В	80,2	-	-	-	33,2
1Т	79,5	2447	96,2	5,6	39,3
СВМПЭ	57,7	405	36	482	56,6
1В	57,9	410	30	368	42,2
1Т	59,2	532	37,8	417	-

Из таблицы следует, что механические свойства СВМПЭ и ПЭЭК (твердость, модуль упругости, предел прочности) незначительно изменяются при наполнении нановолокнами и нанотрубками различных по природе матриц. При наполнении ПЭЭК модуль упругости, предел прочности, удлинение до разрушения уменьшаются. В то же время при наполнении СВМПЭ нанотрубками модуль упругости и предел прочности возрастают, хотя и незначительно. При этом кристалличность композиций несколько уменьшается при наполнении обеих матриц нановолокнами и нанотрубками.

Различное влияния нанонаполнителей (нановолокон/нанотрубок) на механические свойства, наиболее вероятно, связано с характером формирующейся в процессе кристаллизации наполненных полимеров надмолекулярной структуры (тип структуры, кристалличность, размеры кристаллитов, однородность).

Исследования надмолекулярной структуры полимеров и наноконпозиций на их основе показали различие в надмолекулярной структуре сверхвысокомолекулярной матрицы СВМПЭ и ароматического полукристаллического ПЭЭК. В СВМПЭ и наноконPOSITE на его основе с углеродными нановолокнами/нанотрубками формируется сферолитная надмолекулярная структура с кристалличностью 48,6% (рис. 1 а-в).

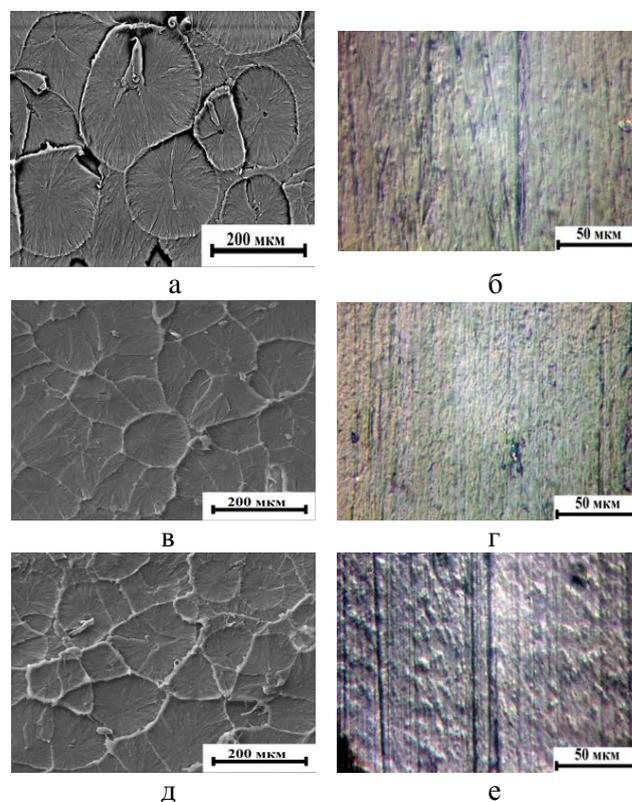


Рис. 1. Надмолекулярная структура и микрофотографии поверхностей износа СВМПЭ (а, г), СВМПЭ + 1 вес. % УНВ (б, д), СВМПЭ + 1 вес. % УНТ (в, е)

Fig. 1. Supramolecular structure and optical micrographs of friction surface of UHMWPE based composites (a, г), UHMWPE + 1 wt. % CNF (б, д), UHMWPE + 1 wt. % CNT (в, е)

Размеры сферолитов уменьшаются при наполнении СВМПЭ нановолокнами и нанотрубками и составляют соответственно 150, 120 и 80 мкм. В образцах ПЭЭК формируется фрагментарная надмолекулярная структура с кристалличностью 38,5%, размеры фрагментов которой меняются при

наполнении матрицы нановолокнами и нанотрубками и составляют соответственно (100×27 мкм), (80×17 мкм) и (78×21 мкм) (рис. 2 а-в).

Из рис. 2 видно, что при введении нанотрубок структура композита становится неоднородной и более рыхлой. Это в меньшей степени наблюдается при введении УНВ, хотя и там структура отличается от исходной: структурные фрагменты становятся более мелкими и разделены пустотами.

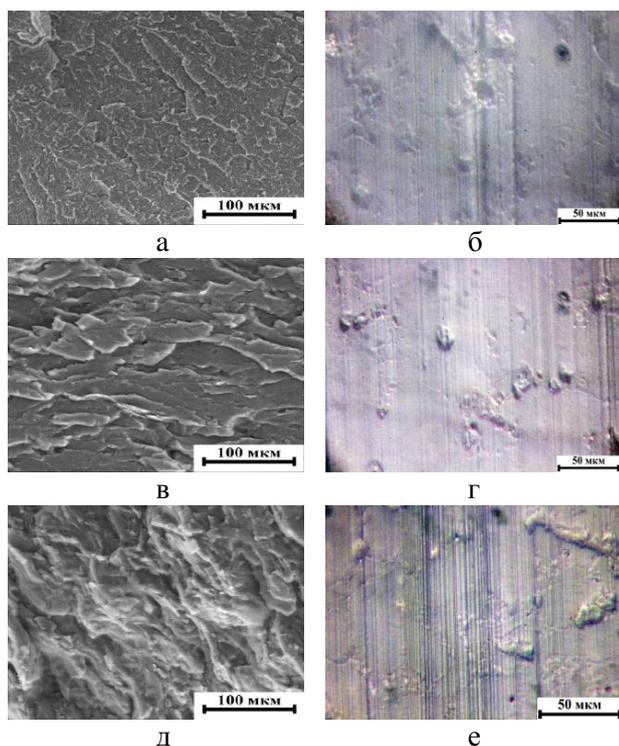


Рис. 2. Надмолекулярная структура и микрофотографии поверхностей износа ПЭЭК (а, г), ПЭЭК + 1 вес. % УНВ (б, д), ПЭЭК + 1 вес. % УНТ (в, е)

Fig. 2. Supramolecular structure and optical micrographs of friction surface of PEEK based composites (a, г), PEEK + 1 wt. % CNF (б, д), PEEK + 1 wt. % CNT (в, е)

Результаты исследований молекулярной структуры нанокompозитов на основе матриц СВМПЭ и ПЭЭК методом ИК-спектроскопии представлены на рис. 3 и 4, из которых следует, что наблюдается небольшое увеличение интенсивности пиков C=O (1850-1700 см⁻¹), C-O (1200 и 802 см⁻¹) в СВМПЭ, а также C=C (1276 и 1659 см⁻¹), C=O (864 и 1604 см⁻¹), C-O-C (1096 см⁻¹) в ПЭЭК. Это свидетельствует о появлении в нанокompозитах дополнительных химических связей.

Таким образом, введение нановолокон/нанотрубок в различные по структуре термопластичные матрицы в объеме до 1 вес.% в качестве армирующих включений не обеспечивают существенных изменений механических характеристик композиций.

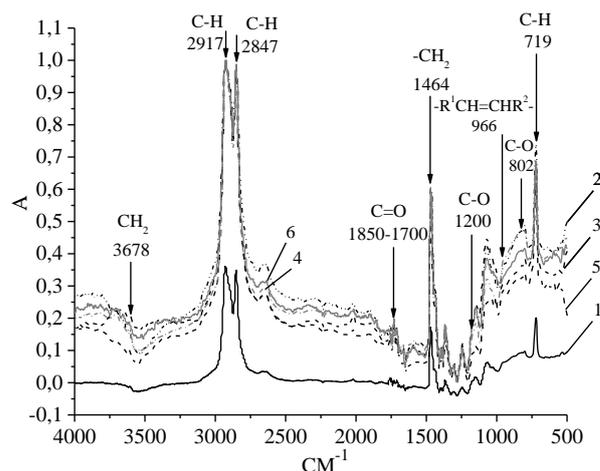


Рис. 3. ИК спектры СВМПЭ (1) и нанокompозитов на его основе с содержанием УНВ 0,01(2), 0,065 (3), 0,1(4), 0,5(5) и 1 (6) вес. %

Fig. 3. IR-spectra of UHMWPE (1) and its nanocomposites with CNF loading of 0.01(2), 0.065 (3), 0.1(4), 0.5(5) and 1 (6) wt. %

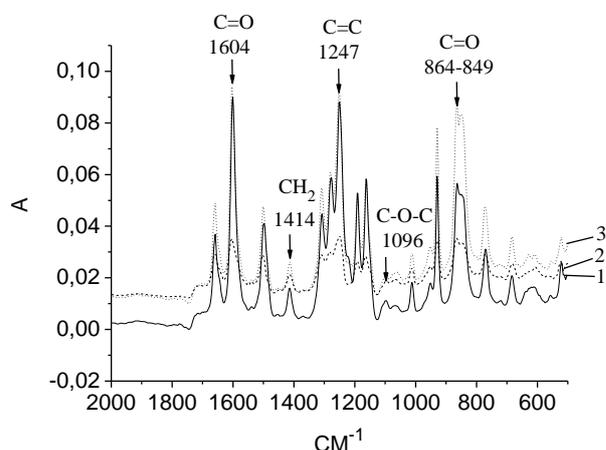


Рис. 4. ИК спектры нанокompозитов на основе ПЭЭК (1), ПЭЭК + 1 вес. % УНТ (2), ПЭЭК + 1 вес. % УНВ (3)
Fig. 4. IR-spectra of PEEK (1) and its nanocomposites "PEEK + 1 wt. % CNT" (2), "PEEK + 1 wt. % CNF" (3)

В работе проведены триботехнические испытания нанокompозитов на основе ПЭЭК и СВМПЭ. Рис. 5 иллюстрирует данные трибоиспытаний композитов на основе ПЭЭК с углеродными нанотрубками и нановолокнами с содержанием 1 вес.%. Из рис. 5 следует, что, во-первых, введение нанонаполнителя в указанных количествах позволяет снизить объемный износ ПЭЭК примерно в 2 раза. Во-вторых, нановолокна и нанотрубки в равной мере вносят вклад в износостойкость композитов на основе матрицы ПЭЭК. Это подтверждают и микрофотографии поверхностей изнашивания нанокompозитов «ПЭЭК+1 вес. %УНВ» и «ПЭЭК+1 вес. %УНТ» (рис. 2 г-е). При этом следует указать, что двукратное увеличение износостойкости нанокompозитов на основе ПЭЭК в условиях сухого трения скольжения наблюдается

при умеренной скорости скольжения (0,3 м/с) и нагрузке 30 Н. Температура поверхностей изнашивания у них также примерно одинакова и составляет 27 °С.

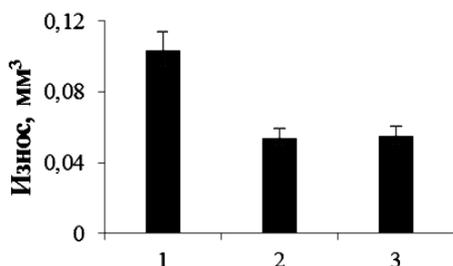


Рис. 5. Объемный износ (mm^3) ПЭЭК (1) и композитов на его основе с 1 вес. % УНВ (2), 1 вес. % УНТ (3) при нагрузке 30 Н и скорости 0,3 м/с. Путь 1080 м

Fig. 5. Volume wear (mm^3) of PEEK (1) its composites with 1 wt. %CNF (2), 1 wt. % CNT (3); Applied load: 30 N and sliding velocity of 0.3 m/s. Friction distance is 1080 m

На рис. 6 приведены результаты исследований изнашивания СВМПЭ и нанокompозиций на его основе. Из рис. 6 следует, что износостойкость СВМПЭ возрастает также в два раза при наполнении его нановолокнами/нанотрубками. При этом вклад от нанотрубок и нановолокон в износостойкость композиций на основе СВМПЭ одинаков. В отличие от нанокompозитов на основе ПЭЭК, двукратного увеличения износостойкости нанокompозиты на основе СВМПЭ достигают в условиях величины приложенной нагрузки 60 Н и скорости скольжения 0,3 м/с (рис. 1 и табл. 1).

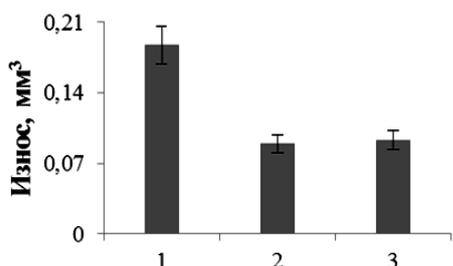


Рис. 6. Объемный износ (mm^3) СВМПЭ (1) и композитов на его основе с 1 вес.% УНВ (2), 1 вес.% УНТ (3) при нагрузке 60 Н и скорости 0,3 м/с. Путь 3240 м

Fig. 6. Volume wear (mm^3) of UHMWPE (1) and its composites with 1 wt. %CNF (2), 1 wt. % CNT (3); applied load: 60 N and sliding velocity of 0.3 m/s. Friction distance is 3240 m

Для иллюстрации идентичности вклада углеродных нановолокон/нанотрубок в износостойкость композитов на различных полимерных матрицах на рис. 7 приведены данные о скорости (интенсивность) износа на стадии установившегося изнашивания для нанокompозитов на основе ПЭЭК и СВМПЭ.

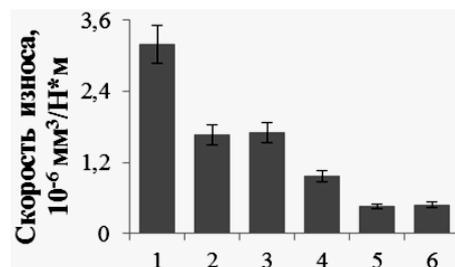


Рис. 7. Скорость износа ($10^{-6} \text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$) ПЭЭК (1), «ПЭЭК + 1 вес. % УНВ» (2), «ПЭЭК + 1 вес. % УНТ» (3), СВМПЭ (4), «СВМПЭ + 1 вес. % УНВ» (5), «СВМПЭ + 1 вес. % УНТ» (6) на стадии установившегося изнашивания при сухом трении скольжения

Fig. 7. Wear rate ($10^{-6} \text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$) for the composites: PEEK (1), «PEEK + 1 wt. % CNF» (2), «PEEK + 1 wt. % CNT» (3), UHMWPE (4), «UHMWPE + 1 wt. % CNF» (5), «UHMWPE + 1 wt. % CNT» (6) at steady state of wear under dry sliding friction

По мнению авторов, нановолокна (нанотрубки), «осциллируя» в поверхностном деструктурированном слое матрицы, могут обеспечить поглощение подводимой упругой энергии, выступая в качестве своеобразной твердосмазочной среды для «металл-полимерного» трибосопряжения и, тем самым, снизить интенсивность изнашивания деталей при сухом трении скольжения [3].

Сравнительный анализ роли углеродных нанотрубок и нановолокон в обеспечении износостойкости композитов на основе ПЭЭК и СВМПЭ в условиях сухого трения скольжения, в том числе по данным проведенных нами ранее исследований, [3, 8] показал, что УНВ/УНТ эффективны при содержании не более 1 вес. %. Более высокое содержание нанонаполнителя затрудняет его равномерное распределение в матрице (агломерации) и приводит, как следствие, к повышению износа в сравнении с исходной матрицей. Для исследованных нанокompозиций (1 вес. % нановолокон/нанотрубок) на различных матрицах СВМПЭ и ПЭЭК надмолекулярная структура играет второстепенную роль в формировании износостойкости нанокompозитов, что косвенно указывает на твердосмазочную роль нанонаполнителей.

ВЫВОДЫ

Углеродные нановолокна и нанотрубки в равной степени выполняют роль твердосмазочной среды в трибосопряжении композитов на различных по природе термопластических матрицах (сверхвысокомолекулярной, высокопрочной) и обеспечивают повышение вдвое износостойкости таких нанокompозитов в требуемых условиях эксплуатации (низкие и повышенные температуры, агрессивные среды, высокие и средние нагрузки).

Нанокompозиты с углеродными нановолокнами/нанотрубками на основе СВМПЭ обеспечивают наилучшие трибомеханические характеристики при умеренных скоростях (0,3 м/с) и нагрузках до 60 Н.

Нанокompозиты с углеродными нановолокнами/нанотрубками на основе ПЭЭК могут быть эффективно использованы в трибоузлах при умеренных скоростях скольжения и невысоких нагрузках (не выше 30 Н).

Работа выполнена в рамках плана фундаментальных научных исследований государственных академий наук 2013-2020 гг, а также проекта РФФИ 16-48-700192_p_a «Научные основы создания многоуровневых твердосмазочных, экстудированных, антифрикционных композитов на базе перспективных термопластичных полимеров для медицины и машиностроения» с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН и Аналитического центра НИ ТПУ.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Stein H.L.** Engineered Materials Handbook. 1999. V. 2. Engineering Plastics. P. 280.
2. **Люкшин Б.А., Панин С.В.** Компьютерное моделирование и конструирование наполненных композиций. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2015. 263 с.
3. **Панин С.В., Корниенко Л.А., Алексенко В.О., Иванова Л.Р., Шилько С.В.** Сравнение эффективности углеродных нано и микроволокон в формировании физико-механических и триботехнических характеристик полимерных композитов на основе высокомолекулярной матрицы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 99-105.
4. **Zalaznik M., Kalin M., Novak S., Jakša G.** Effect of the type, size and concentration of solid lubricants on the tribological properties of the polymer PEEK. *Wear.* 2016. 364. P. 31–39.
5. **Díez-Pascual A.M., Naffakh M., Marco C., Ellis G., Gómez-Fatou M.A.** High-performance nanocomposites based on polyetherketones. *Prog. Mater. Sci.* 2012. V. 57. P. 1106–1190.
6. **Kuo M., Tsai C., Huang J., Chen M.** PEEK composites reinforced by nano-sized SiO₂ and Al₂O₃ particulates. *Mater. Chem. Phys.* 2005. 90. P. 185–195.
7. **Qiao H.B., Guo Q., Tian A.G., Pan G.L., Xu L.B.** A study on friction and wear characteristics of nanometer Al₂O₃/PEEK composites under the dry sliding condition. *Tribol. Int.* 2007. 40. P. 105–110.
8. **Lurie S.A., Volkov-Bogorodskiy D.B., Knyzeva A.G., Panin S.V., Kornienko L.A.** Scale effects in tribological properties of solid-lubricating composites made of ultra-high molecular weight polyethylene filled with calcium stearate particles. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2016. 124. P. 012035. DOI: 10.1088/1757-899X/124/1/012035.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Stein H.L.** Engineered Materials Handbook. 1999. V. 2. Engineering Plastics. P. 280.
2. **Lyukshin B.A., Panin S.V.** Computer simulation and design of filled polymer composites. Novosibirsk: Izd-vo SO RAS (SB RAS Publishing House). 2015. 263 p. (in Russian).
3. **Panin S.V., Kornienko L.A., Alexenko V.O., Ivanova L.R., Shilko S.V.** Comparison on efficiency of carbon nano- and microfibers in formation physical-mechanical and tribotechnical properties of polymer composites based on high-molecular weight matrix. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 99-105 (in Russian).
4. **Zalaznik M., Kalin M., Novak S., Jakša G.** Effect of the type, size and concentration of solid lubricants on the tribological properties of the polymer PEEK. *Wear.* 2016. 364. P. 31–39.
5. **Díez-Pascual A.M., Naffakh M., Marco C., Ellis G., Gómez-Fatou M.A.** High-performance nanocomposites based on polyetherketones. *Prog. Mater. Sci.* 2012. V. 57. P. 1106–1190.
6. **Kuo M., Tsai C., Huang J., Chen M.** PEEK composites reinforced by nano-sized SiO₂ and Al₂O₃ particulates. *Mater. Chem. Phys.* 2005. 90. P. 185–195.
7. **Qiao H.B., Guo Q., Tian A.G., Pan G.L., Xu L.B.** A study on friction and wear characteristics of nanometer Al₂O₃/PEEK composites under the dry sliding condition. *Tribol. Int.* 2007. 40. P. 105–110.
8. **Lurie S.A., Volkov-Bogorodskiy D.B., Knyzeva A.G., Panin S.V., Kornienko L.A.** Scale effects in tribological properties of solid-lubricating composites made of ultra-high molecular weight polyethylene filled with calcium stearate particles. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2016. 124. P. 012035. DOI: 10.1088/1757-899X/124/1/012035.

*Поступила в редакцию 04.07.2017
Принята к опубликованию 07.09.2017*

*Received 04.07.2017
Accepted 07.09.2017*

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ И СТРУКТУРУ ДВУСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Д.Н. Соколовский, Я.Ю. Волкова, П.С. Зеленовский, А.Н. Бабушкин

Дмитрий Николаевич Соколовский*, Яна Юрьевна Волкова, Павел Сергеевич Зеленовский, Алексей Николаевич Бабушкин

Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, Российская Федерация, 620000

E-mail: sokolovskyd1@gmail.com*, yana_volkova@mail.ru

Проведены исследования электрического сопротивления двустенных углеродных нанотрубок при давлениях до 50 ГПа. Обнаружена сложная зависимость электросопротивления от структурного состояния нанотрубок, которое изменяется с давлением. При исследовании образцов, подвергнутых давлениям 28 и 50 Гпа, были получены спектры комбинационного рассеяния, свидетельствующие об изменении структуры нанотрубок. Результаты КР спектроскопии и электрических измерений при высоких давлениях хорошо согласуются друг с другом. Благодаря своим аномально высоким механическим характеристикам, углеродные нанотрубки входят в число наиболее перспективных материалов, подходящих для получения высокопрочных композитов. Исследование углеродных нанотрубок при высоких давлениях представляет значительный интерес ввиду большого числа возможных применений нанотрубок и их производных для повышения механической прочности материалов. В работе исследовались связки двустенных углеродных нанотрубок диаметром 4 ± 1 нм. Изучение электрических характеристик проводилось с помощью камеры высокого давления с алмазными наковальнями типа «закругленный конус-плоскость». Методика позволяет изучать образец при последовательном увеличении и снижении давления, выдерживать его под нагрузкой в течение длительного времени. Измерения спектров КР проводились в УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ с помощью системы отображающей конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния Alpha 300 AR+. Результаты электрических измерений и КР спектроскопии свидетельствуют о том, что разрушение двустенных нанотрубок происходит в два этапа при разных критических давлениях. В то же время, наблюдаемая картина может быть вызвана образованием 2D или 3D структур на основе углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: углеродные материалы, углеродные нанотрубки, двустенные нанотрубки, высокие давления, фазовые переходы

EFFECT OF HIGH PRESSURE ON ELECTRICAL RESISTANCE AND STRUCTURE OF DOUBLE-WALLED CARBON NANOTUBES

D.N. Sokolovsky, Ya.Yu. Volkova, P.S. Zelenovskiy, A.N. Babushkin

Dmitry N. Sokolovsky*, Yana Yu. Volkova, Pavel S. Zelenovskiy, Alexey N. Babushkin

Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, Mira st., 19, Ekaterinburg, 620000, Russia

E-mail: sokolovskyd1@gmail.com*, yana_volkova@mail.ru

We report the results of studies of electrical resistance of double-walled carbon nanotubes (DWCNT) at pressure up to 50 GPa and room temperature. We detect a complex dependence of the electrical resistance of double-walled nanotubes on their structural state, which varies with pressure. Raman spectra of the sample of DWCNTs were recorded at pressures of 28 and 50 GPa as evidence of changes in the structure of nanotubes. The results of the Raman spectroscopy and electrical measurements at high pressures are in good agreement to each other. Due to its unique mechanical properties, carbon nanotubes are the most promising materials suitable for the production of high-strength nanocomposites. The study of carbon nanotubes at high pressures is of considerable interest due to large number of possible applications of nanotubes to improve the mechanical strength of materials. We investigated the bundles of the double-walled carbon nanotubes with diameter of 4 ± 1 nm. Measurements of electrical resistance at high pressures were carried out in diamond anvil cell (DAC) with anvils of the "rounded cone-plane" type made from synthetic diamonds. These anvils are electrical conductive and can be used as a contacts to the sample. Raman spectra were recorded using the system of confocal Raman microscopy Alpha 300 AR. The equipment of the Ural Center for Shared Use "Modern nanotechnology" UrFU was used.

Key words: carbon materials, carbon nanotubes, double-walled nanotubes, high pressures, phase transitions

Для цитирования:

Соколовский Д.Н., Волкова Я.Ю., Зеленовский П.С., Бабушкин А.Н. Влияние высокого давления на электрическое сопротивление и структуру двустенных углеродных нанотрубок. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 9. С. 52-56

For citation:

Sokolovsky D.N., Volkova Ya.Yu., Zelenovskiy P.S., Babushkin A.N. Effect of high pressure on electrical resistance and structure of double-walled carbon nanotubes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 9. P. 52-56

ВВЕДЕНИЕ

Давление является эффективным средством для создания метастабильных фаз углерода, сильно зависящих от кристаллической структуры и гибридизации атомов. Например, сжатием графита можно получить кубические и гексагональные алмазы, в то время как сжатием фуллеренов C₆₀ и C₇₀ можно создавать 2D и 3D полимеры, а также другие новые фазы углерода. Методами молекулярно-динамического моделирования и экспериментальным путем было показано, что одностенные и двустенные нанотрубки во время сжатия претерпевают ряд изменений: от круглой формы поперечного сечения к овальной, затем к форме "трека", и далее к "арахисоподобной" форме (рис. 1) [1-6]. Деформация нанотрубок малых диаметров (менее 1 нм) происходит непрерывно, в остальных случаях наблюдается гистерезис по давлению и фазовые переходы первого рода [7]. При более высоких давлениях (более 30 ГПа [8]) происходят необратимые изменения с образованием новых 2D или 3D структур, или сложных фаз углерода [7, 9-10]. Значение давления перехода, или коллапса, изменяется в зависимости от симметрии, хиральности и

диаметра нанотрубок [2-5]. Многие 2D и 3D структуры, образованные углеродными нанотрубками, возникающие при высоком давлении, остаются стабильными после снятия нагрузки [7, 9].

Благодаря своим аномально высоким механическим характеристикам, углеродные нанотрубки входят в число наиболее перспективных материалов, подходящих для создания высокопрочных композитов [11]. Также известно множество примеров создания различных наноразмерных устройств на основе углеродных нанотрубок. Данные структуры привлекают такое внимание исследователей, прежде всего, ввиду возможности регулировать проводимость нанотрубки путем изменения ее структуры [12].

Двустенные углеродные нанотрубки состоят из двух концентрических углеродных монослоев, которые могут иметь различные структурные и электрические характеристики. В двустенных нанотрубках внешняя трубка защищает внутреннюю от химических и механических воздействий, в то время как внутренняя трубка является механической опорой для внешней. Ранее было показано, что двустенные нанотрубки более устойчивы к механическому воздействию, чем одностенные или заполненные фуллеренами одностенные

углеродные нанотрубки [13]. Также двустенные нанотрубки обеспечивают уникальную возможность исследовать взаимодействие между концентрическими стенками нанотрубок.

Таким образом, исследование электрических свойств двустенных углеродных нанотрубок при высоких давлениях представляет значительный интерес ввиду большого числа возможных применений нанотрубок и их производных для создания устройств нанoeлектроники и повышения механической прочности материалов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе исследовались связи двустенных углеродных нанотрубок с внешним диаметром 4 ± 1 нм и длиной от 1 до 5 мкм. Нанотрубки были произведены компанией NanoLab, Inc. (США) методом химического парового осаждения (CVD). Содержание двустенных нанотрубок в образце составляло более 95%.

Для создания высоких давлений использовалась камера высокого давления (КВД) с алмазными наковальнями типа “закругленный конус-плоскость” Верещагина - Яковлева. Величина давления оценивалась по калибровочной кривой. Для установления шкалы давления по реперным точкам был использован ряд фазовых переходов с изменением электросопротивления на несколько порядков, связанных с переходом в металлическое состояние. Погрешность определения давления не превышала 10% при давлениях более 30 ГПа. Диаметр образца составлял приблизительно 200 мкм, толщина порядка 10 мкм. Методика позволяет изучать образец при последовательном увеличении и снижении давления, выдерживать его под нагрузкой в течение длительного времени.

Исследования структуры углеродных нанотрубок проводились с помощью системы отображающей конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния Alpha 300 AR. В качестве источника лазерного излучения использовался лазер с длиной волны 488 нм и максимальной мощностью 27 мВт. Для фокусировки лазерного луча на поверхность образца применялась турель с объективом с увеличением 100x и числовой апертурой $NA = 0,75$. Для разложения рассеянного образцом света использовалась дифракционная решетка с 600 штрих/мм, обеспечивающая спектральное разрешение 3 см^{-1} . Измерения спектров комбинационного рассеяния проводились в Уральском центре коллективного пользования “Современные нанотехнологии” УрФУ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения электросопротивления двустенных нанотрубок при высоких давлениях в алмазных наковальнях (рис. 1) показали, что сопротивление образца убывает с увеличением давления. Представленная на рис. 1 барическая зависимость электросопротивления отражает ряд изменений поперечного сечения нанотрубок под давлением, что также схематически изображено на рисунке. Сопротивление резко падает при давлении около 2 ГПа, и затем убывает при дальнейшем увеличении давления. На интервале от 21 до 28 ГПа наблюдаются две области давлений: 21-24 ГПа и 24-28 ГПа, в которых наклон кривой $R(p)$, значительно изменяется.

Падение электросопротивления около 2 ГПа связано с переходом поперечного сечения нанотрубок от круглой формы к эллиптической, или может быть вызвано достижением коллапса нанотрубок, как было предсказано в статье [5]. Небольшое изменение наклона кривой $R(p)$ в интервале от 2 до 21 ГПа может быть связано с дальнейшими изменениями формы поперечного сечения нанотрубок [1-6]. Наблюдаемые особенности электросопротивления при 21 и 24 ГПа также могут быть вызваны коллапсом нанотрубок, однако, что более вероятно, данные особенности связаны с разрушением углеродных нанотрубок. Ранее было высказано предположение о двухступенчатом механизме разрушения двустенных нанотрубок большого диаметра, т.е. в тех случаях, когда диаметр внешних нанотрубок значительно превышает диаметр внутренних [5].

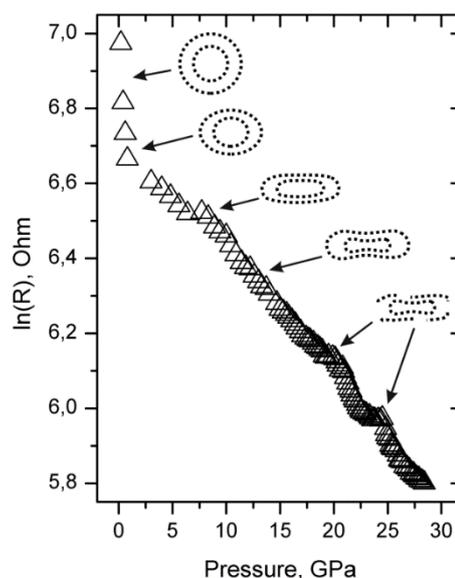


Рис. 1. Барическая зависимость электросопротивления двустенных нанотрубок при давлениях до 28 ГПа
Fig. 1. The pressure dependence of the electrical resistance of double-walled nanotubes at pressures up to 28 GPa

В области давлений от 20 до 50 ГПа (рис. 2), была получена аналогичная зависимость электро-сопротивления. После снятия нагрузки значение электро-сопротивления не возвращается к исходному значению; также наблюдается значительный гистерезис по давлению. Подобный характер зависимости может быть связан как с разрушением нанотрубок, так и с возникновением метастабильных состояний, или с образованием новых 2D или 3D структур [7, 9-10].

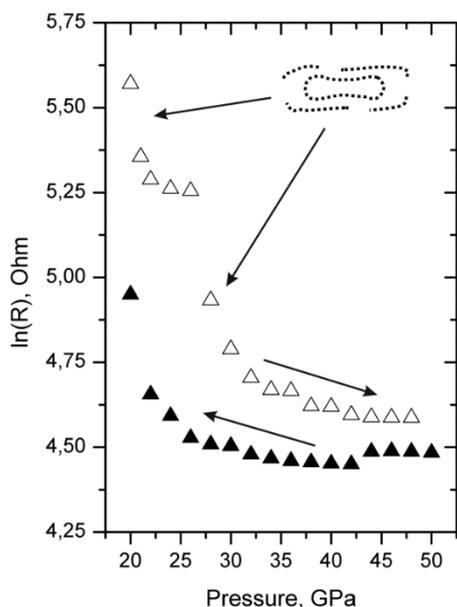


Рис. 2. Барическая зависимость электро-сопротивления двустенных нанотрубок в области давлений 20-50 ГПа
Fig. 2. The pressure dependence of the electrical resistance of double-walled nanotubes in the pressures range of 20-50 GPa

В ходе исследований спектров комбинационного рассеяния (КР) исходных образцов и образцов, подвергнутых обработке давлением, были выявлены необратимые изменения структуры нанотрубок. Спектры КР двустенных углеродных нанотрубок содержат три группы линий: RBM, D-band, и G-band (рис. 3).

На спектре исходного образца, не подвергнутого обработке высоким давлением (0 ГПа), в области низких частот наблюдаются два пика, соответствующие радиальным колебаниям (RBM) внешних и внутренних трубок (см. вставку на рис. 3). Правый пик (125 cm^{-1}), более интенсивный, соответствует радиальным колебаниям внутренней нанотрубки, а левый пик колебаниям внешней (217 cm^{-1}) [14].

На спектре образца, подвергнутого давлению 28 ГПа, отсутствует пик, характеризующий колебания внешних нанотрубок ($\sim 125 \text{ cm}^{-1}$), что может говорить о разрушении или разрыве внешнего слоя вдоль оси трубки [15]. В случае образца, подвергнутого давлению 50 ГПа, в области низких частот никаких особенностей выявлено не было.

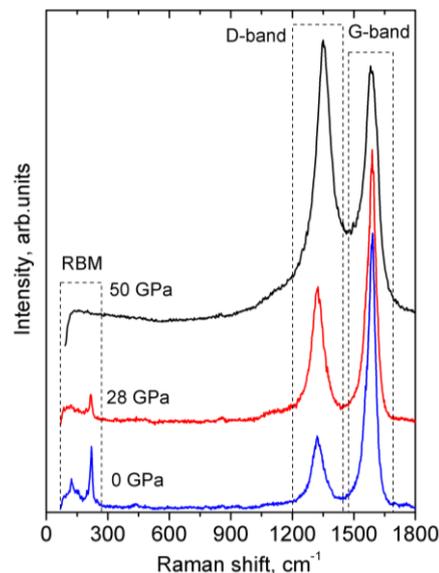


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния двустенных углеродных нанотрубок при различных давлениях до 50 ГПа
Fig. 3. Raman spectra of double-walled nanotubes at different pressures up to 50 GPa

Интенсивность D-линии характеризует дефектность, т.е. степень нарушения симметрии идеального графенового слоя с sp^2 -гибридизацией атомов углерода. Отношение интенсивностей D и G-линий (I_D/I_G) характеризует соотношение между числом разупорядоченных и упорядоченных атомов углерода в структуре нанотрубки [16], т.е. между количеством sp^3 - и sp^2 -гибридизованных атомов углерода, соответственно. В нашем случае, наблюдается значительное увеличение соотношения интенсивностей D и G-пиков (I_D/I_G): с 0,27 (у исходного образца) до 0,5 (при 28 ГПа) и 1,09 (при 50 ГПа).

