

УДК 537.52:542.9:661.66

Н. И. КУСКОВА, Д. И. ЧЕЛПАНОВ**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ**

Проведено експериментальні дослідження самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС) вуглецевих наноматеріалів (ВНМ) в порошках на основі «алюмінію + політетрафторетилену» з добавками вуглеводнів і каталізатора. Показано, що використання вуглеводнів перешкоджає окисленню СВС продуктів і збільшує вихід ВНМ. За отриманими дифрактограмами проведено оцінку розмірів наночастинок ВНМ. Отримано залежності питомих електричних провідностей ВНМ від густини за різного ступені компактування порошків.

Ключові слова: самопоширюваний високотемпературний синтез, вуглецеві наноматеріали, хімічний склад, фазовий склад, область когерентного розсіювання, питома електрична провідність.

Проведены экспериментальные исследования самовоспроизводящегося высокотемпературного синтеза (СВС) углеродных наноматериалов (УНМ) в порошках на основе «алюминия + политetraфторэтилена» с добавками углеводородов и катализатора. Показано, что использование углеводородов препятствует окислению СВС продуктов и увеличивает выход УНМ. По полученным дифрактограммам проведена оценка размеров наночастиц УНМ. Получены зависимости удельных электрических проводимостей УНМ от плотности при разной степени компактирования порошков.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, углеродные наноматериалы, химический состав, фазовый состав, область когерентного рассеивания, удельная электрическая проводимость.

Experimental studies of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of carbon nanomaterials (CNM) in powders based on "aluminum + PTFE" with the addition of hydrocarbons (cyclohexane, paraffin wax) and catalyst (Fe) were conducted. It is shown that the use of hydrocarbons prevents oxidation of SHS products and increases the yield of CNM. Assessments of CNM nanoparticles sizes using obtained diffraction patterns were made. The size of CNM nanoparticles calculated using diffractograms equals to ~30 nm. The dependence of specific electrical conductivity of CNM on the density at different degrees of compaction of powders were obtained. Different values of electrical conductivity (0.01 S/m to 50 S/m) are due to the presence of powders in various carbon allotropic forms.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, carbon nanomaterials, chemical composition, phase composition, the region of coherent scattering, specific electrical conductivity.

Введение. Развитие промышленности требует новых подходов для создания технологий и материалов, в которых активно применяются такие наноконструктивные и новые углеродные материалы, как металлоуглеродные наноконструктивы и углеродный нанокристаллический материал (УНМ). Наноструктурированные модификации углерода, являясь достаточно новым и сравнительно недавно открытым классом веществ, находят все более широкое применение в различных направлениях химической промышленности, индустрии конструкционных и строительных материалов, системах обеспечения безопасности, электроники, медицины. Высокая востребованность углеродных наноматериалов обуславливается разнообразием физико-химических свойств, демонстрируемых ними, а также огромным потенциалом с точки зрения улучшения их потребительских характеристик.

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) зарекомендовал себя как конкурентоспособный по сравнению с другими методами получения УНМ [1]. Исследование фазового состава и свойств полученных СВС-методом УНМ остается актуальной задачей.

Анализ предварительных исследований и литературы. В работах [2-5] авторы экспериментально исследовали условия формирования, закономерности и основные параметры волн горения в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза углеродных наноматериалов в различных порошковых

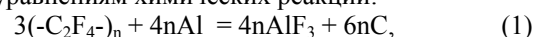
системах.

Проведен термодинамический анализ систем, которые содержат металлы, их оксиды, углеродсодержащие соединения (уротропин $C_6H_{12}N_4$, эйкозан $C_{20}H_{42}$, политetraфторэтилен $(-C_2F_4)_n$) и вещество-топливо (порошкообразный алюминий Al).

Расчеты термодинамических характеристик (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) проводили на основе закона Гесса. Анализ полученных результатов показал, что экзотермические реакции с политetraфторэтиленом протекают со значительным повышением энтальпии и энергии Гиббса. Поэтому использование политetraфторэтилена и других перфторированных углеводородов для СВ синтеза является термодинамически обоснованным и целесообразным.

