

ОСОБЕННОСТИ ПИРОЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И АТТЕСТАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ*

*С.Ю. Загинайченко¹, Д.В. Щур¹, М.Т. Габдуллин^{2,3}, Н.Ф. Джавадов⁴,
Ал.Д. Золотаренко¹, Ан.Д. Золотаренко¹, А.Д. Золотаренко¹,
С.Х. Мамедова⁴, Г.Д. Омарова⁴, З.Т. Мамедова⁴*

¹Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
отдел № 67, д. 3, ул. Кржижановского, Киев, 03142, Украина

факс: 38 (044) 424-0381; e-mail: shurzag@materials.kiev.ua
²Казахстанско-Британский технический университет (КБТУ)

д. 71, пр. аль-Фараби, Алматы, 050040, Казахстан; тел.: +7 (727) 221-10-00

³Национальная нанотехнологическая лаборатория (ННЛОТ, КазНУ им. аль-Фараби)

д. 71, пр. аль-Фараби, Алматы, 050040, Казахстан

тел.: +7 (727) 221-10-00

⁴Национальная академия авиации Азербайджана

Мардакянское шоссе, пос. Бина Хазарский, Баку, AZ1045, Азербайджан

тел.: +7 (727) 221-10-00

doi: 10.15518/isjaee.2018.19-21.072-090

Заключение совета рецензентов: 15.05.18 Заключение совета экспертов: 24.05.18 Принято к публикации: 01.06.18

Рассмотрены особенности пиролизического синтеза и аттестации углеродных наноструктурных материалов. Отмечено, что при проведении пиролиза на формирование продукта могут влиять следующие факторы: конструкция реактора, способ введения энергии, подготовка и химический состав газовой смеси, а также выбор и подготовка катализатора. Проведено исследование наноуглеродных продуктов в процессе их нагрева от комнатной температуры до 1 400 °С, установлен температурный интервал взаимодействия этих продуктов с воздухом. Показано, что особенности окисления на воздухе различных углеродных наноматериалов являются индивидуальными для каждой наноструктуры. Исследования сажи, фуллерита, нанотрубок, графита позволили дать качественную оценку наличия в продуктах синтеза (неизвестного состава) различных углеродных структур. Температуры изменения массы оказались полезными для определения состава их смесей.

В работе показано, что анализ кривых, соответствующих окислению исходной фуллереносодержащей сажи, свидетельствует о присутствии в образце по меньшей мере трех фаз. Кроме того, анализ продуктов пиролиза показал, что на параметры взаимодействия (скорость и температура) углеродных наноструктур с кислородом воздуха особое влияние оказывает степень графитизации таких структур. Так, при пиролизе ацетилен на стенках кварцевого реактора образуется зеркальная графитоподобная пленка, причем характер кривых окисления этой плёнки идентичен характеру окисления графита МПГ-7, но несколько смещен в высокотемпературную область. Впервые проведен комплексный анализ углеродных наноструктур, полученных различными методами, а также показана возможность классификации углеродных наноструктур по их термической устойчивости на воздухе при нормальном давлении.

Ключевые слова: графит; фуллерит; углеродные наноструктурные материалы; сажа; окисление; термогравиметрия; дифференциально-термический анализ.

*Загинайченко С.Ю., Щур Д.В., Габдуллин М.Т., Джавадов Н.Ф., Золотаренко Ал.Д., Золотаренко Ан.Д., Золотаренко А.Д., Мамедова С.Х., Омарова Г.Д., Мамедова З.Т. Особенности пиролизического синтеза и аттестации углеродных наноструктурных материалов // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAE), 2018;19-21:72-90.



THE PECULIARITIES OF SYNTHESIS AND CERTIFICATION OF CARBON NANOSTRUCTURED MATERIALS

S.Yu. Zaginaichenko¹, D.V. Schur¹, M.T. Gabdullin^{2,3}, N.F. Javadov⁴,
A.I.D. Zolotareno¹, An.D. Zolotareno¹, A.D. Zolotareno¹, S.Kh. Mamedova⁴,
G.D. Omarova⁴, Z.T. Mamedova⁴

¹Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NASU

3 Krzhizhanovsky St., Kiev, 03142, Ukraine

fax: 38 (044) 424 03 81; e-mail: shurzag@materials.kiev.ua

²Kazakh-British Technical University (KBTU)

71 Ali al-Farabi Av., Almaty 050040, Kazakhstan; tel.: +7 (727) 221 10 00

³National Nanotechnology Laboratory, Al-Farabi Kazakh National University

71 Ali al-Farabi Av., Almaty, 050040, Kazakhstan; tel.: +7 (727) 221 10 00

⁴National Aviation Academy of Azerbaijan

Mardakyan Drive, Bina Khazarsky village, Baku, AZ1045, Azerbaijan

tel.: (+99412) 556 51 13

doi: 10.15518/isjaee.2018.19-21.072-090

Referred 15 May 2018 Received in revised form 24 May 2018 Accepted 1 June 2018

The paper considers the peculiarities of pyrolytic synthesis and attestation of carbon nanostructured materials. It is noted that the factors which influence the formation of the product during pyrolysis could be: the reactor design, the method of energy introduction, preparation and chemical composition of the gas mixture, as well as the choice and preparation of the catalyst. We have researched the nanocarbon products during their heating from room temperature to 1,400 °C and have found out the temperature interval of their interaction with air. The features oxidation by air various carbon nanomaterials are shown to be individual for each nanostructure. The studies of soot, fullerites, nanotubes, graphite have made it possible to give a qualitative assessment of the presence in the products of synthesis (unknown composition) of various carbon structures. The temperatures of the change in mass proved to be useful for determining the composition of their mixtures.

The paper shows that analysis of the curves corresponding to the oxidation of the initial fullerene-containing soot indicates the presence of at least three phases in the sample. Moreover, pyrolysis products analysis has showed that the degree of graphitization of such structures exerts a special influence on the interaction parameters (speed and temperature) of carbon nanostructures with air oxygen. During the acetylene pyrolysis, a mirror graphite-like film forms on the walls of the quartz reactor. The nature of its oxidation curves is identical to the character of the oxidation of graphite MPG-7, but is somewhat shifted to the high-temperature region. In this paper, a complex analysis of carbon nanostructures obtained by various methods is carried out for the first time, and it is also shown that carbon nanostructures can be classified according to their thermal stability in air at normal pressure.

Key words: graphite; fullerite; carbon nanostructured materials; soot; oxidation; thermogravimetry; differential-thermal analysis.



Светлана Юрьевна
Загинайченко
Svetlana
Zaginaichenko

Сведения об авторе: д-р физ.-мат. наук, вед. научн. сотрудник отдела № 67 Института проблем материаловедения НАН Украины.

Образование: Днепропетровский национальный университет по специальности «Физик. Преподаватель физики» (1979 г.); Днепропетровский металлургический институт, аспирантура (1982 г.).

Область научных интересов: физические свойства металлов, упорядоченных сплавов, фуллеренов на уровне молекулярно-кинетической теории; теоретическое изучение фазовых превращений в системах «металл – водород» и углеродных материалах; определение растворимости водорода в этих твердых телах, сравнение теоретических результатов с экспериментальными данными.

Публикации: около 500, в том числе 7 монографий.

h-index 25

Information about the author: D.Sc. in Physics and Mathematics, Professor, Senior Researcher at Laboratory no. 67 “Investigation of Processes and Systems of Hydrogen and Solar-Hydrogen Energy Transformation” in Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine, Kiev.

Education: Dnepropetrovsk National University with degree of Physicist, Teacher of Physics, 1979; Dnepropetrovsk Metallurgical Institute, postgraduate studies, 1982.

Research interests: physical properties of metals, ordering alloys, fullerenes on the level of molecular-kinetic theory; theory of phase transformations in metal-hydrogen systems and carbon materials; determination of hydrogen solubility in these solids, comparison of theoretical results with experimental data.

Publications: about 500, including 7 monographs.



Дмитрий
Викторович Щур
Dmitry Schur

Сведения об авторе: канд. хим. наук, зав. отделом № 67 «Водородного материаловедения и углеродных наноструктур» Института проблем материаловедения НАН Украины.

Образование: Киевский политехнический институт по специальности «Химик-технолог» (1980–1985 гг.); Институт проблем материаловедения НАН Украины, аспирантура (1986–1990 гг.).

Область научных интересов: водородное материаловедение и углеродные наноструктуры (синтез, свойства и применение); водородная и углеродная плазма; особенности процессов гидрирования материалов и углеродных наноструктур; применение материалов в качестве систем для хранения водорода.

Публикации: более 530, в том числе 9 монографий и 4 патента.
h-index 27

Information about the author: Ph.D. in Chemistry, Professor, Chief of Laboratory no. 67 “Investigation of Processes and Systems of Hydrogen and Solar-Hydrogen Energy Transformation” in Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine, Kiev.

Education: Kiev Polytechnic Institute with degree in Chemical Engineering, 1980–1985; Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine, postgraduate studies, 1986–1990.

Research interests: hydrogen materials science and carbon nanostructures (synthesis, properties and application); the hydrogen and carbon plasma; the peculiarities of the hydrogenation processes of materials and carbon nanostructures; the use of materials as systems for hydrogen storage.

Publications: more than 530, 9 monographs, 4 patents.



Александр
Дмитриевич
Золотаренко
Alexander Zolotarenko

Сведения об авторе: канд. хим. наук, старший научный сотрудник Института проблем материаловедения Национальной академии наук (ИМПС НАН Украины).

Образование: Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт» (НТУУ «КПИ») (2008 г.), химический факультет; канд. физ.-хим. наук, Институт проблем материаловедения НАН Украины (ИМПС НАНУ), Лаборатория «Водородные материалы и химия углеродных наноматериалов» Украины.

Область научных интересов: синтез металлоуглеродных наноконструкций в газовой и жидкой средах, изучение их структуры и магнитных свойств; синтез углеродсодержащих соединений пиролитическим методом; физико-химические особенности синтеза углеродсодержащих материалов.

Публикации: 57.
h-index 17

Information about the author: Ph.D. in Chemistry, Senior Researcher at Institute for Problems of Materials Science of National Academy of Sciences (IMPS NASU).

Education: National Technical University of Ukraine “Kiev Polytechnic Institute” (NTUU “KPI”, 2008), The Faculty of Chemistry and Chemical Engineering; Ph.D. in Physical Chemistry at Institute for Problems of Materials Science NASU (IMPS NASU), Laboratory “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials” of Ukraine.

Research interests: synthesis of metal-carbon nanocomposites in the gaseous and liquid media, the study of their structure and magnetic properties; the synthesis of carbon-containing compounds by pyrolytic method; physicochemical features of the synthesis of carbon-containing materials.

Publications: 57.



Анатолий
Дмитриевич
Золотаренко
Anatoliy Zolotarenko

Сведения об авторе: канд. хим. наук, старший научный сотрудник Института проблем материаловедения Национальной академии наук (ИМПС НАН Украины).

Образование: Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт» (НТУУ «КПИ») (2008 г.), химический факультет; канд. физ.-хим. наук, Институт проблем материаловедения НАН Украины (ИМПС НАНУ), Лаборатория «Водородные материалы и химия углеродных наноматериалов» Украины.