Таким образом, при сравнении трех спектров наблюдается рост дефектности структуры образца с увеличением давления. Исчезновение пиков в области низких частот позволяет сделать вывод о том, что особенности электро-сопротивления в диапазоне 21-28 ГПа связаны с разрушением внешних нанотрубок. Также очевидно, что давление порядка 50 ГПа является критическим для исследованных нанотрубок.

ВЫВОДЫ

Мы наблюдали сильную зависимость электро-сопротивления двустенных углеродных нанотрубок от их структурного состояния, которое изменяется с давлением. Результаты электрических измерений и спектроскопии комбинационного рассеяния свидетельствуют о том, что разрушение двустенных нанотрубок происходит в два этапа при разных критических давлениях, как

было предсказано ранее [5]. В то же время, наблюдаемая картина может быть вызвана образованием 2D или 3D структур на основе углеродных нанотрубок [7, 9-10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Chan S.-P., Yim W.-L., Gong X.G., Liu Z.-F. Carbon nanotube bundles under high pressure: Transformation to low-symmetry structures. *Phys. Rev. B*. 2003. V. 68. P. 075404.
2. Elliott J.A., Sandler J.K.W., Windle A.H., Young R.J., Shaffer M.S.P. Collapse of Single-Wall Carbon Nanotubes is Diameter Dependent. *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 92. N 9. P. 095501.
3. Sun D.Y., Shu D.J., Ji M., Liu F., Wang M., Gong X.G. Pressure-induced hard-to-soft transition of a single carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*. 2004. V. 70. P. 165417.
4. Tangney P., Capaz R.B., Spataru C.D., Cohen M.L., Louie S.G. Structural Transformations of Carbon Nanotubes under Hydrostatic Pressure. *Nano Lett.* 2005. V. 5. N 11. P. 2268-2273.
5. Yang X., Wu G., Dong J. Structural transformations of double-walled carbon nanotube bundle under hydrostatic pressure. *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. N 11. P. 113101.
6. Gadagkar V., Maiti P.K., Yves L., Jagota A., Sood A.K. Collapse of double-walled carbon nanotube bundles under hydrostatic pressure. *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73. P. 085402.
7. Zhao Z.S., Zhou X.-F., Hu M., Yu D.L., He J.L., Wang H.-T., Tian Y.J., Xu B. High-Pressure Behaviors of Carbon Nanotubes. *J. Superhard Materials*. 2012. V. 34. N 6. P. 371-385.
8. Chen J.-Y., Kim M., Yoo C.-S. High structural stability of single wall carbon nanotube under quasi-hydrostatic high pressures. *Chemical Physics Letters*. 2009. V. 479. P. 91-94.
9. Popov M., Kyotani M., Nemanich R.J., Koga Y. Superhard phase composed of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*. 2002. V. 65. P. 033408.
10. Pashkin E.Y., Pankov A.M., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Karaeva A.R., Mordkovich V.Z., Popov M.Y., Sorokin P.B., Blank V.D. The unexpected stability of multi-wall nanotubes under high pressure and shear deformation. *Appl. Phys. Lett.* 2016. 109. P. 081904.
11. Sahoo, N.G., Rana S., Cho J.W., Li L., Chan S.H. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Progress in Polymer Science*. 2010. V. 35. N 7. P. 837-867.
12. Елецкий А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе. *Усп. физич. наук*. 2007. Т. 177. № 3. С. 233-274.
13. Aguiar A.L., Barros E.B., Capaz R.B., Souza Filho A.G., Freire P.T.C., Filho J.M., Machon D., Caillier Ch., Kim Y.A., Muramatsu H., Endo M., San-Miguel A. Pressure-Induced Collapse in Double-Walled Carbon Nanotubes: Chemical and Mechanical Screening Effects. *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. N 13. P. 5378-5384.
14. Kuzmany H., Plank W., Pfeiffer R., Simon F. Raman scattering from double-walled carbon nanotubes. *J. Raman Spectroscopy*. 2008. V. 39. P. 134-140.
15. Mases M., Milyavskiy V.V., Waldbock J., Dossot M., Devaux X., McRae E., Soldatov A.V. The effect of shock wave compression on double wall carbon nanotubes. *Physica Status Solidi B*. 2012. V. 249. N 12. P. 2378-2381.
16. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Jorio A., Souza Filho A.G., Pimenta M.A., Saito R. Single Nanotube Raman Spectroscopy. *Accounts Chem. Res.* 2002. V. 35. N 12. P. 1070-1078.

В работе было использовано оборудование УЦКП "Современные нанотехнологии" УрФУ. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (16-02-01137).

REFERENCES

1. Chan S.-P., Yim W.-L., Gong X.G., Liu Z.-F. Carbon nanotube bundles under high pressure: Transformation to low-symmetry structures. *Phys. Rev. B*. 2003. V. 68. P. 075404.
2. Elliott J.A., Sandler J.K.W., Windle A.H., Young R.J., Shaffer M.S.P. Collapse of Single-Wall Carbon Nanotubes is Diameter Dependent. *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 92. N 9. P. 095501.
3. Sun D.Y., Shu D.J., Ji M., Liu F., Wang M., Gong X.G. Pressure-induced hard-to-soft transition of a single carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*. 2004. V. 70. P. 165417.
4. Tangney P., Capaz R.B., Spataru C.D., Cohen M.L., Louie S.G. Structural Transformations of Carbon Nanotubes under Hydrostatic Pressure. *Nano Lett.* 2005. V. 5. N 11. P. 2268-2273.
5. Yang X., Wu G., Dong J. Structural transformations of double-walled carbon nanotube bundle under hydrostatic pressure. *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. N 11. P. 113101.
6. Gadagkar V., Maiti P.K., Yves L., Jagota A., Sood A.K. Collapse of double-walled carbon nanotube bundles under hydrostatic pressure. *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73. P. 085402.
7. Zhao Z.S., Zhou X.-F., Hu M., Yu D.L., He J.L., Wang H.-T., Tian Y.J., Xu B. High-Pressure Behaviors of Carbon Nanotubes. *J. Superhard Materials*. 2012. V. 34. N 6. P. 371-385.
8. Chen J.-Y., Kim M., Yoo C.-S. High structural stability of single wall carbon nanotube under quasi-hydrostatic high pressures. *Chemical Physics Letters*. 2009. V. 479. P. 91-94.
9. Popov M., Kyotani M., Nemanich R.J., Koga Y. Superhard phase composed of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*. 2002. V. 65. P. 033408.
10. Pashkin E.Y., Pankov A.M., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Karaeva A.R., Mordkovich V.Z., Popov M.Y., Sorokin P.B., Blank V.D. The unexpected stability of multi-wall nanotubes under high pressure and shear deformation. *Appl. Phys. Lett.* 2016. 109. P. 081904.
11. Sahoo, N.G., Rana S., Cho J.W., Li L., Chan S.H. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Progress in Polymer Science*. 2010. V. 35. N 7. P. 837-867.
12. Eletskiy A.V. Mechanical properties of carbon nanostructures and related materials. *Phys. Usp.* 2007. V. 50. P. 225-261.
13. Aguiar A.L., Barros E.B., Capaz R.B., Souza Filho A.G., Freire P.T.C., Filho J.M., Machon D., Caillier Ch., Kim Y.A., Muramatsu H., Endo M., San-Miguel A. Pressure-Induced Collapse in Double-Walled Carbon Nanotubes: Chemical and Mechanical Screening Effects. *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. N 13. P. 5378-5384.
14. Kuzmany H., Plank W., Pfeiffer R., Simon F. Raman scattering from double-walled carbon nanotubes. *J. Raman Spectroscopy*. 2008. V. 39. P. 134-140.
15. Mases M., Milyavskiy V.V., Waldbock J., Dossot M., Devaux X., McRae E., Soldatov A.V. The effect of shock wave compression on double wall carbon nanotubes. *Physica Status Solidi B*. 2012. V. 249. N 12. P. 2378-2381.
16. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Jorio A., Souza Filho A.G., Pimenta M.A., Saito R. Single Nanotube Raman Spectroscopy. *Accounts Chem. Res.* 2002. V. 35. N 12. P. 1070-1078.

Поступила в редакцию (Received) 04.07.2017

Принята к опубликованию (Accepted) 07.09.2017

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЕМКОСТНЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЗОТОМ

А.С. Чичкань, В.В. Чесноков

Александра Сергеевна Чичкань*

Лаборатория синтеза модифицированных углеродных наноматериалов, Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН, просп. Советский, 18, Кемерово, Российская Федерация, 650000

E-mail: AlexCsh@yandex.ru*

Владимир Викторович Чесноков

Лаборатория каталитических методов преобразования солнечной энергии, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, Российская Федерация, 630090

E-mail: chesn@catalysis.ru

Исследованы электроемкостные свойства однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) марки TUBALL. Предварительно ОУНТ были обработаны в соляной кислоте, промыты и высушены при 200 °С. Реакцию модифицирования проводили в проточном реакторе с весами Мак-Бена. Образец ОУНТ нагревали в токе аргона до требуемой температуры. Поверхность углеродных нанотрубок модифицировали атомами азота в среде 40 % $\text{NH}_3\text{-C}_2\text{H}_4$ при температурах 600–750 °С. Обнаружено, что модифицированные N-ОУНТ содержат 4 формы азота: пиридиновый, пиррольный, графитоподобный (четвертичный) и окисленную форму азота. С увеличением температуры обработки ОУНТ в этилен-аммиачной смеси уменьшалась доля пиридинового и увеличивалась доля графитоподобного азота. Электроемкостные характеристики углеродных нанотрубок исследовали в двухэлектродной электрохимической ячейке (прототип симметричного суперконденсатора) с использованием органического электролита – ионная жидкость (1-бутил-3-метилимидазол тетрафторборат, BMIMBF₄). Отмечено, что для всех образцов вид циклических вольтамперных (ЦВА) кривых практически одинаков. Однако модифицированные N-ОУНТ образцы обладают меньшим сопротивлением по сравнению с исходным материалом, о чем говорит меньшая растянутость их ЦВА кривых. Максимальные значения удельной емкости для всех образцов достигаются при медленной зарядке-разрядке электродов. Модификация ОУНТ азотом приводит к снижению сопротивления материала, что проявляется в более высоких значениях емкости при увеличении скорости зарядки-разрядки. Показано, что при увеличении температуры модифицирования азотом значительно снижается удельная поверхность образцов: с 960 м²/г для ОУНТ и N-ОУНТ (600 °С) до 410 м²/г для N-ОУНТ (750 °С), однако, удельная ёмкость, рассчитанная на 1 м², увеличивается.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, суперконденсатор, модифицирование, азот

INVESTIGATION OF ELECTRO-CAPACITIVE PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES MODIFIED BY NITROGEN

A.S. Chichkan, V.V. Chesnokov

Aleksandra S. Chichkan*

Laboratory of Synthesis of Modified Carbon Nanomaterials, Institute of Coal Chemistry and Chemical Materials Science of SB of RAS, Sovetskiy ave., 18, Kemerovo, 650000, Russian
E-mail: AlexCsh@yandex.ru*

Vladimir V. Chesnokov

Laboratory of Catalytic Methods of Solar Energy Conversion, Boreskov Institute of SB of RAS, Ak. Lavrentieva pr., 5, Novosibirsk, 630090, Russia
E-mail: chesn@catalysis.ru

Capacitance properties of TUBALL single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) were studied. The SWCNTs were pretreated in hydrochloric acid, washed, and dried at 200 °C. The modification reaction was carried out in a flow reactor with a McBain balance. A SWCNT sample was heated in an argon flow to a specified temperature. The surface of carbon nanotubes was modified with nitrogen atoms in a 40 % NH₃-C₂H₄ medium at a temperature of 600–750 °C. The modified N-SWCNTs were found to contain four nitrogen species: pyridinic, pyrrolic, graphitic (quaternary), and oxidized ones. As the treatment temperature of SWCNTs in an ethylene-ammonia mixture was raised, the fraction of pyridinic nitrogen decreased and the fraction of graphitic nitrogen increased. Capacitance characteristics of carbon nanotubes were studied in a two-electrode electrochemical cell (the prototype of a symmetric supercapacitor) using an organic electrolyte represented by the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMIMBF₄). The shape of cyclic voltammetry (CVA) curves was virtually similar for all samples. However, the modified N-SWCNT samples had a lower resistance as compared to the initial material, which was indicated by a smaller broadening of their CVA curves. The maximum specific capacitance for all samples was reached at a slow charging-discharging of electrodes. Nitrogen doping of SWCNTs decreased the capacitance of the material, which showed up as a higher capacitance at an increased charging-discharging rate. Upon raising the nitrogen doping temperature, the specific surface area of the samples substantially decreased from 960 m²/g for SWCNTs and N-SWCNT (600 °C) to 410 m²/g for N-SWCNT (750 °C), whereas the specific capacitance calculated per 1 m² increased.

Key words: carbon nanotubes, supercapacitor, modification, nitrogen

Для цитирования:

Чичкань А.С., Чесноков В.В. Исследование электроемкостных свойств углеродных нанотрубок, модифицированных азотом. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 9. С. 57-60

For citation:

Chichkan A.S., Chesnokov V.V. Investigation of electro-capacitive properties of carbon nanotubes modified by nitrogen. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 9. P. 57-60

Основные преимущества суперконденсаторов – это значительно меньшее время, требуемое на перезарядку, и на порядки большее количество выдерживаемых циклов заряда-разряда. Основное отличие суперконденсатора от аккумулятора заключается в том, что накопление и отдача электрической энергии происходит не за счет электрохимических реакций, а за счет двойного электрического слоя (ДЭС), формирующегося на развитой

поверхности электродов конденсатора. Суперконденсаторы с активированным углем в качестве активного материала являются самыми распространенными из-за их низкой стоимости, высокой ёмкости и стабильности при длительном циклировании [1]. Высокопористые углеродные материалы используются в качестве электродного материала, благодаря их высокой площади поверхности и электрохимической стабильности; чаще всего при-

меняются углеродные материалы с площадью поверхности (1500-2000 м²/г). В таких устройствах накопление заряда электростатическое, и ионы электролита обратимо адсорбируются в ДЭС структуры электрода из пористого углерода. В работах [2, 3] было установлено, что замещение атомов углерода на гетероатомы оказывает значительное влияние на электронные свойства углеродных нанотрубок (УНТ). Например, внедрение атомов азота в углеродную структуру улучшает электропроводность УНТ.

В настоящей работе была исследована возможность применения однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ), модифицированных азотом, в качестве электродов в суперконденсаторах. Модификация поверхности азотом проводилась при обработке УНТ в среде 60% NH₃/C₂H₄ при температурах 600-750 °С.

Для синтеза образцов серии N-УНТ использовали коммерческие однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) марки TUBALL «OCSiAl». Сначала ОУНТ обрабатывали в соляной кислоте для максимального удаления остатков катализатора. После обработки в кислоте ОУНТ промывали до нейтрального pH и высушивали в течение 0,5 ч при 200 °С. В итоге образец ОУНТ содержал 10 % железа, которое инкапсулировано в углероде. Поверхность ОУНТ модифицировали атомами азота в среде 40 % NH₃-C₂H₄ (рис. 1). Количество атомов азота варьировалось от 0,2 до 1,0 масс.%. Обнаружено 4 формы азота: пиридиновый, пиррольный, графитоподобный (четвертичный) и окисленная форма азота. С увеличением температуры синтеза уменьшалась доля пиридинового и увеличивалась доля графитоподобного азота.

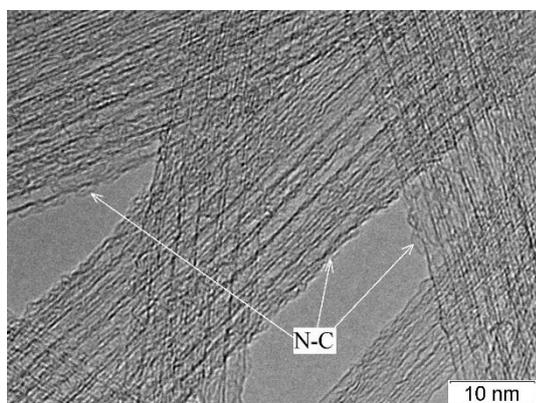


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок углеродных нанотрубок, модифицированных азотом
Fig. 1. Electron-microscope image of carbon nanotubes modified with nitrogen

Емкостные характеристики углеродных материалов исследовали в двухэлектродной электрохимической ячейке (прототип симметричного суперконденсатора) с использованием органического электролита – ионная жидкость (1-бутил-3-метилимидазол тетрафторборат, BMIMBF₄). Суммарная масса углеродного материала в ячейке была одинаковой для всех образцов и равна 12 мг. Контроль напряжения и тока осуществлялся при помощи потенциостата Autolab PGSTAT-30. В качестве образца сравнения использовали ОУНТ. Отмечено, что для всех образцов вид ЦВА (циклических вольтамперных) кривых практически одинаков. Однако модифицированные образцы обладают меньшим сопротивлением по сравнению с исходным материалом, о чем говорит меньшая растянутость ЦВА кривых модифицированных материалов. Используя метод потенциометрии в гальваностатическом режиме, были получены емкостные характеристики исследованных материалов. Максимальные значения удельной емкости достигаются при медленной зарядке-разрядке электродов. Для исходных ОУНТ максимальное значение емкости самое высокое и совпадает с образцом N-ОУНТ (600 °С), остальные модифицированные ОУНТ имеют более низкие значения емкости (рис. 2).

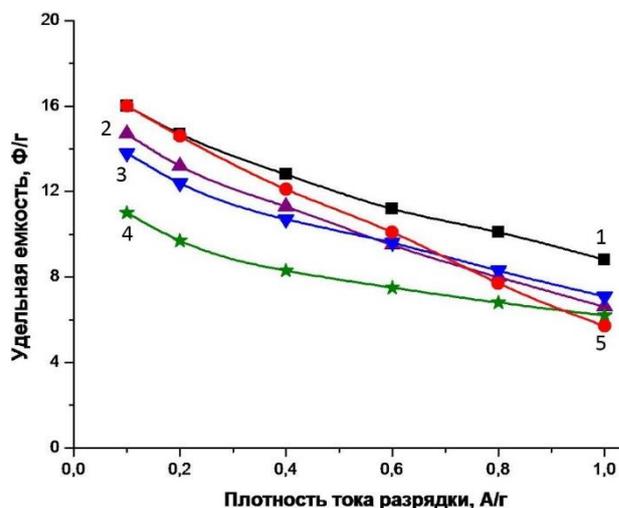


Рис. 2. Емкость ОУНТ (5) и ОУНТ, модифицированных азотом при разных температурах: 1 – 600 °С, 2 – 650 °С, 3 – 700 °С, 4 – 750 °С. 2х-электродная ячейка, электролит – BMIMBF₄
Fig. 2. The capacity of SWCNT (5) and SWCNTs modified by nitrogen at different temperatures: 1 – 600 °С, 2 – 650 °С, 3 – 700 °С, 4 – 750 °С. 2-electrode cell, the electrolyte – BMIMBF₄

Однако модификация ведет к снижению сопротивления материала, что проявляется в более высоких значениях емкости при увеличении скорости зарядки-разрядки. Таким образом, в ионной

Таблица
Удельная емкость исследуемых образцов
Table. Specific capacity of samples under study

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Удельная емкость, Ф/г материала	Удельная емкость, Ф/м ² материала
ОУНТ	960	16,0	0,016
N-ОУНТ 600°C	960	16,0	0,016
N-ОУНТ 650°C	550	14,7	0,027
N-ОУНТ 700°C	460	13,8	0,030
N-ОУНТ 750°C	410	11,0	0,027

Примечание: * - удельная энергия рассчитана для напряжения 3 В

Note: * specific energy was calculated for voltage of 3 V

жидкости ВММВF4 модификация исходных ОУНТ с диаметром 1-3 нм при 600 °С в среде 40% NH₃-C₂H₄ ведет к улучшению электроемкостных характеристик. Повышение температуры обработки при модификации приводит к снижению удельной емкости, что связано со значительным снижением удельной поверхности (таблица), однако, удельная емкость, рассчитанная на 1 м², увеличивается.

Авторы благодарят Кузнецова А.Н. за проведение исследований электроемкостных свойств.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-13-10043).

ЛИТЕРАТУРА

1. Рычагов А.Ю., Вольфович Ю.М., Воротынцев М.А., Квачева Л.Д., Конев Д.В., Крестинин А.В., Кряжев Ю.Г., Кузнецов В.Л., Кукушкина Ю.А., Мухин В.М., Соколов В.В., Червонобродов С.П. Перспективные электродные материалы для суперконденсаторов. *Электрохим. энергетика*. 2012. Т. 12. № 4. С. 167-180.
2. Sevilla M., Yu L., Zhao L., Ania C.O., Titirici M.-M. Surface Modification of CNTs with N-Doped Carbon: An Effective Way of Enhancing Their Performance in Supercapacitors. *Sustainable Chem. Eng.* 2014. V. 2. P. 1049–1055. DOI: 10.1021/sc500069h.
3. Maldonado S., Morin S., Stevenson K.J. Structure, composition, and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen doping. *Carbon* 2006. V. 44. P. 1429-1437. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.11.027.

REFERENCES

1. Rychagov A.Yu., Volkovich Yu.M., Vorotyntsev MA, Kvacheva L.D., Konev D.V., Krestinin A.V., Kryazhev Yu.G., Kuznetsov V.L., Kukushkina Yu.A., Mukhin V.M., Sokolov V.V., Chervonobrodov S.P. Prospective electrode materials for supercapacitors. *Electrochim. Energetika*. 2012. V. 12. N 4. P. 167-180 (in Russian)
2. Sevilla M., Yu L., Zhao L., Ania C.O., Titirici M.-M. Surface Modification of CNTs with N-Doped Carbon: An Effective Way of Enhancing Their Performance in Supercapacitors. *Sustainable Chem. Eng.* 2014. V. 2. P. 1049–1055. DOI: 10.1021/sc500069h.
3. Maldonado S., Morin S., Stevenson K.J. Structure, composition, and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen doping. *Carbon* 2006. V. 44. P. 1429-1437. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.11.027.

Поступила в редакцию 04.07.2017

Принята к опубликованию 07.09.2017

Received 04.07.2017

Accepted 07.09.2017

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ НА ПРОЦЕССЫ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

Е.С. Жучко, А.А. Ильин, Р.Н. Румянцев, М.А. Лапшин, И.С. Гришин, А.В. Волкова, А.П. Ильин

Екатерина Сергеевна Жучко

Факультет учета и бизнеса, Университет Эдинбурга, Старый колледж, Южный мост, Эдинбург, EH8 9YL, Шотландия

E-mail: ezhuchko99@gmail.com

Александр Александрович Ильин, Руслан Николаевич Румянцев *, Максим Александрович Лапшин, Илья Сергеевич Гришин, Анжелика Викторовна Волкова, Александр Павлович Ильин

Кафедра технологии неорганических веществ, НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр. 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: ilyin@isuct.ru, rnr86@ya.ru *, Infernalmax@gmail.com, grish.in.03.97@gmail.com, anzhelikayavelikaya@mail.ru, ilyinap@isuct.ru

В теоретической части работы выполнен обзор способов получения оксидов железа, в частности, рассмотрены особенности методов осаждения из растворов, термического разложения солей железа и механохимического синтеза. В экспериментальной части работы с помощью методов рентгенофазового, рентгеноструктурного и синхронного термического анализа, мессбауэровской и ИК-спектроскопии, а также комплекса химических методов исследован процесс механохимического окисления крупнодисперсных порошков железа и чугуна. Показана возможность получения оксидов железа различного состава путем механической активации порошка железа марки ПЖР и чугуна марки СЧ 12-28 в ролико-кольцевой вибрационной мельнице в среде технического кислорода, парокислородной смеси с соотношением пар:газ=0,45, воды и растворов щавелевой кислоты концентрацией 5-30%. В работе приведены данные по фазовому составу получаемых продуктов на стадиях механической активации и термической обработки. Определены оптимальные параметры технологических процессов: время механической активации, температура и длительность термической обработки. Установлено влияние состава жидкой и газовой фаз на скорость и степень превращения железосодержащих порошков в оксиды. Проведен сравнительный анализ различных вариантов технологического процесса, на основе которого сделан вывод, что наиболее эффективным окислителем металлических порошков является 25%-ная щавелевая кислота. Использование этого окислителя позволяет, изменяя температуру термообработки от 240 до 450 °С, получать анионномодифицированные оксиды железа с площадью поверхности от 70 до 120 м²/г, что на порядок выше, чем у оксидов, полученных по промышленной технологии, основанной на методах осаждения и термического разложения солей.

Ключевые слова: оксиды железа, механохимическое окисление, порошок железа, порошок чугуна, фазовый состав

INFLUENCE OF DISPERSION MEDIUM ON PROCESSES OF MECHANOCHEMICAL OXIDATION OF IRON

E.S. Zhuchko, A.A. Il'in, R.N. Rumyantsev, M.A. Lapshin, I.S. Grishin, A.V. Volkova, A.P. Ilyin

Ekaterina S. Zhuchko

Accounting and Business Department, University of Edinburgh, Old College, South Bridge, Edinburgh, EH8 9YL, Scotland

E-mail: ezhuchko99@gmail.com

Aleksandr A. Il'in, Ruslan N. Rumyantsev *, Maksim A. Lapshin, Il'ya S. Grishin, Anzhelika V. Volkova, Aleksandr P. Ilyin

Department of Technology of Inorganic Substances, SRI of Thermodynamics and Kinetics of Chemical Processes of ISUCT, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: ilyin@isuct.ru, rnr86@ya.ru *, Infernalmakc@gmail.com, grish.in.03.97@gmail.com, anzhelikayavelikaya@mail.ru, ilyinap@isuct.ru

The theoretical part of this paper is devoted to a review of the methods of iron oxides obtaining. In particular, features of methods of sedimentation from solutions, thermal decomposition of iron salts and mechanochemical synthesis are considered. In the experimental part of the paper the process of mechanochemical oxidation of coarse-dispersed iron and cast iron powders was studied using X-ray diffraction and synchronous thermal analysis, Mossbauer and IR-spectroscopies and a complex of chemical methods. The possibility of obtaining iron oxides with various structures by the mechanical activation of iron powder of PZhR grade and cast iron powder of SCh 12-28 grade in a roller-ring vibrating mill in the environment of technical oxygen, vapour-oxygen mixture with the vapour:gas ratio of 0.45, water and oxalic acid solutions with concentrations from 5 to 30% is shown. Data on phase structure of the products received in stages of mechanical activation and heat treatment are given. Optimal parameters of technological processes, among of which the time of mechanical activation, temperature and duration of a heat treatment, are determined. Influence of composition of fluid and gas phases on the rate and coefficient of conversion of ferriferous powders into oxides is established. The comparative analysis of various options of technological process is carried out. On its basis it is established that the most efficient oxidizer of metal powders is the 25% oxalic acid. Using this oxidizer and changing in a temperature of heat treatment from 240 to 450 °C it is possible to obtain anionically modified iron oxides with the specific surface area from 70 to 120 m²/g that is 10 times more than that of iron oxides received by industrial technology based on the methods of sedimentation and thermal decomposition of salts.

Key words: iron oxides, mechanochemical oxidation, iron powder, cast iron powder, phase composition

Для цитирования:

Жучко Е.С., Ильин А.А., Румянцев Р.Н., Лапшин М.А., Гришин И.С., Волкова А.В., Ильин А.П. Влияние дисперсионной среды на процессы механохимического окисления железа. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 9. С. 61-75

For citation:

Zhuchko E.S., Il'in A.A., Rumyantsev R.N., Lapshin M.A., Grishin I.S., Volkova A.V., Ilyin A.P. Influence of dispersion medium on processes of mechanochemical oxidation of iron. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 9. P. 61-75

INTRODUCTION

Presently iron oxides are one of the most widespread powder materials which are widely used by production of inorganic pigments and fillers, magnetic data carriers, catalysts and sorbents [1-7].

The most common methods of receiving disperse systems like hydroxides, oxyhydroxides and oxides of iron (III) are oxidation of compounds of iron (II) and hydrolysis of compounds of iron (III) [5-9].

Hydroxides, nitrates, carbonates, sulfates, alcoholates, oxalates and other iron compounds are used

as raw materials for receiving iron oxides by thermal decomposition [7, 10-15]. The method of magnetite obtaining by joint annealing of powder mixture of metal iron and hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) at a temperature of 740-840°C with further cooling in the closed volume and inert environment and crushing of the received mixture is described in the patent [16]. Authors of work [17] suggest to synthesize ferrous oxide with controlled fractal dimension of a surface. This method is based on thermal decomposition of a product of ferrous-ammonium oxalate dehydrofreezing. Microwave synthesis is one of the heat treatment methods. The possibility of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtaining from ferrous nitrate both in the process of microwave influence and its combination with low-temperature processing is shown in the work [18].

Methods of sedimentation are based on liberation of iron compounds from water solutions of insoluble salts in the form of hydroxides, carbonates, hydrocarbonates with their further thermal decomposition [5, 8, 19-24]. The technology can be presented schematically as follows:

iron salt + precipitant → *precipitate* →
precipitation ageing → *flushing* → *drying* → *calcination*

Sulfate or nitrate of iron are preferable raw materials for precipitation [19-22, 24-30]. Initial reagents for oxidic catalysts manufacturing should be available, well soluble in water and they must not contain harmful impurities. For example, iron chlorides and sulfates are avoided in catalysts production since chlorides and sulfates are poisons for the majority of catalysts. Presence of sodium is also undesirable as far as it may cause agglomeration of an end-product [25].

Ammonium, sodium and potassium hydroxides are usually used as precipitators. Ammonium and sodium carbonates are widely used as well. There are data on application for iron precipitation using gaseous ammonia which is bubbled through its salt solution [19-22, 24-31].

Authors of work [31] offered the method of iron oxides obtaining that is based on interaction of metal iron in the form of microspherical particles, scrap or cuttings with carbonic acids solutions up to formation of iron carboxylates and their thermal decomposition at 200-350 °C. The article [32] is devoted to the obtaining of iron oxide of high purity using technogenic raw materials by the method of liquid extraction.

Iron compounds are also found in nature. For example mineral ferrichydrate [33-35] is a natural oxohydroxide and its stoichiometric formula is $\text{Fe}_5\text{HO}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [33, 36]. The samples of a synthetic ferrichydrate are described in the literature [33, 34, 37, 38]. The size of

a two-way ferrichydrate is 1.6-2.0 nm, its specific surface area is 300-400 m²/g. Due to the nanodimension of ferrichydrate crystallites and their high specific surface area the special catalytic characteristics in comparison with well crystallized iron oxides such as hematite and getit ($\alpha\text{-FeOOH}$) are expected. Unique properties of this compound open up the prospects of its use in catalysis. Instability of ferrichydrate limits its application [33, 34].

New, alternative methods of iron oxides obtaining are of great interest presently. One of them is mechanochemical synthesis (MCS). Mechanical treatment, as it is shown in the work [39], of Fe and Fe_2O_3 mixture in planetary-centrifugal mill leads to formation of a nanocrystal wustite with nonequilibrium structure $\text{Fe}_{0,87}\text{O}$. Its further thermal decomposition in vacuum at 200 °C allows nanodimensional composite $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ to be received. In the article [40] the oxidation of powder of pentacarbonyl iron in water using planetary-centrifugal mill is considered.

MCS as a the method of obtaining oxidic materials allows to avoid pollution of a product to be synthesized, to reduce the number of power-intensive stages, to combine stages and to provide high economy of the technological process. Besides, the MCS makes it possible not to use solvents or use them in the minimum quantity that significantly simplifies ecological problems of chemical productions [41-45].

The purpose of the work is to research processes of mechanochemical synthesis of iron oxides from coarse dispersed powders of metal iron and cast iron in the roller-ring vibrating mill of average power tension using gaseous and liquid oxidizers. This requires researching of the physicochemical processes that occur when powder of metal iron is to be mechanochemical oxidized (MCO) and clarification of influence of the used oxidizer on the structure of obtained product.

MATERIALS AND METHODS

Coarse dispersed iron powders (IP) grade PZhR-3.450.26 with particle size up to 630 μm and cast iron powders (CIP) grade SCh 12-28 with particle size up to 1250 μm were used as the raw materials for obtaining iron oxides.

Mechanochemical oxidation using various oxidizers was carried out in the roller-ring vibrating mill VM-4. Roller and ring made of chemically resistant steel grade ShH15 were used as the grinding bodies. Their total mass is 1194 g and the mass of the material to be activated is 100 g.

MCO of metal powders in the oxygen and vapour-oxygen environment was carried out using special

facility (Fig. 1). The reactionary glass (8) of vibrating mill (7) is filled up with ferriferous powder. Oxygen or vapour-oxygen mixture made up by bubbling oxygen (1) through water (6) is fed through unions in reactor cover. Temperatures in the reactor and in the bubbler are registered with multifunctional temperature registrar and are brought to the personal computer display.

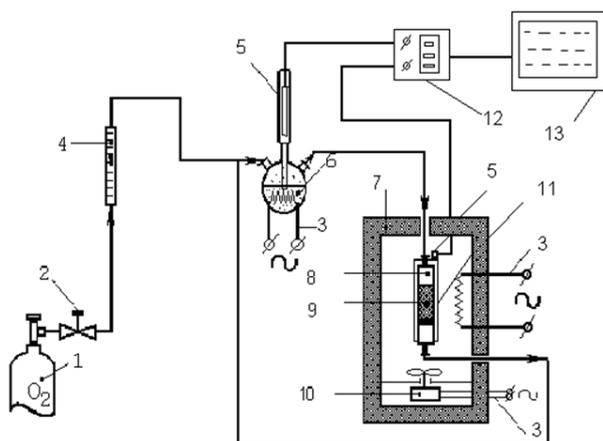


Fig. 1. Scheme of device for MCO of metal powders: 1 - balloon (O_2); 2 - valve; 3 - heating element; 4 - rotameter; 5 - thermomenter; 6 - bubbler; 7 - vibration mill; 8 - reactor; 9 - sample; 10 - fan; 11 - thermal jacket; 12 - multifunctional temperature meter; 13 - PC
Рис. 1. Схема установки для МХО порошков металлов: 1 – баллон (O_2); 2 - вентиль; 3 - нагревательный элемент; 4 - ротаметр; 5 - термометры; 6 - барботер; 7 - вибротельница; 8 - реактор; 9 - образец; 10 - вентилятор; 11 - тепловая рубашка; 12 - многофункциональный регистратор температур; 13 - ПК

Gaseous oxygen with the flow of 15 ml/min, vapour-oxygen mixture with the vapour:gas ratio of 0.45, distilled water and oxalic acid solution with concentration of 5-30 mass % were used as oxidizing mediums.