Цель работы – исследование зависимости фазового состава СВС-продуктов, полученных при использовании политetraфторэтилена, от добавок углеводородов и катализатора.

Методика исследований. Образцы для реализации СВС готовили из смеси порошков с мольным отношением реагентов, соответствующим стехиометрическим уравнениям химических реакций:



Порошковые смеси засыпали в кварцевые или фторопластовые трубочки. Эксперименты проводили в нормальных условиях при атмосферном давлении.

Исследование влияния углеводородов и катализатора на фазовый состав синтезируемых наномате-

риалов проводили, добавляя в экзотермические смеси порошки металлов-катализаторов группы железа (5 мас. %) или углеводородов в разных агрегатных состояниях (парафин, циклогексан и др.) – от 10 до 20 мас. %.

Удаление непрореагировавших реагентов и побочных продуктов химических реакций из полученных порошков проводили растворением продуктов реакций в кислотах.

Рентгенофазовый и рентгеноспектральный анализ синтезированных углеродных и металлоуглеродных наноматериалов выполнен в Институте металлофизики НАН Украины.

Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) нанокристаллов синтезированных фаз определяли по формуле Шеррера [6]:

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\left(\frac{2\theta}{2}\right)}, \quad (2)$$

где d – диаметр наночастицы, нм; β – ширина рентгеновского максимума на полувысоте, рад.; λ – длина волны рентгеновского излучения, нм; k – константа Шеррера, безразм.

После химической очистки порошки взвешивали на электронных весах и засыпали в загрузочный контейнер, который закрывали пружинно-поршневой системой [7]. Далее постепенно проводили сжатие образца с помощью пресса при изменении давления до 10^7 Па и постоянной температуре с одновременным измерением высоты пружины и расстояния между обкладками пресса. При сжатии происходило замыкание цепи между электродами, в роли которых выступали поршень и днище загрузочного контейнера, подключенные к мосту (МО-62). Измеряемое сопротивление скачком убывало ввиду увеличения общей площади контактов между соседними частичками порошка.

Плотность в зависимости от степени компактирования и электропроводность исследуемых порошков УНМ были определены по соответствующим формулам:

$$\rho = \frac{4m}{\pi D^2 h}, \quad (3)$$

$$\sigma = \frac{4h}{R\pi D^2}, \quad (4)$$

где ρ – плотность порошка, кг/м³; m – масса порошка, кг; D – диаметр контейнера, м; h – высота столбика порошка, м; σ – удельная электрическая проводимость, См/м; R – сопротивление столбика порошка, Ом.

Результаты эксперимента. Сравнение химических составов исходной порошковой смеси «Al+(-C₂F₄)_n» (см. рис. 1) и синтезированных СВС продуктов (см. рис. 2), представленных в табл. 1 и 2, показало, что проведение СВС в кварцевой трубке в воздухе приводит к частичному окислению продуктов синтеза и появлению небольшого количества примесей кремния. Поэтому в дальнейшем порошковые смеси «Al + (-C₂F₄)_n» помещали в трубки из политетрафторэтилена, а сами трубки в процессе СВС находились в водной среде.