Область научных интересов: синтез металлоуглеродных наноконструкций в газовой и жидкой средах, изучение их структуры и магнитных свойств; синтез углеродсодержащих соединений пиролитическим методом и физико-химические особенности синтеза углеродсодержащих материалов.

Публикации: 59.
h-index 10

Information about the author: Ph.D. in Chemistry, Senior Researcher at Institute for Problems of Materials Science of National Academy of Sciences (IMPS NASU).

Education: National Technical University of Ukraine “Kiev Polytechnic Institute” (NTUU “KPI”, 2008), The Faculty of Chemistry and Chemical Engineering; Ph.D. in Physical Chemistry, Institute for Problems of Materials Science NASU (IMPS NASU), Laboratory “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials” of Ukraine.

Research interests: synthesis of metal-carbon nanocomposites in the gaseous and liquid media, the study of their structure and magnetic properties; the synthesis of carbon-containing compounds by pyrolytic method; physicochemical features of the synthesis of carbon-containing materials.

Publications: 59.





Алексей Дмитриевич
Золотаренко
Aleksey Zolotareenko

Сведения об авторе: канд. хим. наук, стар. науч. сотрудник отдела № 67 «Водородного материаловедения и углеродных наноструктур» Института проблем материаловедения НАН Украины.

Образование: Киевский политехнический институт по специальности «Композиционные и порошковые материалы, покрытия» (2004 г.); Институт проблем материаловедения НАН Украины, аспирантура (2008 г.).

Область научных интересов: химия углеродных наноматериалов и водородное материаловедение; углеродная и водородная плазма; особенности процессов формирования углеродных наноструктур; применение материалов в качестве систем для хранения водорода.

Публикации: 96, в том числе главы в монографиях и 4 патента.
h-index 17

Information about the author: Ph.D. In Chemistry, Senior Researcher, Laboratory No 67 "Investigation of Processes and Systems of Hydrogen and Solar-Hydrogen Energy Transformation" in Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine.

Education: Kiev Polytechnic Institute with degree in Chemical Engineering, 2004; Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine, Postgraduate Studies, 2008.

Research interests: chemistry of carbon nanomaterials and materials science hydrogen; carbon and hydrogen plasma; the features of the processes of formation of carbon nanostructures; hydrogen materials science; the use of materials as hydrogen storage systems.

Publications: 96, including the chapters in monographs and 4 patents.



Маратбек
Тулбергенович
Габдуллин
Maratbek Gabdullin

Сведения об авторе: канд. физ.-мат. наук, директор Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа при Казахском национальном университете имени аль-Фараби.

Образование: Казахский национальный университет имени аль-Фараби по специальности «Физик» (1999 г.).

Область научных интересов: нанотехнологии; термодинамические свойства неидеальной плазмы.

Публикации: более 60.

Information about the author: Ph.D. in Physics and Mathematics, Director of National Nanotechnological Laboratory of open type at Al-Farabi Kazakh National University.

Education: Al-Farabi Kazakh National University "Physicist", 1999.

Research interests: nanotechnology; the thermodynamic properties of nonideal plasma.

Publications: more than 60.



Нариман
Фарман оглу Джавадов
Nariman F. Javadov

Сведения об авторе: сотрудник кафедры химии и материаловедения Национальной академии авиации Азербайджана.

Образование: «Азербайджанский институт нефтехимии» по специальности «инженер-экономист по организации и экономике химической промышленности».

Область научных интересов: синтез полимеров, полимерных композиций и композитных материалов; химия углеродных наноматериалов и их применение.

Публикации: более 40, в том числе главы в монографиях и 12 патентов.

Information about the author: Employee of the Department of Chemistry and Materials Science, National Academy of Aviation in Azerbaijan.

Education: Azerbaijan Oil and Chemistry Institute in specialty Engineer and Economist for the Organization and the Economics of Chemical Industry.

Research interests: synthesis of polymers, polymer compositions and composite materials; chemistry of carbon nanomaterials and their application.

Publications: more than 40, including chapters in monographs and 12 patents.



Севда Хуршуд
гзы Мамедова
Sevda K. Mammadova

Сведения об авторе: канд. хим. наук, доцент, зав. кафедрой «Химия и материаловедение» Национальной академии авиации Азербайджана.

Образование: Азербайджанский государственный университет, химический факультет, по специальности «Химик», «Педагог химии» (1969 г.); Институт нефтехимических процессов Академии наук, аспирантура (1974 г.).

Область научных интересов: материаловедение и синтез гетерогенных катализаторов; изучение особенностей процессов гидрирования, дегидрирования, дегидроциклизации, изомеризации и дегидродиспропорционирования углеводородов.

Публикации: более 50, в том числе 4 авторских свидетельства и 1 патент.

Information about the author: Ph.D. in Chemistry, Associate Professor, Head of the Department of Chemistry and Materials Science, National Aviation Academy of Azerbaijan.

Education: Azerbaijan State University, Chemical Faculty, specialist in Chemistry, 1964–1969; Institute of Petrochemical Processes of Academy of Sciences of Azerbaijan, postgraduate studies, 1970–1974.

Research interests: material science and synthesis of heterogeneous catalysts; study of the features of hydrogenation, dehydrogenation, dehydrocyclization, isomerization and dehydrodisproportionation of hydrocarbons.

Publications: more than 50, including 4 author's certificates and 1 patent.





Гюльнара Джамал
гызы Омарова
Gulnara J. Omarova

Сведение об авторе: канд. техн. наук, доцент кафедры «Химия и материаловедение» Национальной академии авиации Азербайджана.

Образование: Московский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева по специальности «Химическая технология высокомолекулярных соединений».

Область научных интересов: морская экология; дистанционные аэрокосмические исследования; высокомолекулярные соединения; композитные материалы; нанотехнологии.

Публикации: более 40, в том числе 1 монография, 5 учебных пособий и методических указаний.

Information about the author: Ph.D. in Engineering, Associate Professor, the Chemistry and Materials Science Department at National Aviation Academy of Azerbaijan.

Education: Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, specializing in the chemical technology of high-molecular compounds.

Research interests: marine ecology; remote aerospace monitoring; high-molecular compounds; composite materials; nanotechnologies.

Publications: more than 40, including 1 monograph, 5 manuals and guidelines.



Зубейда Тарлан
гызы Мамедова
Zubeyda T. Mammadova

Сведение об авторе: преподаватель кафедры «Химия и материаловедение» Национальной Академии Авиации Азербайджана.

Образование: Бакинский государственный университет, химический факультет, по специальности «Химик» (бакалавр), магистр по специальности «Органическая химия и химическая технология»

Область научных интересов: тонкий органический синтез; нанотехнологии; полимерные материалы.

Публикации: более 7.

Information about the author: lecturer at the Chemistry and Materials Science Department of National Aviation Academy of Azerbaijan.

Education: Baku State University, Chemical Faculty, Bachelor in Chemistry, Azerbaijan State Pedagogical University, master degree in "Organic chemistry and chemical technology".

Research interests: fine organic synthesis; nanotechnology; polymeric materials.

Publications: more than 7.

1. Введение

В связи с открытием фуллеренов и формированием нового направления в нанонауке широко изучается ряд углеродных наноструктур, которые могут формировать миллионы себе подобных производных [1]. Такие наноструктуры различаются геометрией, структурой, содержанием атомов углерода, различными примесями и способом их присоединения. Каждая индивидуальная структура имеет свои собственные физические и химические свойства, которые, в частности, могут проявляться при взаимодействии с кислородом воздуха.

Поскольку все синтезируемые углеродные наноструктуры можно условно разделить (по температуре взаимодействия с кислородом воздуха) на две части: дографитовые и графеноподобные, – диапазон температур до 800 °С является более насыщенным нано-

структурами и по этой причине более интересной температурной зоной для изучения взаимодействия углеродных материалов с кислородом воздуха. Выше 800 °С графиты начинают интенсивно окисляться на воздухе.

Информация о термостойкости на воздухе, полученная для каждой индивидуальной углеродной наноструктуры, может быть полезной для идентификации этих структур. Кроме того, эта информация может использоваться для качественного и полуколичественного экспресс-анализа различных продуктов, синтезируемых различными методами.

В настоящей работе впервые проведен комплексный анализ углеродных наноструктур, полученных различными методами, а также показана возможность классификации углеродных наноструктур по их термической устойчивости на воздухе при нормальном давлении.

Список обозначений	
<i>Буквы греческого алфавита</i>	
τ	Время, мин
<i>Буквы латинского алфавита</i>	
C60	Фуллерит
T	Температура, градусы К
<i>Аббревиатуры</i>	
DSC	Дифференциальная сканирующая калориметрия
DTA	Дифференциальный температурный анализ
DTG	Скорость изменения массы
TG	Термическая гравиметрия
TPD	Термическая программируемая десорбция
МУНТ	Многослойные углеродные нанотрубки
УНТ	Углеродные нанотрубки

2. Условия эксперимента

В работе применялось три метода синтеза углеродных наноструктур: пиролитический [2]; дуговой в инертной газовой среде [3, 4]; дуговой в жидкой фазе [5–7]. Все эти методы предполагают деструкцию прекурсора, но время пребывания продукта в зоне реакции в каждом из них отличается на семь порядков:

- 1) пиролитический метод синтеза – 1×10^4 сек.;
- 2) дуговой синтез в газовой фазе – 1×10^{-3} сек.;
- 3) дуговой синтез в жидкой фазе – 1×10^{-10} сек.

При анализе образующегося продукта применяются следующие методы: фотоэлектронная спектроскопия [8–13]; сканирующая электронная микроскопия; просвечивающая электронная микроскопия; окислительный термогравиметрический анализ [14–16]; рентгеновский анализ; эмиссионный спектральный анализ; Оже-спектроскопия; рамановская спектроскопия. В работе описывался окислительный термогравиметрический анализ [14–18], который авторы настоящей статьи применяли и в работах [19–22].

2.1. Пиролитический метод синтеза

Углеродные наноструктуры, полученные пиролизом углеводородов, ученые наблюдали и начали серьезно изучать после изобретения электронного микроскопа в 50-х годах прошлого века. В качестве основных методов их синтеза применяли пиролитическое разложение углеводородов и диспропорционирование СО на металлических катализаторах на основе элементов группы железа. При проведении пиролиза важными факторами, влияющими на формирование продукта, могут быть: конструкция реактора, способ введения энергии, подготовка и химический состав газовой смеси, а также выбор и подготовка катализатора (рис. 1).

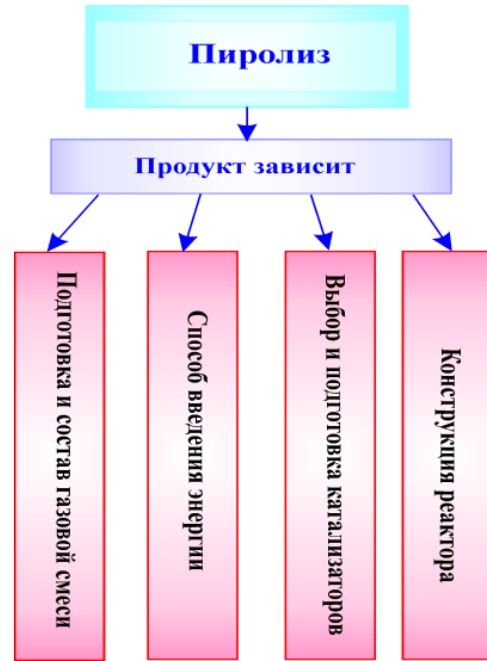


Рис. 1 – Параметры, влияющие на морфологию и выход продукта

Fig. 1 – Parameters affecting morphology and product yield

Особое место в ходе исследования отводится процессу приготовления и составу газовой смеси. Смесь обычно включает газ-носитель и газ (или пар), который является источником углерода. Кроме того, к газовой смеси может быть добавлен жидкий или газообразный катализатор. В экспериментах N_2 , He, Ar, H_2 и их смеси используются в качестве носителей (рис. 2). Источником углерода обычно служат СО, углеводороды, углеродсодержащие соединения и их смеси. Газовая смесь предварительно очищается, осушается и нагревается (при необходимости).