The X-ray diffraction phase analysis (XRD) was carried out using diffractometer DRON-3M with $Cu\ K\alpha$ – radiation ($\lambda = 0.15406\text{ nm}$, the Ni-filter). XRD analyzes data were identified with the help of Mincrust database. Broadening of X-ray diffraction profile allows to define how the area of coherent dispersion (ACD) and value of mean square microdeformations changes. Thermogravimetric analysis of mechanical activation products was carried out using synchronous thermal analysis facility STA 449 F3 Jupiter in the atmosphere of $Ar-O_2$ with heat rate of $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$. The composition of the obtained oxides and content of metal iron were determined by the method of differentiating dissolution that based on selective dissolution of iron from oxides mixture [46] and by the method of Mossbauer spectroscopy [47] that was executed using the YaGRS-4M spectrometer that was working in the permanent accelerations mode with the use of γ -radiation ^{57}Co in Cr matrix at the room temperature.

The X-ray photoelectronic spectroscopy was chosen as the researching method of samples surface that was executed using ES-2403 facility with 5-channel energy analyzer PHOIBOS-100. The samples specific surface area was determined by the BET method using Sorbi MS device. The laser analysis of particle distribution by the sizes was carried out on the Analysette 22 Laser-Partikel-Sizer device that is the universal instrument for establishing particle dispersion of solids in liquid, gas (suspension, aerosol) or emulsion. The particle distribution of coarse dispersed powders was determined by the sieve method. IR spectra of powder materials were received using facility called Avatar 360 FT – IR ESP with wave number range of $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Powder to be analyzed was used in the form of tablets with potassium bromide. The element analysis was carried out with FlashEA 1112 CHNS-O Analyzer device. The amount of the brought energy in the course of the MA was calculated by the technique stated in work [48].

RESULTS AND THEIR DISCUSSION

1. Mechanochemical oxidation of IP and CIP by oxygen

Laser and sieve analyzes (Tab. 1) shown that cast iron predominantly consists of coarse particles with the size up to $1250\text{ }\mu\text{m}$ and the share of particles with the size less than $50\text{ }\mu\text{m}$ makes up about 0.1%.

Table 1

Dispersed composition of CIP
Таблица 1. Дисперсный состав ПЧ

Activation time, min	Fraction content, %							
	<50 μm	50-71 μm	71-100 μm	100-140 μm	140-250 μm	250-315 μm	315-630 μm	630-1250 μm
0	0.1	0.2	0.1	0.2	0.9	0.5	19	79
15	4.3	10.1	16.4	21.6	46.6	0.6	0.4	0
30	22.1	23.9	14.6	19.7	19.6	0.1	0	0
45	1.5	4.3	13.2	50.9	30.1	0	0	0

As a result of the MA within 30 min the share of particles with the size less than $50\text{ }\mu\text{m}$ increases up to 22.1%. When increasing the time of mechanical treatment up to 45 min the aggregation processes are dominating and the share of particles with the size less than $50\text{ }\mu\text{m}$ decreases to 1.5%. It shows that MA processes are dissimilar i.e. not only processes of amorphicity are take place but also there is an aggregation of fine particles in large agglomerates.

Element analysis data (Tab. 2) shows that the content of sulfur in cast iron is minimal and does not exceed 0.004%. The carbon and silicon which are con-

tained in cast iron do not impair the qualities of the future catalyst but they can improve its molding capacity. The manganese which is contained in cast iron can exert positive impact on catalytic properties [20, 49].

Table 2

Data of elemental analysis of CIP
Таблица 2. Данные элементного анализа ПЧ

Element content, %			
C	H	S	O
3.903	0.017	0.003	0.596

By results of the laser and sieve analysis it is established that IP consists of coarse particles with the size up to 630 μm. The share of particles less than 50 μm makes 0.25% (Tab. 3).

Table 3

ΔG°₂₉₈ of reaction of iron oxides formation

Таблица 3. ΔG°₂₉₈ реакции образования оксидов железа

№ of reaction	Reaction	ΔG ₀₂₉₈ , MJ/mole
1	Fe + 1/2O ₂ = FeO	-0.244
2	3Fe + 2O ₂ = Fe ₃ O ₄	-1015.0
3	4Fe + 3O ₂ = 2Fe ₂ O ₃	-741.65
4	4Fe ₂ O ₃ + Fe = 3Fe ₃ O ₄	-0.2355

It is known that iron forms three steady oxides: wustite FeO, hematite α-Fe₂O₃ and magnetite Fe₃O₄, that is depend on production conditions, precursor and temperature. Values of Gibbs energy for reactions of formation of different iron oxides are given in Tab. 3. It is shown that formation of Fe₃O₄ is thermodynamically the most probable. Thus any of these oxides can be formed but the first two are able to turn into the third. Besides during the reaction Fe₂O₃ will be formed on a surface and will interact with metal iron, the surface of grinding bodies and reactor walls.

As a result of the MA of metal iron powder in the environment of oxygen excess within 60 min in vibrating mill gradual reduction of phase reflexes of metal iron and formation of the X-ray amorphous product are observed. Heat treatment of the product at 450 °C leads to formation of magnetite – Fe₃O₄ that is confirmed also by results of IR-spectroscopy. Intensive absorption bands in the area of 450-500 cm⁻¹ which are characteristic for metal oxides are observed.

According to chemical and X-ray phase analyses conversion coefficient of iron was evaluated. It is established that the content of metal iron phase in the course of activation of CIP decreases and makes 10% during 60 min of MA and 7% in the oxidation process of IP (Fig. 2, curve 1,2). During MCO temperature in the reactor increased up to 61°C due to the fact that reaction of iron oxidation is exothermic. Friction and blowing of grinding bodies on the reactor walls also raise the temperature (Fig. 2, curve 3). The curve 4

shows influence of energy density on the process of oxidation of metal iron phase.

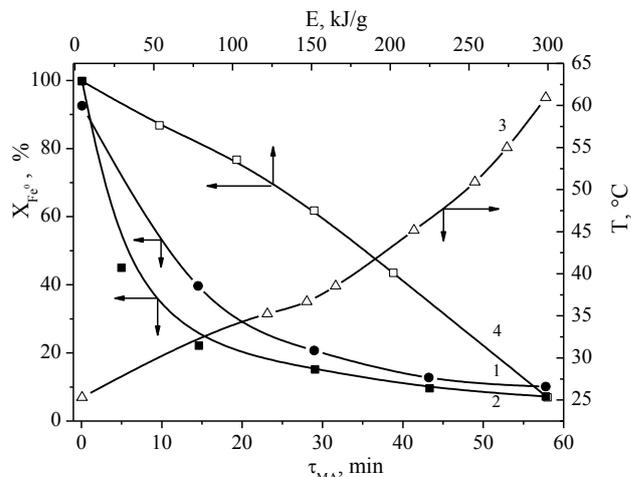


Fig. 2. Changing in temperature and content of Fe⁰ in the course of MA of CIP and IP in oxygen: 1-IP, 2-CIP, 3 - temperature line, 4 - Fe⁰ content in IP after 60 min. of MA

Рис. 2. Изменение температуры и содержания Fe⁰ в процессе МА ПЧ и ПЖ в кислороде: 1-ПЖ, 2 - ПЧ, 3 - линия температуры, 4 - содержание Fe⁰ ПЖ после 60 мин МА

Calculation of parameters of fine crystal structure shows that the sizes of CSR monotonously decrease both in case of oxidation of CIP and IP (Tab. 4). However, the sizes of CIP crystallites at bigger dispersion of initial powders have the smaller size than IP. After 5 minutes of the MA the size of CIP and IP makes 24.1 and 28.2 nm respectively. Obviously, it is connected with the fact that cast iron is more brittle material and under the influence of intensive mechanical treatment it collapses faster than iron. Also there is a growth of microdeformations of iron phase that is caused by increase of density of chaotically distributed dislocations and increase of lattice parameters connected with implementation of oxygen in it (Tab. 4).

According to the equilibrium phase diagram of the Fe-O [50] system solubility of oxygen in α-Fe does not exceed 0.1 at. %. At the same time, solubility of oxygen in the deformed iron more than 10 times exceeds its solubility in casted form [50]. Increase of the oxygen content is followed by some increase in lattice parameters of α-Fe (Tab. 4). Thus if small (0.3 at. %) amounts of the dissolved oxygen lead to reduction of lattice parameter then on the contrary increasing of its content leads to the growth of lattice parameter [51].

It is known that brittle destruction of metal materials by the intergranular mechanism is connected with a segregation of impurity on high-angle boundaries of grains which can be considered as internal adsorption [53]. Apparently the mechanism of oxygen influence is the same. At increase of its concentration in

iron there is a transition from intragranular to intergranular break [51-53]. Thus, presence of a significant amount of oxygen facilitates process of destruction of conglomerates by the intergranular mechanism at the MA. The increase in the general oxygen content in iron connected mainly with its segregation on high-angle boundaries of grains that is followed by approximately

proportional growth of its concentration in a crystal lattice as is expressed in growth of its parameters. That is at forced capture of oxygen in the course of the MA supersaturation of its segregation on the formed high-angle boundary and corresponding emergence of a thermodynamic incentive for impurity diffusion deep into the crystal lattice is possible [54,55].

Table 4

Change in structural parameters of iron in the course of the MCO of CIP and IP in oxygen
Таблица 4. Изменение структурных параметров железа в процессе МХО ПЧ и ПЖ в кислороде

MA time, min	CIP			IP		
	Dcircle, nm	Value of microdeformations ξ , %	Lattice parameters (a, Å)	Dcircle, nm	Value of microdeformations ξ , %	Lattice parameters (a, Å)
5	24±1	0.27±0.02	2.866±0.003	28±1	0.24±0.02	2.866±0.003
15	21±1	0.28±0.02	2.872±0.003	28±1	0.25±0.02	2.881±0.003
30	20±1	0.29±0.02	2.883±0.003	25±1	0.26±0.02	2.884±0.003
45	19±1	0.31±0.02	2.886±0.003	24±1	0.27±0.02	2.889±0.003
60	18±1	0.33±0.02	2.887±0.003	23±1	0.28±0.02	2.900±0.003

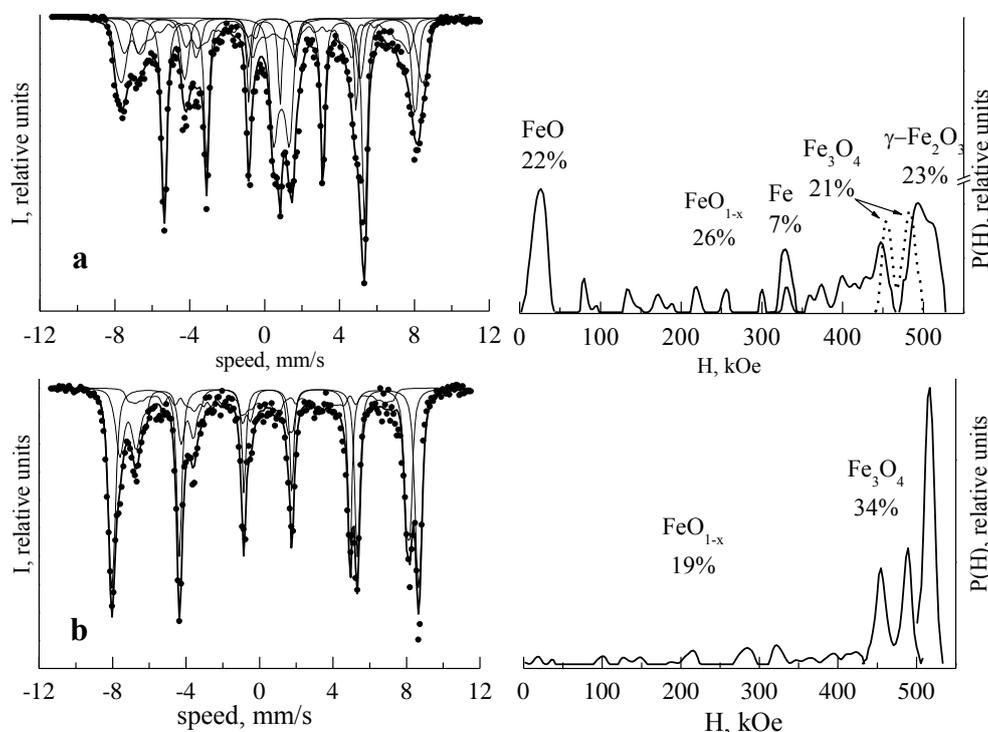


Fig. 3. Mossbauer spectra of products of MCO of IP by oxygen (a) and heat treated at 450°C within 6 h at 450 °C (b)

Рис. 3. Мессбауэровские спектры продуктов МХО ПЖ кислородом (a) и подвергнутых термообработке при 450 °C в течение 6 ч при 450 °C (b)

By the method of X-ray diffraction it is impossible to divide phases of magnetite Fe_3O_4 and a maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as both phases have structure of spinel and close lattice parameters (8.35 and 8.39 Å for $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4 respectively), chemical analysis also does not give definite structure of the formed phases of oxides. Only the method of Mossbauer spectroscopy that is well proved for research of iron oxides composition allows to identify phases of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4 [55-57].

The Fig. 3 a, b shows Mossbauer spectra and corresponding distribution functions of ultrafine magnetic fields of initial and subjected to heat treatment at 450 °C IP. The spectrum of heat-treated sample is simpler and contains Fe_3O_4 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oxides that is match literature data [55-58] judging by parameters which are given in Tab. 5. Except these two components in Mossbauer spectra there is one more component with wide distribution of ultrafine magnetic field. This component contains 19% of Fe atoms which can

be attributed to the oxide phase with non-periodic atomic structure [40].

Mossbauer spectrum of the sample exposed to MCA before calcination is more complex and it has five components (Tab. 5). 7% Of Fe atoms are in the phase of α -Fe and the doublet according to the characteristics corresponds to FeO [55-57]. The phase of Fe₃O₄ is defined unequivocally. Also as well as in previous case there is component with wide distribution of ultrafine magnetic field (50-450 kE) in which there is about 26% of Fe atoms. It is possible to assume that this phase represents the set of clusters of not stoichiometric iron oxides. The last fifth components have parameters close to γ -Fe₂O₃.

Calcination of samples at a temperature of 450 °C within 6 h leads to full oxidation of iron metal powder in case of use of IP as raw materials. When annealing the samples prepared from CIP under the same conditions metal iron remains in composition of the product. Characteristics of the oxides received by the MCO of IP and CIP in the environment of technical oxygen are given in Tab. 6.

Table 5

Phase composition of products of MCO of IP in oxygen before and after calcination

Таблица 5. Фазовый состав продуктов МХО ПЖ в кислороде до и после прокаливания

Phase	Share of Fe atoms in phase (in %)	H average (kE)	Isomer	Quadrupole
Before MCO				
α -Fe	7	333	0.0	-
FeO	22	24	0.9	0.8
Fe ₃ O ₄	21	453 and 485	0.68 and 0.32	-
γ -Fe ₂ O ₃	23	501	0.38	-
clusters of not stoichiometric composition	26	-	-	-
After calcination in air at 450 °C				
Fe ₃ O ₄	34	455 and 489	0.6 and 0.3	-
α -Fe ₂ O ₃	47	518	0.36	-0.1
clusters of not stoichiometric composition	19	300	0	0

Table 6

Characteristics of oxides obtained by the MCO of IP and CIP in oxygen

Таблица 6. Характеристики оксидов, полученных путем МХО ПЖ и ПЧ в кислороде

Indicators	Oxidation of CIP		Oxidation of IP	
	After MCA and drying at 100 °C	After calcination at 450 °C within 6/12 h	After MCA and drying at 100 °C	After calcination at 450 °C within 6 h
Conversion coefficient of Femet in oxides, %	90±1.5	95±1.5	93±1.5	100±1.5
Residual content of Femet phase, %	10	5/0	7	0
Phase composition	Fe, FeO, Fe ₃ O ₄ , γ -Fe ₂ O ₃ , FeO1-X	Fe ₃ O ₄ , FeO1-X, α -Fe ₂ O ₃ , Fe	Fe, FeO, Fe ₃ O ₄ , γ -Fe ₂ O ₃ , FeO1-X	α -Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , FeO1-X
SSA, m ² /g	12.0	-	10.0	-

2. Mechanochemical oxidation of IP and CIP by vapour-oxygen mixture

Earlier it was mentioned that process of MHO of feriferous powders is followed both by crushing and secondary aggregation. Accordingly, for intensification of MCA and prevention of aggregation the vapour-oxygen mixture is offered.

It is established that application in the course of the MCA the vapour-oxygen mixture as the environment under the same conditions allows to increase conversion coefficient of metal iron powder and besides optimal vapour:gas ratio is 0.45. Increase in oxidation degree is connected with the fact that the water which is adsorbed on the surface of metal iron on the one hand complicates processes of their aggregation and with another actively participates in the oxidation process. The particle size of metal iron and composition of vapour-

oxygen mixture significantly influence the oxidation process as the conducted researches show. Data on conversion coefficient of iron to oxides (Fig. 4, curves 1-2) demonstrate that at the first stage of oxidation (5-15 min) sharp recession of curves of metal iron content is observed both in the case of using IP and CIP as the raw materials.

Further increase in time of the MA leads to delay of oxidation processes. Obviously, it is connected with the fact that the minimum particle size of the iron phase is reached and aggregation processes which complicate oxidation begin to prevail. Besides, the formed reaction products interfere with diffusion of an oxidizer to the iron surface. Calculation of lattice parameters of iron showed that, as well as in the previous case, there is implementation of oxygen in crystal structure (Fig. 4, curves 3-4).

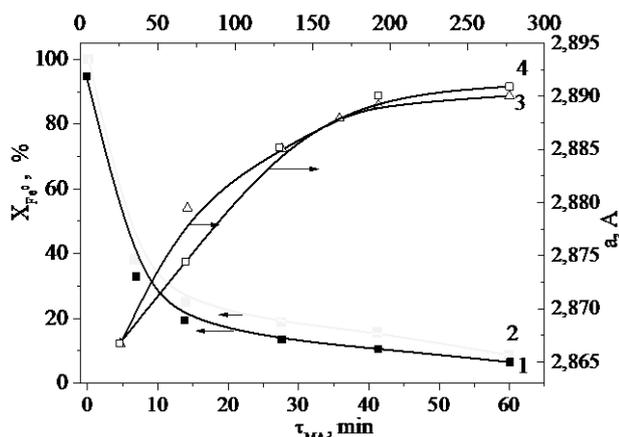


Fig. 4. Changing in iron lattice parameter and Fe^0 content in the course of MA of CIP and IP in vapour-oxygen mixture (vapour/gas=0.45) 1,3-IP, 2,4-CIP

Рис. 4. Изменение параметра решетки железа и содержания Fe^0 в процессе МА ПЧ и ПЖ в парокислородной смеси (пар/газ=0,45) 1,3-ПЖ, 2,4-ПЧ

3. Mechanochemical oxidation of IP and CIP by water

The analysis of diffractograms of coarse dispersed IP and CIP activated in water within 5, 15, 45 and 60 min shows that before heat treatment at all samples there are widened reflexes of α -Fe and magnetite Fe_3O_4 . By method of the differentiating dissolution it is shown that CIP in the presence of water in roller-ring vibrating mill within 60 min of MA is oxidized by 77.6% and IP is oxidized by 88%. Mossbauer spectra of samples with the corresponding distribution functions of ultrafine magnetic fields $P(H)$ of initial (Fig. 5a) and annealed (Fig. 5b) products of the MCO of cast iron in water are shown in Fig. 5.

The type of functions is almost identical to both spectra. Peaks position unambiguously indicates the presence in samples of pure iron (333 kE), solid component (Fe as a doping element) with 1 atom of impurity

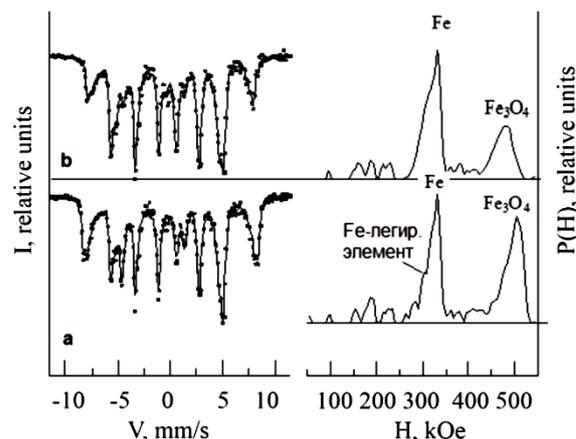


Fig. 5. Mossbauer spectra of products of MCO of CIP by water (a) and heat treated at 450 °C within 6 h (b)

Рис. 5. Мессбауэровские спектры продуктов МХО ПЧ водой (a) и подвергнутых термообработке при 450 °C в течение 6 ч (b)

in the immediate environment of iron atom (~ 307 kE), iron oxide with fields on nuclei ~ 484 kE for "a" sample and 507 kE for "b" sample. In the first sample (Fig. 5a) (with discrete processing) the component form "rest" is close to a doublet that demonstrates presence of iron clusters at a paramagnetic state and by the structure those clusters are close to hydroxides. In this phase there is 4% of iron atoms. After calcination the quantity of Fe_3O_4 makes 68%, and about 10% of Fe_2O_3 (Tab. 7) appear. Considering the quantity determination error of the phase one may say that the oxygen which is in structure of hydroxide clusters passed into Fe_2O_3 .

According to researches of the chemical composition of a surface of CIP sample activated in water within 60 min carried out by the method of X-ray photoelectronic spectroscopy (Fig. 6) it is established that iron on a surface is in the α - FeOOH form that corresponds to binding energy of 711.5 eV and is consistent with the reference data [58]. As it appears from models

Table 7

Phase composition of products of MCO of CIP in water before and after calcination
Таблица 7. Фазовый состав продуктов МХО ПЧ в воде до и после прокаливания

Phase	Share of Fe atoms (in %)	Average magnetic field on nucleus, H (kE)	Isomeric shift, d (mm/s)	Quadrupole splitting, Δ (mm/s)
After MCA				
α -Fe	27	333	0.0	-
Fe_3O_4	62	451 and 486	0.66 and 0.30	-
solid solution	7	307	0.03	0.05
other	4	-	-	-
After calcination at 450°C				
α -Fe	15	333	0.0	-
Fe_3O_4	68	456 and 489	0.66 and 0.33	-
solid solution	7	311	0.03	0.05
α - Fe_2O_3	10	517	0.37	0.10

oxygen has not less than 3 components (Fig. 6). The states which are characterized by O1s peaks with binding energy of 530.06 and 530.9 eV belong to O²⁻ and OH⁻ included in FeOOH. The oxygen form with binding energy of 532.46 eV can be rather reliably carried to the water [59] connected on a surface.

Lattice parameters of α-Fe were calculated (a = 0.287 nm) on the basis of the X-ray diffraction analysis that is consistent with the literature data. The value of parameter a does not change with increasing MA duration. Based on this it is possible to draw a conclusion that unlike results of work [60] in this case there is no implementation of significant amounts of oxygen atoms and hydrogen in the iron lattice. The data obtained are consistent with the work [40]. Calculation of fine crystal structure parameters of iron showed that in the course of the MA there is a decrease in the sizes of coherent dispersion areas for the samples prepared from CIP from 28 nm after 5 min. to 24 nm after 60 min and increase in size of microdeformations from 0.22 to 0.27% for the same time of the MA. For the samples prepared from IP the size of crystallites after 60 min of the MA makes 24 nm, and the size of microdeformations makes 0.32%. The sizes of magnetite crystallites at a final stage of the MA make 22 and 19 nm for the samples prepared from cast iron and iron, respectively.

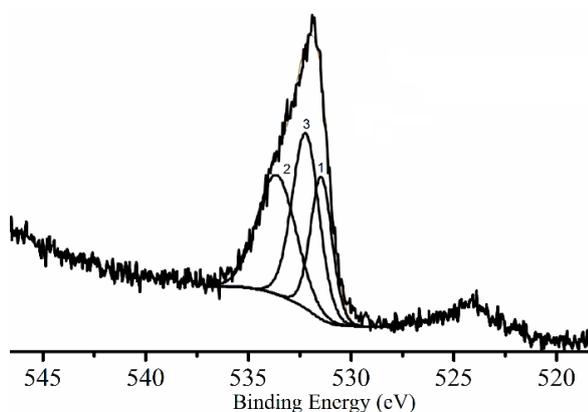


Fig. 6. X-ray photoelectronic O1s spectrum of products of MCO of CIP by water. Binding energies, eV: 1 - FeOOH-O – 530.06, 2 - O – 532.46, 3 - FeOOH-OH – 530.90

Рис. 6. Рентгенофотоэлектронный O1s спектр продуктов МХО ПЧ водой. Энергии связи, эВ: 1 - FeOOH-O - 530,06, 2 - O - 532,46, 3. FeOOH-OH - 530,90

The analysis of X-ray ray diffraction data shows that calcination of the samples prepared from cast iron at a temperature of 450 °C within 6 h leads to formation of the Fe₂O₃ phase and crystallization of magnetite and iron phases. During heat treatment of the samples prepared from IP total disappearance of reflexes of the metal iron phase and crystallization of the magnetite and hematite phases is observed. Oxidation

of the samples prepared from cast iron demands more rigid conditions that is caused by presence of doping elements in it which slow down oxidation process. For full oxidation of cast iron it is necessary to increase time of heat treatment at 450 °C up to 14 h.

Calcination process is followed both by loss of weight, and its increase (Fig. 7). It is shown that the mass of the calcined sample decreases in the temperature range of 20-150 °C by 1.2% that is caused by removal of the adsorbed moisture and CO₂ adsorbed from air and further temperature increase leads to increase of mass of samples. When calcinating from 450 to 1000 °C the mass of a sample increases by 24% that it is caused by oxidation of Fe²⁺ ions which are located in magnetite, its transition to hematite and also by oxidation of metal iron. Calcination process is followed by one endothermic and one exothermic effects.

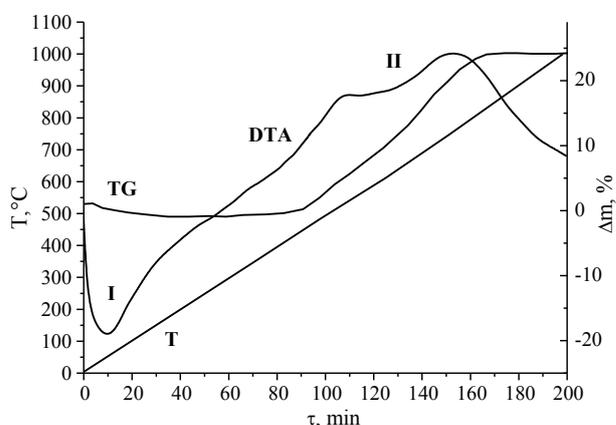
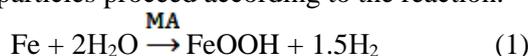


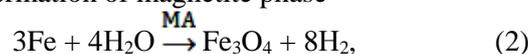
Fig. 7. Thermogram of products of MCO of CIP by water
Рис. 7. Термограмма продуктов МХО ПЧ водой

The effect I lying in the temperature range of 20-150 °C is caused by removal of the moisture adsorbed from the environment. In the temperature range of 500-1000 °C the exothermic effect II is observed that is connected with final oxidation of iron compounds. The analysis of gaseous products of decomposition by the method of IR spectroscopy shows that in the gas phase at the temperatures of 20-250 °C there is water and carbon dioxide, at the temperatures of 250-310 °C there is predominantly CO₂ which quantity sharply decreases with a further growth of temperature.

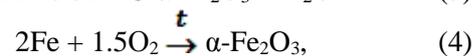
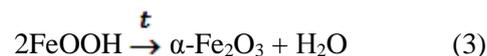
Thus it was found out that at initial stages of the MA of ferrous powders in water there is a crushing with formation of an amorphous phase and accumulation of defects in the iron structure, along with it parallel processes of formation on a surface of iron hydroxides particles proceed according to the reaction:



and the formation of magnetite phase



that is confirmed by the data of X-ray photoelectronic and Mossbauer spectroscopy. Heat treatment of samples leads to dehydration of hydroxides and final oxidation of metal iron phase with formation of hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.



The characteristics of obtained oxides are given in Tab. 8.

Table 8

Characteristics of oxides obtained by the MCO of IP and CIP by water

Таблица 8. Характеристики оксидов, полученных путем МХО ПЖ и ПЧ водой

Indicators	Oxidation of CIP		Oxidation of IP	
	After MCA and drying	After calcination at 450 °C within 6/12 h	After MCA and drying	After calcination at 450 °C within 6/14 h
Conversion coefficient of Femet in oxides, %	73	85/100	88	93/100
Residual content of Femet phase, %	27	15/0	12	7/0
Phase composition	Fe, Fe ₃ O ₄ , FeOOH, solid solution Fe-doping element	Fe, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe ₃ O ₄ , solid solution Fe-doping element	Fe, Fe ₃ O ₄ , FeOOH,	Fe, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe ₃ O ₄ ,
SSA, m ² /g	34	-	30	-

It should be noted that the specific surface area of the received oxides makes 30-34 m²/g that by 2-3 times exceeds the surface of the oxides received by traditional methods of sedimentation and thermal decomposition of salts. The oxides received using this method can successfully be used for preparation of highly active iron oxide catalysts.

4. Mechanochemical oxidation of IP and CIP by oxalic acid solutions

Analysis of samples roentgenograms received after the MA of iron with oxalic acid solutions within 30 min. shows that when using solutions of acids with concentration of 5, 10, 15 and 20% the full oxidation of the metal iron phase does not occur both in the case of using IP and CIP. Increase in acid concentration up to 25% leads to total disappearance of characteristic re-

flexes of the iron phase. As a result of interpretation of X-ray diffraction analysis data in the composition of samples iron oxalate FeC₂O₄·2H₂O is found. After analysis of IR spectra it should be concluded that the state of C₂O₄-groups in the compound is close to that of the chelate oxalate groups (bidentate-connected). In particular, the IR spectrum of not calcined sample shows the absorption band with frequency of 1633 cm⁻¹ related to stretching vibrations of double bonds C=O. Besides on IR spectra the absorption bands with frequencies range of 1360-1317 cm⁻¹ characterize valent antisymmetric and symmetric vibrations of single bonds C-O. Quite intensive bands in the area of 1009-821 cm⁻¹ can be attributed to deformation vibrations of C₂O₄-group. Absorption bands in the range of 531-492 cm⁻¹ are connected preferential with vibrations of Fe-O(C₂O₄). Particle size of reaction products does not exceed 18 μm (Fig. 8a).

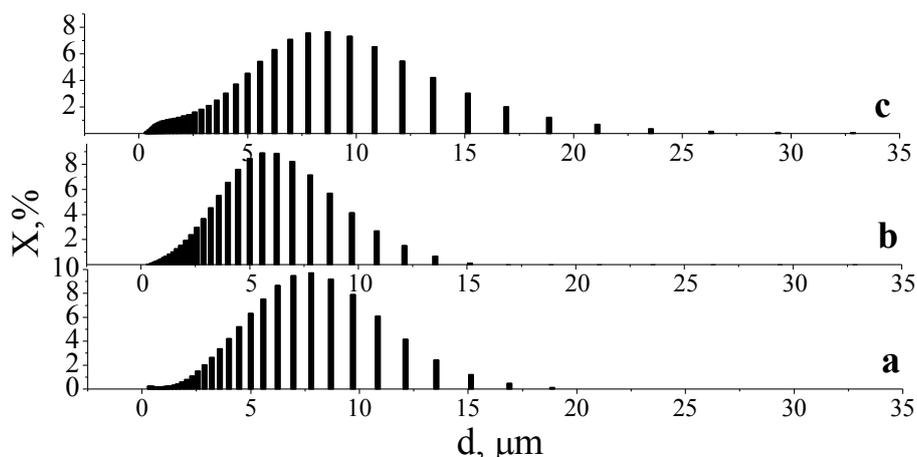


Рис. 8. Results of IP laser analysis: a – initial sample, b – sample heat treated in air at 240 °C, c – sample heat treated in air at 400 °C, d – Average particle size, μm , X – Particle fraction, %

Рис. 8. Результаты лазерного анализа ПЖ: а - исходный образец, б – образец прокаленный в среде воздуха при 240 °C, с - образец прокаленный в среде воздуха при 400 °C, d - средний размер частиц, мкм, X - доля частиц, %

Calcination of samples on air at the temperature of 240 °C within 1 h leads to formation of oxide $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with a particle size less than 15 μm (Fig. 8b). By method of the X-ray diffraction analysis it is established that the increase in calcination temperature that the CSR size of the formed oxides changes in the range from 12 to 27 nm in the temperature range of 240-450 °C, the specific surface area at the same time decreases from 120 to 70 m^2/g and the maximum size of secondary particles increases from 15 to 28 μm (Fig. 8c). Along with it recrystallization of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ occurs.

IR spectra of the calcined samples rather strongly change and indicate formation of the anionically modified oxides. On spectra of the samples calcined at the temperature of 450 °C the characteristic absorption band with the frequency of 1633 cm^{-1} characterizing valent vibrations of carbonate-ions is observed. Besides, there is an absorption band with the frequency of 3438 cm^{-1} characterizing existence of OH-groups.

The characteristics of obtained oxides are given in Tab. 9.

Thus, comparative analysis of different methods of iron oxides obtaining is presented in Tab. 10. The analysis of the received results shows that use of oxygen and vapour-oxygen mixture as the oxidizing atmosphere considerably complicates technological process and allows to receive iron oxides with the surface area of 10-14 m^2/g . However, heat treatment at the temperature of 450°C is necessary for minimization of impurity content in metal iron. Application of water as the dispersion medium leads to increase in quantity of metal iron phase in samples up to 12-27%. Using the aqueous solution of 25% oxalic acid in the course of Fe_2O_3 synthesis allows to carry out the thermolysis in the temperature range from 240 to 450 °C and to obtain both $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with the specific surface area from 70 to 120 m^2/g which is an order of magnitude greater than that of oxides obtained by the method of thermal decomposition of ferric chloride.