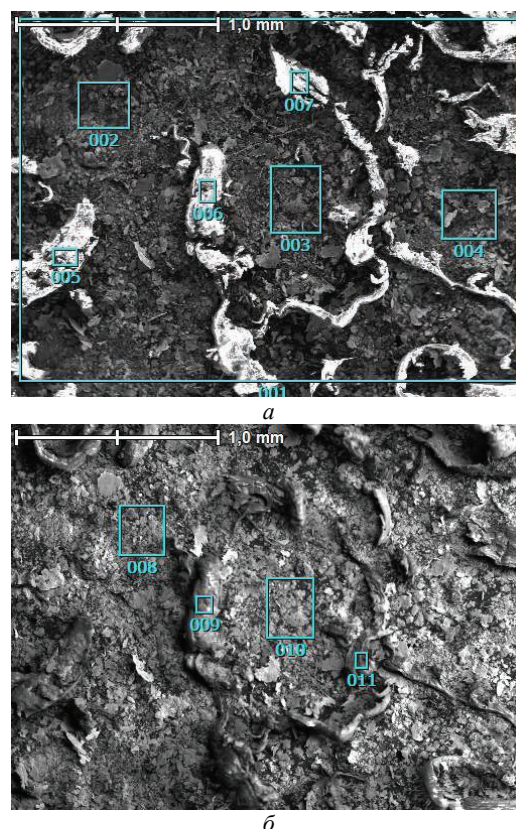


Рисунок 1 – Электронномикроскопические фотографии исходной смеси «Al+(-C₂F₄)_n»:
а – х50, изображение SEI; б – х50, изображение BEI

Таблица 1 – Химический состав (мас. доля, %) выделенных на рис. 1 участков исходной порошковой смеси «Al + (-C₂F₄)_n»

Memo	C	O	F	Al	Total
1	21,89	1,4	14,54	62,17	100
2	20,54	5,13	0	74,33	100
3	25,94	4,88	0	69,17	100
4	19,54	4,77	0	75,69	100
5	18,91	0	59,48	21,61	100
6	19,02	0	62,88	18,1	100
7	18,64	0	62,68	18,67	100
8	20,63	2,96	2,83	73,58	100
9	17,31	0	61,29	21,4	100
10	24,37	4,16	0	71,47	100
11	19,67	0	62,41	17,92	100

Рентгенофазовый анализ образцов исходной смеси и СВС-продукта систем «алюминий + политетрафторэтилен» показал, что исходные порошки вступили в СВС-реакцию с образованием УНМ [5], однако содержание УНМ в СВС-продуктах меньше, чем побочных продуктов реакции (см. рис. 3). Поэтому проведено исследование возможности протекания СВ синтеза в указанной системе с добавлением жидких или твердых углеводородов. Добавление углеводородов, испарение которых происходит при температурах менее 400 К, способствует образованию инертной газовой среды для основных СВС реагентов, которая препятствует окислению продуктов.

Результаты проведения экспериментов показали, что СВ синтез в системах «алюминий + политетраф-

торэтилен + углеводород» реализуется при условии, что массовая доля углеводорода в исходной смеси не превышает 20 %, при этом выделяемого в экзотермической реакции исходной системы количества теплоты достаточно для дегидратации углеводородов и синтеза УНМ.

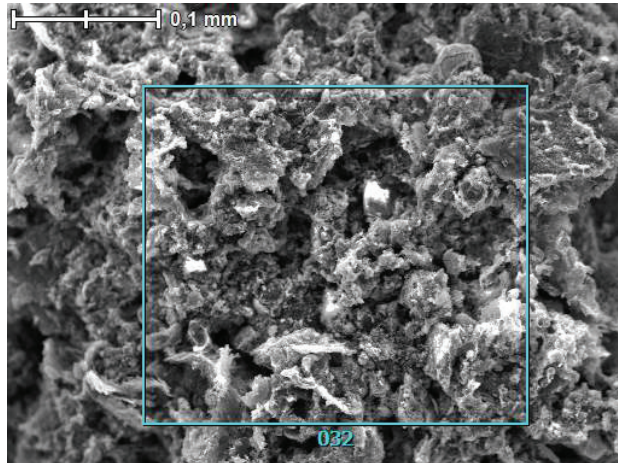


Рисунок 2 – Электронномикроскопические фотографии (x300, изображение SEI) СВС-продуктов системы «Al + (-C₂F₄)_n»

Таблица 2 – Химический состав (мас. доля, %) выделенных на рис. 2 участков СВС-продуктов системы «Al + (-C₂F₄)_n»