Рис. 2 – Приготовление и состав реакционной смеси
Fig. 2 – Preparation and composition of the reaction mixture

Энергия вводится в реакционную зону следующими способами: конвективным, плазменным, лучистым и комбинированным (рис. 3).

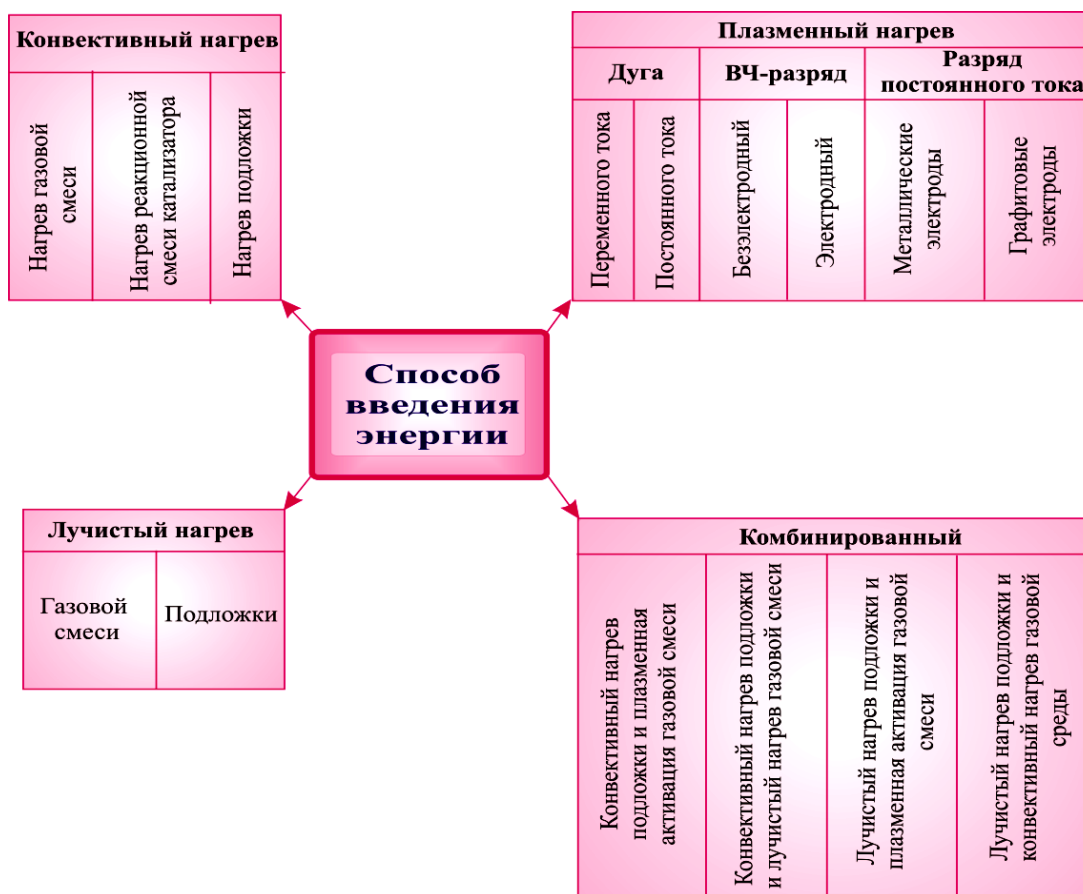


Рис. 3 – Способы введения энергии, используемые при проведении исследований
 Fig. 3 – Methods of energy introduction used in research

В экспериментах использовались два типа установок, специально предназначенных для проведения реальных исследований: с горизонтальным и вертикальным расположением реакторов. В оборудовании с горизонтальным реактором была задействована

одиночная или двояная печь (одна для нагрева катализатора, а другая для нагрева подложки). На установке с вертикальным реактором реактор вращается на 360° вокруг оси, перпендикулярной оси реактора (рис. 4).



Рис. 4 – Конструкция реактора
 Fig. 4 – Reactor design

Особенно важным в пиролитическом синтезе наноструктур для реальных исследований является выбор и подготовка катализатора (рис. 5). В экспериментах использовались как жидкие, так и твердые катализаторы. Жидкие катализаторы вводили в реакционную

зону при комнатной температуре или предварительно нагревали. Твердые катализаторы использовали в виде порошков или наносили на подложку. В качестве порошковых катализаторов брались смеси металлов с углеродом, углерод, металлы или их смеси.

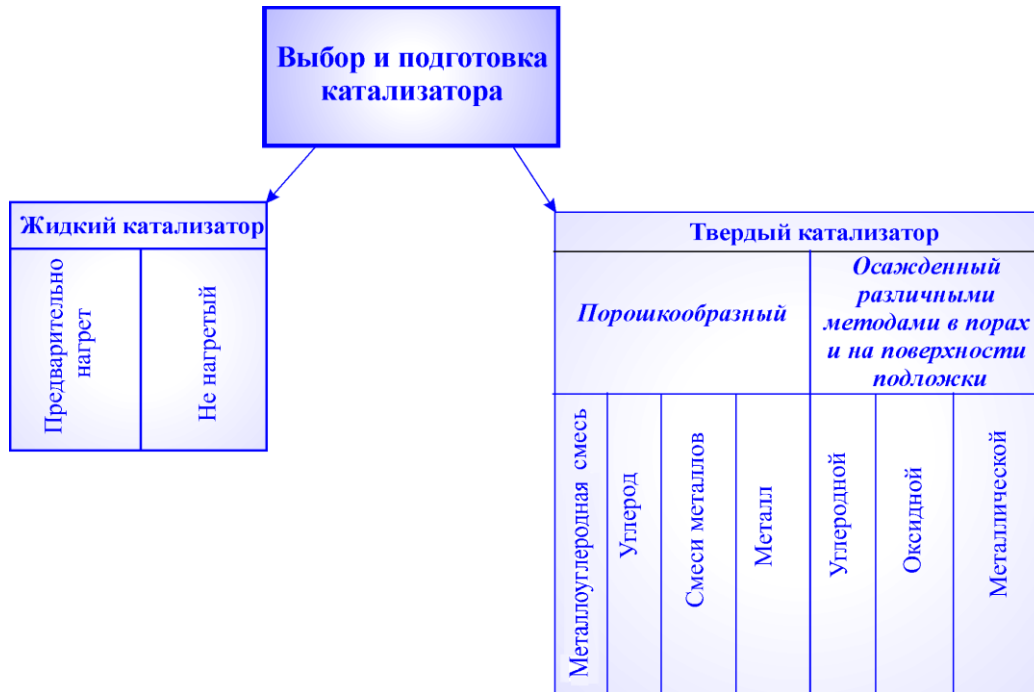


Рис. 5 – Выбор и подготовка катализатора
Fig. 5 – Selection and preparation of catalyst

В качестве подложки для нанесения катализатора использовали следующие материалы: 1) оксиды – SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , La_2O_3 ; 2) слоистые материалы – графит, пластины с регулярно расположенными порами, гидриды циркония и титана.

В ходе исследований наблюдалось множество случаев различного расположения частиц катализатора как на кончиках УНТ (рис. 6), так и в ее объеме. Помимо этого, наблюдался рост как нанотрубок, так и волокон и на Ni, и на LaNi_5 катализаторах.

В ходе исследований в основном изучали влияние катализатора на морфологию и выход углеродных наноструктур.

В зависимости от условий синтеза и природы катализатора, синтезируемый продукт получали в виде пучков или канатов, состоящих из правильно уложенных УНТ. В зависимости от времени выдержки в зоне реакции УНТ могут иметь вид: *a*) войлока (или леса УНТ) при $\tau < 1$ мин; *b*) пучков параллельно уложенных УНТ при $\tau = 15$ мин; *c*) в виде ватоподобного продукта при $\tau = 120$ мин (рис. 7).

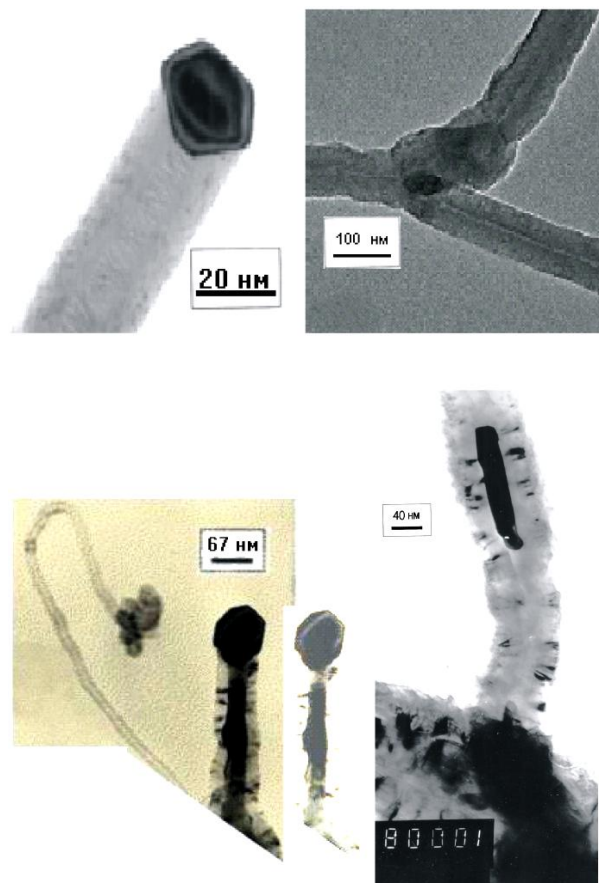
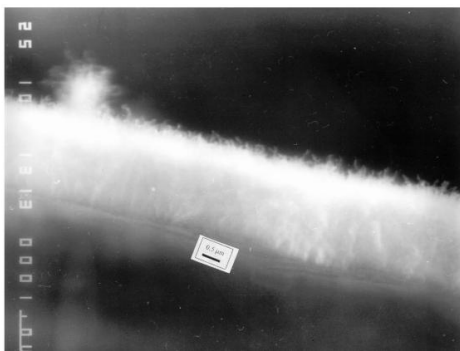
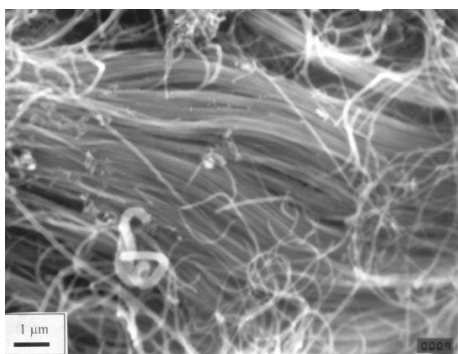


Рис. 6 – Способ расположения частицы катализатора и механизм роста углеродных нанотрубок
Fig. 6 – Method for positioning the catalyst particle and the growth mechanism of carbon nanotubes

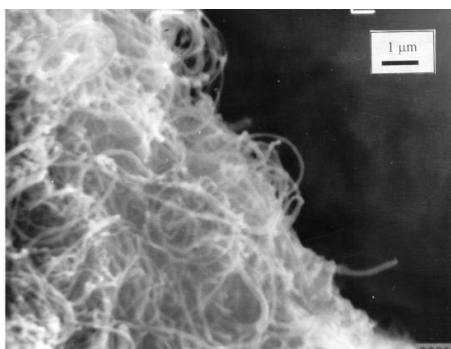




a



b



c

Рис. 7 – Различные виды синтезируемого продукта в зависимости от времени τ выдержки в зоне реакции:
 a – $\tau < 1$ мин; b – $\tau = 15$ мин; c – $\tau = 120$ мин
Fig. 7 – Different types of synthesized product as a function of time τ holding in the reaction zone:
 a – $\tau < 1$ min; b – $\tau = 15$ min; c – $\tau = 120$ min

При замене никелевого катализатора на фуллереновый был синтезирован более плотный продукт, состоящий из УНТ малого диаметра ($2 \div 7$ нм) (рис. 8).