Table 9

Characteristics of oxides obtained by the MCO of IP and CIP by 25% solution of oxalic acid

Таблица 9. Характеристики оксидов, полученных путем МХО ПЖ и ПЧ 25%-м раствором щавелевой кислоты

Indicators	Oxidation of CIP		Oxidation of IP	
	After MCA and drying	After calcination	After MCA and drying	After calcination
Conversion coefficient of F_{emet} in oxides, %	100	100	100	100
Residual content of F_{emet} phase, %	0	0	0	0
SSA				
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (Ttr = 240 °C)	-	120	-	123
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (Ttr = 450 °C)		70		77

Table 10

Composition and characteristics of iron oxides

Таблица 10. Состав и характеристика оксидов железа

Oxidation medium	Raw materials							
	CIP				IP			
	MCO time, min	Femet content, %	Temperature of heat treatment, °C	SSA, m^2/g	MCO time, min	Femet content, %	Temperature of heat treatment, °C	SSA, m^2/g
Oxygen	60	10.0	450	12.0	60	7.0	450	10.0
Vapour-oxygen mixture	60	7.3	450	14.0	60	5.0	450	12
Water	60	27.0	450	24	45	12.0	450	20
25% solution of oxalic acid	30	0	240	125	30	0	240	119

CONCLUSION

In this paper the complex of researches directed to studying of physical and chemical basis of obtaining iron oxides from technogenic raw materials that are necessary for catalysts production is conducted. Besides, it was shown that iron oxides with different structure can be obtained by the MA of iron powder of PZhR grade and cast iron of 12-28 grade SCh in a vibration mill in the environment of technical

oxygen, vapour-oxygen mixture with the vapour:gas ratio of 0.45, water and oxalic acid solutions with concentrations from 5 to 30%. It was established that the most effective oxidizer of metal powders is 25% oxalic acid. Using this method and changing temperature of heat treatment from 240 to 450 °C it is possible to obtain anionically modified $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with the surface area from 70 to 120 m^2/g that is 10 times more than that of iron oxides received by industrial technology.

The paper is performed according to the state task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation - Project 3.1371.2017/4.6 (in the part of the MCO of IP and CIP by oxygen, vapour-oxygen mixture, water and researches of received oxides properties) and partial support of a grant of the President of the Russian Federation for the young scientists and graduate students who are carrying out perspective

research and development in the priority directions of modernization of the Russian economy (2016-2018) No. SP-3477.2016.1 (in the part of researches of rheological properties, active centers and MCO of IP and CIP by oxalic acid solutions). The resources of the ISUCT center of collective usage of the scientific equipment were attracted when researches were performing.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. **Ни Л.П., Гольдман М.М., Соленко Т.В., Бунчук Л.В., Халяпина О.Б.** Окислы железа в производстве глинозема. Алма-Ата: Наука. 1971. 128 с.
2. **Чалый В.П.** Гидроокиси металлов. Закономерности образования, состав, структура и свойства. Киев: Наук. Думка. 1972. 153 с.
3. **Лобойко А.Я., Михайлова Е.А., Маркова Н.Б., Бутенко А.Н., Ворожбиан М.И., Синческул А.Л., Гармаш Б.К.** История, проблемы и перспективы железохромового катализатора конверсии оксида углерода (II). *Вопросы химии и химической технологии*. 2009. № 6. С. 116-127.
4. **Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.А.** Разработка катализаторов для процесса среднетемпературной конверсии монооксида углерода в производстве аммиака. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2006. Т. 1. № 3. С. 84-93.
5. **Колесников И.М.** Катализ и производство катализаторов. М.: Техника. 2004. 400 с.
6. **Daou T.J.** Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques. Diss. Strasbourg, Université Louis Pasteur. 2007. 238 p.
7. **Schwertmann U., Cornell R.M.** Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization. Wiley-VCH. 2000. 210 p.
8. **Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д.** Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: ИКЦ Академкнига. 2007. 309 с.
9. **Шабанова Н.А., Саркисов П.Д.** Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: ИКЦ Академкнига. 2004. 208 с.
10. **Туренская Е.П., Яновская М.И., Турова И.Я.** Использование алкоколятов металлов для получения оксидных материалов. *Неорганические материалы*. 2000. Т. 36. № 3. С. 330-341. DOI: 10.1007/BF02757931.
11. **Родионов Ю.М., Слюсаренко Е.М., Лунин В.В.** Перспективы применения алкоколотехнологии в гетерогенном катализе. *Успехи химии*. 1996. Т. 71. № 10. С. 865-879.
12. **Турова Н.Я., Яновская М.И.** Оксидные материалы на основе алкоколятов металлов. *Неорганические материалы*. 1983. Т. 19. № 5. С. 693 - 706.
13. **Прибылов К.П., Мельниченко Г.А.** Исследование термических превращений $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$. *Неорганическая химия*. 1983. Т. 28. № 3. С. 790-794.
14. **Riggs W.M., Bricker C.E.** Thermal decomposition of iron(III) oxalates. *J. Inorg. Nuclear Chem.* 1971. V. 33. N 6. P. 1635-1647. DOI: 10.1016/0022-1902(71)80599-7.
15. **Ильин А.А., Ильин А.П., Румянцев Р.Н., Жуков А.Б., Мезенцева А.А.** Исследование процесса механохимического синтеза и термического разложения оксалата железа (II). *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 7. С. 80-84.
1. **Ni L.P., Gol'dman M.M., Solenko T.V. Bunchuk L.V., Haljapina O.B.** Iron oxides in the production of alumina. Alma-Ata: Nauka. 1971. 128 p. (in Russian).
2. **Chaly V.P.** Metal hydroxide. The regularities of formation, composition, structure and properties. Kiev: Nauk. Dumka. 1972. 153 p. (in Russian).
3. **Loboyiko A.Ya., Mikhaylova E.A., Markova N.B., Butenko A.N., Vorozhbiyan M.I., Sincheskul A.L., Garmash B.K.** The history, problems and prospects of the iron-chromium carbon monoxide conversion catalyst (II). *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii*. 2009. N 6. P. 116-127 (in Russian).
4. **Ilyin A.P., Smirnov N.N., Il'in A.A.** Development of catalysts for the process of medium-temperature conversion of carbon monoxide in the production of ammonia. *Ros. khim. Zhurn. (Zh. Ros. khim. ob-va im. D.I. Mendeleeva)*. 2006. V. 1. N 3. P. 84-93 (in Russian).
5. **Kolesnikov I.M.** Catalysis and production of catalysts. M.: Tekhnika. 2004. 400 p. (in Russian).
6. **Daou T.J.** Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques. Diss. Strasbourg, Université Louis Pasteur. 2007. 238 p.
7. **Schwertmann U., Cornell R.M.** Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization. Wiley-VCH. 2000. 210 p.
8. **Shabanova N.A., Popov V.V., Sarkisov P.D.** Chemistry and technology of nanodispersed oxides. M.: IKC Akademkniga. 2007. 309 p. (in Russian).
9. **Shabanova N.A., Sarkisov P.D.** Fundamentals of sol-gel nanoscale silica technology. M.: IKC Akademkniga. 2004. 208 p. (in Russian).
10. **Turenkaya E.P., Yanovskaya M.I., Turova N.Ya.** Preparation of oxide materials from metal alkoxides. *Inorganic Materials*. 2000. V. 36. N 3. P. 260-270. DOI: 10.1007/BF02757931.
11. **Rodionov Yu.M., Slyusarenko E.M., Lunin V.V.** Prospects in the application of alkocho-technology in heterogeneous catalysis. *Russ Chem. Rev.* 1996. V. 65. N 9. P. 797-811. DOI: 10.1070/RC1996v065n09ABEH000235.
12. **Turova N.Ya., Yanovskaya M.I.** Oxide materials based on metal alkoxides. *Neorganicheskie materialy*. 1983. V. 19. N 5. P. 693-706 (in Russian).
13. **Pribylov K.P., Mel'nichenko G.A.** Study of thermal transformations of $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$. *Neorganicheskaya Khimija*. 1983. V. 28. N 3. P. 790-794 (in Russian).
14. **Riggs W.M., Bricker C.E.** Thermal decomposition of iron(III) oxalates. *J. Inorg. Nuclear Chem.* 1971. V. 33. N 6. P. 1635-1647. DOI: 10.1016/0022-1902(71)80599-7.
15. **Rumyantsev R.N., Il'in A.A., Ilyin A.P., Zhukov A.B., Mezenceva A.A.** Mechanochemical synthesis and thermal decomposition of iron (II) oxalate. *Izv. Vyssh. Uchebn.*

16. Рукин В.В., Рюмина Л.В., Фофанов А.А. Акименко В.Б., Манегин Ю.В., Блажене Л.В., Куленис А.А. Способ получения магнетита. Пат. РФ №2039708. 1995.
17. Иванов В.К., Баранов А.Н., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д. Синтез оксида железа(III) с контролируемой фрактальной размерностью поверхности. *Неорганическая химия*. 2002. Т. 47. № 12. С. 1925-1929.
18. Куликов Ф. А., Ванецев А. С., Муравьева Г. П., Ильинский А.Л., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д. Получение γ -Fe₂O₃ при микроволновом синтезе. Неорганические материалы. 2003. Т. 39. № 10. С. 1244-1246.
19. Хабаров Ю.Г., Бабкин И.М. Способ получения оксида железа. Пат. РФ № 2489358. 2013. Бюл. 22.
20. Комова З.В., Калинин Ф.В., Коробка Н.С., Деркач В.К., Полосина Л.В., Калиневич А Ю., Данилова Л.Г., Шихалеев А.Е., Пантазьев Г.И., Кубрак Л.П. Способ приготовления железохромового катализатора. Пат. РФ № 2275963. 2005. Бюл. 13.
21. Андреева Н.А., Горбачева Н.Б., Семенова Г.А. Катализатор для паровой конверсии оксида углерода. Пат. РФ № 2059430. 1996.
22. Шаркина В.И., Серегина Л.К., Горожанкин Э.В. Способ приготовления катализатора для среднетемпературной конверсии оксида углерода с водяным паром. Пат. РФ №2157731. 2000. Бюл. 29.
23. Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.А. Способ приготовления катализатора для среднетемпературной конверсии оксида углерода водяным паром. Пат. РФ №2254922. 2005. Бюл. 18.
24. Пантазьев Г.Л., Лисица А.Н., Деркач В.К. Установка для производства залізохромового катализатора. Пат. № 15016 UA. 1997.
25. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир. 1984. 520 с.
26. Костров В.В., Морозов Л.Н. Разработка катализаторов для процессов паровой конверсии монооксида углерода и синтеза метанола. В кн.: Научные основы приготовления катализаторов. Творческое наследие и дальнейшее развитие работ профессора И.П. Кириллова. Под ред. А.П. Ильина. Иваново: ИГХТУ. 2008. С. 7-16.
27. Юрьева Т.М., Демешкина М.П., Хасин А.А. Минюкова Т.П., Плясова Л.М., Баронская Н.А., Лебедева М.В., Резниченко И.Д., Волчатов Л.Г., Боcharov А.П., Целютин М.И., Посохова О.М., Андреева Т.И. Катализатор паровой конверсии монооксида углерода, способ его приготовления и способ его использования. Пат. РФ №2314870. 2008. Бюл. 2.
28. Комова З.В., Тагинцев Б.Г., Семенова Т.А. Катализатор для конверсии оксида углерода. А.с. № 1482721 СССР. 1989.
29. Уорд Э.Ю., Эксон С.А., Мюррей П.Д. Высокотемпературные катализаторы конверсии на основе шпинели. Пат. РФ № 2305006. 2005.
30. Денисов А.А., Жидков Б.А., Прыгунов А.С. Катализатор для конверсии окиси углерода водяным паром. А.с. № 341518 СССР. 1985.
31. Конка Э., Рубини К., Петрини Г. Способ получения оксида железа. Пат.РФ № 2318730. 2008. Бюл.7.
32. Колпакова К.Е., Склокин Л.И. Получение высококачественного железа из техногенного сырья методом жидкостной экстракции. *Химическая технология*. 2001. № 11. С. 20-26.
33. Минюкова Т.П. Физико-химические основы регулирования каталитических свойств катализаторов на основе Cu- и Fe-содержащих оксидных соединений для синтеза *Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 7. P. 80-84 (in Russian).
16. Rukin V.V., Ryumina L.V., Fofanov A.A., Akimenko V.B., Manegin Ju.V., Blazhene L.V., Kulenis A.A. Method for obtaining magnetite. Pat. RF N 2039708.1995 (in Russian).
17. Ivanov V.K., Baranov A.N., Oleynikov N.N., Tret'yakov Ju.D. Synthesis of Ferric Oxide with Controlled Surface Fractal Dimension. *Zhurn. Neorg. Khim.* 2002. V. 47. N 12. P. 1925-1929 (in Russian).
18. Kulikov F.A., Murav'eva G.P., Il'inskii A.L., Il'inskij A.L., Olejnikov N.N., Tret'jakov Ju.D. Microwave Synthesis of γ -Fe₂O₃. *Inorganic Materials*. 2003. V. 39. N 10. P. 1074-1075. DOI:10.1023/A:1026047310833.
19. Khabarov Yu.G., Babkin I.M. Method of producing iron oxide. Pat. RF N 2489358. 2013. Bull. 22 (in Russian).
20. Komova Z.V., Kalinchenko F.V., Korobka N.S. Derkach V.K., Polosina L.V., Kalinevich A Yu., Danilova L.G., Shikhaleev A.E., Pantaz'ev G.I., Kubrak L.P. Iron-chromium catalyst preparation method. Pat. RF N2275963. 2005. Bull. 13 (in Russian).
21. Andreeva N.A., Gorbacheva N.B., Semenova G.A. Catalyst for steam conversion of carbon monoxide. Pat. RF N 2059430. 1996 (in Russian).
22. Sharkina V.I., Seregina L.K., Gorozhankin E.V. Method of preparing a catalyst for medium-temperature conversion of carbon monoxide with steam. Pat. RF N 2157731. 2000. Bull. 29 (in Russian).
23. Ilyin A.P., Smirnov N.N., Il'in A.A. Method of preparing catalyst for median-temperature carbon monoxidewater steam conversion. Pat. RF N 2254922. 2005. Bull. 18 (in Russian).
24. Pantaziev G.L., Lysytsya A.Z., Derkach V.K. Installation for production of iron-chromium catalyst. Pat. N 15016 UA. 1997.
25. Setterfield Ch. The practical course of heterogeneous catalysis. M.: Mir. 1984. 520 p. (in Russian).
26. Kostrov V.V., Morozov L.N. Development of catalysts for the processes of steam conversion of carbon monoxide and the synthesis of methanol. In book: Scientific foundations for the preparation of catalysts. The creative heritage and further development of the works of Professor I.P. Kirillov. Ed. A.P. Ilyin. Ivanovo: ISUCT. 2008. P. 7-16 (in Russian).
27. Yur'eva T.M., Demeshkina M.P., Khasin A.A., Minyukova T.P., Plyasova L.M., Baronskaya N.A., Lebedeva M.V., Reznichenko I.D., Volchatov L.G., Bocharov A.P., Tselyutina M.I., Posokhova O.M., Andreeva T.I. Catalyst of the steam conversion of carbon monoxide, method of its preparation and the method of its usage. Pat. RF N2314870. 2008. Bull. 2 (in Russian).
28. Komova Z.V., Tagintsev B.G., Semenova T.A. Catalyst for conversion of carbon monoxide. A.C N 1482721 USSR. 1989 (in Russian).
29. Uord E.J., Ehkson SA, Mjurrej P.D. High-temperature spinel-based shift reaction catalysts. Pat. RF N 2305006. 2005. Bull. 24 (in Russian).
30. Denisov A.A., Zhidkov B.A., Prygunov A.S. Catalyst for the conversion of carbon monoxide by steam. A.C N 341518 USSR. 1985 (in Russian).
31. Konka E., Rubini K., Petrini G. Method of production of the ferric oxides. Pat.RF N2318730. 2008. Bull. 7 (in Russian).
32. Kolpakova K.E., Sklokin L.I. Preparation of high-purity iron oxide from technogenic raw materials by the method of liquid extraction. *Khim. Tekhnol.* 2001. N 11. P. 20-26 (in Russian).
33. Minyukova T.P. Physico-chemical basis for regulating the catalytic properties of catalysts based on Cu and Fe-containing oxide compounds for the synthesis and dehydrogenation

- и дегидрирования метанола и паровой конверсии CO. Дис. ... д.х.н. Новосибирск: ИК СО РАН. 2014. 278 с.
34. **Khassin A.A., Minyukova T.P., Plyasova L.M., Filonenko G.A., Yurieva T.M.** Catalysts Based on the Nanodispersed Metastable Iron Oxyhydroxide, 2-Line Ferrihydrite. In «Advances in Nanotechnology». V. 2. (Z. Bartul and J. Trenor Eds.). New York: Nova Science Publishers. 2010. P. 347-363.
 35. **Чухров Ф.В., Звягин Б.Б., Горшков А.И., Ермилова Л.П., Балашова В.В.** О ферригидрите. *Изв. АН СССР. Сер. геол.* 1973. № 4. С. 23–33.
 36. **Yu J.Y., Park M., Kim J.** Solubilities of synthetic schwertmannite and ferrihydrite. *Geochem. J.* 2002. V. 36. N 2. P. 119-132.
 37. **Jambor J.L., Dutrizac J.E.** Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide. *Chem. Rev.* 1998. V. 98. P. 2549-2585.
 38. **Cornell R.M., Schwertmann U.** The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. John Wiley & Sons. 2003. 694 p. DOI: 10.1002/3527602097.
 39. **Емельянов Д.А., Королев К.Г., Михайленко М.А., Кнот'ко А.В., Олейников Н.Н., Трет'яков Ю.Д., Болдырев В.В.** Механохимический синтез вюститита Fe1-хО в аппаратах повышенной мощности. Неорганические материалы. 2004. Т. 40. № 6. С. 726-729.
 40. **Ломаева С.Ф., Маратканова А.Н., Немцова О.М., Чулкина А.А., Елсуков Е.П.** Механоактивация железа в присутствии воды. *Химия в интересах устойчивого развития.* 2007. № 1-2. С. 103–109.
 41. **Ильин А.А., Румянцев Р.Н., Ильин А.П., Смирнов Н.Н.** Низкотемпературное окисление железа в процессе его механической активации. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. Вып. 1. С. 103-107.
 42. **Румянцев Р.Н., Ильин А.А., Ильин А.П., Панкратова С.П.** Механохимический синтез оксида железа из скрапа чугуна. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. Вып. 3. С. 50-53.
 43. **Румянцев Р.Н., Ильин А.А., Ильин А.П.** Механохимический синтез оксида железа путем взаимодействия металлических порошков с водой. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. Вып. 6. С. 45-49.
 44. **Avvakumov E.G., Senna M., Kosova N.V.** Soft mechanochemical synthesis: a basis for new chemical technologies. Boston: Kluwer Acad. Publ. 2001. 218 p.
 45. **Ильин А.А., Смирнов Н.Н., Румянцев Р.Н., Иванова Т.В.** Механохимический синтез оксидов цинка с использованием жидких и газообразных сред. *Журн. прикладной химии.* 2014. Т. 87. № 10. С. 1410-1414. DOI: 10.1134/S1070427214100036.
 46. **Крешков А.П.** Основы аналитической химии. М.: Химия. 1976. Т. 2. 262 с.
 47. **Nemtsova O.M.** The method of extraction of subspectra with appreciably different values of hyperfine interaction parameters from mössbauer spectra. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* 2006. V. 244. N 2. P. 501-507.
 48. **Хеегн Х.** Изменение свойств твердых тел при механической активации и тонком измельчении. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* 1988. Вып. 1. № 2. С. 3-9.
 49. **Кадянничив А.Ю., Калинин Ф.В., Данилова Л.Г., Кубак Л.П., Довганыук В.Ф.** Способ приготовления катализатора паровой конверсии оксида углерода и катализатор паровой конверсии оксида углерода. Пат. РФ № 2170615. 2001. Бюл. 20.
 - of methanol and steam conversion of CO. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Novosibirsk: BIC SB RAS. 2014. 278 p. (in Russian).
 34. **Khassin A.A., Minyukova T.P., Plyasova L.M., Filonenko G.A., Yurieva T.M.** Catalysts Based on the Nanodispersed Metastable Iron Oxyhydroxide, 2-Line Ferrihydrite. In «Advances in Nanotechnology». V. 2. (Z. Bartul and J. Trenor Eds.). New York: Nova Science Publishers. 2010. P. 347-363.
 35. **Chukhrov F.V., Zvyagin B.B., Gorshkov A.I., Ermilova L.P., Balashova V.V.** About ferrihydrite. *Int. Geol. Rev.* 1974. V. 16. P. 1131-1143.
 36. **Yu J. Y., Park M., Kim J.** Solubilities of synthetic schwertmannite and ferrihydrite. *Geochem. J.* 2002. V. 36. N 2. P. 119-132.
 37. **Jambor J.L., Dutrizac J.E.** Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide. *Chem. Rev.* 1998. V. 98. P. 2549-2585.
 38. **Cornell R.M., Schwertmann U.** The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. John Wiley & Sons. 2003. 694 p. DOI: 10.1002/3527602097.
 39. **Emel'yanov D.A., Korolev K.G., Mikhajylenko M.A., Knot'ko A.V., Oleynikov N.N., Tret'yakov Yu.D., Boldyrev V.V.** Mechanochemical synthesis of Wüstite, Fe1-xO, in high-energy apparatuses. *Inorganic Materials.* 2004. V. 40. N 6. P. 632-635.
 40. **Lomaeva S.F., Maratkanova A.N., Nemtsova O.M., Chulkina A.A., Elsuikov E.P.** Mechanoactivation of iron in the presence of water. *Khimija v interesakh ustoychivogo razvityja.* 2007. N 1-2. P. 103–109 (in Russian).
 41. **Il'in A.A., Rumyantsev R.N., Ilyin A.P., Smirnov N.N.** Low-temperature oxidation of iron during its mechanical activation. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 1. P. 103-107 (in Russian).
 42. **Rumyantsev R.N., Il'in A.A., Ilyin A.P., Pankratova S.P.** Mechano-chemical synthesis of iron oxide from cast iron scrap. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 3. P. 50-53 (in Russian).
 43. **Rumyantsev R.N., Il'in A.A., Ilyin A.P.** Mechanochemical synthesis of iron oxide by means of interaction of metal powders with water. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 6. P. 45-49 (in Russian).
 44. **Avvakumov E.G., Senna M., Kosova N.V.** Soft mechanochemical synthesis: a basis for new chemical technologies. Boston: Kluwer Acad. Publ. 2001. 218 p.
 45. **Il'in A.A., Smirnov N.N., Rumyantsev R.N., Ivanova T.V.** Mechanochemical Synthesis of Zinc Oxides with the Use of Liquid and Gaseous Media. *Russ. J. Appl. Chem.* 2014. V. 87. N 10. P. 1412-1416. DOI: 10.1134/S1070427214100036.
 46. **Kreshkov A.P.** Fundamentals of Analytical Chemistry. M.: Khimiya. 1976. V. 2. 262 p. (in Russian).
 47. **Nemtsova O.M.** The method of extraction of subspectra with appreciably different values of hyperfine interaction parameters from mössbauer spectra. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* 2006. V. 244. N 2. P. 501-507.
 48. **Heegn H.** Change in the properties of solids during mechanical activation and fine comminution. *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk.* 1988. V. 2. N 1. P. 3-9 (in Russian).
 49. **Kadyanichiv A.Yu., Kalinichenko F.V., Danilova L.G., Kubak L.P., Dovganyuk V.F.** A method of preparing a carbon monoxide vapor conversion catalyst and a carbon oxide vapor conversion catalyst. Pat. RF N 2318730. 2001. Bull. 20 (in Russian).

50. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под общ. ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение. 1997. Т. 2. 1024 с.
51. **Вол А.Е.** Структура и свойства двойных металлических систем. М.: Наука. 1962. Т. 2. 982 с.
52. **Архаров В.И.** К вопросу о природе отпускной хрупкости стали. *Докл. АН СССР*. 1945. Т. 50. С. 293–294.
53. **Гудремон Э.А.** Специальные стали. М.: Metallurgija. 1966. 540 с.
54. **Ainslie N.G., Phillips V.A., Turnbull D.** Sulfur segregation at α -iron grain boundaries—II. *Acta Metallurgica*. 1960. V. 8. N 8. P. 528-538.
55. **Oh Sei J., Cook D.C., Townsend H.E.** Characterization of iron oxides commonly formed as coprosion products on steel. *Hyperfine Interactions*. 2004. V. 112. N 1. P. 59- 65. DOI: 10.1023/A:1011076308501.
56. Химическое применение Мессбауэровской спектроскопии. Под ред. Гольданского В.И. М.: Мир. 1970. 502 с.
57. **Шабашов В.А., Литвинов А.В., Мукосеев А.Г., Сагарадзе В.В., Вильданов Н.Ф.** Деформационно-индуцированные фазовые переходы в системе оксид железа-металл. *Физика металлов и металловедение*. 2004. Т. 98. № 6. С. 38-53.
58. **Grosvenor A.P., Kobe B.A., Biesinger M.C., McIntyre N.S.** Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. *Surf. Interface Anal.* 2004. N 36. P. 1564-1574. DOI: 10.1002/sia.1984.
59. Анализ поверхности методами Оже- и рентгенфотоэлектронной спектроскопии. Под ред. Д. Бриггса и М Сиха. М: Мир. 1987. 600 с.
60. **Чердынцев В.В., Калошкин С.Д., Томилин И.А.** Взаимодействие железного порошка с кислородом воздуха при механическом легировании. *Физика металлов и металловедение*. 1998. Т. 86. Вып. 6. С. 84-89.
50. Diagrams of the state of double metal systems. Under the Society. Ed. Lyakisheva N.P. M.: Mashinostroenie. 1997. V. 2. 1024 p. (in Russian).
51. **Vol A.E.** The structure and properties of binary metal systems. M.: Nauka. 1962. V. 2. 982 p. (in Russian).
52. **Arkharov V.I.** On the nature of temper brittleness of steel. *Dokl. AN SSSR*. 1945. V. 50. P. 293–294 (in Russian).
53. **Gudremon Je.A.** Special steels. M.: Metallurgija. 1966. 540 p. (in Russian).
54. **Ainslie N.G., Phillips V.A., Turnbull D.** Sulfur segregation at α -iron grain boundaries—II. *Acta Metallurgica*. 1960. V. 8. N 8. P. 528-538. DOI: 10.1016/0001-6160(60)90106-1.
55. **Oh Sei J., Cook D.C., Townsend H.E.** Characterization of iron oxides commonly formed as coprosion products on steel. *Hyperfine Interactions*. 2004. V. 112. N 1. P. 59- 65. DOI: 10.1023/A:1011076308501.
56. The chemical application of Mossbauer spectroscopy. Ed. V.I. Gol'danskiy. M.: Mir. 1970. 502 p. (in Russian).
57. **Shabashov V.A., Litvinov A.V., Mukoseev A.G., Sagaradze V.V., Vil'danov N.F.** Deformation-induced phase transitions in the iron oxide-metal system. *Physics of Metals and Metallography*. 2004. V. 98. N 6. P. 580-595.
58. **Grosvenor A.P., Kobe B.A., Biesinger M.C., McIntyre N.S.** Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. *Surf. Interface Anal.* 2004. N 36. P. 1564-1574. DOI: 10.1002/sia.1984.
59. Surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy. Ed. by D. Briggs and M. Siha. M.: Mir. 1987. 600 p. (in Russian).
60. **Cherdyntsev V.V., Kaloshkin S.D., Tomilin I.A.** Interaction of Iron Powder with Oxygen of Air upon Mechanical Alloying. *Physics of Metals and Metallography*. 1998. V. 86. N 6. P. 585-589.

Поступила в редакцию 25.07.2017
Принята к опубликованию 19.09.2017

Received 25.07.2017
Accepted 19.09.2017

УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО С Pd/Ni ПОКРЫТИЕМ В РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ

Г.А. Шестаков, Ю.В. Поленов, Е.В. Егорова

Глеб Алексеевич Шестаков, Юрий Владимирович Поленов*, Елена Владимировна Егорова
Кафедра физической и коллоидной химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000.
E-mail: pol@isuct.ru *, olden47@gmail.com

С использованием диоксида тиомочевины получено наноструктурированное пленочное палладий-никелевое покрытие на углеродном волокне. Его состав и структура исследованы с помощью рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной, атомно-силовой микроскопии и абсорбционной спектроскопии. Электрокаталитическая активность композита исследована по отношению к окислению метанола, этанола, пропанола в 1М КОН при 25 °С использованием циклической вольтамперометрии. Для получения покрытия волокно подвергали предварительной обработке, включающей стадии обезжиривания, выдержки в азотной кислоте, сенсibilизации в растворе дихлорида олова, активации в растворе дихлорида палладия. После обработки волокно без промывки от дихлорида палладия помещали в водный раствор металлизации, содержащий дихлорид никеля, диоксид тиомочевины и аммиак. Металлизация протекала в течение 45 мин при 75 °С. На основании данных литературы можно предположить, что катионы металлов восстанавливались интермедиатами разложения диоксида тиомочевины – сульфоксилат-анионами. В связи с присутствием в растворе аммиака возможно также восстановление катионов металлов в виде аммиачных комплексов. Установлено, что масса покрытия составляет 36% от общей массы композита, оно содержит 86,4% Ni в форме монооксида и 13,6% Pd в виде металла. Обнаружено, что относительное содержание никеля и палладия может изменяться в зависимости от времени сушки на стадии подготовки волокна. В состав покрытия также входило небольшое количество олова, образование которого связано с применением дихлорида олова на стадии сенсibilизации. Покрытие имело мезопористую структуру, а также дефекты в виде отдельных частиц, что является благоприятным для применения в катализе. Характеристикой электрокаталитической активности служили максимальные значения анодного тока, которые определяли с помощью трехэлектродной ячейки с углеродным волокном в качестве рабочего электрода, хлоридсеребряного с насыщенным раствором хлорида калия – в качестве электрода сравнения и вспомогательного гладкого платинового электрода. Вольтамперные зависимости получали при линейном изменении потенциала со скоростью 20 – 90 мВ/с в анодном направлении в интервале от -1В до +0,5В. Наблюдалась одна анодная волна, полуволновой потенциал которой изменялся в зависимости от природы спирта и скорости развертки потенциала от -0,15В до +0,22В. Для волокна без покрытия волна окисления не наблюдалась. Опытные данные указывают на необратимый характер электродного процесса с наибольшей активностью для метанола и наименьшей – для пропанола.

Ключевые слова: катализатор, металлизация, углеродное волокно, метанол, этанол, пропанол, палладий, никель

Pd/Ni-METALLIZED CARBON FIBER IN ELECTROOXYDATION OF ALCOHOLS

G.A. Shestakov, Yu.V. Polenov, E.V. Egorova

Gleb A. Shestakov, Yuriy V. Polenov *, Elena V. Egorova

Department of Physical and Colloid Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Shermetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: pol@isuct.ru *, olden47@gmail.com

Nano-structured Pd-Ni composite films were obtained on carbon fiber using thiourea dioxide and characterized by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy, atomic-force microscopy, atomic absorption spectroscopy, cyclic voltammetry for use as electrocatalysts towards methanol, ethanol, propanol in 1 M KOH at 25 °C. Fiber preparation process before coating includes degreasing, treatment in nitric acid, sensibilization in tin dichloride solution, activation in palladium dichloride solution. After preparation fiber is placed in aqueous solution for metallization without washing off palladium dichloride. Metallization takes 45 min at 75 °C. Solution consists of nickel dichloride, thiourea dioxide, ammonia. Based on literature data it can be assumed that metal cations were reduced by intermediates of thiourea dioxide decomposition – sulfoxilate-anions. Due to presence of ammonia in solution reduction of metals in ammonia complexes is also possible. Results show that coating mass is 36% of total composite mass. It consists of 86.4% Ni and 13.6% Pd in a form of nickel monoxide and metallic palladium. It was found that the relative content of the nickel and palladium is changeable by varying the drying time in preparation procedures. Sn particles are also present due to use of stannum dichloride at fiber preparation. Film has mesoporous structure. Fiber structure also has coating defects in form of particles and pores, which is beneficial for its catalytic properties. Electrocatalytic activity was evaluated at standard conditions by maximum value of the anode current. Three-electrode cell was used, with carbon fiber as working electrode, silver chloride electrode in saturated potassium chloride solution as reference electrode and an counter electrode – smooth platinum. Current-voltage dependence was recorded in linear sweep voltammetry at anodic polarization with speeds of 20-90 mV/s. Voltage interval is -1V to +0.5V. One anodic wave was detected. Depending on alcohol and speed maximum varies from -0.15V to +0.22V. Initial fiber does not produce this wave. After comparison with literature data presence of electrode process of alcohol oxidation was revealed. Voltammetry shows presence of alcohol oxidation irreversible electrode process with highest activity towards methanol and lowest activity towards propanol.

Key words: catalyst, metallization, carbon fiber, methanol, ethanol, propanol, palladium, nickel

Для цитирования:

Шестаков Г.А., Поленов Ю.В., Егорова Е.В. Углеродное волокно с Pd/Ni покрытием в реакции электроокисления спиртов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 9. С. 76-81

For citation:

Shestakov G.A., Polenov Yu.V., Egorova E.V. Pd/Ni-metallized carbon fiber in electrooxydation of alcohols. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 9. P. 76-81

ВВЕДЕНИЕ

В прямых топливных элементах в качестве электродных материалов-катализаторов используются платиноиды. В последние годы предпринимаются попытки создания композитных катализаторов на углеродной основе с целью удешевления и повышения эффективности работы элементов. Среди них можно отметить такие, как наноструктурный Pd-катализатор на основе Vulcan XC-72,

многостеночные углеродные нанотрубки, углеродные наносферы [1] и полые углеродные сферы [2]. Наибольшую эффективность в работе топливного элемента показал композит из палладий-никелевого покрытия на углеродных нанотрубках (PdNi/MWCNT) [3-5]. Поэтому целью данной работы было создание аналогичного материала на основе частично карбонизированного углеродного волокна и исследование его поведения в реакции электроокисления спиртов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве основы использовалось углеродное волокно (УВ) из ПАН-прекурсора марки УКН-М-12К производства ООО «Аргон» (г. Балаково, Саратовская обл.). Для опытов по металлизации использовали жгут, состоящий из 12000 элементарных волокон диаметром 7 мкм каждый. Длина жгута составляла 5 см, средняя масса – 0,04 г. Подготовка волокна перед нанесением покрытия включала следующие стадии: (а) обезжиривание в ацетоне в течение 120 мин; (б) сушка в печи при 80 °С в течение 4 ч; (в) обработка в HNO₃ (массовая концентрация 67%) в течение 240 мин; (г) 4-х кратная промывка в дистиллированной воде; (д) сушка в печи при 80 °С в течение 4 ч; (е) сенсibilизация раствором SnCl₂ концентрацией 20 г/л в течение 75 мин при комнатной температуре; (ж) 4-х кратная промывка в дистиллированной воде; (з) сушка в печи при 80 °С в течение 4-8 ч; (и) активация раствором PdCl₂ концентрацией 0,3 г/л в течение 75 мин при комнатной температуре.