Мемо	C	O	F	Al	Si	Total
32	29,73	13,14	5,36	47	4,77	100

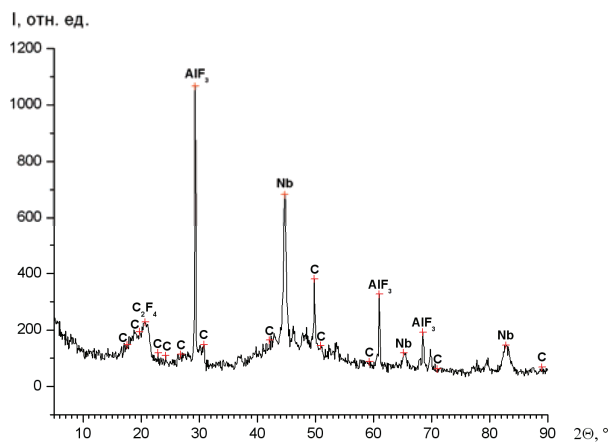
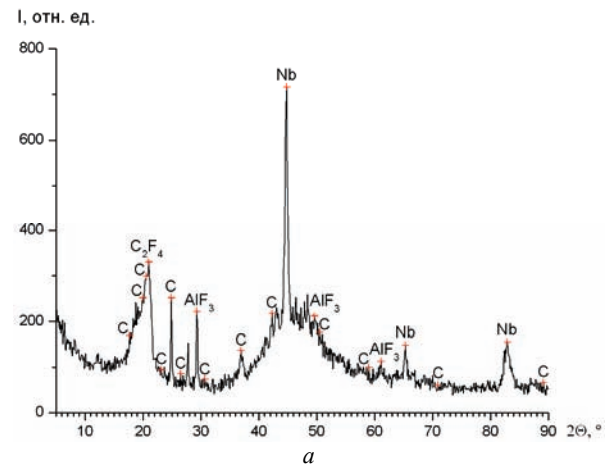


Рисунок 3 – Дифрактограмма СВС-продуктов (CuK_α-излучение) в системе «Al + (-C₂F₄)_n»

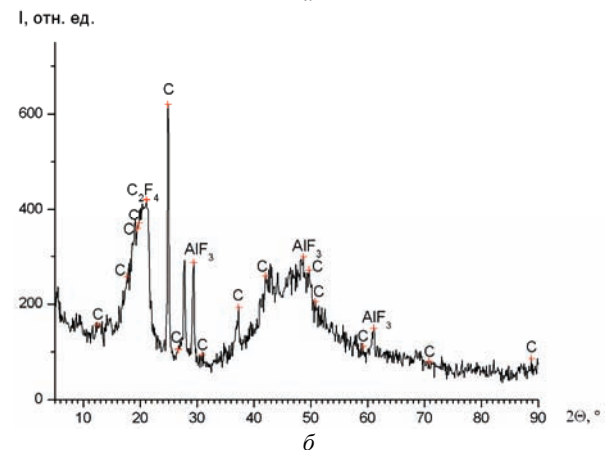
Рентгенофазовый анализ СВС-продуктов в системе «алюминий + политетрафторэтилен + парафин» показал наличие в СВС- продуктах синтезированного углерода (см. рис. 4).

На малых углах отражений видны максимумы, свидетельствующие о наличии синтезированных углеродных наноматериалов.

По дифрактограмме рассчитана ОКР, значения которой позволило оценить размеры углеродных наночастиц $d \approx 30,8$ нм. Максимум пика, на основании которого рассчитывали ОКР, - $24,9^\circ$. Таким образом, в процессе горения смеси «алюминий + политетрафторэтилен» с добавлением парафина происходит синтез наноструктурного углерода.



a



б

Рисунок 4 – Дифрактограммы СВС-продуктов (CoK_α-излучение) в системе «Al + (-C₂F₄)_n» с добавлением парафина: a – 10 %; б – 20 %

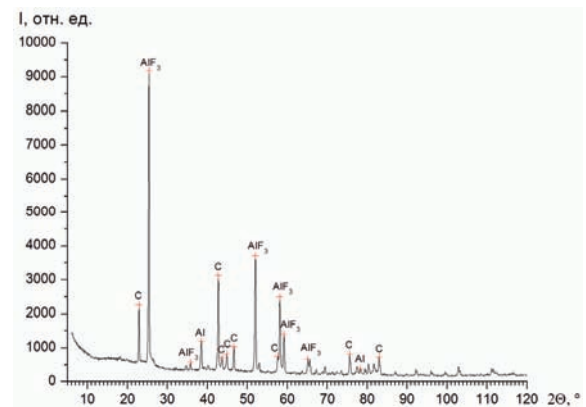


Рисунок 5 – Дифрактограммы СВС-продуктов (CuK_α-излучение) в системе «Al + (-C₂F₄)_n» с добавлением циклогексана (15 мас. %)