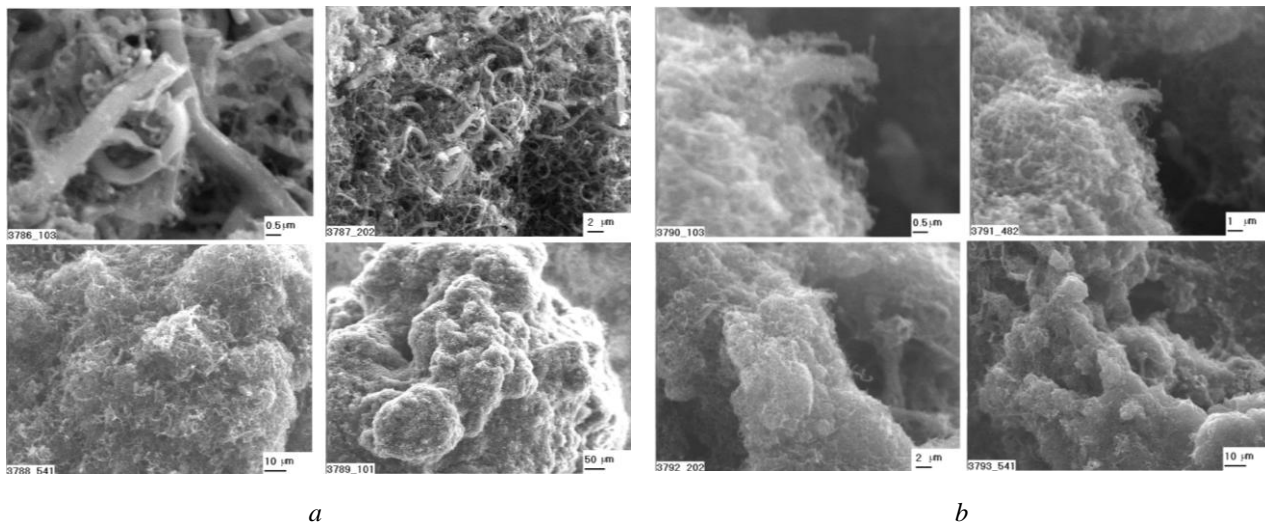


Рис. 8 – Продукт, синтезированный на никелевом (a) и фуллереновом (b) катализаторах
Fig. 8 – Product synthesized on nickel (a) and fullerene (b) catalysts

Добавка Mo в никелевый катализатор приводит к увеличению выхода УНТ и уменьшению выхода аморфного углерода (рис. 9a). При использовании $LaNi_5$ катализатора в виде высокодисперсного (наноразмерного) порошка образуются УНТ диаметром $1,5 \div 5$ нм (рис. 9b). Наноразмерный порошкообраз-

ный катализатор получали дуговым распылением металла в жидкой фазе. Механизм влияния Ni-катализатора на образование Y-образных структур показан на рис. 9c.

Каталитические частицы, инкапсулированные в объем нанотрубок, хорошо видны на рис. 9d.

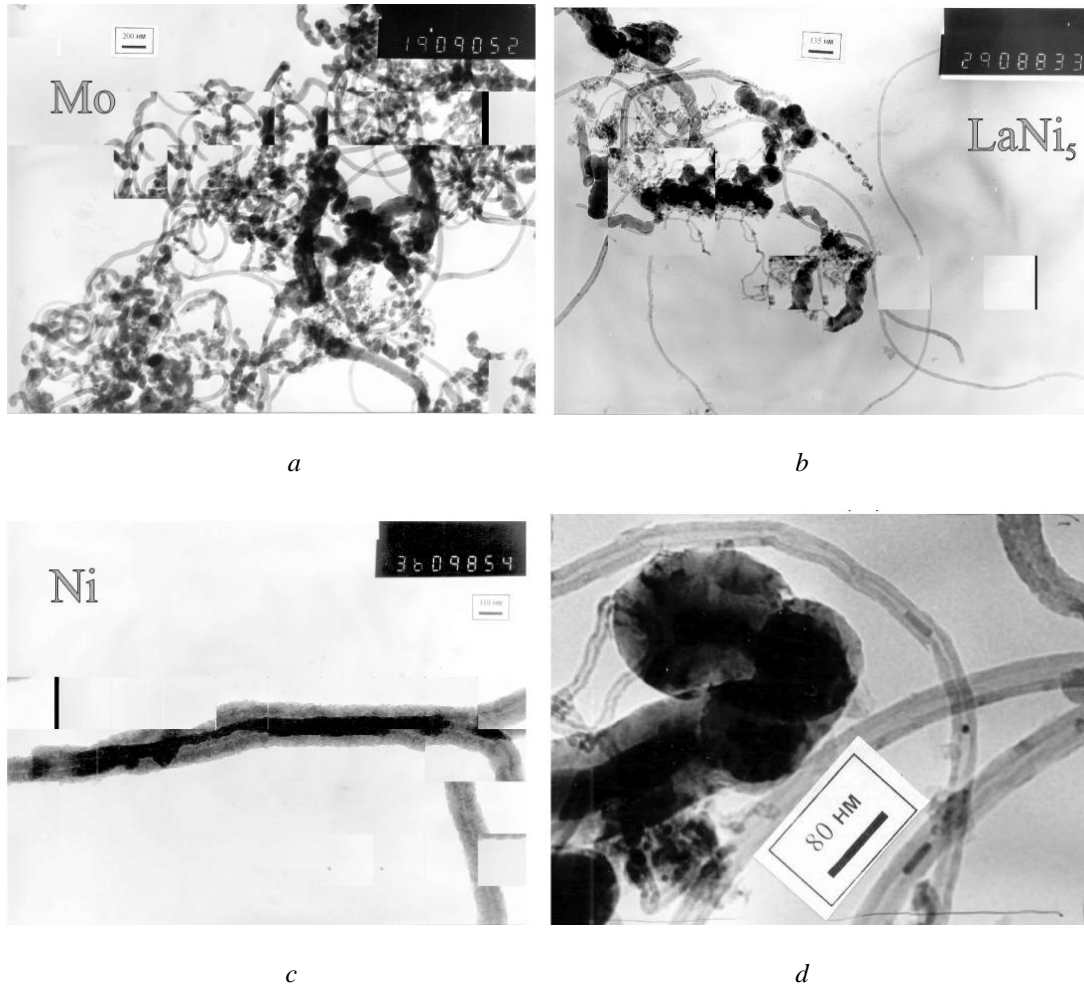


Рис. 9 – Влияние катализаторов на выходящий продукт:
 а – на молибденовом; б – на LaNi_5 ; в, д – на Ni катализаторах
Fig. 9 – Catalysts effect on the product:
 а – on the molybdenum; б – on LaNi_5 ; в, д – on Ni catalysts

Синтез спиралевидных пространственных наноструктур, равномерно скрученных в виде колец или спиралей, представляет особый интерес для создания композиционных материалов.

2.2. Продукты дугового синтеза

В качестве примера растворимых углеродных наноструктур исследовались фуллерены, полученные методом дугового синтеза. Было рассмотрено окисление трех партий (различного происхождения) фуллеритов C_{60} : (I) – фуллериты, получаемые в Черногловке; (II) – фуллериты, получаемые в Нижнем Новгороде; (III) – фуллериты, получаемые в Киеве и их смеси.

3. Результаты термоанализа исследуемых продуктов

Термоанализ различных наноструктур проводился на приборе «Дериватограф Q-1500D» в условиях динамического нагрева от комнатной темпера-

туры до 1 400 °С. Дериватограф представляет собой многофункциональную систему термического анализа, позволяющую одновременно получать информацию о температуре вещества (T), которая изменяется с контролируемой скоростью в данной среде, об изменении массы (TG), скорости изменения массы (DTG), изменении энтальпии вещества (DTA), вызванном химическими реакциями или фазовыми превращениями, сопровождающимися высвобождением (экзоэффект) или поглощением (эндоэффект) тепла [8]. В качестве исходного материала для синтеза наноструктур дуговым методом был выбран графит класса МПГ-7. В экспериментах использовались углеродные наноструктурированные материалы, полученные в лаборатории № 67 Института материаловедения Национальной академии наук Украины, а также фуллериты, полученные в Черногловке (I), Нижнем Новгороде (II) и Киеве (III). Основные результаты исследований приведены в таблице и показаны на рис. 10–19.



Таблица

Результаты термоанализа углеродных наноматериалов

Table

Results of thermoanalysis of carbon nanomaterials

№ п/п	Материал	Температурный интервал термического взаимодействия, °С	DTG		DTA	
			$T_{1max}, °C$	$T_{2max}, °C$	$T_{1max}, °C$	$T_{2max}, °C$
1.	Исходный графит	600 ÷ 840	783		782	
2.	Фуллериты: C60(I)* C60(II)** C60(III)*** C70(II) смесь C60+C70(III)	380 ÷ 580	470		465	
		420 ÷ 580	480		475	
		370 ÷ 600		565		570
		300 ÷ 575	500		505	
		370 ÷ 600		575		565
3.	Сажа, полученная дугowym методом (до экстракции)	290 ÷ 810	605		620	
4.	Сажа, полученная дугowym методом (после экстрагирования в толуоле)	270 ÷ 790	660		670	
5.	Неочищенные МУНТ, полученные методом пиролиза толуола при 1 200 °С	400 ÷ 610		586	585	
6.	Продукт пиролиза ацетилена на Ni-Cu катализаторе при 1 200 °С	396 ÷ 700		586	590	
7.	Продукт пиролиза ацетилена на Ni-Cu катализаторе при 500 °С	400 ÷ 530	445	465	445	480
8.	Продукт пиролиза ацетилена на LaNi ₅ : Ni-Cu катализаторе (A:B = 70:30) при: a) 500 °С b) 650 °С	300 ÷ 550	420		420	510
		330 ÷ 620	430		440	510
9.	Продукт пиролиза ацетилена на латунной подложке при 650 °С	310 ÷ 600		545		550
10.	Продукты пиролиза ацетилена на Ni-катализаторе: без отжига отжиг до 800 °С в гелии отжиг до 1 000 °С в гелии отжиг до 1 200 °С в гелии отжиг до 1 400 °С в гелии	370 ÷ 530	445	490	460	495
		450 ÷ 620	500	580	505	585
		500 ÷ 670	580	635	585	650
		510 ÷ 690	590	670	586	675
		515 ÷ 700	645		675	
11.	Графитизированная пленка на стенках реактора (пиролиз)	600 ÷ 980			795	

* (I) – фуллериты, получаемые в Черногловке; ** (II) – фуллериты, получаемые в Нижнем Новгороде; *** (III) – фуллериты, получаемые в Киеве.

