

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

НАНОСТРУКТУРЫ В ТОНКОМ СЛОЕ УГОЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

В.М. Юров¹, К.М. Маханов¹, В.С. Портнов²

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова
100028, Республика Казахстан, Караганда, ул. Университетская, 28

²Карагандинский технический университет
100027, Республика Казахстан, Караганда, пр. Нурсултана Назарбаева, 56
exciton@list.ru¹, vs_portnov@mail.ru²

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.746

Аннотация. В представленной работе рассмотрен поверхностный слой угольного вещества, структура и характеристики которого отличны от структуры объема. Этот слой имеет два уровня: $d(I)$ равный 151,5 нм и $d(II) \approx 10 \cdot d$ равный 1515 нм для антрацита. Для чистых металлов $d(I)$ равно 1–6 нм, что на 2 порядка меньше поверхностного слоя угольного вещества. Толщина этого слоя имеет порядок толщин высших фуллеренов C_{96} , равного 135 нм. Все эти особенности угольного вещества, имеющего углеродную основу и представляющего собой полимер с надмолекулярной структурой, приводят к тому, что именно поверхностный слой определяет физические процессы в нем, связанные с протеканием газов и жидкости, а также с явлениями взрывоопасности.

Ключевые слова: поверхностный слой, наноструктура, поверхностная энергия, атомный объем, размерный эффект, угольное вещество.

1. Введение

В работах [1, 2] мы обсуждали толщину поверхностного слоя атомарно-чистых металлов. По современным представлениям [3] под поверхностным слоем понимают сверхтонкую пленку, находящуюся в термодинамическом равновесии с кристаллической подложкой, свойства, структура и состав которой отличны от объемных. В [1, 2] для толщины пленки мы получили соотношение:

$$d(I) = 0,17 \cdot 10^{-3} \nu. \quad (1)$$

Уравнение (1) показывает, что толщина поверхностного слоя $d(I)$ определяется одним фундаментальным параметром – молярным (атомным) объемом элемента ($\nu = M/\rho$, M – молярная масса, ρ – плотность). Толщина поверхностного слоя состоит из двух слоев (подробнее смотри в [1, 2]) $d(I)$ и $d(II)$. С величины $d(II)$ начинается размерная зависимость физических свойств твердого тела. То же самое относится и к наноструктуре угольного вещества. Сложный состав ископаемых углей характеризуется тремя основными составными частями: органической массой, минеральными компонентами и влагой [4]. Соотношение этих составляющих является индивидуальным для углей каждого месторождения или даже его участка.

Цель данной работы – определить толщину тонких пленок угольного вещества и оценить ее влияние на физические свойства.

2. Толщина поверхностного слоя угольного вещества

Чтобы по формуле (1) рассчитать толщину поверхностного слоя угольного вещества, нужно знать молярную массу и плотность. Мы воспользуемся работой [5], где показано, что такая характеристика, как «молекулярная масса» угля, достаточно хорошо отражает степень метаморфизма, а также является определяющей для изучения состава и строения угольного сырья. Полученная модель выражается соотношением:

$$M_{100} = 130,385 \cdot C - 1,941 \cdot O - 14042 \cdot f_e + 461,909 \cdot N, \quad (2)$$

где M_{100} – молекулярная масса угольного вещества на 100 атомов углерода, C, O – содержание в топливе углерода и кислорода соответственно по данным элементного анализа, f_e – показатель степени ароматичности органической массы угля, N – число парамагнитных центров.

В рамках модели (1) с учетом формулы (2) вычислим толщину поверхностного слоя угольного вещества (см. Таблицу 1).

Таблица 1. Толщина поверхностного слоя угольного вещества.

Уголь, марка	M , г/моль	ρ , г/см ³	$d(I)$, нм	$d(II)$, нм
Бурые (Б)	1575	1,25	214,2	2142
Длиннопламенные (Д)	1578	1,35	198,7	1987
Газовые (Г)	1448	1,24	198,5	1985
Жирные (Ж)	1400	1,25	190,4	1904
Коксовые (К)	1351	1,27	180,8	1808
Отощено-спекающие (ОС)	1340	1,29	197,4	1974
Тощие (Т)	1332	1,31	172,8	1728
Антрациты (А)	1310	1,47	151,5	1515

Сравнение Таблицы 1 и данных, представленных в работах [1, 2] показывает, что толщина поверхностного слоя угольного вещества на два порядка больше соответствующих толщин $d(I)$ и $d(II)$ для чистых металлов.