После подготовки волокно без отмывки от раствора хлорида палладия помещали в раствор металлизации. Для приготовления последнего навеску восстановителя – диоксида тиомочевины массой 0,135 г растворяли в 7 мл дистиллированной воды, навеску NiCl₂·6H₂O массой 1,25 г растворяли в дистиллированной воде до достижения объема 9 мл, затем смешивали указанные растворы и добавляли 9 мл раствора аммиака с концентрацией 10% масс. Углеродное волокно в указанном растворе выдерживали при температуре 75 °С в течение 45 мин. После извлечения УВ из раствора металлизации его четырехкратно промывали в дистиллированной воде и сушили при 80 °С в течение 4 ч.

Все использованные в работе реактивы имели квалификацию не ниже «ч», диоксид тиомочевины синтезировали по известной методике [6].

Анализ состава покрытия осуществляли с помощью атомно-абсорбционного спектроскопа (AAS-3 производства Carl Zeiss Jena) и рентгеновского дифрактометра (ДРОН-3М с использованием медного K α -излучателя). Структура анализировалась при помощи сканирующей электронной микроскопии (Vega 3 Tescan) и атомно-силовой микроскопии (Solver P47-PRO).

Электрокаталитическая активность оценивалась по величине максимума анодного тока, измеряемого в 1М КОН/1М спиртовом растворе в трехэлектродной ячейке (рабочий электрод – покрытое или непокрытое УВ, электрод сравнения – хлоридсеребрянный с насыщенным раствором хлорида калия, вспомогательный электрод – гладкий

платиновый) при комнатной температуре. Вольтамперные кривые снимали на приборе «Полярограф универсальный ПУ-1» в режиме постоянной развертки потенциала со скоростью от 20 до 90 мВ/с при анодной поляризации. Начальное напряжение составляло -1 В, конечное – +0,5 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами исследована возможность получения композиции Pd/Ni/УВ на основе гидратцеллюлозного волокна [7], изучены стехиометрический механизм процесса, кинетика редокс-реакции никеля с диоксидом тиомочевины [8] и особенности кинетики разложения диоксида тиомочевины в водно-аммиачном растворе, используемом в процессе металлизации УВ [9]. Показано, что интермедиатами восстановления являются анионы сульфокислоты, образующиеся в процессе мономолекулярного распада молекул диоксида тиомочевины. Отсутствие в образующихся покрытиях атомов серы, входящих в состав молекул восстановителя, имеет важное значение при использовании покрытий в качестве катализаторов.

Выбор волокна-основы, используемого в работе, обусловлен тем, что данный тип УВ выпускается в достаточно больших объемах и имеет относительно небольшую стоимость.

Волокна с покрытиями, полученными по вышеописанной методике, анализировались методом абсорбционной спектроскопии на качественное и количественное содержание элементов. Для этого металлсодержащее покрытие смывалось с волокна царской водкой. В абсорбционных спектрах были обнаружены следующие элементы-металлы: палладий, никель, олово. В табл. 1 представлены результаты анализа образцов УВ, полученных в идентичных условиях, в процентах от общей массы покрытия.

Таблица 1

Элементный состав покрытия на УВ

Table 1. Elemental composition of metal coated carbon fiber

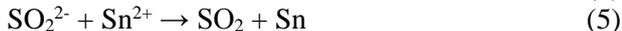
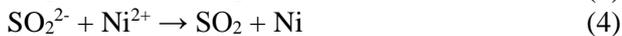
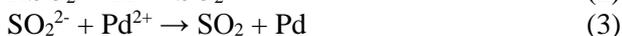
Металл/образец	I	II	III
Ni, % m _{покрытия}	77,74	86,39	86,36
Pd, % m _{покрытия}	22,15	13,39	13,54
Sn, % m _{покрытия}	0,11	0,22	0,1

Небольшое содержание олова в покрытии, вероятно, связано с адсорбцией катионов олова на поверхности волокна на стадии сенсibilизации и их дальнейшим восстановлением диоксидом тиомочевины.

Во всех образцах содержание никеля превышает содержание палладия, что объясняется большей концентрацией катионов никеля в реакционной среде при металлизации волокна. Относительное содержание никеля и палладия в образце I несколько отличается от образцов II и III, что объясняется различным временем сушки в процессе подготовки после стадии сенсibilизации: для образца I оно составляет 8 ч, а для II и III – 4 ч.

Масса образующегося покрытия составляла в среднем 35% от массы композитного материала, что дает расчетное значение средней толщины образующегося покрытия 0,2 мкм.

На основании данных литературы химизм процесса образования металлического покрытия на УВ можно представить в виде следующих стадий:



На стадии (1) образуются активные восстановительные интермедиаты из молекул диоксида тиомочевина – анионы сульфокислоты, которые в дальнейшем реагируют с катионами металлов на стадиях (3) – (5). Так как в растворе металлизации присутствует небольшое количество аммиака, то возможен процесс восстановления и аммиачных комплексов данных металлов.

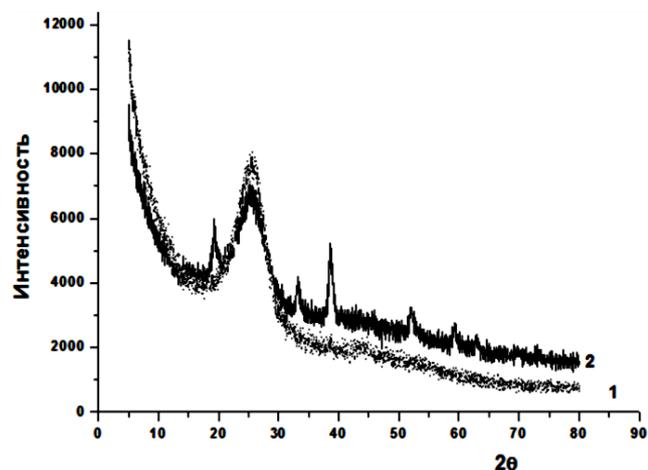


Рис. 1. Дифрактограмма углеродного волокна: 1 – без покрытия; 2 – с Pd/Ni покрытием
Fig. 1. X-ray diffraction patterns: 1 – initial carbon fiber; 2 – Pd/Ni coated carbon fiber

Качественный состав покрытия также оценивался при помощи рентгеновской дифрактометрии (рис. 1). Исходное волокно имеет ярко выраженный рефлекс при угле отражения 25,3°, что соответствует графитовой плоскости. После нанесения покрытия наблюдаются рефлексы в области от

15 до 73 угловых градусов, которые соответствуют фазам никеля (52,02° и 59,45°), оксида никеля (62,97° и 72,94°) и палладия (38,6°). Рефлекс при 19,4°, вероятно, связан с изменением углеродной структуры волокна при металлизации.

С помощью атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии проведен анализ структуры поверхностного слоя полученного покрытия (рис. 2-4).

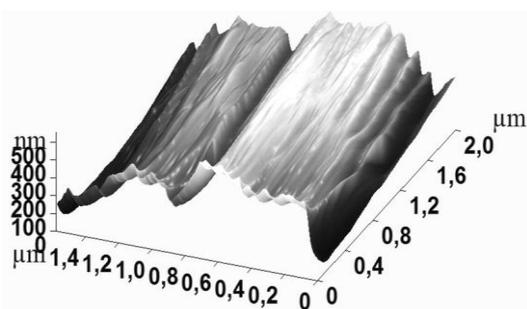


Рис. 2. Скан – изображение поверхности УВ до металлизации, полученное при помощи атомно-силового микроскопа
Fig. 2. Atomic-force microscope topographical scan of initial carbon fiber

У исходного УВ при сканировании одного элементарного волокна выявлена непористая фибриллярная структура поверхности (рис.2).

Поверхность металлизированного волокна является более шероховатой, имеющей поры и наросты в виде отдельных частиц с размерами не более 1 мкм (рис. 3, 4). Анализ гистограммы показал, что у волокна с покрытием основная часть поверхности находится на высоте порядка 190 нм, что подтверждает ранее сделанную на основе количества осажденного металла оценку средней толщины покрытия.

В табл. 2 представлены данные вольтамперных исследований углеродного волокна с Pd/Ni покрытием, используемого в качестве электродного материала в спиртово-водно-щелочных раст-

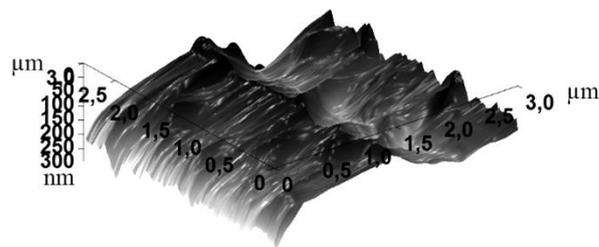


Рис. 3. Скан – изображение поверхности УВ после металлизации, полученное при помощи атомно-силового микроскопа
Fig. 3. Atomic-force microscope topographical scan of metal coated carbon fiber

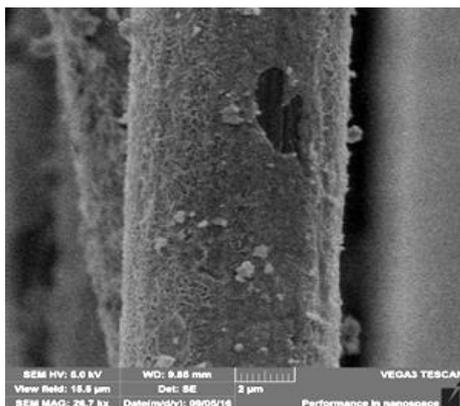


Рис.4. Изображение поверхности УВ после металлизации, полученное при помощи сканирующего электронного микроскопа
Fig. 4. SEM images of metal coated carbon fiber

ворах. На зависимостях тока от линейной развертки потенциала наблюдается одна анодная волна, по-

тенциал максимума которой изменяется от -0,15 В до +0,22 В относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода. На исходном УВ без покрытия подобного рода волны не наблюдается. Сравнение полученных вольтамперных характеристик с данными литературы [10] позволяет сделать вывод о протекании электродного процесса, связанного с окислением спиртов. Существует несколько возможных вариантов процесса электродного окисления спирта на примере метанола:



При катодной поляризации волны не наблюдается, процесс имеет необратимый характер, поэтому определить количество электронов в электродной реакции не представляется возможным.

Таблица 2

Потенциалы максимумов вольтамперных кривых и значения предельных токов окисления спиртов на Pd/Ni покрытии УВ

Table 2. Potentials of highs and limiting oxidation currents of alcohols on metal coated carbon fiber

Спирт						Скорость развертки потенциала, мВ/с
Метанол		Этанол		Пропанол		
Е, В	И _{макс} , мКА/мГ	Е, В	И _{макс} , мКА/мГ	Е, В	И _{макс} , мКА/мГ	
+0,06	153	-0,13	52	-0,15	78	20
-0,11	231	0,00	75	0,00	55	50
0,00	208	+0,08	104	+0,03	97	70
+0,13	247	+0,22	104	+0,01	84	90

Исходя из значений удельных токов окисления спиртов, отнесенных к массе волокна, можно говорить о наибольшей активности катализатора – композита Pd/Ni/УВ по отношению к метанолу и наименьшей – по отношению к пропанолу.

ВЫВОДЫ

Методом химической металлизации с использованием диоксида тиомочевин в качестве восстановителя получено Pd/Ni покрытие с незначительным содержанием в его составе Sn на углеродном волокне из ПАН-прекурсора. Выявлена зависимость состава покрытия от предварительной подготовки УВ к металлизации. Установлено, что

структура покрытия имеет дефекты в виде отдельных частиц и пор, что благоприятно для применения его в качестве адсорбента и катализатора. Использование полученного композита при электроокислении одноатомных спиртов в щелочной среде показало, что его каталитические свойства наилучшим образом проявляются в случае окисления метанола.

Работа выполнена в лаборатории кинетики жидкофазных редокс-реакций Института термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ.

Авторы выражают признательность к.т.н., доц. Ильину А.А., к.х.н. Дунаеву А.В. и к.х.н. Афиневскому А.В. за помощь в проведении экспериментальных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- Zheng H.T., Li Y., Chen S., Shen P.K. Effect of support on the activity of Pd electrocatalyst for ethanol oxidation. *J. Power Sources*. 2006. V. 163. P. 371-375.
- Hu F.P., Wang Z., Li Y., Li C., Zhang X., Shen P.K. Improved performance of Pd electrocatalyst supported on ultra-high surface area hollow carbon spheres for direct alcohol fuel cells. *J. Power Sources*. 2008. V. 177. N 1. P. 61-66.

REFERENCES

- Zheng H.T., Li Y., Chen S., Shen P.K. Effect of support on the activity of Pd electrocatalyst for ethanol oxidation. *J. Power Sources*. 2006. V. 163. P. 371-375.
- Hu F.P., Wang Z., Li Y., Li C., Zhang X., Shen P.K. Improved performance of Pd electrocatalyst supported on ultra-high surface area hollow carbon spheres for direct alcohol fuel cells. *J. Power Sources*. 2008. V. 177. N 1. P. 61-66.

3. **Singh R.N., Anindita, Singh A., Mishra D.** Composite films of Pd, nanocarbon and Ni for ethanol oxidation. 1st International Conference on Nanostructured Materials and Nanocomposites. India: Kottayam. 2009. P. 255-267.
4. **Singh R.N., Singh A., Anindita.** Electrocatalytic activity of binary and ternary composite films of Pd, MWCNT and Ni. Part II: Methanol electrooxidation in 1M KOH. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. V. 34. N 4. P. 2052-2057.
5. **Singh R.N., Singh A., Anindita.** Electrocatalytic activity of binary and ternary composite films of Pd, MWCNT, and Ni for ethanol electro-oxidation in alkaline solutions. *Carbon*. 2009. V. 47. N 1. P. 271-278.
6. **Буданов В.В., Макаров С.В.** Химия серосодержащих восстановителей (ронгалит, дитионит, диоксид тиомочевины). М.: Химия. 1994. 140 с.
7. **Поленов Ю.В., Макарова Е.В., Егорова Е.В.** Получение никельсодержащих покрытий на углеродном волокне с использованием диоксида тиомочевины в качестве восстановителя. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 10. С. 75 - 78.
8. **Макарова Е.В., Поленов Ю.В., Егорова Е.В.** Кинетическая модель процесса восстановления ионов никеля диоксидом тиомочевины в водно - аммиачном растворе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. Вып. 1. С. 36 - 39.
9. **Поленов Ю.В., Макарова Е.В., Егорова Е.В.** Кинетическая модель процесса разложения диоксида тиомочевины в водно - аммиачном растворе. *Кинетика и катализ*. 2014. Т. 55. № 5. С. 594 - 598.
10. **Awasthi R., Mirzaei A.A., Anindita, Singh R.N.** Synthesis and characterization of nano structured Pd-Ni and Pd-Ni-C composites towards electrooxidation of alcohols. *Open Catal J*. 2010. V. 3. P. 70 - 78. DOI: 10.2174/1876214X01003010070.
3. **Singh R.N., Anindita, Singh A., Mishra D.** Composite films of Pd, nanocarbon and Ni for ethanol oxidation. 1st International Conference on Nanostructured Materials and Nanocomposites. Kottayam, India. 2009. P. 255-267.
4. **Singh R. N., Singh A., Anindita.** Electrocatalytic activity of binary and ternary composite films of Pd, MWCNT and Ni. Part II: Methanol electrooxidation in 1M KOH. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. V. 34. N 4. P. 2052-2057.
5. **Singh R. N., Singh A., Anindita.** Electrocatalytic activity of binary and ternary composite films of Pd, MWCNT, and Ni for ethanol electro-oxidation in alkaline solutions. *Carbon*. 2009. V. 47. N 1. P. 271-278.
6. **Budanov V.V., Makarov S.V.** Chemistry of sulfur-containing reductants (rongalit, dithionite, thiourea dioxide). М.: Khimiya. 1994. 140 p. (in Russian).
7. **Polenov Yu.V., Makarova E.V., Egorova E.V.** Formation of nickel-containing coatings on carbon fiber by means of thiourea dioxide as reducing agent. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 10. P. 75 - 78 (in Russian).
8. **Makarova E.V., Polenov Yu.V., Egorova E.V.** Kinetic model of process of nickel ions reduction by thiourea dioxide in water-ammonia solution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2015. V. 58. N 1. P. 36 - 39 (in Russian).
9. **Polenov Yu.V., Makarova E.V., Egorova E.V.** Kinetic model of thiourea dioxide decomposition in aqueous ammonia. *Kinet. Catal.* 2014. V. 55. N 5. P. 566-570. DOI: 10.1134/S0023158414040120.
10. **Awasthi R., Mirzaei A.A., Anindita, Singh R.N.** Synthesis and characterization of nano structured Pd-Ni and Pd-Ni-C composites towards electrooxidation of alcohols. *Open Catal J*. 2010. V. 3. P. 70 - 78. DOI: 10.2174/1876214X01003010070.

Поступила в редакцию 24.11.2016
Принята к опубликованию 08.06.2017

Received 24.11.2016
Accepted 08.06.2017

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ Li⁺-ДОПИРОВАННОГО ПИЛЛАРНОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА**М.Ф. Бутман, Н.Л. Овчинников, Н.С. Карасёв**

Михаил Федорович Бутман, Николай Львович Овчинников, Никита Сергеевич Карасёв *

Кафедра технологии керамики и наноматериалов, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: butman@isuct.ru, ovchinnikovnl_1972@mail.ru, workingfish1992@lenta.ru *

Предложена методика получения твердых электролитов на основе слоистых алюмосиликатов с литиевой проводимостью (2D-пилларных наноматериалов). Методика включает три основных этапа: (1) – расширение межслоевого пространства алюмосиликата посредством интеркаляции крупноразмерных полигидроксикомплексов металлов; (2) – создание прокаливанием слоисто-столбчатой матрицы с развитым поровым пространством и большой площадью удельной поверхности и (3) – допирование нанополостей пилларной структуры ионами лития. Измерения методом импедансной спектроскопии показали, что для изученных Li⁺-допированных пилларных образцов монтмориллонита (PMM), интеркалированных поликатионами $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ и $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{24}]^{18+}$, электропроводность на несколько порядков выше электрической проводимости природного монтмориллонита (ММ) и сопоставима с электропроводностью наиболее известных литиевых твердых электролитов, начиная с температур выше 100 °С. Величина $\sigma_{100^\circ C}$ (См·см⁻¹) увеличивается в ряду: ММ ($2,33 \cdot 10^{-7}$), ММ-Li⁺ ($2,99 \cdot 10^{-6}$), Al₁₃-PMM-Li⁺ ($1,64 \cdot 10^{-5}$), Al₃₀-PMM-Li⁺ ($3,12 \cdot 10^{-5}$). Наличие ансамбля пилларов в межслоевом пространстве обеспечивает ускоренную диффузию ионов лития по их поверхности и соответственно повышенную электрическую проводимость. В Al₁₃- и Al₃₀-пилларном монтмориллоните, допированном литием, в температурном интервале около 370-420 °С наблюдались температурные аномалии проводимости, которые отсутствовали у немодифицированного монтмориллонита. Их природа, по мнению авторов, связана с химическими и структурными трансформациями пилларов и сопутствующими реакциями с переносчиками заряда - ионами лития. На этом примере показано, что применение метода импедансной спектроскопии позволяет получить интересную дополнительную информацию о характере химических превращений как поликатионов Al₁₃, так и Al₃₀ через промежуточную бемитоподобную модификацию в форму γ -Al₂O₃-пилларов.

Ключевые слова: пилларный монтмориллонит, литиевая проводимость, твердый электролит, импедансная спектроскопия

ELECTRIC CONDUCTIVITY OF Li⁺ -DOPED PILLARED MONTMORILLONITE**M.F. Butman, N.L. Ovchinnikov, N.S. Karasev**

Mikhail F. Butman, Nikolay L. Ovchinnikov, Nikita S. Karasev *

Department of Technology of Ceramics and Nanomaterials, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky ave. 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: butman@isuct.ru, ovchinnikovnl_1972@mail.ru, workingfish1992@lenta.ru *

The method for obtaining solid electrolytes based on layered aluminosilicates with lithium conductivity (2D-pillared nanomaterials) was proposed. The procedure of synthesis involves three basic steps: (I) the expansion of the interlayer space by the intercalation of large-size metal polyhydroxocomplexes, (II) the formation by calcination of the pillared matrix with developed pore volume and high specific surface area, and (III) the doping of nanocavities of the pillared structure by the lithium ions. It was shown that for the studied Li⁺-doped pillared montmorillonite samples (PMM), intercalated by the polycations [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺ and [Al₃₀O₈(OH)₅₆(H₂O)₂₄]¹⁸⁺, the conductivity was several orders of magnitude higher than that of natural montmorillonite (MM) and is comparable with the most prominent lithium solid electrolytes, starting from temperatures above 100 °C. The magnitude $\sigma_{100^\circ\text{C}}$ (S·cm⁻¹) increases in the series: MM (2.33·10⁻⁷), MM-Li⁺ (2.99·10⁻⁶), Al₁₃-PMM-Li⁺ (1.64·10⁻⁵), Al₃₀-PMM-Li⁺ (3.12·10⁻⁵). An ensemble of the pillars in the interlayer space provides an accelerated diffusion of lithium ions over their surface and thus enhances electrical conductivity. For the Al₁₃-PMM-Li⁺ and Al₃₀-PMM-Li⁺ samples at a temperature range of about 370-420 °C thermal anomalies of conductivity were observed in contrast to the unmodified montmorillonite. According to the authors, their nature is related to the chemical and structural transformations of the pillars and the accompanying reactions with lithium ions. From this example it follows that the method of the impedance spectroscopy may provide interesting additional information on the nature of chemical transformations of the polycations through an intermediate boehmite-like modification to the form of γ -Al₂O₃-pillars.

Key words: pillared montmorillonite, lithium conductivity, solid electrolyte, impedance spectroscopy

Для цитирования:

Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Карасёв Н.С. Электропроводность Li⁺-допированного пилларного монтмориллонита. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 9. С. 82-91

For citation:

Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Karasev N.S. Electric conductivity of Li⁺-doped pillared montmorillonite. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 9. P. 82-91

ВВЕДЕНИЕ

Получение функциональных 2D-наноматериалов на основе слоистых алюмосиликатов является интенсивно развивающейся областью исследований [1]. Большое количество работ выполняется с монтмориллонитом (ММ). Его строение характеризует трехслойный пакет (2:1): два слоя кремнекислородных тетраэдров (Т), обращенных вершинами друг к другу, с двух сторон покрывают слой алюмогидроксильных октаэдров (О). Благодаря изоморфным замещениям (например, Al³⁺ на Si⁴⁺ в Т слое и/или Al³⁺ на Mg²⁺ в О слое), алюмосиликатные слои заряжены отрицательно. Электронейтральность минерала обеспечивается катионами щелочных и щелочноземельных металлов, находящихся в гидратированном состоянии в межслоевом пространстве. [2]. Слабая связь между слоями обуславливает значительную емкость катионного обмена. Это позволяет эффективно интеркалировать в межслоевое пространство ММ крупноразмерные катионы органического или неорганического происхождения.

Одно из перспективных направлений модификации монтмориллонита катионным обменом связано с получением так называемых пилларных материалов, характеризующихся уникальной слоисто-столбчатой структурой [3-6]. Интеркалирующими агентами в этом случае являются полигидроксокомплексы металлов, внедрение которых в межслоевое пространство ММ вызывает значительное (до 1 нм) увеличение базального расстояния d_{001} . Последующий обжиг при температурах 300-500 °C приводит к образованию кластероподобных образований – пилларов, которые создают периодическую столбчатую систему, сшивая силикатные слои и, в то же время, сохраняя их большую раздвижку. Как следствие, пилларный ММ характеризуется большими значениями площади удельной поверхности и объема порового пространства.

Ключевой проблемой получения пилларного ММ является гидролитический синтез крупноразмерных многозарядных полигидроксокомплексов металлов. Наиболее хорошо эта проблема изучена для алюминия, продуктами гидролиза которого

являются, в частности, ионы $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (так называемые ионы Кеггина, краткое обозначение Al_{13}). Гидролиз алюминия может быть интенсифицирован в гипертермальных условиях при использовании реактора под давлением, что позволяет синтезировать в больших концентрациях устойчивые «гигантские» ионы с предполагаемой формулой $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{24}]^{18+}$ (Al_{30}) – аддукты ионов Кеггина и молекул $Al(OH)_3$, служащих связующим мостиком между Al_{13} [7]. Текстуальные свойства пилларного ММ, интеркалированного поликатионами Al_{13} и Al_{30} , как показали недавно проведенные нами исследования, существенно повышаются по сравнению с исходным ММ [8-9].

На основе этих материалов можно получать твердые электролиты с проводимостью по щелочным ионам [10], для чего необходимо дополнительное насыщение межслоевых нанополостей пилларного ММ ионами легких щелочных металлов [11]. По сути, это новый подход к получению литий-проводящих твердых электролитов, которые разрабатываются на основе электрохимически активных неорганических структур, обладающих либо высокой степенью дефектности из-за разупорядочения одной из кристаллических подрешеток, либо особенностями структуры, связанными с наличием каналов ионной проводимости [12-18].

В настоящей работе методом импедансной спектроскопии изучаются электропроводящие свойства исходного и допированного ионами Li^+ Al_{13} - и Al_{30} -пилларного ММ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монтмориллонит

ММ получали методом седиментации из Даш-Салахлинского бентонита, который по содержанию ММ является одним из лучших образцов среди европейских месторождений бентонитов [19]. 20 г бентонита распускалось в 1 л дистиллированной воды и после 24 ч выстаивания верхняя часть суспензии центрифугировалась. Выделенная фракция ММ со средним размером частиц 2 мкм, подвергалась сушке при температуре 60 °С.

Li^+ -обогащенный монтмориллонит

Обогащение ММ ионами Li^+ проводили добавлением в суспензию (10 г ММ на 1 л раствора) 1 М раствора $LiCl$ (Sigma Aldrich) при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке с подогревом (80 °С) в течение 2 ч. Полученную суспензию отмывали от ионов Cl^- дистиллированной водой до отрицательной реакции на $AgNO_3$, центрифугировали и высушивали при температуре 60 °С.

Обогащенный ионами щелочных металлов образец ММ обозначен как ММ- Li^+ .

Интеркалирующие растворы

Раствор, содержащий поликатионы Al_{13} , готовили гидролизом хлорида алюминия: к 0,2 М раствору $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (Fluka) по капельно добавлялся 0,2 М раствор $NaOH$ (Sigma Aldrich) до достижения молярного соотношения $[OH^-]/[Al^{3+}] = 2,4$ при $pH = 4,3-4,7$ и комнатной температуре. Далее раствор подвергали старению в течение 24 ч при 60 °С, в результате чего происходило образование полигидроксокомплексов Al_{13} [4, 20].

Интеркалирующий раствор, содержащий гигантские поликатионы Al_{30} , был получен по рецептуре [7] путем термической обработки (5 ч изотермическая выдержка при 127 °С в реакторе под давлением) раствора, содержащего поликатионы Al_{13} .

Для интеркаляции использовались разбавленные 0,1 М растворы. Во всех случаях использовалась деионизованная вода. Детальное исследование свойств интеркалирующих растворов приведено нами в [9].

Li^+ -допированный пилларный ММ

На первой стадии получения пилларных образцов ММ интеркалировали Al_{13} - и Al_{30} -полигидроксокомплексами. Процесс проводили в водной суспензии Na^+ -обогащенного ММ (1%) при по капельном введении интеркалирующего раствора (3 ммоль $Al^{3+}/г$ ММ) и интенсивном перемешивании на магнитной мешалке в течение 2 ч при 80 °С. После 12 ч коагуляции при комнатной температуре суспензию отмывали от ионов Cl^- , центрифугировали и высушивали при температуре 60 °С.

Пилларные материалы (обозначены как Al_{13} -РММ и Al_{30} -РММ) получали прокаливанием интеркалированных образцов в печи при 350 °С. Их дальнейшее допирование ионами Li^+ проводили в 0,1 М растворе $LiCl$ при фиксированном $pH = 9,5$ в течение 8 ч [11]. Допированные образцы обозначены как Al_{13} -РММ- Li^+ и Al_{30} -РММ- Li^+ .

Методы исследования

Измерение электропроводности методом импедансной спектроскопии проводилось в интервале температур 25-550 °С в диапазоне частот (ω) от 25 Гц до 1 МГц с помощью измерителя иммитанса МНИПИ Е7-20, подключенного с помощью платиновых проводов к платиновым электродам измерительной ячейки. Температура ячейки контролировалась Pt-Pt/Rh термопарой. Измерения проводились на воздухе в автоматическом режиме с использованием оригинального программного

обеспечения. Таблетки в виде дисков диаметром 12 мм и толщиной 1 мм формовались из высокодисперсного порошка образцов исходного и модифицированного ММ на прессе давлением 0,2 ГПа. Поверхность таблеток покрывалась двойным слоем серебряной токопроводящей пасты. Перед измерением таблетки выдерживались в сушильном шкафу в течение 2 ч при 100 °С.

Синхронный термический анализ выполнен на приборе NETZSCH STA 449F3 Jupiter при скорости нагрева образцов 5 К/мин.

Измерение базального расстояния d_{001} исходного и пилларного ММ выполнено методом малоугловой рентгеновской дифрактометрии на модернизированном дифрактометре ДРОН-3.

Порометрические измерения проводили методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на анализаторе ASAP 2020 («Micromeritics»); образцы перед проведением измерений были дегазированы при температуре 180 °С и остаточном давлении 5-10 Па в течение 3,5 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены спектральные зависимости электропроводности различных форм ММ при первичном нагревании и последующем охлаждении образцов. Как известно, проводимость на переменном токе σ_{ac} определяется суммой двух вкладов – диффузионного σ_{dc} и поляризационного σ' [10, 21]:

$$\sigma_{ac}(\omega, T) = \sigma_{dc}(T) + \sigma'(\omega, T). \quad (1)$$

Поляризационная составляющая $\sigma'(\omega, T)$ непосредственно связана с диэлектрическими потерями и подчиняется степенному закону Джоншера [21]:

$$\sigma'(\omega) = A\omega^{n-1}, \quad (2)$$

где A и n – параметры, зависящие от типа материала.

Из данных на рис. 1 следует, что при первичном нагревании для исходного ММ поляризационная составляющая преобладает во всем интервале частот; наблюдается характерный рост σ_{ac} с увеличением частоты. Только при наиболее высоких температурах интервала измерение на низких частотах позволяет выделить диффузионную проводимость. Для всех модифицированных образцов ММ σ_{dc} выделяется во всем диапазоне исследованных температур уже при первичном нагреве; причем, с увеличением температуры расширяется

диапазон частот, в котором доминирует диффузионная проводимость. При охлаждении этот диапазон частот становится существенно более широким как результат дегидратации.

В свою очередь, σ_{dc} может иметь вклады от двух типов проводимости – протонной и ионной (в частности, свободных ионов лития). При низких температурах, когда в межслоевом пространстве ММ присутствует вода (либо в физически связанном виде, либо в составе гидратных оболочек противоионов) протонная проводимость существенно выше ионной [22]. Механизм низкотемпературной протонной проводимости подразумевает, с одной стороны, перенос протона в межслоевом пространстве в соответствии с механизмом Гроттгуса, который обеспечивает движение ионов оксония ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+)$) [23]. С другой стороны, перенос протонов происходит за счет их перемещения по сетке водородных связей в кристаллической решетке силикатных слоев [22, 24]. После удаления физически связанной воды при нагревании ММ протонный транспорт по механизму Гроттгуса обеспечивается водой в гидратных оболочках межслоевых катионов: гидратные комплексы выступают в роли Брэнстедовских кислот ($[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_x]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_{x-1}\text{OH}] + \text{H}_3\text{O}^+$) [25]. Удаление воды из гидратных оболочек при дальнейшем нагревании ММ приводит к высвобождению ионов лития, и проводимость определяется, в основном, только их направленной миграцией в электрическом поле [10].

Чтобы выделить характерные температурные интервалы рассмотренных механизмов протонной и ионной проводимости, нами ранее были проанализированы [9] результаты синхронного (ТГ и ДСК) термического анализа для используемого ММ.

Известно, что выделение физически связанной воды из межслоевого пространства заканчивается до 100 °С (первый эндотермический эффект) [6, 26, 27]. Дальнейшее снижение массы ММ примерно до 350-400 °С связано с разрушением гидратных оболочек: сначала внешних, а потом внутренних в соответствии с увеличивающейся энергией связи. Начиная примерно с 400 °С, активизируется процесс дегидроксилирования силикатных слоев, о чем свидетельствуют также данные ИК-спектральных исследований [28]. При более высоких температурах (свыше 800 °С) силикатные слои аморфизируются с последующей рекристаллизацией.