3.1. Исследование исходного графита

Окисление исходного графита происходило в интервале температур 600 ÷ 840 °С (рис. 10). При нагревании графита от 600 °С до 700 °С потеря массы составила около 10 %. Выше 700 °С наблюдалось заметное увеличение скорости потери массы, которая достигала максимального значения при 783 °С. На кривой DTA этот процесс соответствует слегка асимметричному экзопику ($T_{max} = 782 °C$) (см. табл.).

3.2. Исследование растворимых углеродных наноструктур (фуллеритов C60, C70 и их смеси)

Было исследовано окисление трех партий продуктов дугowego синтеза (различного происхождения) фуллеритов C60 (рис. 11а-с, кривые 1-3, табл. п. 2), фуллерита C70 (рис. 11а-с, кривые 4, табл. п. 2) и их смеси (рис. 11а-с, кривые 5, табл. п. 2).

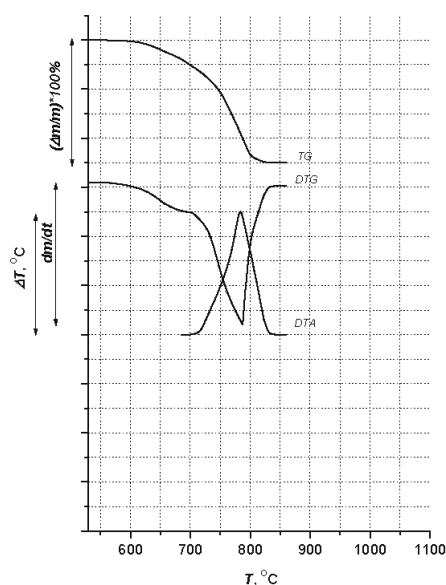


Рис. 10 – Термограмма исходного графита (МПГ-7)
Fig. 10 – Thermogram of the initial graphite (MPG-7)

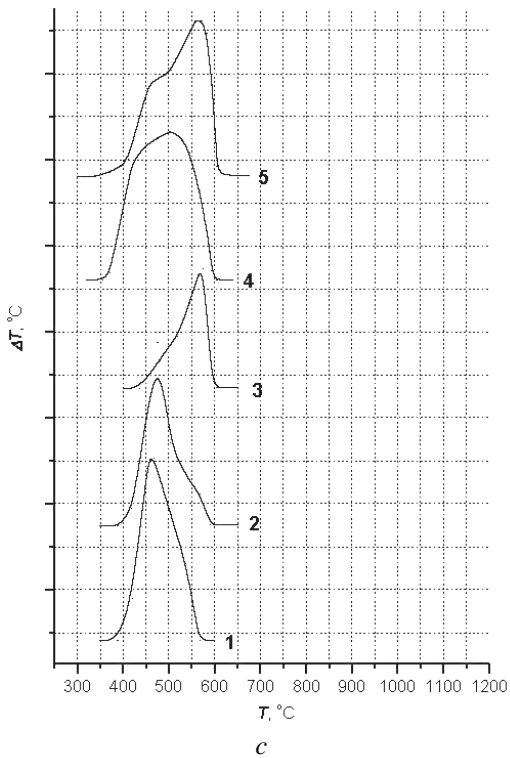
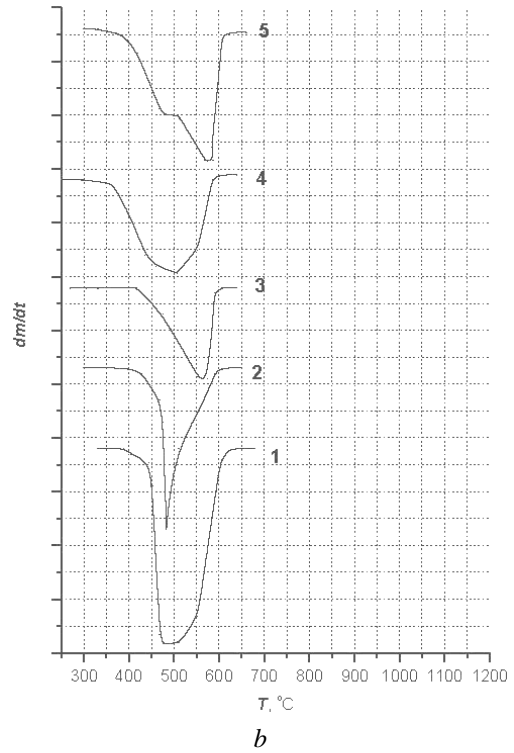
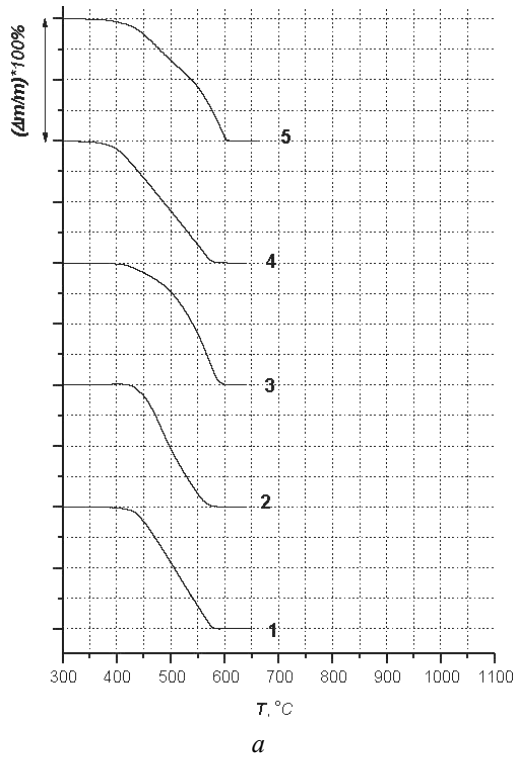


Рис. 11 – Термограммы фуллеритов C60, C70 и их смеси:
 а – кривые TG; б – кривые DTG; с – кривые DTA;
 1–3 – фуллериты C60(I), C60(II), C60(III) соответственно;
 4 – фуллерит C70(II); 5 – смесь фуллеритов C60 и C70(III)

Fig. 11 – Thermograms of fullerites C60, C70 and their mixtures:
 а – TG curves; б – DTG curves; с – DTA curves;
 1–3 – fullerites of C60 (I), C60 (II), C60 (III) respectively;
 4 – fullerite C70 (II); 5 – mixture of fullerites C60 and C70 (III)

Полученные результаты свидетельствуют о том, что, в общем, окисление фуллеритов C60 происходит в температурном диапазоне 370 ÷ 600 °С, однако форма пиков и температуры их взаимодействия (табл. п. 2) различны. Некоторое увеличение массы фуллерита C60 в области 400 ÷ 420 °С обусловлено, по-видимому, образованием оксофуллеритов.

Термическая деградация фуллерита C70 фиксировалась при более низкой температуре, что можно объяснить более низкой температурной стойкостью C70 по сравнению с фуллеритом C60. Этот процесс протекал в более широком (300 ÷ 575 °С) температурном интервале (табл. п. 2).



При окислении смеси C60 и C70 на кривой DTG (рис. 11b, кривая 5) появляется плечо ($T = 475\text{ }^\circ\text{C}$) и широкий пик ($T_{\text{max}} = 575\text{ }^\circ\text{C}$), а на кривой DTA (рис. 11c, кривая 5, см. табл. п. 2) – два перекрывающихся экзопика ($T_{\text{max}} = 565\text{ }^\circ\text{C}$).

Фуллереносодержащая сажа исследовалась до и после экстракции в толуоле.

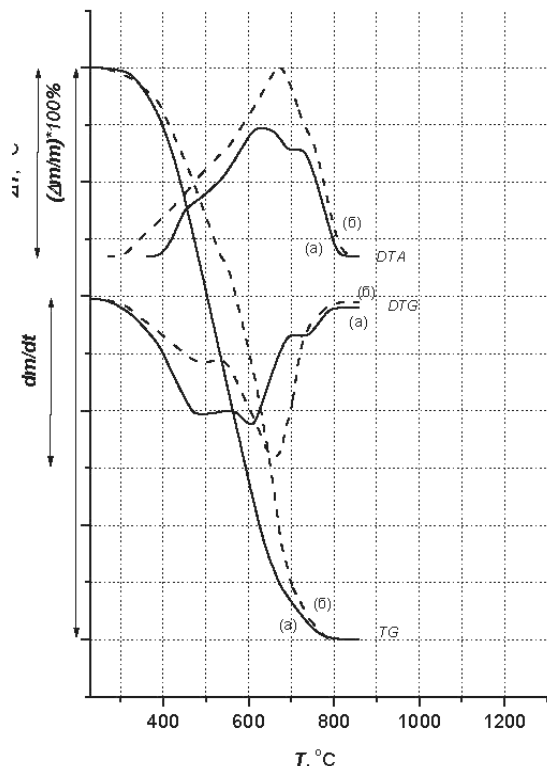


Рис. 12 – Термограмма пристенной фуллереносодержащей сажи, полученной дуговым методом:

- а – до экстрагирования (сплошная линия);
- б – после экстрагирования (пунктирная линия)

Fig. 12 – Thermogram of wall fullerene-containing soot obtained by the arc method:

- a – before extraction (solid line);
- b – after extraction (dashed line)

Термическое взаимодействие фуллереносодержащей сажи до экстракции (рис. 12a, см. табл. п. 3) происходило при температуре $290 \div 810\text{ }^\circ\text{C}$. Этот процесс на кривой DTG соответствует одному широкому пику ($T_{\text{max}} = 605\text{ }^\circ\text{C}$) и двум плечам ($T = 470\text{ }^\circ\text{C}$ и $735\text{ }^\circ\text{C}$), а на кривой DTA – трём перекрывающимся экзопикам ($T_{\text{max}} = 620\text{ }^\circ\text{C}$) (см. табл. п. 3). Термическое взаимодействие экстрагированной толуолом сажи с воздухом протекало при температуре $270 \div 790\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 12б, см. табл. п. 4). На кривых DTG и DTA главный пик увеличивается, становится острым, значение T_{max} возрастает (см. табл. п. 4), а остальные пики заметно уменьшаются (рис. 12б).

3.3. Продукты пиролиза

Результаты исследования продуктов, полученных методом пиролиза углеводородов, отражены на рис. 13–18 и в таблице (см. пп. 5–11).