Рентгенофазовый анализ СВС-продуктов в системе «алюминий + политетрафторэтилен + циклогексан» показал наличие в СВС-продуктах синтезированного углерода (см. рис. 5).

На малых углах отражений видны максимумы, свидетельствующие о наличии синтезированных углеродных наноматериалов гексагональной формы (пространственная группа P 63/m m c).

По дифрактограмме рассчитаны ОКР, значения которых позволили оценить размеры углеродных наночастиц $d \approx 35,8$ нм и $d \approx 41,9$ нм. Максимумы пиков, на

основании которых рассчитывали ОКР, $-22,9^\circ$ и $42,7^\circ$.

Для получения углеродных нанотрубок был реализован СВС в системе «алюминий + политетрафторэтилен+ железо» (см. рис. 6), в которой железо (5 мас. %) является катализатором для роста нанотрубок [8, 9].

Сравнение дифрактограмм СВС-продуктов (рис. 3 и рис. 6) позволяет увидеть небольшое отличие, которое можно объяснить каталитическим действием железа – увеличение максимума отражений при $2\theta = 26,7^\circ$, которое может быть обусловлено синтезом углеродных нанотрубок.

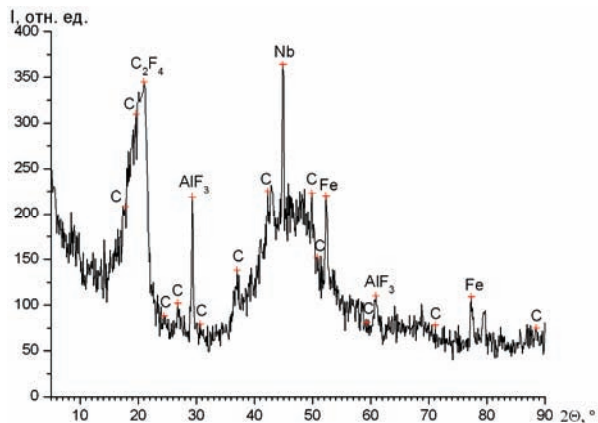
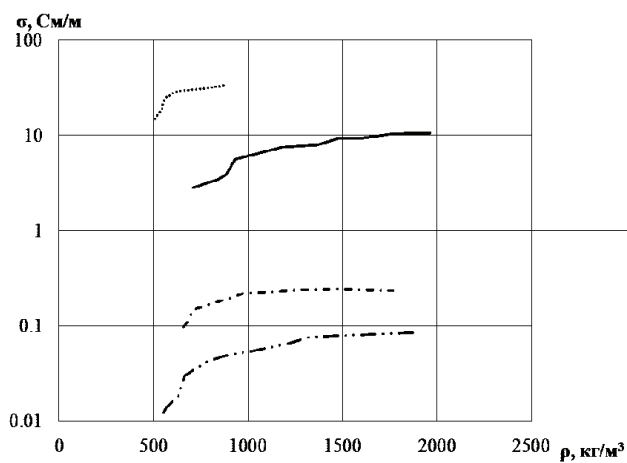


Рисунок 6 – Дифрактограмма СВС-продукта ($\text{CoK}\alpha$ -излучение) системы «Al + $(-\text{C}_2\text{F}_4)_n$ » с добавлением 5 мас. % Fe



— — «алюминий + политетрафторэтилен»;
 — «алюминий + политетрафторэтилен + железо»;
 - - - - «алюминий + политетрафторэтилен + парафин (10 %)»;
 - · - · - «алюминий + политетрафторэтилен + парафин (20 %)»
 Рисунок 7 – Удельные электрические проводимости УНМ, синтезированных из указанных СВС- систем, при разной степени компактирования порошков

По известной массе и измеренному сопротивлению образцов, согласно выражениям (3) и (4), рассчитаны плотности и удельные электрические проводимости полученных порошков УНМ при разной степени компактирования, по которым определены зависимости удельной электрической проводимости от плотности (см. рис. 7).