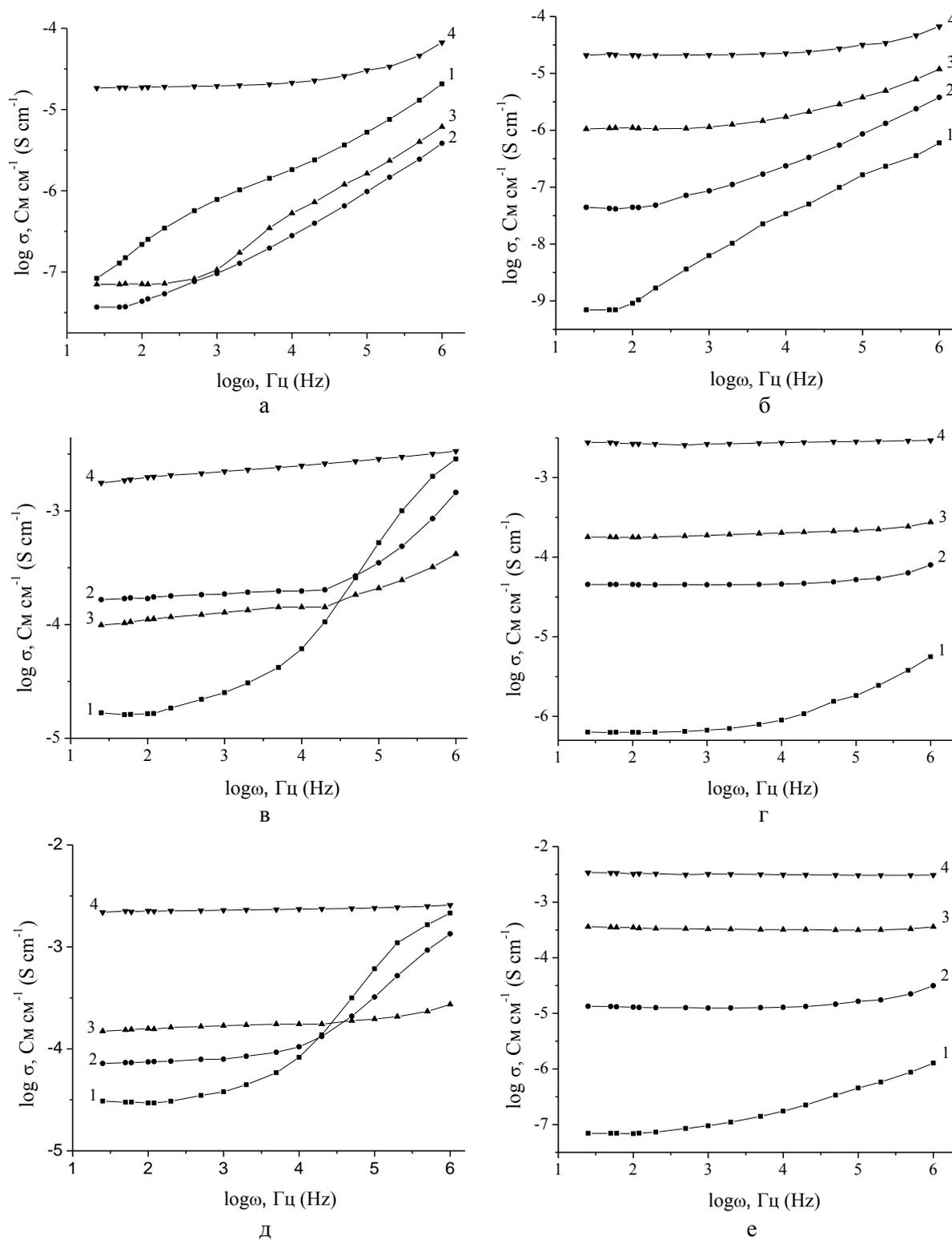


Рис. 1. Спектральные зависимости электропроводности образцов: ММ (нагрев) (а), ММ (охлаждение) (б), $\text{Al}_{13}\text{-PMM-Li}^+$ (нагрев) (в), $\text{Al}_{13}\text{-PMM-Li}^+$ (охлаждение) (г), $\text{Al}_{30}\text{-PMM-Li}^+$ (нагрев) (д), $\text{Al}_{30}\text{-PMM-Li}^+$ (охлаждение) (е). 1 - 373 К, 2 - 523 К, 3 - 653 К, 4 - 823 К

Fig. 1. Spectral dependences of the conductivities for the samples: MM (heating) (a), MM (cooling) (б), $\text{Al}_{13}\text{-PMM-Li}^+$ (heating) (в), $\text{Al}_{13}\text{-PMM-Li}^+$ (cooling) (г), $\text{Al}_{30}\text{-PMM-Li}^+$ (heating) (д) and $\text{Al}_{30}\text{-PMM-Li}^+$ (cooling) (е). 1 - 373 K, 2 - 523 K, 3 - 653 K, and 4 - 823 K

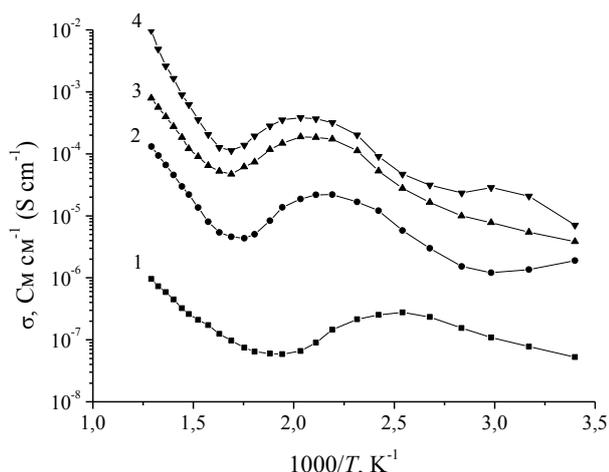


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости образцов: 1 - MM, 2 - MM-Li⁺, 3 - Al₁₃-PMM-Li⁺, 4 - Al₃₀-PMM-Li⁺
 Fig. 2. Temperature dependences of the conductivities for the samples: 1 - MM, 2 - MM-Li⁺, 3 - Al₁₃-PMM-Li⁺, 4 - Al₃₀-PMM-Li⁺

На рис. 2 представлены температурные зависимости проводимости $\sigma_{ac}(100 \text{ Гц}, T) = f(1/T)$, полученные при первичном нагревании образцов. У всех образцов наблюдаемые при повышении температуры изменения (начальный рост, сменяющийся падением, прохождение через минимум, и экспоненциальный рост при высоких температурах) свидетельствуют о постепенной смене доминирующего типа диффузионной проводимости. С повышением температуры происходит переход из области протонной проводимости в область ионной проводимости. Поскольку перед измерениями все образцы выдерживались технологически длительное время при 100 °С, то уменьшение электропроводности при нагревании можно объяснить разрушением гидратных оболочек лития и элиминированием механизма Гроттгуса.

На рис. 3 представлены зависимости $\sigma_{ac}(100 \text{ Гц}, T) = f(1/T)$, полученные после первичного нагрева образцов до высоких температур в режиме охлаждения или нагревания. В частности, чтобы продемонстрировать хорошую воспроизводимость измерений после завершения первичного нагрева, для образцов Al₃₀-PMM-Li⁺ приведены результаты измерений в цикле охлаждения/нагревания/охлаждение.

Обращает на себя внимание необычная, воспроизводимая при нагревании и охлаждении форма температурных зависимостей пилларных электролитов. Можно однозначно утверждать, что эффект, наблюдаемый в температурном интервале около 370-420 °С и который отсутствует у немодифицированного MM, связан со свойствами ансамбля пилларов. Отметим, что выполненные для Al₁₃-

PMM-Li⁺ и Al₃₀-PMM-Li⁺ ДСК измерения не выявили сколь-нибудь значимых тепловых эффектов в этой области. По всей видимости, данные температурные аномалии проводимости связаны с химическими трансформациями пилларов и сопутствующими реакциями с переносчиками заряда – ионами лития. Отметим, что традиционно в работах, так или иначе связанных с получением пилларного MM интеркаляцией ионов Кеггина, реакция образования пилларов, записывается в виде [29]:

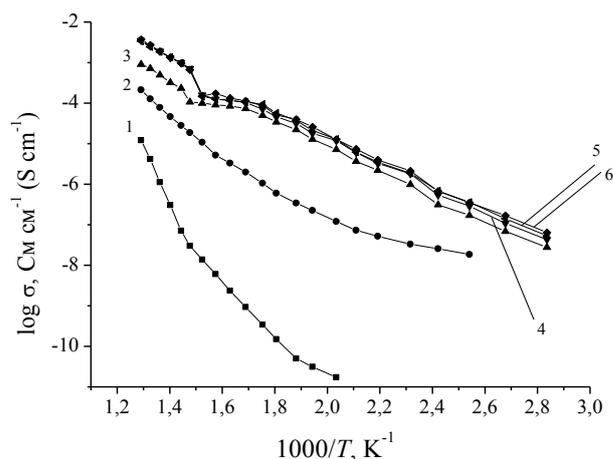
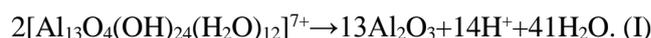


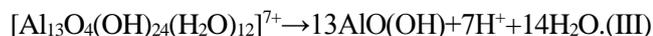
Рис. 3. Температурные зависимости проводимости образцов: 1 - MM, 2 - MM-Li⁺, 3 - Al₁₃-PMM-Li⁺, 4 - Al₃₀-PMM-Li⁺ (охлаждение), 5 - Al₃₀-PMM-Li⁺ (нагрев), 6 - Al₃₀-PMM-Li⁺ (охлаждение)
 Fig. 3. Temperature dependences of the conductivities for the samples: 1 - MM, 2 - MM-Li⁺, 3 - Al₁₃-PMM-Li⁺, 4 - Al₃₀-PMM-Li⁺ (cooling), 5 - Al₃₀-PMM-Li⁺ (heating), 6 - Al₃₀-PMM-Li⁺ (cooling)

При этом наиболее распространенная температура пилларирования интеркалированных образцов MM, как и в данной работе, составляет 350 °С. Возникает вопрос: а соответствует ли реакция (I) данной температуре? Известно, что при разложении гидроксида алюминия на воздухе при нормальном давлении в зависимости от термической предыстории и формы исходного вещества образуются различные структурные формы оксида алюминия [30]; причем микропримеси щелочных металлов могут стабилизировать ту или иную промежуточную полиморфную модификацию. В нашем случае, по-видимому, наиболее уместно провести аналогию дегидратации Кеггин-структур с дегидратацией гиббсита, схема которой может быть представлена как:



Важно отметить, что согласно термодинамическим расчетам [30] образующаяся γ -модифи-

кация оксида алюминия в указанном температурном интервале дегидратации бемита (γ -AlO(OH)) является неустойчивой к обратному процессу – гидратации. Таким образом, можно предложить следующую гипотетическую реакцию образования пилларов при температуре 350 °С:



Дальнейший нагрев пилларов (предположительно бемитоподобных) должен приводить к образованию пилларов со структурой γ -Al₂O₃. При этом высвобождение молекул воды может сопровождаться образованием гидратированных ионов лития Li(H₂O)_n⁺, которые исключаются из процесса эффективного массопереноса в электрическом поле. Однако их наличие в межслоевом пространстве ММ позволяет обеспечить обратимость превращения γ -Al₂O₃-подобных пилларов в бемитоподобные при охлаждении пилларного электролита. Аналогичные химические реакции, очевидно, будут иметь место как в случае поликатионов Al₁₃, так и Al₃₀.

Анализируя эффективность методики допирования для улучшения электролитических свойств, можно констатировать, что ионная электропроводность Li⁺-допированных образцов существенно превышает электропроводность исходного ММ, в межслоевом пространстве которых находится небольшое количество легких щелочных ионов. Среди допированных образцов электропроводность возрастает в ряду: ММ-Li⁺, Al₁₃-PMM-Li⁺, Al₃₀-PMM-Li⁺. Очевидно, что высокая электропроводность допированных пилларных материалов обусловлена их структурными и текстурными свойствами, анализируемыми далее.

Базальные расстояния d_{001} пилларных образцов, полученные по данным малоугловой рентгеновской дифракции, приведены в табл. 1. По сравнению с исходным ММ ($d_{001} = 1,26$ нм) [19] у пилларных образцов происходит существенное увеличение межплоскостного расстояния с наибольшим значением у Al₃₀-PMM. Здесь очевидна корреляция с высокой электропроводностью допированного PMM: увеличение размеров проводящих каналов в межплоскостном пространстве ММ облегчает движение носителей заряда.

Значения площади удельной поверхности по БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$), объема микропор ($V_{\text{мп}}$), объема мезопор (диаметром от 1,7 до 300 нм) ($V_{\text{мпз}}$), суммарного объема пор ($\sum V_{\text{пор}}$) и среднего диаметра пор ($D_{\text{ср}}$) также приведены в табл. 1. Образец Al₃₀-PMM, который при допировании демонстрирует наилучшие электропроводящие свойства, характеризуется наиболее высокими значениями площади удельной поверхности и объема микропор. Это связано, прежде всего, с увеличением размеров самих пилларов при сравнении Al₃₀-PMM с Al₁₃-PMM. Исходя из классического прыжкового механизма направленной диффузии щелочных ионов в обезвоженном монтмориллоните [10], резонно предположить, что ионы лития диффундируют в межслоевом пространстве не только по поверхности силикатных слоев, но и по поверхностям пилларов; причем такой катионный транспорт должен приводить к снижению ниже обсуждаемых энергий активации электропроводности.

Таблица 1

Базальное расстояние d_{001} и текстурные характеристики образцов

Table 1. Basal distances d_{001} and textural properties of the samples

Образец	d_{001} , нм	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$V_{\text{мп}}$, см ³ /г	$V_{\text{мпз}}$, см ³ /г	$\sum V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$D_{\text{ср}}$, нм
ММ	1,26	94	0,014	0,206	0,220	9,30
Al ₁₃ -PMM	1,63	108	0,029	0,137	0,166	8,42
Al ₃₀ -PMM	1,69	125	0,035	0,138	0,173	8,04

Учитывая особую форму температурных зависимостей в случае Al₁₃-PMM-Li⁺ и Al₃₀-PMM-Li⁺, энергии активации проводимости $\Delta E_{\sigma_{dc}}$ определялись для двух температурных интервалов – низкотемпературного (100-260 °С) и высокотемпературного (440-500 °С). Расчеты проводились в соответствии с уравнением Нернста-Эйнштейна [10].

$$\sigma_{dc}(T) = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left[\frac{-\Delta E_{\sigma_{dc}}}{kT}\right]. \quad (3)$$

Полученные значения энергий активации для всех образцов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Энергия активации проводимости образцов

Table 2. Conductivity activation energies

ΔT , К	ММ	ММ-Li ⁺	Al ₁₃ -PMM-Li ⁺	Al ₃₀ -PMM-Li ⁺ (охлаждение)	Al ₃₀ -PMM-Li ⁺ (нагрев)	Al ₃₀ -PMM-Li ⁺ (охлаждение)
713-773	1,81±0,09	1,02±0,07	0,91±0,02	0,79±0,03	0,84±0,07	0,74±0,07
373-533	-	0,59±0,03	0,69±0,01	0,70±0,01	0,72±0,01	0,72±0,01

Для всех допированных литием образцов энергии активации в высокотемпературной области существенно ниже, чем для исходного монтмориллонита, и уменьшаются в ряду ММ- Li^+ , Al_{13} -PMM- Li^+ , Al_{30} -PMM- Li^+ . В низкотемпературной области энергии активации-pillарных образцов практически одинаковы, но выше кажущейся энергии активации для ММ- Li^+ , хотя сама величина электропроводности ММ- Li^+ значительно ниже, чем у Al_{13} -PMM- Li^+ и Al_{30} -PMM- Li^+ .

ВЫВОДЫ

В настоящей работе на примере природного монтмориллонита показана возможность эффективной электролитической модификации 2D слоистых наноматериалов. Методика создания твердых электролитов с литиевой проводимостью включает три основных этапа: (1) – расширение межслоевого пространства посредством интеркаляции крупноразмерных полигидроксокомплексов металлов; (2) – создание прокаливанием слоистой столбчатой матрицы с развитым поровым пространством и большой площадью удельной поверхности и (3) – допирование нанополостей ионами ли-

тия. Для изученных Al_{13} - и Al_{30} -pillарных образцов ММ проводимость по ионам лития оказалась на несколько порядков выше электропроводности природного монтмориллонита. Наличие ансамбля pillаров в межслоевом пространстве обеспечивает ускоренную диффузию ионов лития по их поверхности и соответственно повышенную электрическую проводимость. Проводя сравнение электролитических свойств Li^+ -допированного pillарного монтмориллонита с наиболее известными литиевыми твердыми электролитами [31, 32], как-то: лисикон $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$, гранат $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, перовскит $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\text{TiO}_3$, насикон $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$, стеклокерамика $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{P}_2\text{S}_5$ и др., – следует отметить, что их проводимости становятся сопоставимыми, начиная с температур выше 100 °С. При этом стратегия создания высокой ионной проводимости в pillарных и вышеупомянутых материалах существенным образом различается. Можно предвидеть, что варьирование типов полигидроксокомплексов-интеркалянтов и 2D-матриц позволит значительно улучшить электролитические свойства допированных pillарных материалов.

Работа поддержана грантом РФФИ №16-03-01016.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Fernandes F.M., Baradari H., Sanchez C.** Integrative strategies to hybrid lamellar compounds: an integration challenge. *Appl. Clay Sci.* 2014. V. 100. P. 2-21. DOI: 10.1016/j.clay.2014.05.013.
2. **Brigatti M.F., Galan E., Theng B.K.G.** Structure and Mineralogy of Clay Minerals. In: Handbook of Clay Science. Elsevier. 2013. V. 5. P. 21-81. DOI: 10.1016/B978-0-08-098258-8.00002-X.
3. **Bergaya F., Aouad A., Mandalia T.** Pillared Clay and Clay Minerals. In: Handbook of Clay Science. Elsevier. 2006. V. 1. P. 393-421. DOI: 10.1016/S1572-4352(05)01012-3.
4. **Gil A., Korili S.A., Vicente M.A.** Recent Advances in the Control and Characterization of the Porous Structure of Pillared Clay Catalysts. *Catalysis Reviews: Science and Engineering.* 2008. V. 50. N. 2. P. 153-221. DOI: 10.1080/01614940802019383.
5. **Тимофеева М.Н., Ханхасаева С.Ц.** Методы регулирования физико-химических и каталитических свойств слоистых алюмосиликатов. *Кинетика и катализ.* 2009. Т. 50. Вып. 1. С. 63-71. DOI: 10.1134/S002315840901008X.
6. **Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Арбузников В.В., Агафонов А.В.** Активированный синтез Al-pillарированного монтмориллонита. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 55. Вып. 8. С. 73-77.
7. **Allouche L., Gerardin C., Loiseau T., Ferey G., Taulelle F.** Al30: A Giant Aluminum Polycation. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. V. 39. N 3. P. 511-514. DOI: 10.1002/(SICI)15213773(20000204)39:3<511::AID-ANIE511>3.0.CO;2-N.
8. **Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Арбузников В.В., Агафонов А.В., Нуралыев Б.** Синтез Al_2O_3 -pillарированного

REFERENCES

1. **Fernandes F.M., Baradari H., Sanchez C.** Integrative strategies to hybrid lamellar compounds: an integration challenge. *Appl. Clay Sci.* 2014. V. 100. P. 2-21. DOI: 10.1016/j.clay.2014.05.013.
2. **Brigatti M.F., Galan E., Theng B.K.G.** Structure and Mineralogy of Clay Minerals. In: Handbook of Clay Science. Elsevier. 2013. V. 5. P. 21-81. DOI: 10.1016/B978-0-08-098258-8.00002-X.
3. **Bergaya F., Aouad A., Mandalia T.** Pillared Clay and Clay Minerals. In: Handbook of Clay Science. Elsevier. 2006. V. 1. P. 393-421. DOI: 10.1016/S1572-4352(05)01012-3.
4. **Gil A., Korili S.A., Vicente M.A.** Recent Advances in the Control and Characterization of the Porous Structure of Pillared Clay Catalysts. *Catalysis Reviews: Science and Engineering.* 2008. V. 50. N. 2. P. 153-221. DOI: 10.1080/01614940802019383.
5. **Timofeeva M.N., Khankhasaeva S.Ts.** Regulating the Physicochemical and Catalytic Properties of Layered Aluminosilicates. *Kinetics and Catalysis.* 2009. V. 50. N 1. P. 57-64. DOI: 10.1134/S002315840901008X.
6. **Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Arbuznikov V.V., Agafonov A.V.** Synthesis and properties of Al-pillared montmorillonite of natural origin. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 8. P. 73-77 (in Russian).
7. **Allouche L., Gerardin C., Loiseau T., Ferey G., Taulelle F.** Al30: A Giant Aluminum Polycation. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. V. 39. N 3. P. 511-514. DOI: 10.1002/(SICI)15213773(20000204)39:3<511::AID-ANIE511>3.0.CO;2-N.
8. **Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Arbuznikov V.V., Agafonov A.V., Nuralyev B.** Synthesis of Al_2O_3 -pillared montmorillonite by intercalation of “giant” aluminum polycations.

- монтмориллонита интеркаляцией «гигантских» поликатионов алюминия. *Письма о материалах*. 2013. Т. 3. Вып. 4. С. 284-287. DOI: 10.22226/2410-3535-2013-4-284-287.
9. **Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Нуралыев Б., Карасёв Н.С., Белозеров А.Г.** Электролитические свойства Na⁺-допированного-pillарного монтмориллонита. *Российск. нанотехнологии*. 2015. Т. 10. Вып. 11-12. С 32-36. DOI: 10.1134/S1995078015060026.
 10. **Haouzi A., Kharroubi M., Belarbi H., Devautour-Vinot S., Henn F., Giuntini J.C.** Activation energy for dc conductivity in dehydrated alkali metal-exchanged montmorillonites: experimental results and model. *Appl. Clay Sci.* 2004. V. 27. N 1. P. 67-74. DOI: 10.1016/j.clay.2003.12.024.
 11. **Zhu H.Y., Ma Q., Lu G.Q.** Influence of Heat Treatments on the Pore and Adsorption Characteristics of Sodium Doped Alumina Pillared Bentonite. *J. Porous Mater.* 1999. V. 6. N 2. P. 135-142. DOI: 10.1023/A:1009683422478.
 12. **Иванов-Шиц К.И., Мурин И.В.** Ионика твердого тела. С-Пб.: Изд-во СПбГУ. 2010. 1000 с.
 13. **Уваров Н.Ф., Улихин А.С., Искакова А.А., Медведев Н.Н., Анискин А.В.** Ионная проводимость ориентационно-разупорядоченных фаз. *Электрохимия*. 2011. Т. 47. Вып. 4. С. 429-435. DOI: 10.1134/S1023193511040197.
 14. **Lu X., Xia G., Lemmon John P., Yang Z.** Advanced materials for sodium-beta alumina batteries: Status, challenges and perspectives. *J. Power Sources*. 2010. V. 195. N 9. P. 2431-2442. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.120.
 15. **Kamaya N., Homma K., Yamakawa Y., Hirayama M., Kanno R., Yonemura M., Kamiyama T., Kato Y., Ha S., Kawamoto K., Mitsui A.** A lithium superionic conductor. *Nat. Mater.* 2011. V. 10. P. 682-686. DOI: 10.1038/nmat3066.
 16. **Goodenough J.B., Kim Y.** Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chem. Mater.* 2010. V. 22. N 3. P. 587-603. DOI: 10.1021/cm901452z.
 17. **Prokhorov I.Yu., Akimov G.Ya., Radionova O.I.** Solid Cation Electrolytes and Methanol Energetics. *Sci. Innovation*. 2011. V. 7. N 6. P. 17-32. DOI: 10.15407/scin7.06.017.
 18. **Cao C., Li Z.-B., Wang X.-L., Zhao X.-B., Han W.-Q.** Recent advances in inorganic solid electrolytes for lithium batteries. *Front. Energy Res.* 2014. V. 2. P. 1-10. DOI: 10.3389/fenrg.2014.00025.
 19. **Nasedkin V.V.** Dash-Salakhli Bentonite Deposition (Development and Trends). GEOS, Moscow. 2010. 85 p. (in Russian).
 20. **Guerra L.D., Airoidi C., Lemos V.P., Angelica R.S.** Adsorptive, thermodynamic and kinetic performances of Al/Ti and Al/Zr-pillared clays from the Brazilian Amazon region for zinc cation removal. *J. Hazardous Materials*. 2008. V. 155. N 1. P. 230-242. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.054.
 21. **Jonscher A.K.** Analysis of the alternating current properties of ionic conductors. *J. Mater. Sci.* 1978. V. 13. N 3. P. 553-562. DOI: 10.1007/BF00541805.
 22. **Sheffield S.H., Howe A.T.** High proton conductivity in pressed pellets of H-montmorillonite, H-Al-montmorillonite and H-Al-Fe-montmorillonite clay. *Mat. Res. Bull.* 1979. V. 14. N 7. P. 929-935. DOI: 10.1016/0025-5408(79)90159-4.
 23. **Sredić S., Cajkovski T., Davidovic M., Cajkovski D., Likar-Smiljanic V., Marinovic-Cincovic M., Mioc U.B., Zoran Nedic, Biljic R.** Physicochemical Properties of Al-Pillared Montmorillonite Doped with 12-Tungstophosphoric Acid. *Mater. Sci. Forum*. 2004. V. 453. P. 157-162. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.453-454.157.
 24. **Ruiz-Hitzky E., Galvan J.C., Merino J., Casal B., Aranda P., Jimenez-Morales A.** Proton conductivity in Al-montmorillonite pillared clay. *Solid State Ionics*. 1996. V. 85. N 1. P. 313-317. DOI: 10.1016/0167-2738(96)00075-6.
 9. **Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Nuraleyev B., Karasev N.S., Belozеров A.G.** Electrolytic Properties of Na⁺-Doped Pillared Montmorillonite. *Nanotechnologies in Russia*. 2015. V. 10. N 11. P. 872-877. DOI: 10.1134/S1995078015060026.
 10. **Haouzi A., Kharroubi M., Belarbi H., Devautour-Vinot S., Henn F., Giuntini J.C.** Activation energy for dc conductivity in dehydrated alkali metal-exchanged montmorillonites: experimental results and model. *Appl. Clay Sci.* 2004. V. 27. N 1. P. 67-74. DOI: 10.1016/j.clay.2003.12.024.
 11. **Zhu H.Y., Ma Q., Lu G.Q.** Influence of Heat Treatments on the Pore and Adsorption Characteristics of Sodium Doped Alumina Pillared Bentonite. *J. Porous Mater.* 1999. V. 6. N 2. P. 135-142. DOI: 10.1023/A:1009683422478.
 12. **Ivanov-Shits K.I., Murin I.V.** Solid State Ionics. SPb. Gos. Univ., St.-Petersburg. 2010. 1000 p. (in Russian).
 13. **Uvarov N.F., Ulikhin A.S., Iskakova A.A., Medvedev N.N., Anikeenko A.V.** Ionic Conductivity in Orientationally Disordered Phases. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2011. V. 47. N 4. P. 404-409. DOI: 10.1134/S1023193511040197.
 14. **Lu X., Xia G., Lemmon John P., Yang Z.** Advanced materials for sodium-beta alumina batteries: Status, challenges and perspectives. *J. Power Sources*. 2010. V. 195. N 9. P. 2431-2442. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.120.
 15. **Kamaya N., Homma K., Yamakawa Y., Hirayama M., Kanno R., Yonemura M., Kamiyama T., Kato Y., Ha S., Kawamoto K., Mitsui A.** A lithium superionic conductor. *Nat. Mater.* 2011. V. 10. P. 682-686. DOI: 10.1038/nmat3066.
 16. **Goodenough J.B., Kim Y.** Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chem. Mater.* 2010. V. 22. N 3. P. 587-603. DOI: 10.1021/cm901452z.
 17. **Prokhorov I.Yu., Akimov G.Ya., Radionova O.I.** Solid Cation Electrolytes and Methanol Energetics. *Sci. Innovation*. 2011. V. 7. N 6. P. 17-32. DOI: 10.15407/scin7.06.017.
 18. **Cao C., Li Z.-B., Wang X.-L., Zhao X.-B., Han W.-Q.** Recent advances in inorganic solid electrolytes for lithium batteries. *Front. Energy Res.* 2014. V. 2. P. 1-10. DOI: 10.3389/fenrg.2014.00025.
 19. **Nasedkin V.V.** Dash-Salakhli Bentonite Deposition (Development and Trends). GEOS, Moscow. 2010. 85 p. (in Russian).
 20. **Guerra L.D., Airoidi C., Lemos V.P., Angelica R.S.** Adsorptive, thermodynamic and kinetic performances of Al/Ti and Al/Zr-pillared clays from the Brazilian Amazon region for zinc cation removal. *J. Hazardous Materials*. 2008. V. 155. N 1. P. 230-242. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.054.
 21. **Jonscher A.K.** Analysis of the alternating current properties of ionic conductors. *J. Mater. Sci.* 1978. V. 13. N 3. P. 553-562. DOI: 10.1007/BF00541805.
 22. **Sheffield S.H., Howe A.T.** High proton conductivity in pressed pellets of H-montmorillonite, H-Al-montmorillonite and H-Al-Fe-montmorillonite clay. *Mat. Res. Bull.* 1979. V. 14. N 7. P. 929-935. DOI: 10.1016/0025-5408(79)90159-4.
 23. **Sredić S., Cajkovski T., Davidovic M., Cajkovski D., Likar-Smiljanic V., Marinovic-Cincovic M., Mioc U.B., Zoran Nedic, Biljic R.** Physicochemical Properties of Al-Pillared Montmorillonite Doped with 12-Tungstophosphoric Acid. *Mater. Sci. Forum*. 2004. V. 453. P. 157-162. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.453-454.157.
 24. **Ruiz-Hitzky E., Galvan J.C., Merino J., Casal B., Aranda P., Jimenez-Morales A.** Proton conductivity in Al-montmorillonite pillared clay. *Solid State Ionics*. 1996. V. 85. N 1. P. 313-317. DOI: 10.1016/0167-2738(96)00075-6.

25. **Whittingham M.S.** Transport properties of the mineral vermiculite. *Solid State Ionics*. 1989. V. 32. P. 344-349. DOI: 10.1016/0167-2738(89)90239-7.
26. **Masar J., Kuchta L., Gerthofferova H., Fajnor V.S.** Thermal research of montmorillonite synthesized from the oxides SiO₂-Al₂O₃-MgO-CaO. *J. Therm. Anal.* 1982. V. 24. N 1. P. 43-50. DOI: 10.1007/BF01914798.
27. **Guindy N.M., El-Akkad T.M., Flex N.S., El-Massry S.R., Nashed S.** Thermal dehydration of mono- and di-valent montmorillonite cationic derivatives. *Thermochim. Acta*. 1985. V. 88. N 2. P. 369-378. DOI: 10.1016/0040-6031(85)85457-5.
28. **Ogloza A.A., Malhotra V.M.** Dehydroxylation Induced Structural Transformations in Montmorillonite: an Isothermal FTIR Study. *Phys. Chem. Miner.* 1989. V. 16. N 4. P. 378-385. DOI: 10.1007/BF00199559.
29. **Ohtsuka K.** Preparation and Properties of Two-Dimensional Microporous Pillared Interlayered Solids. *Chem. Mater.* 1997. V. 9. N 10. P. 2039-2050. DOI: 10.1021/cm9605227.
30. **Альмяшева О.В., Корыткова Э.Н., Маслова А.В., Гусаров В.В.** Получение нанокристаллов оксида алюминия в гидротермальных условиях. *Неорганические материалы*. 2005. Т. 41. Вып. 5. С. 540-547. DOI: 10.1007/s10789-005-0152-7.
31. **Knauth P.** Inorganic solid Li ion conductors: An overview. *Solid State Ionics*. 2009. V. 180. N 14. P. 911-916. DOI: 10.1016/j.ssi.2009.03.022.
32. **Тельнова Г.Б., Солнцева К.А.** Особенности строения и ионная проводимость твердого электролита на основе бета-глинозема, синтезированного из нанопорошков полиалюминатов натрия. *Неорганические материалы*. 2015. Т. 51. Вып. 3. С. 305. DOI: 10.1134/S0020168515030176.
25. **Whittingham M.S.** Transport properties of the mineral vermiculite. *Solid State Ionics*. 1989. V. 32. P. 344-349. DOI: 10.1016/0167-2738(89)90239-7.
26. **Masar J., Kuchta L., Gerthofferova H., Fajnor V.S.** Thermal research of montmorillonite synthesized from the oxides SiO₂-Al₂O₃-MgO-CaO. *J. Therm. Anal.* 1982. V. 24. N 1. P. 43-50. DOI: 10.1007/BF01914798.
27. **Guindy N.M., El-Akkad T.M., Flex N.S., El-Massry S.R., Nashed S.** Thermal dehydration of mono- and di-valent montmorillonite cationic derivatives. *Thermochim. Acta*. 1985. V. 88. N 2. P. 369-378. DOI: 10.1016/0040-6031(85)85457-5.
28. **Ogloza A.A., Malhotra V.M.** Dehydroxylation Induced Structural Transformations in Montmorillonite: an Isothermal FTIR Study. *Phys. Chem. Miner.* 1989. V. 16. N 4. P. 378-385. DOI: 10.1007/BF00199559.
29. **Ohtsuka K.** Preparation and Properties of Two-Dimensional Microporous Pillared Interlayered Solids. *Chem. Mater.* 1997. V. 9. N 10. P. 2039-2050. DOI: 10.1021/cm9605227.
30. **Al'myashева O.V., Korytkova E.N., Maslova A.V., Gusarov V.V.** Preparation of Nanocrystalline Alumina under Hydrothermal Conditions. *Inorganic Materials*. 2005. V. 41. N 5. P. 460-467. DOI: 10.1007/s10789-005-0152-7.
31. **Knauth P.** Inorganic solid Li ion conductors: An overview. *Solid State Ionics*. 2009. V. 180. N 14. P. 911-916. DOI: 10.1016/j.ssi.2009.03.022.
32. **Telnova G.B., Solntseva K.A.** Structure and Ionic Conductivity of Beta-Alumina-Based Solid Electrolyte Prepared from Sodium Polyaluminate Nanopowders. *Inorg. Mater.* 2015. V. 51. N 3. P. 257. DOI: 10.1134/S0020168515030176.

Поступила в редакцию 14.03.2017

Принята к опубликованию 07.06.2017

Received 14.03.2017

Accepted 07.06.2017

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА КАК ОБЪЕКТА УПРАВЛЕНИЯ

В.Ю. Невиницын, А.Н. Лабутин, Г.В. Волкова, А.Н. Деветьяров

Владимир Юрьевич Невиницын *, Александр Николаевич Лабутин, Галина Витальевна Волкова, Андрей Николаевич Деветьяров

Кафедра технической кибернетики и автоматики, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000.

E-mail: nevinitsyn@gmail.com *, lan@isuct.ru, konf_gv@mail.ru, and9yarov@gmail.com

На основе системного подхода в статье решена задача анализа химического реактора как объекта управления и сформулированы рекомендации по структурно-топологическому синтезу различных вариантов системы управления. Описаны этапы и задачи системного анализа реактора как объекта управления. Указанные задачи решены на примере аппарата емкостного типа при реализации сложной последовательно-параллельной экзотермической реакции оксигилирования бутилового спирта, имеющей большое практическое значение. Необходимость решения задач системного анализа обусловлена повышением требований к качеству и эффективности работы комплекса реактор – подсистема управления, расширением функциональных задач реактора, включая, в том числе, изменение производительности аппарата. В то же время сложность и нетривиальность задач системного анализа обусловлена такими характеристиками объекта, как многомерность, нелинейность и многосвязность. Разработана концептуальная и математическая модель объекта, решена задача оптимизации реактора. Определены численные значения входных переменных и переменных состояния в оптимальном статическом режиме, обеспечивающих заданное значение производительности. Проведено исследование динамических свойств реактора путем построения кривых разгона по различным каналам. Установлено, что объект в окрестности рабочей точки по большинству динамических каналов нелинеен. Получена линеаризованная математическая модель химического реактора в пространстве состояний. Определены матрицы состояния и управления. Исследованы общесистемные свойства объекта (устойчивость стационарного состояния, наблюдаемость и управляемость) при выборе различных вариантов векторов измеряемых и управляющих переменных. Установлено, что исследуемый объект обладает свойством устойчивости свободного движения. Предложены варианты топологической структуры системы управления реактором.