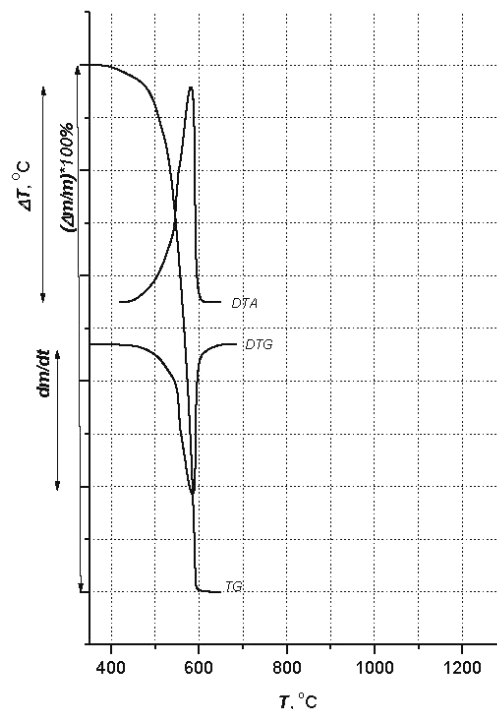


Рис. 13 – Термограмма неочищенных МУНТ, полученных методом пиролиза толуола при $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 13 – Thermogram of untreated MWCNs obtained by the method pyrolysis of toluene at $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$.

Неочищенные многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), полученные методом пиролиза толуола при $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$, окислялись в температурном интервале $400 \div 610\text{ }^\circ\text{C}$. Этому процессу на кривых DTG и DTA соответствует появление острых пиков ($T_{\text{max}} = 586\text{ }^\circ\text{C}$ и $585\text{ }^\circ\text{C}$) (рис. 13, см. табл. п. 5), что может свидетельствовать о хорошей однородности образца, полученного в этих условиях.

Продукты пиролиза ацетилена на Ni-Cu катализаторе, полученные при той же температуре $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 14a, см. табл. п. 6), окислялись в более широком температурном интервале ($395 \div 700\text{ }^\circ\text{C}$), но максимальные скорости процесса наблюдались при тех же значениях температуры (см. табл. пп. 5, 6). По-видимому, при пиролизе ацетилена кроме углеродных нанотрубок образуется аморфный углерод различных модификаций, обладающий разной термостойкостью.

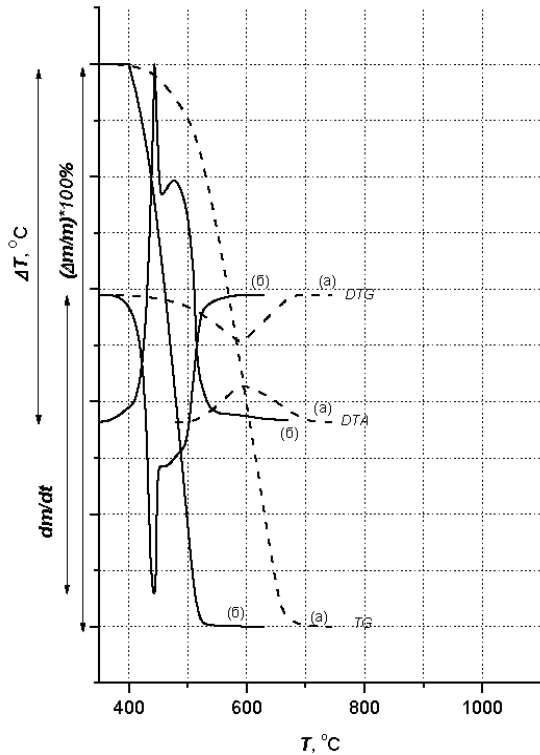


Рис. 14 – Термограмма продукта пиролиза ацетилена на Ni-Cu-катализаторе: а – при 1 200 °С (пунктирная линия); б – при 500 °С (сплошная линия)

Fig. 14 – Thermogram of the product of acetylene pyrolysis on a Ni-Cu catalyst: а – at 1,200 °C (dashed line); б – at 500 °C (solid line)

Если температуру пиролиза ацетилена на тех же катализаторах снижали с 1 200 °С до 500 °С (рис. 14б, см. табл. п. 7), то окисление продукта происходило в интервале 400 ÷ 530 °С. Этому процессу на кривых DTG и DTA соответствует появление двух острых перекрывающихся пиков ($T_{max} = 445$ °С, 480 °С), что свидетельствует о присутствии двух фаз, обладающих низкой термостойкостью (вероятнее всего, углеродных нанотрубок и полимерных образований).

При замене катализатора на $\text{LaNi}_5\text{:Ni-Cu}$ (в соотношении A:B = 70:30) температура начала взаимодействия продукта с кислородом воздуха, а также максимальные скорости процесса смещались в зону более низких температур. Процесс протекал в несколько более широком температурном интервале 300 ÷ 550 °С (рис. 15, см. табл. п. 8а). Продукт пиролиза ацетилена при 650 °С окислялся при более высоких температурах (рис. 16а, см. табл. п. 8б). Снижению термостойкости могло способствовать присутствие лантана, окисляющегося уже при комнатной температуре.

Окисление продукта пиролиза ацетилена, полученного на латунной подложке при 650 °С, протекало в интервале 310 ÷ 600 °С. На кривых DTG и DTA появляются достаточно широкие пики ($T_{max} = 545$ °С, 550 °С) (рис. 16а, см. табл. п. 9).

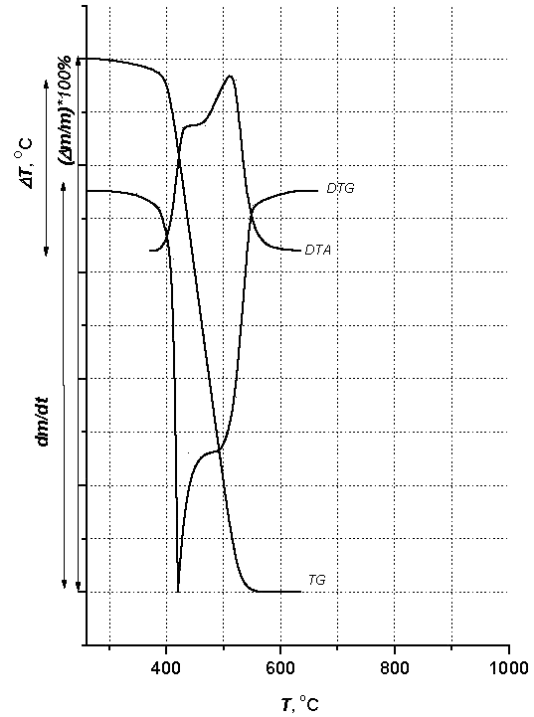


Рис. 15 – Термограммы продукта пиролиза ацетилена на $\text{LaNi}_5\text{:Ni-Cu}$ катализаторе (A:B = 70:30) при 500 °С
Fig. 15 – Thermograms of the product of acetylene pyrolysis on $\text{LaNi}_5\text{:Ni-Cu}$ catalyst (A: B = 70:30) at 500 °C

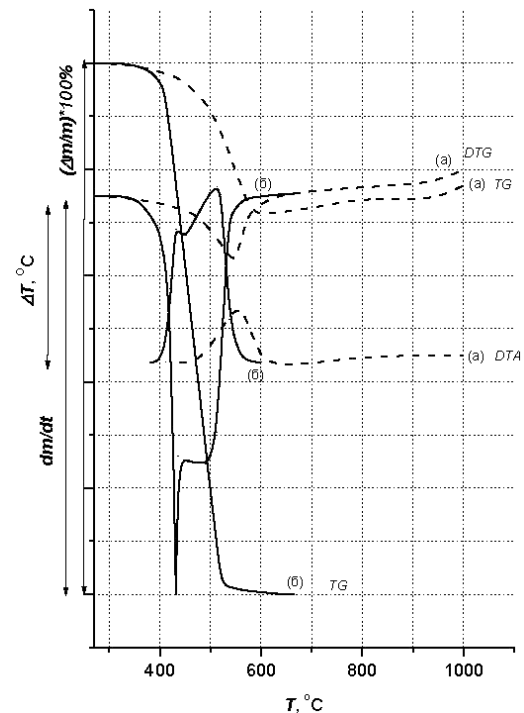


Рис. 16 – Термограммы продукта пиролиза ацетилена: а – на латунной подложке при 650 °С (пунктирная линия); б – на $\text{LaNi}_5\text{:Ni-Cu}$ катализаторе (A:B = 70:30) при 650 °С (сплошная линия)

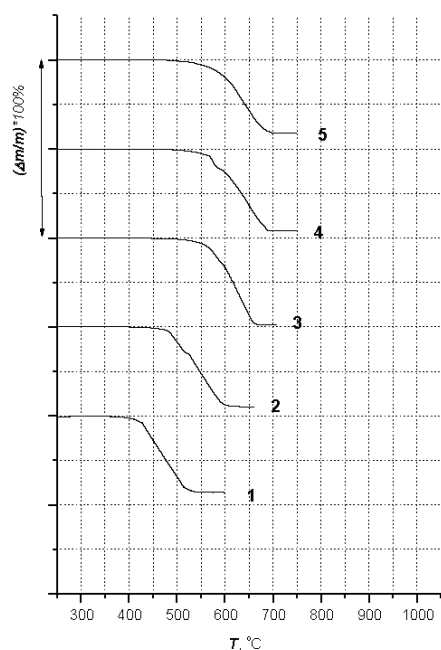
Fig. 16 – Thermograms of the product of acetylene pyrolysis: а – on a brass substrate at 650 °C (dashed line); б – on a $\text{LaNi}_5\text{:Ni-Cu}$ catalyst (A: B = 70:30) at 650 °C (solid line)



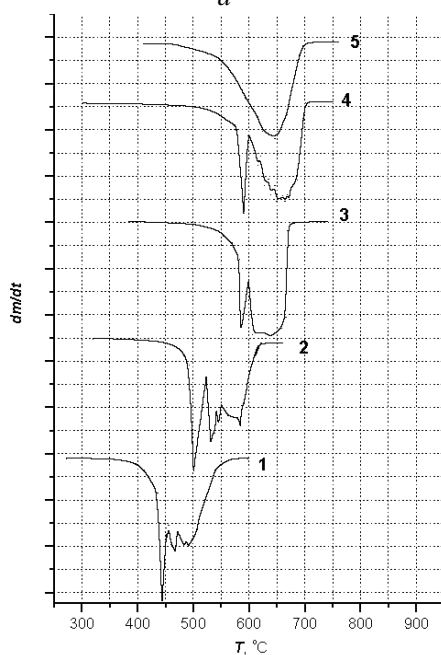
Как следует из рис. 16а,б и табл. пп. 8б, 9, температурные интервалы окисления продукта пиролиза ацетилена на латунной подложке (рис. 16а) и продукта пиролиза ацетилена на $\text{LaNi}_5\text{:Ni-Cu}$ катализаторе (рис. 16б) близки по своим значениям, но в первом случае окисление с максимальной скоростью происходило при более высокой температуре (см. табл. пп. 8б, 9). При окислении этого продукта в температурном интервале $310 \div 600 \text{ }^\circ\text{C}$ убыль массы составила $\approx 30 \%$. При дальнейшем нагреве до $930 \text{ }^\circ\text{C}$ происходило медленное увеличение массы. Заметное увеличение массы продукта выше $930 \text{ }^\circ\text{C}$

было вызвано окислением металла, который применялся в качестве катализатора.