Как видно из рис. 7, удельная электрическая проводимость порошков, синтезированных при использо-

вании разных исходных СВС систем, изменяется, в зависимости от степени сжатия, от 0,01 См/м до 50 См/м.

Разные величины электропроводности УНМ обусловлены наличием в порошках разных аллотропных форм углерода [10, 11].

Выводы. Проведены экспериментальные исследования СВ синтеза углеродных наноматериалов в порошковой смеси «алюминий + политетрафторэтилен» с добавками углеводородов и катализатора.

СВ синтез в системе «алюминий + политетрафторэтилен + углеводород» реализуется при условии, что массовая доля углеводорода в исходной смеси не превышает 20 %. Использование углеводородов препятствует окислению СВС продуктов и увеличивает выход УНМ.

Размер наночастиц УНМ, рассчитанный по дифрактограммам, составляет 30 нм.

Получены зависимости удельных электрических проводимостей углеродных наноматериалов от плотности при разной степени компактирования порошков. Различные величины электропроводности (от 0,01 См/м до 50 См/м) обусловлены наличием в порошках разных аллотропных форм углерода.

Список литературы:

1. Амосов А.П. О возможности получения наноглерода при химико-конденсационном горении порошковых смесей / А.П. Амосов, Ю.М. Марков, С.М. Ахметсагиров, Г.В. Бичуров // Вестник Самарского государственного технического университета. Сер.: Технические науки. – 2007. – № 1. – С. 107-113.
2. Челпанов Д.И. Разрядноимпульсная инициация процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в некоторых порошковых системах / Д.И. Челпанов, Н.И. Кускова, А.А. Смалько // Вісник НТУ «ХПІ». Сер. Техніка та електрофізика високих напруг: зб. наук. праць. – 2015. – № 51. – С. 115-120.
3. Кускова Н.И. Разрядноимпульсная установка для реализации самораспространяющегося высокотемпературного синтеза углеродных наноматериалов / Н.И. Кускова, М.Н. Тарасюк, Д.И. Челпанов // Матер. Всеукр. наук.-техн. конф. «Сучасні проблеми автоматики та електротехніки», 21-22 квітня 2016 р. – Миколаїв: НУК, 2016. – С. 49-50.
4. Челпанов Д.И. Пат. 104443, Украина Спосіб одержання вуглецевих наноматеріалів / Д.И. Челпанов, Н.И. Кускова, А.О. Смалько. – 2016.
5. Челпанов Д.И. Условия разрядноимпульсного инициирования и параметры процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза углеродных наноматериалов / Д.И. Челпанов, В.Ю. Бакларь, Н.И. Кускова, А.Н. Корзинова // Вісник НТУ «ХПІ». Сер. Техніка та електрофізика високих напруг: зб. наук. праць. – 2016. – № 51. – С. 115-120.
6. Альмяшева О.В. Размер, морфология и структура частиц нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях / О.В. Альмяшева, Б.А. Федорова, А.В. Смирнов, В.В. Гусаров // Наносистемы: Физика, Химия, Математика. – 2010. – Т. 1, № 1. – С. 26 - 36.
7. Челпанов Д.И. Возможные процессы электроразрядного синтеза углеродных наноматериалов с различной электрической проводимостью / Д.И. Челпанов, Н.И. Кускова // Вісник НУК. – 2015. – № 1. – С. 50-57.
8. Алексеев Н.И. О механизме образования углеродных

нанотрубок в електрохімічних процесах / *Н.И. Алексеев, С.В. Половцев, Н.А. Чарыков* // Журнал технической физики. – 2006. – Т. 79, вып. 3. – С. 57-63.