Ключевые слова: системный анализ, химический реактор, устойчивость, наблюдаемость, управляемость, оптимизация, компьютерное моделирование

SYSTEM ANALYSIS OF CHEMICAL REACTOR AS CONTROL OBJECT

V.Yu. Nevinitsyn, A.N. Labutin, G.V. Volkova, A.N. Devetyarov

Vladimir Yu. Nevinitsyn *, Alexander. N. Labutin, Galina V. Volkova, Andrey N. Devetyarov

Department of Technical Engineering Cybernetics and Automation, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: nevinitsyn@gmail.com *, lan@isuct.ru, konf_gv@mail.ru, and9yarov@gmail.com

Using system approach, the problem of the analysis of chemical reactor as control object has been solved. Recommendations for structural and topological synthesis of various control system types were given. The steps and tasks of system analysis of the reactor as control object were described. Mentioned tasks were solved by the example of capacity-type device for the realization of a complex series-parallel exothermal reaction of oxyethylation of butyl alcohol having great practical importance. The need to solve the problems of system analysis is due to the increase in the requirements for the quality and efficiency of the reactor – control subsystem complex, the expansion of the reactor's functional tasks including change in apparatus productivity. At the same time, the complexity and non-triviality of the tasks of system analysis is caused by such characteristics of the object as multidimensionality, nonlinearity and multiplicity. Conceptual and mathematical models of the object were created. Reactor optimization problem was solved. Numerical values of the input variables and the state variables in the optimal static mode were determined which provide desired value of productivity. The study of dynamic properties of the reactor was carried out by plotting step response curves through various channels. It is established that the object in the vicinity of the operating point by the most dynamic channels is nonlinear. The linearized mathematical model of the chemical reactor in the state space was obtained. The state and control matrixes were defined. The system-wide properties of the object (steady state stability, controllability and observability) were studied when selecting different options of vectors of measured and control variables. It is established that the object has the property of free motion stability. The variants of the topological structure of the reactor control system were proposed.

Key words: system analysis, chemical reactor, stability, observability, controllability, optimization, computer simulation

Для цитирования:

Невиницын В.Ю., Лабутин А.Н., Волкова Г.В., Деветьяров А.Н. Системный анализ химического реактора как объекта управления. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 9. С. 92-99

For citation:

Nevinitsyn V.Yu., Labutin A.N., Volkova G.V., Devetyarov A.N. System analysis of chemical reactor as control object. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 9. P. 92-99

ВВЕДЕНИЕ

Автоматизированный технологический комплекс, образованный химическим реактором и соответствующей системой автоматического управления, является сложной иерархической системой со всеми свойствами, присущими этим системам. Данное обстоятельство предполагает системный подход к решению задач проектирования собственно химического реактора и системы управления объектом [1, 2].

Системный анализ химического реактора как объекта управления на стадии проектирования предполагает решение следующих задач:

- разработка концептуальной и математической модели объекта;
- формулировка и решение задачи оптимального синтеза – определение структурных, режимно-технологических и конструктивных параметров, обеспечивающих экстремум некоторого критерия эффективности;

- исследование и анализ статических и динамических свойств объекта;

- анализ общесистемных свойств объекта (устойчивость стационарного состояния, наблюдаемость и управляемость), определяющих структуру системы автоматического управления и требования к алгоритму управления, который должен обеспечивать оптимальный режим функционирования в условиях действия возмущений.

Необходимость решения указанных задач обусловлена повышением требований к качеству и эффективности работы комплекса реактор – подсистема управления, расширением функциональных задач реактора, включая, в том числе, изменение производительности аппарата [3].

Подавляющее большинство исследований посвящено решению первых двух задач [2, 4, 5] и недостаточное внимание уделяется анализу общесистемных свойств реактора как объекта управления, хотя были опубликованы замечательные работы по устойчивости химических реакторов [6-8].

В то же время сложность и нетривиальность перечисленных задач обусловлена такими характеристиками объекта, как многомерность, нелинейность и многосвязность [1, 9, 10].

В общем случае математическая модель реактора в пространстве состояний имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{x}}{d\tau} &= \bar{f}(\bar{x}, \bar{u}), \\ \bar{y} &= C \cdot \bar{x}, \end{aligned} \quad (1)$$

где \bar{x} , \bar{u} – n -мерный вектор состояния и g -мерный вектор управления, соответственно; \bar{y} – m -мерный вектор выходных переменных; C – ($m \times n$) матрица измерений; $\bar{f}(\cdot)$ – нелинейные функции своих аргументов.

Исследование устойчивости стационарного состояния объекта и управляемости для нелинейных моделей в форме (1) в общем случае практически затруднено [11]. Поэтому для реальных задач в настоящее время используются линеаризованные в окрестности стационарного состояния $\{\bar{x}^0, \bar{u}^0\}$ модели

$$\frac{d\hat{x}}{d\tau} = A\hat{x} + B\hat{u}, \quad (2)$$

$$\hat{y} = C \cdot \hat{x}, \quad (3)$$

где $A = \left\{ \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \right\}$, $i, j = \overline{1, n}$ – матрица состояния;

$B = \left\{ \frac{\partial f_i}{\partial u_k} \right\}$, $i = \overline{1, n}$, $k = \overline{1, r}$ – матрица управления;

$\hat{x}_i = x_i - x_i^0$; $\hat{u}_i = u_i - u_i^0$.

Система управления, включающая объект и управляющее устройство, может быть работоспособной только в том случае, если собственные движения в ней затухают, т.е. свободное движение системы устойчиво. В связи с этим, для корректного решения задачи алгоритмического и параметрического синтеза системы управления необходимо располагать информацией об устойчивости свободного движения объекта.

Согласно первого метода Ляпунова А.М. [12], стационарное состояние объекта устойчиво, т.е. исследуемый объект обладает свойством устойчивости свободного движения, если корни характеристического уравнения $\det(\lambda I - A) = 0$ (собственные числа матрицы состояния A) λ_i , $i = \overline{1, n}$, имеют отрицательные вещественные части.

Если объект устойчив, то при синтезе системы управления основной задачей является обеспечение требуемого качества процессов управления (время регулирования, статическая и динамическая точность). Если же стационарное состояние

объекта неустойчиво, то задача алгоритмического и параметрического синтеза должна быть решена таким образом, чтобы в первую очередь обеспечить устойчивость свободного движения системы в целом, и затем уже обеспечить заданные значения показателей качества процессов управления.

Необходимым условием для решения задачи синтеза и реализации системы управления объектом является наличие свойства управляемости в пространстве состояний или в пространстве выходных переменных. Условия управляемости для нелинейных объектов могут быть получены только для специальных классов последних [11]. Для реальных задач возможно установить наличие или отсутствие этого свойства путем анализа линеаризованных в окрестности стационарного состояния уравнений модели (2). Если линеаризованная модель управляема в окрестности установившегося состояния (\bar{x}^0), то делается допущение, что управляем и исходный нелинейный объект.

Для исследования свойства управляемости в пространстве состояний строится матрица управляемости и определяется ее ранг [12]:

$$U = [B : AB : A^2B : \dots : A^{n-1}B]. \quad (4)$$

Если матрица U имеет полный ранг, то объект обладает свойством полной управляемости. В ситуации, когда возможно сформировать несколько наборов вектора управления, и соответственно, несколько вариантов матрицы B в (2), для каждого из них необходимо провести анализ управляемости объекта.

С учетом практической невозможности полного измерения вектора состояния важно исследовать свойство наблюдаемости объекта. Объект (2), (3) обладает свойством полной наблюдаемости, если матрица наблюдаемости

$$H = [C^T : A^T C^T : (A^T)^2 C^T : \dots : (A^T)^{n-1} C^T] \quad (5)$$

имеет полный ранг [12]. Очевидно, что состав и количество измеряемых переменных состояния (структура матрицы C) должна обеспечить возможность построения наблюдателя состояния при невозможности измерения всего вектора состояния.

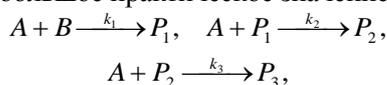
Невырожденность матриц управляемости и наблюдаемости, определяя наличие этих свойств у объекта, одновременно позволяет найти в явной форме матрицы преобразования исходной системы (2) к управляемой и наблюдаемой канонической формам [13]. Преимущество управляемой канонической формы заключается в простоте вычисления модели вход-выход и синтезе алгоритма управления с обратной связью по состоянию [14]. Наблюдаемая каноническая форма позволяет более просто построить подходящий наблюдатель состояния

[14]. Математические модели объекта в новом базисе, построенные с использованием матрицы преобразования, позволяют эффективно использовать современные методы синтеза линейных САУ: модальное управление, оптимальное управление, полиномиальные регуляторы [13, 15, 16].

Ниже представлены результаты решения перечисленных задач на примере реактора смешения для проведения сложной параллельно-последовательной реакции с использованием методов компьютерного моделирования.

Постановка и решение задачи оптимального синтеза реактора

В емкостном аппарате реализуется трехстадийная последовательно-параллельная экзотермическая реакция оксиэтилирования бутилового спирта, имеющая большое практическое значение [17]:



где A, B – оксид этилена и спирт, соответственно; P_1, P_2, P_3 – продукты реакции; k_1, k_2, k_3 – константы скоростей стадий. Исходные реагенты подаются в аппарат отдельными потоками. Целевым является продукт P_2 . Реактор снабжен рубашкой, в которую подается хладагент.

Анализируемый реактор, как правило, является элементом сложной ХТС, например, каскада реакторов или элементом реакторного узла более сложной структуры, как это показано в [5].

Математическая модель динамики реактора имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{d\tau} &= R_1 + \frac{v_1 x_1^{ex}}{V} - \frac{v x_1}{V}, \\ \frac{dx_2}{d\tau} &= R_2 + \frac{v_2 x_2^{ex}}{V} - \frac{v x_2}{V}, \\ \frac{dx_3}{d\tau} &= R_3 - \frac{v x_3}{V}, \\ \frac{dx_4}{d\tau} &= R_4 - \frac{v x_4}{V}, \\ \frac{dx_5}{d\tau} &= \frac{v_1 x_5^{ex1}}{V} + \frac{v_2 x_5^{ex2}}{V} - \frac{v x_5}{V} + \\ &+ \frac{\Delta H_1 k_1 x_1 x_2 + \Delta H_2 k_2 x_1 x_3 + \Delta H_3 k_3 x_1 x_4}{\rho C} - \\ &- \frac{K_T F_T (x_5 - x_6)}{V \rho C}, \\ \frac{dx_6}{d\tau} &= \frac{v_{xl} x_6^{ex}}{V_{xl}} - \frac{v_{xl} x_6}{V_{xl}} + \frac{K_T F_T (x_5 - x_6)}{V_{xl} \rho_{xl} C_{xl}}, \end{aligned} \quad (6)$$

где v_1, v_2 – расходы входных потоков; x_1^{ex}, x_2^{ex} – концентрации исходных реагентов во входных потоках; x_5^{ex1}, x_5^{ex2} – температуры входных потоков;

v_{xl} – расход хладагента на входе и выходе из аппарата; x_6^{ex}, x_6 – температуры хладагента на входе и выходе из аппарата; v – расход смеси на выходе из аппарата; x_1, x_2, x_3, x_4 – концентрации компонентов A, B, P_1, P_2 в реакторе; x_5 – температура реакционной смеси в аппарате; V – объем аппарата; V_{xl} – объем хладагента в рубашке; $R_1 = -k_1 x_1 x_2 - k_2 x_1 x_3 - k_3 x_1 x_4$, $R_2 = -k_1 x_1 x_2$, $R_3 = k_1 x_1 x_2 - k_2 x_1 x_3$, $R_4 = k_2 x_1 x_3 - k_3 x_1 x_4$ – скорость реакции по компонентам A, B, P_1, P_2 , соответственно; $\Delta H_i, i = 1, \dots, 3$ – тепловой эффект соответствующей стадии реакции; $k_i, i = 1, \dots, 3$ – константы скоростей стадий, подчиняющиеся закону Аррениуса; K_T, F_T – коэффициент теплопередачи через стенку и поверхность теплообмена аппарата; ρ, C – плотность и теплоемкость реакционной смеси; ρ_{xl}, C_{xl} – плотность и теплоемкость хладагента.

Анализ системы ОДУ (6) показывает, что объект является многомерным, нелинейным и многосвязным.

Предположим, что в результате решения задачи синтеза оптимальной ХТС по производству целевого компонента [4, 18] определена оптимальная производительность реактора $\bar{G} = \bar{x}_4 \cdot \bar{v}$. Исходя из этого, возможно сформулировать критерий эффективности функционирования аппарата. С позиций системного анализа [19], одним из основополагающих показателей эффективности любой системы является результативность, т.е. степень достижения системой цели функционирования. В нашем случае в качестве такого показателя предлагается использовать отклонение текущего значения производительности (G) от заданного (\bar{G}) $\Delta G = |\bar{G} - G|$. Текущее значение G определяется концентрацией целевого компонента на выходе аппарата, которая зависит от соотношения расходов входных потоков реагентов ($\beta = v_1/v_2$), среднего времени пребывания ($\bar{\tau} = V/\bar{v}$) и температуры (t) [17]. Перечисленные технологические параметры являются управляемыми переменными на стадии проектирования, некоторые из которых могут выступать в качестве управляющих воздействий на стадии эксплуатации объекта.

Содержательная формулировка задачи оптимизации реактора выглядит следующим образом: необходимо определить значения $\beta, \bar{\tau}, t$, обеспечивающие минимальное расхождение между заданным и текущим значениями производительности при заданной общей нагрузке \bar{v} и ограничениях на температуру. Математическая формулировка задачи оптимизации имеет вид:

$$\{\beta^*, \bar{\tau}^*, t^*\} = \arg \min_{\beta, \bar{\tau}, t} [\bar{G} - G(\beta, \bar{\tau}, t)]^2. \quad (7)$$

Ограничениями выступают уравнения математической модели статики, а также ограничения на температуру в форме неравенства и на значения входных потоков в форме равенства:

$$\varphi_1 = t \leq 140 \text{ } ^\circ\text{C},$$

$$\varphi_2 = \bar{v} - v_1 - v_2 = \bar{v} - \frac{1+\beta}{\beta} v_1 = 0.$$

Решение задачи проведено для различных значений производительности по целевому продукту $\bar{G} = \bar{v} \cdot \bar{x}_4$.

Расчеты проводились при следующих технологических, физико-химических и кинетических данных [20, 21]: $x_1^{\text{вх}} = 19,74$ (моль/л); $x_2^{\text{вх}} = 10,93$ (моль/л); $x_5^{\text{вх}1} = 20$ ($^\circ\text{C}$); $x_5^{\text{вх}2} = 30$ ($^\circ\text{C}$); $x_6^{\text{вх}} = 20$ ($^\circ\text{C}$); коэффициент теплопередачи $K_T = 12$ (кДж/[м²·мин·К]); плотность реакционной смеси $\rho = 0,9$ (кг/л); теплоемкость реакционной смеси $C_p = 2$ (кДж/[кг·К]); плотность хладагента $\rho_{\text{хл}} = 1$ (кг/л); теплоемкость хладагента $C_{\text{хл}} = 4,18$ (кДж/[кг·К]); тепловые эффекты стадий реакции $\Delta H_1 = \Delta H_2 = \Delta H_3 = 80$ (кДж/моль); энергия активации $E_1 = 48635$ (Дж/моль); предэкспоненциальный множитель константы скорости k_1 $k_{10} = 109860$ (л/[моль·мин]); соотношения констант скоростей последовательных стадий $k_2/k_1 = 2,0$, $k_3/k_1 = 2,5$.

Было исследовано влияние β , \bar{v} , t , V на концентрацию целевого компонента x_4 . На рис. 1 в качестве примера представлена зависимость концентрации целевого компонента от объема реактора для различных нагрузок на аппарат (\bar{v}), различных соотношений входных потоков реагентов ($\beta = v_1/v_2$) и температур (t).

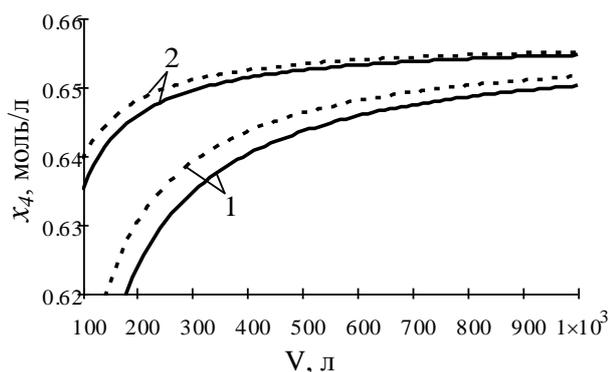


Рис. 1. Зависимость концентрации целевого компонента от объема аппарата; 1, 2 – температура 110 $^\circ\text{C}$ и 140 $^\circ\text{C}$, соответственно; сплошная линия – $\bar{v} = 5$ л/мин, $\beta=1,5/3,5$, пунктирная линия – $\bar{v} = 4$ л/мин, $\beta=1,2/2,8$

Fig. 1. The dependence of the concentration of the target component on the volume of the apparatus; 1, 2 – temperatures are 110 $^\circ\text{C}$ and 140 $^\circ\text{C}$, respectively; solid line – $\bar{v} = 5$ L/min, $\beta=1.5/3.5$, dashed line – $\bar{v} = 4$ L/min, $\beta=1.2/2.8$

Определены оптимальные значения $\beta^* = 0,43$, $t^* = 140$ ($^\circ\text{C}$), $\bar{t}^* = 100$ (мин) при заданных значениях входных переменных и производительности \bar{G} . Далее были определены поверхность теплообмена аппарата (F_T), а также параметры потока хладагента ($v_{\text{хл}}$, $x_6^{\text{вх}}$, x_6). Координаты (параметры) рабочей точки следующие: $V = 500$ (л), $V_{\text{хл}} = 290$ (л), $F_T = 2,9$ (м²), $\bar{v} = 5$ (л/мин), $\beta = v_1/v_2 = 1,5/3,5 = 0,43$, $v_{\text{хл}} = 3,84$ (л/мин), $\bar{x}_4 = 0,652$ (моль/л), $\bar{x}_5 = 140$ ($^\circ\text{C}$), $x_6^{\text{вх}} = 20$ ($^\circ\text{C}$), $\bar{x}_6 = 102$ ($^\circ\text{C}$), $v_1 = 1,5$ (л/мин), $v_2 = 3,5$ (л/мин).

Исследование устойчивости стационарного состояния и динамических свойств объекта

После определения значений входных переменных и переменных состояния в оптимальном статическом режиме, важным моментом для решения задачи синтеза системы управления является исследование устойчивости стационарного состояния (свободного движения) объекта [12].

В соответствии с целью функционирования реактора основной задачей САУ объектом является стабилизация концентрации целевого компонента и температуры реакционной смеси в условиях действия возмущений. Исходя из физической реализуемости, в качестве управляющих воздействий выбраны расход входного потока реагента V и расход хладагента: $u_1 = v_2$, $u_2 = v_{\text{хл}}$. Переходя в системе (6) к приращениям переменных $\hat{x}_i = x_i - x_i^0$, $\hat{u}_j = u_j - u_j^0$, $i = \overline{1,6}$, $j = \overline{1,2}$ получим линеаризованную модель объекта в форме (2).

Корни характеристического уравнения $\det(\lambda_i I - A) = 0$ (собственные числа матрицы A λ_i , $i = \overline{1,6}$) имеют следующие значения:

$$\lambda_i = \begin{pmatrix} -0,6013 \\ -0,0853 \\ -0,0288 + 0,0082i \\ -0,0288 - 0,0082i \\ -0,0119 \\ -0,0100 \end{pmatrix}$$

Так как вещественные части всех собственных чисел отрицательны $\text{Re}(\lambda_i) < 0$, $i = \overline{1,6}$, то исследуемый объект обладает свойством устойчивости свободного движения, т.е. стационарное состояние объекта устойчиво, что, как сказано ранее, необходимо учитывать при синтезе системы управления.

Необходимым этапом исследования химического реактора как объекта управления является исследование (изучение) динамических свойств объекта путем построения статических и динамических характеристик по различным каналам. Указанные свойства, показателями которых являются

коэффициенты передачи, постоянные времени и время запаздывания по различным каналам, позволяют сформулировать рекомендации по топологии системы управления и требования к алгоритмам автоматического регулирования.

С точки зрения частотных характеристик, инерционные технологические процессы представляют собой фильтры низкой частоты. Поэтому высокочастотные составляющие входных воздействий хорошо подавляются такими объектами и не оказывают существенного влияния на состояние технологического процесса. Для задач управления основной интерес представляют низкочастотные возмущения (скорость изменения которых близка к нулю). Поэтому в качестве тестирующих входных воздействий использовались ступенчатые изменения входных переменных [22]. Исходя из этого, проведено исследование динамических свойств путем построения кривых разгона по различным каналам.

На рис. 2, 3 в качестве примера представлены статические и динамические характеристики объекта по каналам $v_2 \rightarrow x_4$ и $v_2 \rightarrow x_5$.

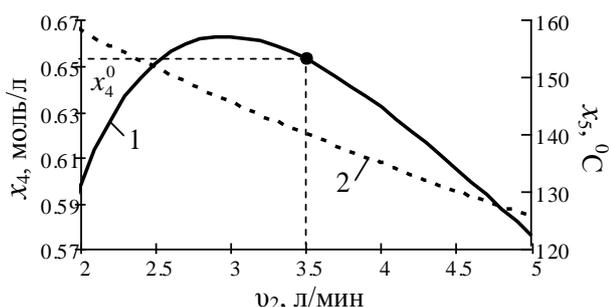


Рис. 2. Статические характеристики объекта по каналам $v_2 \rightarrow x_4$ и $v_2 \rightarrow x_5$; 1 – концентрация x_4 , 2 – температура x_5
 Fig. 2. Static responses of the object for channels $v_2 \rightarrow x_4$ and $v_2 \rightarrow x_5$; 1 – concentration x_4 , 2 – temperature x_5

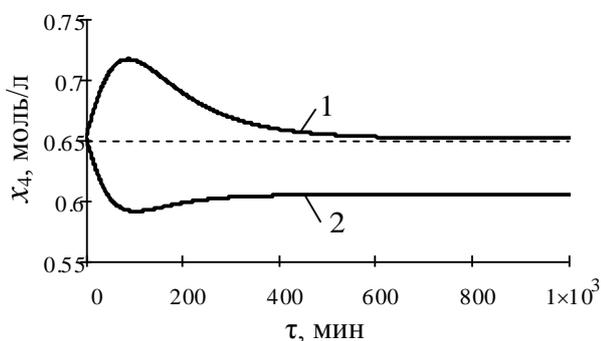


Рис. 3. Динамические характеристики объекта по каналу $v_2 \rightarrow x_4$; 1 – $\Delta v_2 = -1$ (л/мин), 2 – $\Delta v_2 = +1$ (л/мин)
 Fig. 3. Dynamic responses of the object for channel $v_2 \rightarrow x_4$; 1 – $\Delta v_2 = -1$ L/min, 2 – $\Delta v_2 = +1$ L/min

Анализ характеристик показал, что объект в окрестности рабочей точки нелинеен по каналам: $v_1 \rightarrow x_4, v_2 \rightarrow x_4, v_{хл} \rightarrow x_4, v_{хл} \rightarrow x_5, x_1^{вх} \rightarrow x_4, x_2^{вх} \rightarrow x_5$, а по каналам $v_1 \rightarrow x_5, v_2 \rightarrow x_5$ близок к линейному. Об этом, в частности, свидетельствует несимметричность кривых разгона по каналу $v_2 \rightarrow x_4$ при положительном и отрицательном изменении входной переменной на одинаковое значение ± 1 л/мин (рис. 3). Особенность реакции объекта на отрицательную ступеньку $\Delta v_2 = -1$ л/мин (кривая 1 на рис. 3) состоит в том, что концентрация x_4 в новом установившемся состоянии совпадает с начальным значением x_4^0 . Это объясняется переходом рабочей точки на статической характеристике (кривая 1 на рис. 2) с ниспадающей ветви характеристики на возрастающий участок.

Наблюдаемость и управляемость реактора

С практической точки зрения исследование свойства наблюдаемости позволяет сформулировать задание на разработку системы измерения, исходя из задач и цели управления технологическим процессом. Очевидно, что по возможности должны измеряться все переменные состояния, подлежащие регулированию, либо состав и количество измеряемых переменных состояния должны обеспечить возможность построения наблюдателя состояния.

Вторым практическим вопросом является выбор управляющих воздействий среди всех входных переменных. Здесь в первую очередь необходимо руководствоваться возможностями физической реализуемости управлений.

Были исследованы три варианта практической реализации измерений:

- измеряется концентрация целевого вещества – x_4 и температура в реакторе – x_5 , матрица измерений имеет вид:

$$C = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix},$$

- измеряется только концентрация – $x_4, C = (000100)$;
- измеряется только температура – $x_5, C = (000010)$.

Установлено, что объект полностью наблюдаем при первом и втором вариантах измерений переменных состояния и ненаблюдаем при третьем варианте.

Для исследуемого процесса возможна постановка различных вариантов задачи определения управляемости в пространстве состояний. Первый вариант – это исследование управляемости при синтезе системы стабилизации концентрации целевого компонента $x_4 = \bar{x}_4$ и температуры процесса $x_5 = \bar{x}_5$ с использованием вектора управления $\{u_1 = v_2, u_2 = v_{хл}\}$.

Второй и третий варианты – исследование управляемости при синтезе САУ только концентрацией $x_4 = \bar{x}_4$ или только температурой $x_5 = \bar{x}_5$ с использованием управления $\{u_1 = v_2, u_2 = 0\}$ или $\{u_1 = 0, u_2 = v_{\text{хл}}\}$, соответственно.

Исследования показали, что при первом и втором вариантах построения системы управления она полностью управляема в пространстве состояний, матрицы управляемости имеют полный ранг. В третьем случае ранг матрицы управляемости $\text{rank}(Y) = 5$. Это означает, что существуют такие положения изображающей точки $x = (x_1, x_2, \dots, x_6)^T$ в фазовом пространстве, из которых невозможно перевести объект в заданное конечное состояние, т.е. система не вполне управляема в пространстве состояний. В этом случае объект управляем в пространстве выходов при соответствующем выборе матрицы измерения C в уравнении $y = Cx$.

ВЫВОДЫ

В работе установлено, что свободное движение объекта в окрестности рабочей точки асимптотически устойчиво. Это означает, что объект обладает свойством стабилизируемости. Результаты исследования общесистемных свойств объекта управления позволяют решать задачу синтеза си-

стемы управления в различных постановках. Другими словами, они позволяют корректно формировать различные варианты топологической структуры будущей системы управления:

- При синтезе системы управления концентрацией целевого вещества при управляющем воздействии $u_1 = v_2$ достаточно измерять x_4 . Остальные компоненты вектора состояния могут быть оценены с помощью наблюдателя.

- При синтезе системы управления температурой процесса при управляющей воздействии $u_2 = v_{\text{хл}}$ необходимо измерять концентрацию x_4 и температуру x_5 . При этом система будет наблюдаема и стабилизируема в пространстве состояний и управляема в пространстве выходов.

- При синтезе многомерной системы управления концентрацией и температурой при использовании управлений $u_1 = v_2, u_2 = v_{\text{хл}}$ необходимо, как минимум, измерять x_4 и x_5 .

Выбор алгоритма управления объектом и метода параметрического синтеза САУ необходимо проводить с учетом того факта, что объект по большинству динамических каналов нелинеен. В [3, 10] предложено использовать методы синергетической теории управления для синтеза нелинейного алгоритма управления реактором и показана эффективность синтезированной системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кафаров В.В., Дорохов И.Н. Системный анализ процессов химической технологии. Основы стратегии. М.: Наука. 1976. 500 с.
2. Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И., Мищенко С.В., Островский Г.М. Новые подходы к интегрированному синтезу гибких автоматизированных химико-технологических систем. *Теорет. основы хим. технологии*. 2010. Т. 44. № 1. С. 69-77.
3. Лабутин А.Н., Невиницын В.Ю. Аналитический синтез системы управления химическим реактором. *Теорет. основы хим. технологии*. 2014. Т. 48. № 3. С. 318-322.
4. Островский Г.М., Волин Ю.М. Методы оптимизации химических реакторов. М.: Химия. 1967. 248 с.
5. Гордеев Л.С., Лабутин А.Н., Гордеева Е.Л. Синтез оптимальных многопродуктовых ресурсосберегающих реакторных систем. *Теорет. основы хим. технологии*. 2014. Т. 48. № 5. С. 580-587.
6. Вольтер Б.В., Сальников И.Е. Устойчивость режимов работы химических реакторов. М.: Химия. 1972. 192 с.
7. Кафаров В.В., Четкин В.А. Устойчивость химических реакторов. Сборник Итоги науки и техники. Процессы и аппараты химической технологии. М.: ВINITI. 1980. Т. 8. С. 77-151.
8. Арис Р. Анализ процессов в химических реакторах. Л.: Химия. 1967. 328 с.
9. Тарутина Н.В., Софиев А.Э., Меньшутина Н.В. Анализ устойчивости функционирования мембранных биореакторов. *Теорет. основы хим. технологии*. 2008. Т. 42. № 3. С. 263-268.

REFERENCES

1. Kafarov V.V., Dorohov I.N. System analysis of chemical engineering processes. Strategy basics. M.: Nauka. 1976. 500 p. (in Russian).
2. Dvoretzky D.S., Dvoretzky S.I., Mishchenko S.V., Ostrovsky G.M. New approaches to the integrated synthesis of flexible automated chemical engineering systems. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2010. V. 44. N 1. P. 67-75. DOI: 10.1134/S0040579510010094.
3. Labutin A.N., Nevinityn V.Yu. Analytical synthesis of chemical reactor control system. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2014. V. 48. N 3. P. 296-300. DOI: 10.1134/S0040579514030105.
4. Ostrovskii G.M., Volin Yu.M. Chemical reactor optimization methods. M.: Khimiya. 1967. 248 p. (in Russian).
5. Gordeev L.S., Labutin A.N., Gordeeva E.L. Optimal synthesis of multiproduct resource-conserving reactor systems. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2014. V. 48. N 5. P. 637-643. DOI: 10.1134/S0040579514050170.
6. Vol'ter B.V., Sal'nikov I.E. Stability of the chemical reactors performance. M.: Khimiya. 1972. 192 p. (in Russian).
7. Kafarov V.V., Chetkin V.A. Stability of chemical reactors. Collected Itogi Nauki i Tekhniki. Processes and apparatus of chemical technology. M.: Viniti. 1980. V. 8. P. 77-151 (in Russian).
8. Aris R. Analysis of the processes in chemical reactors. M.: Khimiya. 1967. 328 p. (in Russian).
9. Tarutina N.V., Sofiev A.E., Men'shutina N.V. Analysis of the performance stability of membrane bioreactors. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2008. V. 42. N 3. P. 251-256. DOI: 10.1134/S0040579508030044.

10. **Лабутин А.Н., Невиницын В.Ю., Деветьяров А.Н.** Система управления каскадом химических реакторов для проведения последовательно-параллельной реакции. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 11. С. 131-135.
11. **Ли Э.Б., Маркус Л.** Основы теории оптимального управления. М.: Наука. 1972. 576 с.
12. **Рей У.** Методы управления технологическими процессами. М.: Мир. 1983. 368 с.
13. **Алексеев А.А., Имаев Д.Х., Кузьмин Н.Н., Яковлев В.Б.** Теория управления. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ ЛЭТИ. 1999. 435 с.
14. **Теряев Е.Д., Шамриков Б.М.** Цифровые системы и поэтапное адаптивное управление. М.: Наука. 1999. 330 с.
15. Методы классической и современной теории автоматического управления. Т. 2. Синтез регуляторов и теория оптимизации систем автоматического управления. Под ред. Егупова Н.Д. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2000. 736 с.
16. **Анисимов А.А., Котов Д.Г., Тарарькин С.В., Тютников В.В.** Анализ параметрической чувствительности и структурная оптимизация систем модального управления с регуляторами состояния. *Изв. РАН. Теория и системы управления*. 2011. № 5. С. 18-32.
17. **Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф.** Теория технологических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия. 1975. 478 с.
18. **Кафаров В.В., Мешалкин В.П., Петров В.Л.** Математические основы автоматизированного проектирования химических производств. М.: Химия. 1979. 320 с.
19. **Анфилатов В.С., Емельянов А.А., Кукушкин А.А.** Системный анализ в управлении. Под ред. Емельянова А.А. М.: Финансы и статистика. 2002. 368 с.
20. **Швец В.Ф., Цивинский Д.Н.** Кинетика реакции оксиэтилирования спиртов в бинарных смесях спирт-окись этилена. *Кинетика и катализ*. 1981. Т. 22. С. 1192-1199.
21. **Швец В.Ф., Цивинский Д.Н.** Кинетика оксиэтилирования спиртов в избытке окиси этилена. *Хим. пром-ть*. 1978. №5. С. 330-332.
22. **Александров А.Г.** Синтез регуляторов многомерных систем. М.: Машиностроение. 1986. 272 с.
10. **Labutin A.N., Nevinitsyn V.Yu., Devetyarov A.N.** The control system of chemical reactors cascade for the realization of a series-parallel reaction. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 11. P. 131-135 (in Russian).
11. **Lee E.B., Markus L.** Foundations of optimal control theory. M.: Nauka. 1972. 576 p. (in Russian).
12. **Ray Y.** Technological processes control methods. M.: Mir. 1983. 368 p. (in Russian).
13. **Alekseev A.A., Imaev D.H., Kuzmin N.N., Yakovlev V.B.** Control theory. SPb.: Izd. SPbGETU LETI. 1999. 435 p. (in Russian).
14. **Teryaev E.D., Shamrikov B.M.** Digital systems and phased adaptive control. M.: Nauka. 1999. 330 p. (in Russian).
15. Methods of classical and modern control theory. V. 2. Regulators synthesis and automatic control systems optimization theory. Ed. by Egupov N.D. M.: Izd. MGTU im. N.E. Bauman. 2000. 736 p. (in Russian).
16. **Anisimov A.A., Kotov D.G., Tararykin S.V., Tyutikov V.V.** Analysis of parametric sensitivity and structural optimization of modal control systems with state controllers. *J. Comput. Syst. Sci. Int.* 2011. V. 50. N 5. P. 698-713. DOI: 10.1134/S1064230711040034.
17. **Lebedev N.N., Manakov M.N., Shvets V.F.** The theory of technological processes of basic organic and petrochemical synthesis. M.: Khimiya. 1975. 478 p. (in Russian).
18. **Kafarov V.V., Meshalkin V.P., Petrov V.L.** Mathematical foundations of computer-aided design of chemical plants. M.: Khimiya. 1979. 320 p. (in Russian).
19. **Anfilatov V.S., Emel'yanov A.A., Kukushkin A.A.** System analysis in management. Ed. by Emel'yanov A.A. M.: Finansy i statistika. 2002. 368 p. (in Russian).
20. **Shvets V.F., Tsivinskiy D.N.** The reaction kinetics of oxyethylation of alcohols in binary mixtures of alcohol-ethylene oxide. *Kinetika i kataliz.* 1981. V. 22. P. 1192-1199 (in Russian).
21. **Shvets V.F., Tsivinskiy D.N.** The kinetics of oxyethylation of alcohols under excess of ethylene oxide. *Khimicheskaya promyshlennost.* 1978. N. 5. P. 330-332 (in Russian).
22. **Aleksandrov A.G.** Synthesis of multidimensional system regulators. M.: Mashinostroenie. 1986. 272 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 29.03.2017

Принята к опубликованию 07.06.2017

Received 29.03.2017

Accepted 07.06.2017

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ ТОРФА

Л.Н. Овчинников

Лев Николаевич Овчинников *

Кафедра процессов и аппаратов химической технологии, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: piaxt@isuct.ru *

В работе рассматривается расчётно - экспериментальное исследование получения экологически безопасного вида комплексного гранулированного удобрения на основе торфа, сочетающего в себе действие органических и минеральных веществ, исключаящих для почвы вредные добавки. Кроме того, применение таких удобрений пролонгированного действия позволяет управлять ростом растений за счёт дозированного растворения питательных компонентов в почве. Приведена методика расчёта химического состава азотно-фосфорно- калийных органо-минеральных удобрений пролонгированного действия на основе торфа и модификатора карбометилцеллюлозы, позволяющая регулировать соотношение между питательными компонентами в готовом продукте. Требуемое агрохимическое соотношение между питательными компонентами представлено в виде отношения азота к фосфору и калию с учетом коэффициентов пропорциональности, зависящих от размера гранул и расхода материальных потоков компонентов химических веществ. Рассматривается технологическая схема лабораторной установки получения комплексного гранулированного удобрения, основными узлами которой являются конвективная сушилка с плотным слоем и гранулятор - экструдер. Методом математического планирования экстремальных экспериментов осуществлён поиск рациональных технологических условий гранулирования и конвективной сушки гранул удобрений. В результате статистической обработки результатов исследования получены зависимости, характеризующие качественные характеристики готового продукта: прочность, влажность, относительную растворимость. Осуществлено сравнение экспериментальных и расчетных исследований на примере анализа зависимости прочности гранул от концентрации модификатора при различной температуре воздуха под решеткой.