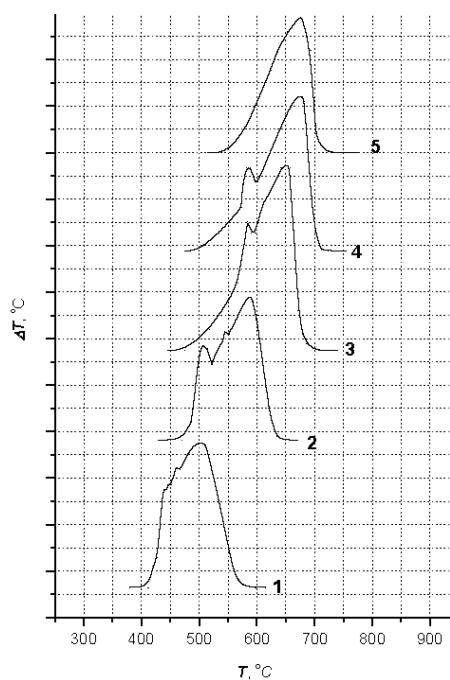
На рис. 17а-с представлены кривые окисления продукта, полученного пиролизом ацетилена на никелевом катализаторе при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ и после отжига образца в среде гелия при $800 \text{ }^\circ\text{C}$, $1\,000 \text{ }^\circ\text{C}$, $1\,200 \text{ }^\circ\text{C}$, $1\,400 \text{ }^\circ\text{C}$. Следует отметить, что термический распад продукта до отжига происходил в температурном интервале $370 \div 530 \text{ }^\circ\text{C}$ (см. табл. п. 10). На кривой DTG этому процессу соответствует появление нескольких пиков (рис. 17б, см. табл. п. 10), а на экспериментальной кривой DTA – несколько накладывающихся друг на друга экзопиков (рис. 17с).



a



b



c

Рис. 17 – Термограммы продуктов пиролиза ацетилена на Ni-катализаторе:

- a – кривые DTA; b – кривые TG; c – кривые DTG;
- 1 – без отжига; 2 – отжиг в среде He до $800 \text{ }^\circ\text{C}$;
- 3 – отжиг в среде He до $1\,000 \text{ }^\circ\text{C}$;
- 4 – отжиг в среде He до $1\,200 \text{ }^\circ\text{C}$;
- 5 – отжиг в среде He до $1\,400 \text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 17 – Thermograms of the products of acetylene pyrolysis on an Ni catalyst:

- a – DTA curves; b – the TG curves; c – DTG curves;
- 1 – without annealing; 2 – annealing in He medium up to $800 \text{ }^\circ\text{C}$;
- 3 – annealing in He medium up to $1,000 \text{ }^\circ\text{C}$;
- 4 – annealing in He medium to $1,200 \text{ }^\circ\text{C}$;
- 5 – annealing in He medium up to $1,400 \text{ }^\circ\text{C}$

При окислении продукта, предварительно отожженного в гелии до температуры 800 °С, 1 000 °С и 1 200 °С, на кривых DTG и DTA также фиксируется ряд пиков. При взаимодействии продукта с кислородом воздуха, исследованного при температуре 1 400 °С, на экспериментальных кривых DTG ($T_{\max} = 645$ °С) и DTA ($T_{\max} = 675$ °С) существует только один пик, свидетельствующий об однородности продукта. По мере роста температуры отжига продукта температура начала окисления и температура T_{\max} росли (табл. п. 10).

При пиролизе ацетилен на стенках кварцевого реактора образовалась зеркальная графитоподобная пленка. Характер кривых ее окисления идентичен характеру окисления графита МПГ-7, но несколько смещен в высокотемпературную область (рис. 18, см. табл. п. 11).

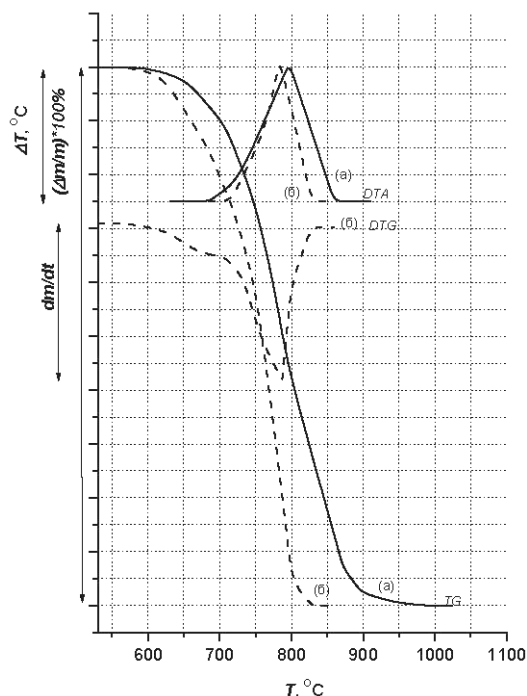


Рис. 18 – Термограмма: а – графитизированной пленки на стенках реактора пиролиза (сплошная линия); б – исходного графита МПГ-7 (пунктирная линия)

Fig. 18 – Thermogram: а – graphitized film on the walls of the pyrolysis reactor (solid line); б – initial graphite of MPG-7 (dashed line)

4. Результаты и их обсуждение

В этой работе термический анализ продуктов дугового синтеза ограничивался рассмотрением взаимодействия фуллереносодержащей сажи и составляющих ее компонентов с кислородом воздуха.

Различные температуры максимальных скоростей взаимодействия фуллеритов C60 с воздухом можно объяснить их различной кристалличностью и дисперсностью. На температуру их взаимодействия с кислородом также могут влиять степень их полиме-

ризации и примеси. При термическом анализе смеси фуллеритов C60 и C70 как на кривых DTA, так и на кривых DTG четко прослеживаются по два эффекта, отвечающих за взаимодействие каждой из фракций. Выяснению влияния тех или иных факторов на протекание реакции взаимодействия фуллеритов с кислородом будут посвящены дальнейшие исследования.

Анализ кривых, соответствующих окислению исходной фуллереносодержащей сажи, свидетельствует о присутствии в образце по меньшей мере трех фаз, которые могли бы соответствовать полимерам (аморфному углероду), фуллеренам и графитизированным частицам (см. рис. 11). Предполагается, что первыми начинают окисляться полимеры при $T = 290$ °С, затем фуллерены (300 ÷ 600 °С) и в интервале 550 ÷ 810 °С окисляется графитизированная масса, содержащая в своем объеме нанотрубки. Процессы взаимодействия продуктов синтеза с кислородом, следующие по температурной шкале за окислением полимеров (учитывая тепловой эффект предыдущих реакций), могут протекать при более низких температурах печи.

Анализ сажи, прошедшей экстракцию, указывает на то, что в области 500 °С сохраняется небольшой экзопик (см. рис. 12). Это может быть обусловлено взаимодействием с кислородом воздуха при 500 °С высших фуллеренов, которые, как известно, экстракцией толуолом из сажи не вымываются. Потеря массы образцом в этом случае начинается при более низких температурах, что может быть связано с остаточным присутствием экстрагента, который испаряется при нагреве до 270 °С.

Анализ продуктов пиролиза (см. рис. 14–18) показал, что на параметры взаимодействия (скорость и температура) углеродных наноструктур с кислородом воздуха особое влияние оказывает степень графитизации таких структур.

Так, продукты пиролиза толуола, полученные в одинаковых условиях, менее устойчивы к окислению, чем продукты пиролиза ацетилен. А продукты пиролиза ацетилен, полученные при температуре 500 °С, менее устойчивы к окислению, чем полученные при $T = 1\ 200$ °С. Применение различных катализаторов влияет на температуру окисления продукта.

Исследования показали, что только отжиг при температуре 1 400 °С в среде гелия даёт однофазность полученного продукта, обладающего высокой температурой окисления.

5. Заключение

Как показали эксперименты, важными факторами, влияющими на формирование продукта, получаемого методом пиролиза, могут быть: конструкция реактора, способ введения энергии, подготовка и химический состав газовой смеси, а также выбор и подготовка катализатора.

Анализ окисления продуктов, полученных дуговым и пиролитическим методами, определил влия-



ние различных факторов на термостойкость углеродных наноматериалов. Изучение особенностей пиролизического синтеза и аттестация углеродных наноструктурных материалов показали наличие в каждом продукте нескольких побочных продуктов, присутствие которых хорошо чувствует дериватографический анализ.

Дериватографический метод дает возможность выполнять экспресс-анализ и проводить предварительную аттестацию смесей углеродных наноструктурных материалов

Благодарности

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант №EIF-KETPL-2-2015-1(25)-56/06/01.

Acknowledgment

This work was carried out with the financial support of the Foundation for the Development of Science under the President of the Republic of Azerbaijan—Grant No. EIF-KETPL-2-2015-1 (25) -56/06/01.

Список литературы

[1] Трефилов, В.И. Фуллерены – основа материалов будущего / В.И. Трефилов [и др.] – Киев: АДЕФ – Украина, 2001. – 148 с.

[2] Zaginaichenko, S.Y. The peculiarities of carbon interaction with catalysts during the synthesis of carbon nanomaterials / S.Y. Zaginaichenko, D.V. Schur, Z.A. Matysina // Carbon. – 2003. – Vol. 41. – No. 7. – P. 1349–1355.

[3] Zolotareno, A.D. Effect of the nature of the reactor wall material on morphology and structure of products resulted from arc graphite sputtering / A.D. Zolotareno [et al.] // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. – 2004. – P. 217–223.

[4] Schur, D.V. The forming peculiarities of C60 molecule / D.V. Schur [et al.] // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. – 2008. – P. 53–65.

[5] Schur, D.V. Synthesis of carbon nanostructures in gaseous and liquid medium / D.V. Schur [et al.] // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. – 2005. – P. 199–212.

[6] Schur, D.V. Method for synthesis of carbon nanotubes in the liquid phase / D.V. Schur [et al.] // Abstracts of International Conference on Carbon “Carbon’04”. Providence, Rhode Island, USA. July 11–16, 2004. – P. 187.

[7] Schur, D.V. Production of carbon nanostructures by arc synthesis in the liquid phase / D.V. Schur [et al.] // Carbon. – 2007. – Vol. 45. – No. 6. – P. 1322–1329.

[8] Anikina, N.S. Spectrophotometric analysis of C60 and C70 fullerenes in the toluene solutions / N.S. Anikina [et al.] // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. – 2004. – P. 207–216.

[9] Аникина, Н.С. Идентификация эндоздральных металлофуллеренов методом UV-VIS-спектроскопии

/ Н.С. Аникина [и др.] // Труды 9-ой Международной конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов». Севастополь, 5–11 сентября 2005. – С. 848–849.

[10] Аникина, Н.С. Определение величины соотношения фуллеренов C60 и C70 методом абсорбционной спектроскопии / Н.С. Аникина [и др.] // Труды 9-ой Международной конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов». Севастополь, 5–11 сентября 2005. – С. 857.

[11] Аникина, Н.С. О донорно-акцепторном механизме растворения фуллерена C60 в ароматических углеводородах / Н.С. Аникина [и др.] // Труды 10-ой Международной конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов». Судак, 22–28 сентября 2007. – С. 678–679.