9. *Алексеев Н.И.* Физические механизмы формирования фуллеренов и углеродных нанотрубок: автореф. дис. на соискание учен. степени д-ра физ.-мат. наук: спец. 01.04.07 «Физика конденсированного состояния» / *Н.И. Алексеев*. – Новгород Великий, 2009. – 35 с.

10. *Юцишина А.Н.* О возможных процессах формирования углеродных наноматериалов при электроразрядной обработке углеводородов / *А.Н. Юцишина, Н.И. Кускова, Д.И. Челпанов* // Электронная обработка материалов. – 2015. – № 3. – С. 1-5.

11. *Кускова Н.И.* Электрофизические свойства углеродных наноматериалов / *Н.И. Кускова, А.Д. Рудь, С.В. Петриченко, Д.И. Челпанов, П.Л. Цолин* // Вісник НТУ «ХПІ». Сер. Техніка та електрофізика високих напруг: зб. наук. праць. – 2016. – № 36 (1208). – С. 52-57.

References (transliterated):

1. Amosov A.P., Markov Ju.M., Ahmetsagirov S.M., Bichurov G.V. O vozmozhnosti poluchenija nanougleroda pri himiko-kondensacionnom gorenii poroshkovykh smesey [On the possibility of nanocarbon production using chemical-condensing combustion of powder mixtures]. Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta. Ser.: Tehničeskije nauki. 2007, no. 1, pp. 107-113.

2. Chelpanov D.I., Kuskova N.I., Smal'ko A.A. Razryadnoimpul'snaya initsiatsiya protsessov samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza v nekotorykh poroshkovykh sistemakh [Pulse discharge initiation of self-propagating high-temperature synthesis processes in some powder systems]. Visnik NTU «KhPI». Ser. Tekhnika ta elektrofizika visokikh naprug: zb. nauk. prats'. 2015, no. 51, pp. 115-120.

3. Kuskova N.I., Tarasyuk M.N., Chelpanov D.I. [Pulse-discharge installation for the implementation of SHS of carbon nanomaterials]. Mater. Vseukr. nauk.-tekh. konf. «Suchasni problemi avtomatiki ta elektrotehniki». 21-22 kvitnya 2016 r., Mykolaiv. [Novel problems of automatics and electrical techniques. Abstracts of the Int. Conf. (21–22 April 2016, Mykolaiv)]. Mykolaiv, AMNUS, 2016, pp. 49-50.

4. Chelpanov D.I., Kuskova N.I., Smal'ko A.O. Sposib oderzhannya vugletsevykh nanomaterialiv [Method of carbon nanomaterials production]. Patent UA, no. 104443, 2016.

5. Chelpanov D.I., Baklar' V.Yu., Kuskova N.I., Korzinova A.N. Usloviya razryadnoimpul'snogo initsiirovaniya i parametry protsesa samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza uglerodnykh nanomaterialov [Conditions for the pulse discharge initiation and parameters of the process of self-propagating high-temperature synthesis of carbon nanomaterials]. Visnik NTU «KhPI». Ser. Tekhnika ta elektrofizika visokikh naprug: zb. nauk. prats'. 2016, no. 51, pp. 115-120.

6. Al'myasheva O.V., Fedorova B.A., Smirnov A.V., Gusarov V.V. Razmer, morfologiya i struktura chastits nanoporoshka dioksida tsirkoniya, poluchennogo v gidrotermal'nykh usloviyakh [Size, morphology and structure of zirconia nanopowder particles obtained under hydrothermal conditions]. Nanosistemy: Fizika, Khimiya, Matematika. 2010, vol. 1, no. 1, pp. 26-36.

7. Chelpanov D.I., Kuskova N.I. Vozmozhnye protsessy elektrorazryadnogo sinteza uglerodnykh nanomaterialov s razlichnoy elektricheskoy provodimost'yu [Possible processes of electrical discharge synthesis of carbon nanomaterials with different electrical conductivity]. Visnik NUK. 2015, no. 1, pp. 50-57.