Ключевые слова: регулирование, удобрения, гранулы, сушка, прочность

INVESTIGATION OF PROCESS OF OBTAINING COMPLEX GRANULATED ORGANO-MINERAL FERTILIZERS OF PROLONGED ACTION BASED ON PEAT

L.N. Ovchinnikov

Lev N. Ovchinnikov *

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy Ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: piaxt@isuct.ru *

The paper considers a calculation and experimental study of obtaining complex granulated fertilizer of an ecologically safe type based on peat, combining the action of organic and mineral substances that exclude harmful additives for the soil. In addition, the use of such long-acting

fertilizers makes it possible to control the growth of plants through the metered dissolution of nutrient components in the soil. The procedure for calculating the chemical composition of prolonged-action nitrogen-phosphorus-potassium organo-mineral fertilizers based on peat and carbomethylcellulose modifier is presented, which allows adjusting the ratio between the nutrient components in the finished product. The required agrochemical ratio between the nutrient components is represented as the ratio of nitrogen to phosphorus and potassium, taking into account the proportionality factors that depend on the granule size and the consumption of material flows of the chemical components. A technological scheme of a laboratory setup for the preparation of a complex granular fertilizer is considered, the main components of which are a convective drier with a dense layer and a granulator - an extruder. The method of mathematical planning of extreme experiments has been used to search rational technological conditions for granulation and convective drying of fertilizer granules. As a result of statistical processing of the research results, dependencies characterizing the qualitative characteristics of the finished product such as strength, moisture, relative solubility were obtained. Comparison of experimental and computational studies was carried out on the example of analysis of the dependence of the strength of granules on the concentration of the modifier at different air temperatures under the lattice.

Key words: regulation, fertilizers, granules, drying, strength

Для цитирования:

Овчинников Л.Н. Исследование процесса получения комплексных гранулированных органоминеральных удобрений пролонгированного действия на основе торфа. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 9. С. 100–104

For citation:

Ovchinnikov L.N. Investigation of process of obtaining complex granulated organo-mineral fertilizers of prolonged action based on peat. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 9. P. 100–104

ВВЕДЕНИЕ

К экологически безопасным видам удобрений можно отнести производство комплексных гранулированных удобрений (КГУ) на основе торфа, сочетающих в себе действие органических и минеральных веществ, исключая для почвы вредные добавки. Кроме того, применение таких удобрений пролонгированного действия позволяет управлять ростом растений за счёт дозированного растворения питательных компонентов в почве.

В основе получения КГУ лежит физико-химическая активация гуминового комплекса торфа с последующими термомеханическими процессами смешивания с другими минеральными удобрениями, грануляцией и термообработкой в процессе сушки гранул [1]. Полученные удобрения должны содержать около 30% активированного торфа и 70% минеральных удобрений. При этом, суммарное содержание азота, фосфора и калия должно быть не менее 30%, а их соотношение может изменяться [2] в широком диапазоне. Типовыми соотношениями для тройных органоминеральных удобрений (ОМУ) являются N:P:K = 1:1:1; 1:1:1,5; 1:1,5:2; 0,5:1:1,5.

Целью исследования являлось получение гранулированных пролонгированного действия комплексных высококонцентрированных органоминеральных удобрений на основе торфа, заданного гранулометрического и химического состава в рациональных технологических условиях их получения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Технологическая схема лабораторной установки, изображенная на рис. 1, предполагает проведение следующих операций: смешивание в смесителе 8 исходных порошкообразных (отходов производств) компонентов минеральных удобрений (карбамид, фосфат аммония, хлористый калий и т. п.) с измельченным торфом, модификатором и водой с целью получения пластичной пасты требуемой влажности; гранулирование пасты в экструдере 7 с получением частиц цилиндрической формы (рис. 2); сушка гранул до требуемой конечной влажности в плотном слое конвективной сушилки 5.

В соответствии с агрохимическими требованиями соотношение между питательными компонентами в комплексном удобрении можно за-

дать в виде $N:\varphi P_2O_5:\psi K_2O$ [3]. Где ψ и φ – коэффициенты, принимающие любое значение, например, 0,5; 1,0; 1,5; и т.д.. Следовательно, расчет химического состава комплексного органоминерального удобрения (ОМУ) сводится к нахождению дополняющих друг друга зависимостей ψ и φ , зависящих от размера гранул и расхода материальных потоков компонентов.

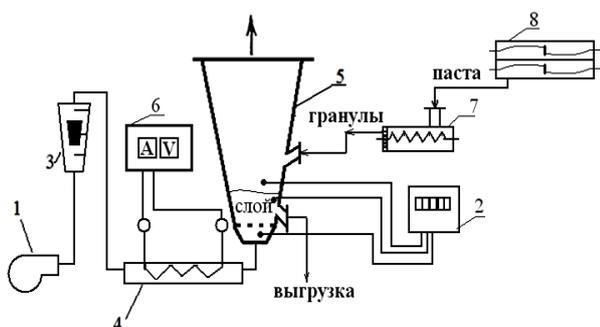


Рис. 1. Технологическая схема лабораторной установки для получения КГУ на основе торфа: 1 – газодувка; 2 – прибор для измерения температур; 3 – ротаметр для измерения расхода воздуха; 4 – электрокалорифер; 5 – аппарат КС; 6 – электрощит, 7 – шнековый гранулятор; 8 – “Z”-образный смеситель
Fig. 1. The technological scheme of reception of the granulated sorbents on the basis of peat: 1 – blower; 2 – temperature meter; 3 – air flow meter; 4 – electric heater; 5 – KC device; 6 – electric shield; 7 – screw granulator; 8 – Z shaped mixer



Рис. 2. Фотография гранул NPK ОМУ цилиндрической формы размером 5×6 мм
Fig. 2. Photograph of granules of NPK WMD of cylindrical shape with the size of 5×6 mm

Методика расчета химического состава NPK ОМУ на основе торфа

Расчет химического состава комплексных удобрений можно осуществлять по двум взаимодополняющим друг друга методам: а) для одной усредненной по размеру гранулы; б) для заданной производительности установки по твердой фазе.

Алгоритм расчета химического состава органо-минерального удобрения предполагает решение системы уравнений (1)-(15):

1. массовая доля компонентов, входящих в готовый продукт:

$$g_i = \frac{G_i}{\sum_1^n G_i}, \quad (1)$$

где G_i – соответственно масса торфа ($G_{\text{тор}}$), минеральных удобрений ($G_{\text{мин.уд.}}$), модификатора КМЦ ($G_{\text{КМЦ}}$);

2. плотность гранулы:

$$\rho_{gp} = \sum_1^n \rho_i \cdot g_i, \quad (2)$$

где ρ_i , g_i – плотность и массовая доля i - компонента в грануле;

3. масса гранулы:

$$G_{gp} = V_{gp} \cdot \rho_{gp}, \quad (3)$$

где V_{gp} – объем гранулы; ρ_{gp} – плотность гранулы;

4. количество гранул в слое:

$$n_{шт} = \frac{G_{сл}}{G_{gp}}, \quad (4)$$

где $G_{сл}$ – масса слоя гранул;

5. поверхность гранул в слое:

$$F_{сл} = n_{шт} F_{част} = n_{шт} \pi D_{gp} (0,5 D_{gp} + h_{gp}); \quad (5)$$

6. массы полезных компонентов:

- масса азота в мочеvine и моноаммоний-фосфате:

$$G_N = b_N^{моч.} \cdot g_M \cdot 0,785 D_{gp}^2 \cdot h_{gp} \cdot \rho_M + b_N^{фа.} \cdot g_{фа} \cdot 0,785 D_{gp}^2 \cdot h_{gp} \cdot \rho_{фа}; \quad (6)$$

- масса фосфора в моноаммонийфосфате:

$$G_{gp}^{P_2O_5} = b_{P_2O_5} \cdot g_{фа} \cdot G_{gp}; \quad (7)$$

- масса калия в хлористом калии:

$$G_{gp}^{K_2O} = b_{K_2O} \cdot g_K \cdot G_{gp}; \quad (8)$$

- коэффициенты φ и ψ :

$$\varphi = \frac{G_{gp}^{P_2O_5}}{G_{gp}^N}; \quad (9)$$

$$\psi = \frac{G_{gp}^{K_2O}}{G_{gp}^{P_2O_5}}; \quad (10)$$

- соотношение по химическому составу

NPK в комплексном удобрении:

$$N:\varphi P_2O_5:\psi K_2O \quad (11)$$

Содержание азота в грануле:

$$N = \frac{G_{gp}^N}{G_{gp}} \quad (12)$$

Содержание фосфора в грануле:

$$P_2O_5 = \frac{G_{gp}^{P_2O_5}}{G_{gp}} \quad (13)$$

Содержание калия в грануле:

$$K_2O = \frac{G_{gp}^{K_2O}}{G_{gp}} \quad (14)$$

Суммарное содержание питательных веществ в грануле:

$$NPK = N + P_2O_5 + K_2O \quad (15)$$

Методика расчета химического состава, базирующаяся на уравнениях (1)-(15), была реализована в компьютерной программе Mathcad 15.

Разработанный алгоритм расчета химического состава NPK ОМУ, позволяет регулировать в получаемом удобрении требуемый набор соотношений N:P₂O₅:K₂O. Например, на лабораторной установке (рис. 1) было получено комплексное удобрение марки N:P₂O₅:K₂O = 19:20:20 с содержанием 81 (масс.%) минеральных удобрений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В основе расчетно-экспериментальных исследований получения комплексных гранулированных модифицированных ОМУ был выбран метод математического планирования экстремальных экспериментов (ПФЭ) типа 23 [4, 5].

В качестве исследуемых параметров были выбраны: Y₁ – конечная влажность гранул, доли; Y₂ – прочность гранул, МПа; Y₃ – коэффициент относительного растворения гранул, разы.

Независимые переменные, их интервалы и уровни варьирования: X₁ – температура воздуха под решеткой (70-80-90), °С; X₂ – содержание модификатора в исходной смеси (1-2-3), масс %; X₃ – время сушки (20-25-30), мин; X₄ – масса слоя (70-

80-90), гр.; X₅ – расход воздуха (30-35-40), м³/ч., не достигающего 80% до расхода, соответствующего началу псевдооживления.

Матрица планирования эксперимента и результаты исследований представлены в таблице.

В результате статистической обработки результатов исследования, включающих оценку значимости коэффициентов регрессионных уравнений по критерию Стьюдента и проверку адекватности уравнений по критерию Фишера, были получены следующие регрессионные зависимости, характеризующие качественные характеристики получаемого продукта:

1. Уравнение для определения влажности:

$$y_1 = 0,00628 - 0,00047x_1 - 0,00097x_2 - 0,000515x_3 - 0,00047x_4 + 0,00062x_5; \quad (16)$$

2. Уравнение для определения прочности:

$$y_2 = 1,291 + 0,451x_1 + 0,169x_2 + 0,244x_3 - 0,182x_5; \quad (17)$$

3. Уравнение для определения растворимости:

$$y_3 = 9,3825 + 0,0675x_1 - 0,0425x_2 - 0,1325x_5 \quad (18)$$

Поиск технологических параметров процесса осуществлялся методом крутого восхождения Бокса – Уилсона, позволивший разработать рациональные технологические условия получения КГУ в промышленности.

Таблица

Матрица планирования и результаты исследований эксперимента

Table. Lanning matrix and experimental results

№ п/п	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	Y ₁		Y ₂	Y ₃
							Температура воздуха под решеткой	Содержание модификатора	Время сушки	Масса слоя	Расход воздуха	Влажность гранул			
												Начальная	Конечная		
							°С	В пасте, %	мин	г	м ³ /ч	Абс (масс.)%	Абс (масс.)%	МПа	разы
1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	70	1	20	90	40	8,77	0,96	1,72	12,95
2	+1	+1	-1	-1	-1	-1	90	1	20	70	30	11,58	0,64	2,16	8,71
3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	70	3	20	70	40	6,94	0,617	1,64	11,46
4	+1	+1	+1	-1	+1	-1	90	3	20	90	30	11,64	0,5	2,066	5,38
5	+1	-1	-1	+1	+1	-1	70	1	30	90	30	9,3	0,49	1,875	13,86
6	+1	+1	-1	+1	-1	+1	90	1	30	70	40	13,4	0,809	2,066	8,14
7	+1	-1	+1	+1	-1	-1	70	3	30	70	30	9,81	0,633	1,97	10,2
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	90	3	30	90	40	11,3	0,374	2,161	10,26

На рис. 3 представлено сравнение расчетных (17) и экспериментальных данных по изменению прочности удобрений в зависимости от концентрации модификатора и температуры воздуха под решеткой.

Из рис. 3 видно, что при повышении концентрации модификатора от 1 до 3 (масс.%) и температуры воздуха под решеткой от 70 до 90 °С прочность гранул существенно увеличивается и достигает значения 1,8 МПа. Отклонение расчета

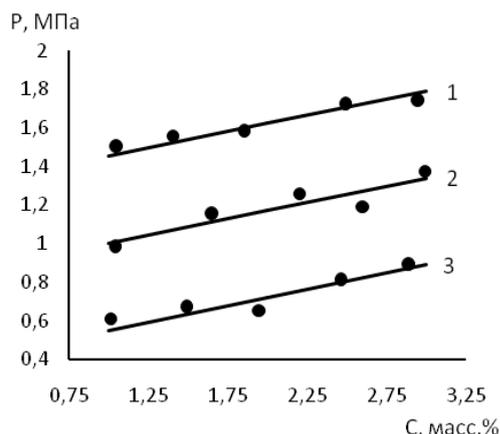


Рис. 3. Зависимость прочности (P) гранул NPK ОМУ от концентрации модификатора (С) при различной температуре воздуха под решеткой: 1-90 °С; 2-80 °С; 3-70 °С. Точки – эксперимент, линии – расчет

Fig. 3. The strength of granules of NPK WMD on the concentration of the modifier (C) at different air temperature under the grid: 1-90 °C; 2-80 °C; 3-70 °C. Dots – experiment, lines – calculation

ЛИТЕРАТУРА

1. Ковалёв Н.Г., Поздняков А.И., Мукасеев Д.А. Торф, торфяные почвы, удобрения. М.: Изд. ВНИИМЗ. 1998. 222 с.
2. Ненайденко Г.Н., Торлопов А.В. Применение торфа в сельском хозяйстве Ивановск. обл. Иваново: Иван.гос. сельхоз. акад. 2004. 95 с.
3. Овчинников Л.Н. Грануляция минеральных удобрений во взвешенном слое. Иваново: ИГХТУ. 2010. 168 с.
4. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химической технологии. М.: Химия. 1971. 496 с.
5. Овчинников Л.Н., Овчинников Н.Л. Расчетно-экспериментальные исследования получения органоминеральных сорбентов на основе торфа. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2012. Т. 55. Вып. 11. С. 89-92.

REFERENCES

1. Kovalyov N.G., Pozdnyakov A.I., Mukaseev D.A. Peat, peat soils, fertilizer. M.: Izd. VNIIMZ. 1998. 222 p (in Russian).
2. Nenaïdenko G.N., Torlopov A.V. Application of peat in agriculture of Ivanovo region. Ivanovo: Agricultural. Acad. 2004. 95 p (in Russian).
3. Ovchinnikov L.N. Granulation of mineral fertilizers in the fluidized bed: monographya. Ivanovo: ISUCT. 2010. 168 p. (in Russian).
4. Kafarov V.V. Methods of cybernetics in chemical technology. M.: Khimiya. 1971. 496 p. (in Russian).
5. Ovchinnikov L.N., Ovchinnikov N.L. Computational and experimental investigations of organic-mineral sorbents based on peat. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 11. P. 89-92 (in Russian).

Поступила в редакцию 25.04.2017

Принята к опубликованию 07.08.2017

Received 25.04.2017

Accepted 07.08.2017

Т 60 (9)	ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»	2017
V 60 (9)	IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHOLOGIYA RUSSIAN JOURNAL OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY	2017

СОДЕРЖАНИЕ

Международная конференция молодых ученых, работающих в области углеродных материалов.....4

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,
коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Получение высокотемпературных пеков с использованием реакций переноса водорода от каменноугольного пека к реакционноспособным органическим соединениям5
Кабак А.С., Андрейков Е.И., Сафаров Л.Ф.

Механические и теплофизические свойства фольг на основе низкоплотных углеродных материалов 11
Калашник Н.А., Ионов С.Г.

Углеродные нанотрубки, синтезированные из одноатомных спиртов, для армирования полимеров 17
Караева А.Р., Лазарева Е.С., Жукова Е.А., Урванов С.В., Мордкович В.З.

Взаимодействие кремния с графитовым квазимонокристаллом23
Овчинникова М.С., Полушин Н.И., Бубненко И.А., Кадыров К.У.

Сорбционные и десорбционные свойства детонационного наноалмаза.....27
Плотников В.А., Богданов Д.Г., Макаров С.В., Богданов А.С.

Исследование методом эмр структурно-химических изменений природного углеродосодержащего материала при СВЧ-воздействии33
Кашкина Л.В., Петраковская Э.А., Емельянова Т.Ю., Стебелева О.П.

Теплоемкость и намагниченность синтетического мгриита в диапазоне температур от 2 до 350 К39
Ярославцев А.А., Незнахин Д.С., Тарелкин С.А.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

(неорганических и органических веществ,
теоретические основы)

Влияние углеродных нановолокон/нанотрубок на формирование физико-механических и триботехнических характеристик полимерных композитов на основе термопластичных матриц СВМПЭ и ПЭЭК45
Панин С.В., Корниенко Л.А., Алексенко В.О., Нгуен Дык Ань, Иванова Л.Р.

Влияние высокого давления на электрическое сопротивление и структуру двустенных углеродных нанотрубок52
Соколовский Д.Н., Волкова Я.Ю., Зеленевский П.С., Бабушкин А.Н.

Исследование электроемкостных свойств углеродных нанотрубок, модифицированных азотом.....57
Чичкань А.С., Чесноков В.В.

Влияние дисперсионной среды на процессы механохимического окисления железа.....	61
Жучко Е.С., Ильин А.А., Румянцев Р.Н., Лапшин М.А., Гришин И.С., Волкова А.В., Ильин А.П.	
Углеродное волокно с Pd/Ni покрытием в реакции электроокисления спиртов.....	76
Шестаков Г.А., Поленов Ю.В., Егорова Е.В.	
Электропроводность Li ⁺ -допированного пилларного монтмориллонита.....	82
Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Карасёв Н.С.	
Системный анализ химического реактора как объекта управления.....	92
Невиницын В.Ю., Лабутин А.Н., Волкова Г.В., Девятьяров А.Н.	
Исследование процесса получения комплексных гранулированных органоминеральных удобрений продолжительного действия на основе торфа.....	100
Овчинников Л.Н.	

T 60 (9)	ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»	2017
V 60 (9)	IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHOLOGIYA RUSSIAN JOURNAL OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY	2017

CONTENTS

International conference of young scientists working in the field of carbon materials4

CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid
and high-molecular compounds)

Obtaining of high-temperature coal-tar pitch by hydrogen transfer reactions from medium-temperature coal-tar pitch to reactive organic compounds.....5	Kabak A.S., Andreikov E.I., Safarov L.F.
Mechanical and thermophysical properties of graphite foils based on low-density carbon materials11	Kalashnik N.A., Ionov S.G.
Carbon nanotubes synthesized from monohydric alcohols for reinforcement of polymers17	Karaeva A.R., Lazareva E.S., Zhukova E.A., Urvanov S.A., Mordkovich V.Z.
Interaction of silicon with graphite quasi-single crystal.....23	Ovchinnikova M.S., Polushin N.I., Bubnenkov I.A., Kadyrov K.U.
Sorption and desorption properties of detonation nanodiamond27	Plotnikov V.A., Bogdanov D.G., Makarov S.V., Bogdanov A.S.
Study of structural-chemical changes in natural carbon-containing material at microwave impact33	Kashkina L.V., Petrakovskaya E.A., Yemelyanova T.Yu., Stebeleva O.P.
Heat capacity and magnetization of synthetic mgriite between 2 and 350 K.....39	Yaroslavtsev A.A., Neznakhin D.S., Tarelkin S.A.

CHEMICAL TECHNOLOGY

(inorganic and organic substances.
Theoretical fundamentals)

Influence of nanofibers/nanotubes on physical-mechanical and tribotechnical properties of polymer composites based on thermoplastic UHMWPE and PEEK matrixes45	Panin S.V., Kornienko L.A., Alexenko V.O., Nguyen Duc Anh, Ivanova L.R.
Effect of high pressure on electrical resistance and structure of double-walled carbon nanotubes.....52	Sokolovsky D.N., Volkova Ya.Yu., Zelenovskiy P.S., Babushkin A.N.
Investigation of electro-capacitive properties of carbon nanotubes modified by nitrogen.....57	Chichkan A.S., Chesnokov V.V.

Influence of dispersion medium on processes of mechanochemical oxidation of iron	61
Zhuchko E.S., Il'in A.A., Rumyantsev R.N., Lapshin M.A., Grishin I.S., Volkova A.V., Ilyin A.P.	
Pd/Ni-metallized carbon fiber in electrooxydation of alcohols	76
Shestakov G.A., Polenov Yu.V., Egorova E.V.	
Electric conductivity of Li ⁺ -doped pillar montmorillonite	82
Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Karasev N.S.	
System analysis of chemical reactor as control object	92
Nevinitsyn V.Yu., Labutin A.N., Volkova G.V., Devetyarov A.N.	
Investigation of process of obtaining complex granulated organo-mineral fertilizers of prolonged action based on peat	100
Ovchinnikov L.N.	

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений" серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1. Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.
2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.
3. Экологические проблемы химии и химической технологии.
4. Обзорные статьи.
5. Краткие сообщения.
6. Научные и методические проблемы.
7. Письма в редакцию.
8. Персоналии.

Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и/или теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. Все представленные статьи должны быть подготовлены **14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5. Поля:** верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1,5 см. Объем статьи не должен превышать 12 страниц текста, включая список литературы, таблицы (**не более 4, ширина - 8,4 см**) и рисунки (**ширина – 8 см**), число которых - не более 4, включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. **Рисунки, таблицы**, а также подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам **на русском и английском языках** должны размещаться **в тексте статьи**. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 4-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30-и страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. **В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения**, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

4. **Структура статьи.** В верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с названия статьи, затем инициалы и фамилии автора (не более 6 чел.), расширенная аннотация полужирным курсивом, отражающая основное содержание статьи (**аннотация не должна полностью дублировать выводы статьи**), ключевые слова статьи. Далее указывается вся предыдущая информация (Название, ФИО авторов, расширенная аннотация, ключевые слова) на английском языке. **Аннотация не должна быть меньше 200 слов!** Затем следует текст статьи, в котором должны быть выделены следующие разделы: введение, методика эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы в 2 вариантах: 1 вариант включает русские и английские источники в оригинальном написании, 2 вариант – все источники должны быть указаны на английском языке. Под списком литературы справа указываются слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. В случае обнаружения неидентичности между бумажным и электронным носителями верным считается электронная версия статьи. Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

К статье должны быть приложены:

1. Разрешение (направление) высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
2. Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
3. Договор о передаче авторских прав.
4. Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, название организации и подразделений, полный адрес организации с указанием индекса, телефон, e-mail) на русском и английском языках. Необходимо указать автора для переписки.

СТАТЬИ НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ РАССМАТРИВАЮТСЯ ВНЕ ОЧЕРЕДИ

Оформление литературных ссылок

Все русскоязычные литературные источники должны быть указаны на русском и (ОТДЕЛЬНЫМ СПИСКОМ) на английском языках. Издания, которые не переводятся, необходимо указать транслитерацией в соответствии с общепринятыми международными правилами, в конце каждого такого источника должна стоять пометка (in Russian).

(см. <http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html>).

ОБЯЗАТЕЛЬНО указание DOI для источников литературы

- Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, название статьи, *сокращенное название журнала*, год, номер тома, номер или выпуск, страницы и DOI: 10.6060/2012.01.01.
Например: **Мартьянов М.М.** Метод определения химического состава. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125 DOI: 10.6060/2012.01.01. **Martynov M.M.** Method for determining of chemical composition. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian). DOI: 10.6060/2012.01.01.
- Для книг должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги переводится, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартьянов М.М.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с. **Martynov M.M.** Radiography of polymers (*переводится*). L.: Khimiya. 1972. 93 p.
- Тезисы докладов и труды конференций: Например: **Мартьянов М.М.** Название доклада. Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартьянов М.М.** Название доклада. Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- Авторские свидетельства и патенты: Например: **Мартьянов М.М.** А.С. 652487 РФ. Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартьянов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
- Депонирование: Например: **Мартьянов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНТИ 12.05.98. № 1235.
- На диссертации и авторефераты ссылаться запрещается.

При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников. Вместо символа «№» в английском языке ставится буква «N»

Например: **Martynov M.M.** Method for determining of chemical composition. *Heterocycles*. 2003. V. 7. N 11. P. 1603-1609. DOI: 10.6060/2012.01.01.

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на непубликованные работы.**

Авторам необходимо соблюдать следующие правила:

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.
2. **НЕ ДОПУСКАЕТСЯ**: применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; формирование рисунка средствами MS Word.
3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.
4. **Графические материалы выполняются черно-белыми!** Графики принимаются в редакторах **MS Excel, Origin**, структурные формулы в **ChemWind**. Другие форматы принимаются только с дистрибутивами редакторов. Фотографии принимаются в формате **jpg, tif**, разрешением для черно-белых **300 dpi**, серых **450 dpi**.

Рисунки и формулы по ширине **не должны превышать 8 см**, при этом их шрифт должен соответствовать **11 шрифту MS Word**. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка, в круглых скобках необходимо указать размерность на английском языке. Например: ось следует обозначать **t, мин (min)** (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы (не буквами) *курсивным* шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с **толщиной линий не менее 0,75 пт**.

ОБЯЗАТЕЛЬНО: Если автор использует способ электронной подачи статьи на сайте журнала, то в редакцию необходимо представить **оригиналы документов и 1 экземпляр статьи в распечатанном виде** с пометкой «**Электронная подача**», в левом верхнем углу, для предотвращения разногласий в написании математических и химических формул.

Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований и этики научных публикаций, редакцией не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: <http://journals.isuct.ru/ctj/>

Редакционная коллегия и редакция журнала в своей деятельности руководствуются международными этическими правилами научных публикаций, включающими правила порядочности, конфиденциальности, надзора за публикациями, учет возможных конфликтов интересов и др., следуя рекомендациям Комитета по этике научных публикаций (**Committee on Publication Ethics**)

MAIN REQUIREMENTS FOR MANUSCRIPT SUBMISSION

Journal "Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Seriya "Khimiya I Khimicheskaya Tekhnologiya" publishes the studies of employees of Institutes and Universities of RF, RAS, and CIS and other foreign authors.

The main Journal headings:

1. Inorganic, organic, analytical, physical, and colloidal chemistry and chemistry of high-molecular compounds;
2. Chemical technology of inorganic and organic substances, theoretical foundations;
3. Ecological problems of chemistry and chemical technology;
4. Reviews;
5. Short communications;
6. Scientific and methodological problems;
7. Letters to editorial board;
8. Personals.

Manuscripts which are submitted to Journal must satisfy the following requirements:

1. The study has to correspond to Journal specialization, to have the certain novelty, to have problem meaning, to have applied value and theoretical foundation. Editorial board solves the question on publication or rejection of article. That decision is final one.

2. The articles have to present the condensed and clear description of results obtained without repetition the same data in the article text, Tables and Figures.

3. At the beginning of article (above a title) in the upper right corner it is necessary to print the index of universal decimal classification (UDC). The article must start with title of the article, then the initials and surnames of the author (not more than 6 persons). After that the organization name where study was carried out and E-mail is pointed out. Before main text the short annotation is printed with the bold italic. The annotation has to reflect the basic content of article. Under annotation it is necessary to write the article key words. The text should be included introduction, description of experimental methods, results and their discussion, and conclusions. The article is finished by the list of references. Under the list of references on the left the department title is written. On the right it is necessary to write "Received to editorial office". The manuscript should be signed by all authors.

4. All submitted papers should be printed with the 14 font of "Times New Roman". The line space is 1.5. Article volume cannot be more than 10 pages of text including references, tables (amount is not more than 4, 8.4 cm of width) and figures (8 cm of width). The amount of figures cannot be more than 4 including figures marked as a,b,c etc. Margins are the following: upper – 2 cm, left – 3 cm, lower – 2 cm, right – 1.5 cm. The volume of short communications is not more than 3 pages of text, 1 table and 2 figures. The volume of Reviews cannot be more than 30 pages. In Letters to editorial board the articles containing newest results are published. The article title and annotation cannot include formulae, abbreviations even in general use. It is necessary to avoid abbreviations which are not in general use. At the first use of abbreviation it is obligatory to decipher it in complete form. Handwritten inserts are not allowed. **The article abstract must not be less than 200 words.**

5. Authors send the electron carrier with the materials of paper and two printed copies. The content of electronic version and printed one should be identical. In a case of discrepancy of both versions the electron version of the article will not be considered. The electron version will be considered as the right in a case of slight discrepancy of both versions. The electron carrier should be inserted in a separate cover. Authors and article title are indicated on the cover.

To manuscript the following materials should be supplemented:

- Author's families, article title, annotation, figure captions, headlines, and notes for Tables have to be prepared using English and Russian languages! (It is necessary to prepare the separate file on electron carrier and printed copy!)
- Permission of organization for publishing
- Documents confirming the possibility of open publication of article materials
- Recommendation of appropriate department in a form of certified extract from the minutes of department
- Copyright agreement
- Data on authors (Surname, first name, patronymic, scientific degree, title, position, home address, home phone, office phone, E-mail).

Submission of references. It is necessary to submit two versions of references. One of them is Russian and another – English. In Russian version the English and Russian articles are written as is. For English version the Russian publications which are not translated are written with transliteration according to generally accepted international rules. In the end of every such publication it is necessary to write (in Russian)

(see <http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html>)

• *For Journal paper* - surname, initials for all authors and article title should be pointed as well as abbreviated Journal name, year, volume number or issue, pages and DOI. For example, **Martynov V.V.** Radiography of polymers. *High Energy Chemistry*. 2010. V. 52. N 5. P. 123-125 (in Russian). DOI: 10.6060/2012.01.01. Instead of № symbol it is necessary to use symbol N for English version.

In some cases the Journal has English version. If you use this version, it is necessary to write the output data and Journal name as in English version. In this case (in Russian) is not written.

• *For books* it is necessary to write surname, initials for all authors, book title, place and publisher name, year, and amount of pages. For example, **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 p. (in Russian). (in Russian) is not written if the book was printed in foreign language (not Russian).

• *Theses of presentations and proceedings of Conference*. For example, Martynov M.M. Title of presentation. Theses of presentations of VII Scient. Conference (Full name). M.: Publisher. 2006. P. 259-262 (in Russian). **Martynov M.M.** Title of presentation. Proceedings of Name of Conference. V. 5. M. 2000. P. 5-7 (in Russian). (in Russian) is not written if the Theses or Proceedings were printed in foreign language (not Russian).

• *Inventors certificate and Patents*. For example, **Martynov M.M.** RF Inventors certificate 652487. B.I. 2000. N 20. P. 12-14; **Martynov M.M.** RF Patent N 2168541. 2005.

• *Deposit manuscript*. For example, **Martynov M.M.** Title. M.: Dep. VINITI. 12.05.98. N 1235;

At submission of foreign literature, it is necessary to follow the rules as for Russian literature

Authors should be avoided the references on difficulty accessible publications something like extended abstracts of dissertations, Proceedings of local conferences etc. It is not allowed to use the references on unpublished works and on extended abstracts of dissertations and dissertations itself.

Authors should be used the following regulations:

1. The article has to be submitted applying MS Word for Windows. Text starts from left border. Indentation is 15 mm.
2. It is not allowed: style application at text forming; introducing the changes in template or creating the own template; word spacing; application of gaps in front of punctuation marks (including inside of brackets); after punctuation marks the one space is done; application of operation "Insert to the end of page"; making the figures by tools of MS Word.
3. The words inside paragraph necessary to separate by one space. The text should be written without forced hyphens. We ask: do not overload the article with the large amount of formulae, figures, and curves. Apply for formula making in MS Equation (MS Word) the sets (Styles/Sizes) on default only.
4. The graphic materials have to be made as black-and-white. Figures are accepted at applying of MS Excel, Origin only. For making of chemical formulae it is necessary to use ChemWind. Other systems are allowed together with author's distribution disk. Photos are accepted in tif format. Resolution for black and white photos is 300 dpi, for color one – 450 dpi. The width of figures and formulae cannot be more than 8 cm. Their font has to correspond to 10 font of MS Word. For figures the frames and nets are not allowed. Designation of axis variables (the symbols are used only, then comma, then 1 space, and dimension. For example, t, s) is placed at outer side of figure as well as the numbers. It is not allowed to make these designations into figure field. The experimental curves have to numbered with italic font. All explanations are given in figure capture only. No legends and comments are allowed in figure field. The figures have to make using line thickness of not less than 0.75.

*The editorial office does not consider the articles submitted without observance of the requirements mentioned above.
In this case the manuscripts are not returned.*

The information on published issues is placed on Journal official site: <http://journals.isuct.ru/ctj/>

The Journal operates in accordance with the international publication ethics principles, including but not limited to privacy policy, vigilance over the publications, consideration of possible conflict of interests, etc. The editorial board follows the recommendations of the Committee on Publication Ethics