[12] Isayev, K.B. Study of thermophysical properties of a metal-hydrogen system / K.B. Isayev, D.V. Schur // Int. J. Hydrogen Energy. – 1996. – Vol. 21. – No. 11–12. – P. 1129–1132.

[13] Аникина, Н.С. Роль химических и физических свойств молекул фуллерена C60 и производных бензола в процессах растворения C60 / Н.С. Аникина [и др.] // Труды 10-ой Международной конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов». Судак, 22–28 сентября 2007. – С. 682–683.

[14] Lytvynenko, Y.M. Utilization the concentrated solar energy for process of deformation of sheet metal / Y.M. Lytvynenko, D.V. Schur // Renewable Energy. – 1999. – Vol. 16. – No. 1–4. – P. 753–756.

[15] Головки, Э.И. Дериватографическое исследование продуктов дугового испарения, полученных на различных подложках / Э.И. Головки [и др.] // Труды 9-ой Международной конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов». Севастополь, 5–11 сентября 2005. – С. 627–629.

[16] Уэндландт, У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. – Москва: Изд-во «Мир», 1978. – 526 с.

[17] Matysina, Z.A. Hydrogen solubility in alloys under pressure / Z.A. Matysina, S.Yu. Zaginaichenko, D.V. Schur // Int. J. Hydrogen Energy. – 1996. – Vol. 21. – No. 11/12. – P. 1085–1089.

[18] Schur, D.V. Niobium as a construction material for a hydrogen energy system / D.V. Schur [et al.] // Int. J. Hydrogen Energy. – 1995. – Vol. 20. – No. 5. – P. 405–407.

[19] Щур, Д.В. Использование процессов гидрирования молекулы фуллерена C60 для изучения особенностей ее существования и трансформации / Д.В. Щур, С.Ю. Загинайченко, Т.Н. Везируглу // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAE). – 2014. – Т. 21. – С. 12–42.

[20] Загинайченко, С.Ю. О токсичности фуллеренов и их производных / С.Ю. Загинайченко [и др.] // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAE). – 2016. – № 07–08. – С. 69–94.



[21] Исмаилов, Д.В. Синтез пленок и п-р-структур на основе оксидов цинка и меди методом магнетронного напыления / Д.В. Исмаилов [и др.] // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). – 2017. – № 1–3. – С. 1–10.

[22] Матысина, З.А. Бищелочные и калиевые аламаты – перспективные накопители водорода / З.А. Матысина [и др.] // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). – 2017. – № 13–15. – С. 1–24.

References

[1] Trefilov V.I., Schur D.V., Tarasov B.P., Shul'ga Yu.M., Chernogorenko A.V., Pishuk V.K., Zaginaichenko S.Yu. Fullerenes – the basis of future materials (Fullereny – osnova materialov budushchego). Kiev: ADEF – Ukraine, 2001; 148 p. (in Russ.).

[2] Zaginaichenko S.Y., Schur D.V., Matysina Z.A. The peculiarities of carbon interaction with catalysts during the synthesis of carbon nanomaterials. *Carbon*, 2003;41(7):1349–1355.

[3] Zolotareno A.D., Savenko A.F., Antropov A.N., Maystrenko M.I., Vlasenko A.Yu., Pishuk V.K., Skorohod V.V., Schur D.V., Stepanchuk A.N., Boyko P.A. Effect of the nature of the reactor wall material on morphology and structure of products resulted from arc graphite sputtering. *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*, 2004; pp. 217–223.

[4] Schur D.V., Zaginaichenko S.Yu., Lysenko E.A., Golovchenko T.N., Javadov N.F. The forming peculiarities of C60 molecule. *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*, 2008; pp. 53–65.

[5] Schur D.V., Dubovoy A.G., Zaginaichenko S.Y., Adejev V.M., Kotko A.V., Bogolepov V.A., Savenko A.F., Zolotareno A.D., Firstov S.A., Skorokhod V.V. Synthesis of carbon nanostructures in gaseous and liquid medium. *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*, 2005; pp. 199–212.

[6] Schur D.V., Dubovoy A.G., Zaginaichenko S.Yu., Savenko A.F. Method for synthesis of carbon nanotubes in the liquid phase. Abstracts of International Conference on Carbon “Carbon’04”. Providence, Rhode Island, USA, July 11–16, 2004; p. 187.

[7] Schur D.V., Dubovoy A.G., Zaginaichenko S.Y., Adejev V.M., Kotko A.V., Bogolepov V.A., Savenko A.F., Zolotareno A.D. Production of carbon nanostructures by arc synthesis in the liquid phase. *Carbon*, 2007;45(6):1322–1329.

[8] Anikina N.S., Zaginaichenko S.Yu., Maistrenko M.I., Zolotareno A.D., Sivak G.A., Schur D.V., Teslenko L.O. Spectrophotometric analysis of C60 and C70 fullerenes in toluene solutions. *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*. Springer, 2004; pp. 207–216.

[9] Anikina N.S., Krivuschenko O.Ya., Schur D.V., Zaginaichenko S.Yu., Chuprov S.S., Mil'to K.A.,

Zolotareno A.D. Identification of endohedral metallofullerenes by method of UV-VIS- spectroscopy. Proc. of 9th International Conference “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials”. Sevastopol, September 5–11, 2005; pp. 846–847.

[10] Anikina N.S., Schur D.V., Zaginaichenko S.Yu., Zolotareno A.D., Mil'to K.A., Krivuschenko O.Ya. Determination of the value of C60 to C70 ration by the method of absorbtion spectroscopy. Proc. of 9th International Conference “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials”. Sevastopol, September 5–11, 2005; pp. 856.

[11] Anikina N.S., Schur D.V., Zaginaichenko S.Y., Zolotareno A.D. Shvachko N.A., Krivuschenko O.Ya. On the donor-acceptor mechanism of C60 fullerene dissolving in aromatic hydrocarbons. Proc. of 10th International Conference “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials”. Sudak, September 22–28, 2007;676–677.

[12] Isayev K.B., Schur D.V. Study of thermophysical properties of a metal-hydrogen system. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1996;21(11–12):1129–1132.

[13] Anikina N.S., Schur D.V., Zaginaichenko S.Y., Zolotareno A.D., Shvachko N.A., Krivuschenko O.Ya. The role of chemical and physical properties of C60 fullerene molecules and benzene derivatives in processes of C60 dissolving. Proc. of 10th International Conference “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials”. Sudak, September 22–28, 2007; pp. 680–681.

[14] Lytvynenko Y.M., Schur D.V. Utilization the concentrated solar energy for process of deformation of sheet metal. *Renewable Energy*, 1999;16(1–4):753–756.

[15] Golovko E.I., Pishuk V.K., Zolotareno A.D., Schur D.V., Zaginaichenko S.Y. Derivatografic investigation of arc evaporation produced on different substrates. Proc. of 9th International Conference “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials”. Sevastopol, September 5–11, 2005; pp. 624–626.

[16] Uendlandt, U. Thermal analysis methods (Termicheskie metody analiza). Moscow: Publishing house “Mir: Publ., 1978; 526 p. (in Russ.).

[17] Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Yu., Schur D.V. Hydrogen solubility in alloys under pressure. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1996;21(11/12):1085–1089.

[18] Schur D.V., Lyashenko A.A., Adejev V.M., Voitovich V.B., Zaginaichenko S.Yu. Niobium as a construction material for a hydrogen energy system. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1995;20(5):405–407.

[19] Shchur D.V., Zaginaichenko S.Yu., Veziroglu T.N. Use of hydrogenation processes of the fullerene molecule C60 to study the features of its existence and transformation. *International Scientific Journal for Alterative Energy and Ecology (ISJAEE)*, 2014;21:12–42 (in Russ.).

[20] Zaginaichenko S.Yu., Chekman I.S., Shchur D.V., Pomytkin A.P., Lavrenko V.A., Zolotareno A.D.,



Yarmolyuk S.N., Kublanovsky V.C., Kosygina I.M., Shevchenko A.M., Zinchenko V.F., Matysina Z.A., Gabdullin M.T., Javadov N.F., Veziroglu T.N. On the toxicity of fullerenes and their derivatives. *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*, 2016;07–08:69–94 (in Russ.).

[21] Ismailov D.V., Ilyin AP, Gritsenko LV, Gabdullin MT, Abdullin H.A., Schur D.V. Synthesis of films and np-structures on the basis of zinc oxides and copper by magnetron sputtering. Synthesis of films and

np-structures on the basis of zinc oxides and copper by magnetron sputtering. *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*, 2017;1–3:1–10 (in Russ.).

[22] Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Yu., Shchur D.V., Zolotareno A.D., Zolotareno Al.D., Gabdullin M.T. Bismuth alkaline and potassium alanates - promising hydrogen storage devices. *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*, 2017;13–15:1–24 (in Russ.).

Транслитерация по BSI



КРАТКИЙ ЭНЦИКЛОПЕДИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК ПО СВОЙСТВАМ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ТАБЛИЦЫ МЕНДЕЛЕЕВА

Авторы этой статьи совместно с Международной Ассоциацией Водородной Энергетики подготовили краткий энциклопедический справочник по свойствам химических элементов на основе таблицы Менделеева.

Периодическая система химических элементов Менделеева дополнена данными, которые позволяют использовать её в качестве энциклопедического справочника. В дополнение к информации, обычно присутствующей в таких таблицах, представляется информация о соединениях водорода, образованных каждым элементом. Кроме того, таблица позволяет быстро найти ответ на вопрос, с каким химическим элементом взаимодействует исследуемый химический элемент и каким образом. Каждая ячейка в этой таблице содержит большой объем информации, полученной из анализа многих справочников и монографий. Таблица будет полезна не только для ученых, работающих с водородом, но и для всех ученых материаловедов, химиков и физиков.

Электронный вариант этого справочника можно найти на сайте Международной Ассоциацией Водородной Энергетики (Майями, США) [HTTP://WWW.IAHE.ORG/BOOKS.ASP](http://WWW.IAHE.ORG/BOOKS.ASP) или (<http://www.iahe.org/downloads/mendelpro/>). При нажатии клавиши на интересующий исследователя элемент появляется страница с полной информацией об этом элементе.

A SHORT ENCYCLOPAEDIC REFERENCE BOOK ON THE PROPERTIES OF CHEMICAL ELEMENTS ON THE BASIS OF MENDELEYEV'S TABLE

The authors of this article together with the International Association of Hydrogen Energy prepared a short encyclopaedic reference book on the properties of chemical elements on the basis of Mendeleev's table.

The periodic system of chemical elements of Mendeleev is supplemented with data, which allow using it as an encyclopaedic reference book. In addition to the information usually present in such tables, information is provided on the hydrogen compounds formed by each element. In addition, it allows you to quickly find the answer to the question with which chemical element the chemical element under investigation interacts and how. Each cell in this table contains a large amount of information obtained from the analysis of many reference books and monographs. The table will be useful not only for scientists working with hydrogen, but for all materials of scientists, chemists and physicists.

The periodic table in paper or in the electronic version (<http://www.iahe.org/downloads/mendelpro/>) can be obtained from IAHE [HTTP://WWW.IAHE.ORG/BOOKS.ASP](http://WWW.IAHE.ORG/BOOKS.ASP).