8. Alekseev N.I., Polovtsev S.V., Charykov N.A. O mekhanizme obrazovaniya uglerodnykh nanotrubok v elektrokhičeskikh protsessakh [On the mechanism of formation of carbon nanotubes in electrochemical processes]. Zhurnal tehničeskoy fiziki. 2006, vol. 79, issue 3, pp. 57-63.

9. Alekseev N.I. Fizicheskie mekhanizmy formirovaniya fullerenov i uglerodnykh nanotrubok: avtoref. dis. na soiskanie učen. stepeni d-ra fiz.-mat. nauk: spets. 01.04.07 «Fizika kondensirovannogo sostoyaniya» [The physical mechanisms of formation of fullerenes and carbon nanotubes. Abstract of a thesis dr. phys.-math. sci. diss. 01.04.07 "Condensed matter physics"] Novgorod Velikiy, 2009. 35 p.

10. Yushchishina A.N., Kuskova N.I., Chelpanov D.I. O vozmozhnykh protsessakh formirovaniya uglerodnykh nanomaterialov pri elektrorazryadnoy obrabotke uglevodorodov [About possible mechanism of formation of the carbon nanomaterials by the electrodischarge treatment of the hydrocarbons]. Elektronaya obrabotka materialov. – 2015, no. 3, pp. 1-5.

11. Kuskova N.I., Rud' A.D., Petrichenko S.V., Chelpanov D.I., Tsolin P.L. Elektrofizicheskie svoystva uglerodnykh nanomaterialov [Electrical and physical properties of carbon nanomaterials]. Visnik NTU «KhPI». Ser. Tekhnika ta elektrofizika visokikh naprug: zb. nauk. prats'. 2016, no. 36 (1208), pp. 52-57.

Postupila (received) 19.12.2016

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Високотемпературний синтез вуглецевих наноматеріалів / Н.І. Кускова, Д.І. Челпанов // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Техніка та електрофізика високих напруг. – Х.: НТУ «ХПІ», 2017. – № 15 (1237). – С. 79-83. – Бібліогр.: 11 назв. – ISSN 2079-0740.

Високотемпературный синтез углеродных наноматериалов / Н.И. Кускова, Д.И. Челпанов // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Техніка та електрофізика високих напруг. – Х.: НТУ «ХПІ», 2017. – № 15 (1237). – С. 79-83. – Бібліогр.: 11 назв. – ISSN 2079-0740.

High-temperature synthesis of carbon nanomaterials / N.I. Kuskova, D.I. Chelpanov // Bulletin of NTU "KhPI". Series: Technique and electrophysics of high voltage. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017. – № 15 (1237). – С. 79-83. – Bibliogr.: 11. – ISSN 2079-0740.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Кускова Наталія Іванівна – доктор технічних наук, професор, зав. відділом електрофізичних досліджень Інституту імпульсних процесів та технологій НАН України, тел.: (050) 737-94-52; e-mail: nataljakuskova@mail.ru.

Кускова Наталья Ивановна – доктор технических наук, профессор, зав. отделом электрофизических исследований Института импульсных процессов и технологий НАН Украины; тел.: (050) 737-94-52; e-mail: nataljakuskova@mail.ru.

Kuskova Natalya Ivanovna – Doctor of Technical Sciences, Full Professor, Head of the Department of Electrophysical Researches of the Institute of Pulse Processes and Technologies of the National Academy of Sciences of Ukraine; tel.: (050) 737-94-52; e-mail: nataljakuskova@mail.ru.

Челпанов Дмитро Ілліч – аспірант, Інститут імпульсних процесів та технологій НАН України, тел.: (067) 514-77-78; e-mail: chelpanoffdimitri@gmail.com.

Челпанов Дмитрий Ильич – аспирант; Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, тел.: (067) 514-77-78; e-mail: chelpanoffdimitri@gmail.com.

Chelpanov Dmitry Illych – Institute of Pulse Processes and Technologies of the National Academy of Sciences of Ukraine, Postgraduate Student; tel.: (067) 514-77-78; e-mail: chelpanoffdimitri@gmail.com.