3. Толщина поверхностного слоя фуллеренов [6]

Появление из горячей углеродной плазмы ранее неизвестных полиэдрических кластеров углерода – фуллеренов стимулировало интенсивное развитие нового научного направления в естествознании. Обзор по фуллеренам за 15 лет с 1991 по 2006 годы был произведен в работе [7]. Самая последняя монография – строение и стабильность высших фуллеренов изложена в работе [8]. В ней обсуждается совершенно новая – молекулярная – форма существования углерода; эти замкнутые углеродные кластеры оказались способными захватывать и заключать внутри себя отдельные атомы, несколько атомов и даже малые молекулы. Данное направление является новым с точки зрения как теоретической

химии, так и фундаментальной науки.

Фуллерены – углеродные кластеры с четным, более 20, количеством атомов углерода, образующих три связи друг с другом. атомы в молекулах фуллеренов расположены на поверхности сфероида в вершинах гексагонов и пентагонов. Сегодня наиболее распространенными и изученными являются фуллерены C_{60} и C_{70} . Фуллерены с количеством атомов более 70 (например, C_{76} , C_{78} , C_{84} называют высшими фуллеренами. Чтобы найти толщину поверхностного слоя $d(I)$ нужно знать молярную массу и плотность фуллеренов. Эти данные мы возьмем из работы [9].

Таблица 2. Толщина поверхностного слоя фуллеренов.

Фуллерен	M , г/моль	ρ , г/см ³	$d(I)$, нм	$d(II)$, нм	n
C_{36}	1,810	432,40	40,61 ($a = 1,1725$ нм)	406,1	36
C_{60}	1,484	720,66	85,56 ($a = 1,417$ нм)	855,6	60
C_{70}	1,547	840,23	93,39 ($a = 1,496$ нм)	933,9	64
C_{76}	1,582	912,84	98,09	980,9	-
C_{84}	1,589	1008,92	107,93	1079,3	-
C_{96}	1,452	1153,06	135,00	1350,0	-

Кроме этого, зная толщину поверхностного слоя $d(I)$ и параметр кристаллической решетки a , можно оценить количество монослоев, которые образуют слой $d(I)$ ($n = d(I)/a$). Сравнение данных в Таблицах 1 и 2 показывает, что толщина поверхностного слоя высших фуллеренов C_{96} (135 нм) близка к таковой для антрацита (151,5 нм). Это и понятно, поскольку в работе [5] приведены методики расчета молекулярной массы на 100 атомов углерода или на 100 атомов органической массы угля, что отвечает принятой к рассмотрению среднестатистической структурной единицы. Таким образом, среднестатистическая структурная единица угля соответствует высшим фуллеренам с числом атомов углерода в кластере более 100 атомов, что является уникальной особенностью угольного вещества.

4. Пористость угольного вещества

Существующая номенклатура, в том числе для кремния, выделяет три категории размера пор в зависимости от их диаметра: микропористый < 2 нм, мезопористый 2–50 нм и макропористый > 50 нм [10].

Важной характеристикой кремния является степень его пористости P , определяемая как:

$$P = 1 - \rho_{pore} / \rho_{Si}, \quad (3)$$

где ρ_{pore} – плотность пористого кремния, ρ_{Si} – плотность монокристалла. Если подставить уравнение (3) в уравнение (1), то получим [11]:

$$d(I)_{core} = d(I)_{Si} / (1 - P). \quad (4)$$

Считая, что пористость угля меняется от 40 до 90% и посмотрим, как меняется толщина поверхностного слоя бурого угля (Б) и антрацита (А) (см. Таблицу 3).

Таблица 3. Толщина поверхностного слоя в зависимости от пористости.

$P, \%$	40	50	60	70	80	90
$d(I), \text{Б}, \text{нм}$	357,0	428,6	535,5	714,0	1071,0	2142,0
$d(II), \text{А}, \text{нм}$	252,5	303,0	378,8	505,0	757,5	1515,0

Таблица 3 показывает, что увеличение пористости до 90% приводит к увеличению толщины $d(I)$ поверхностного слоя на порядок, т.е. до 2 мкм. В соответствии с классификацией М.М. Дубинина, описанной в работе [12], основанной на механизмах, протекающих в порах адсорбционных и капиллярных процессов, поры разделяют по эквивалентному радиусу, равному удвоенному отношению площади нормального сечения поры к ее периметру, на микропоры с эквивалентным радиусом $r < 0,6...0,7$ нм, супермикропоры с $0,6...0,7 < r < 1,5...1,6$ нм и макропоры с $r > 100...200$ нм. Это незначительно отличается от нашего подхода. Объем микропор и супермикропор может достигать 1,3...1,5 см³/г. Углеродные адсорбенты содержат поры и других разновидностей (см. Таблицу 3). Мезопоры с объемом 0,04...0,20 см³/г и удельной поверхностью скелета до 100 см³/г участвуют в адсорбции крупных молекул органических веществ из растворов. У некоторых лабораторных образцов объем мезопор достигает 0,7 см³/г, а удельная поверхность 200...450 см³/г. Для каждого сырья существует оптимальный темп нагрева для производства механически прочных адсорбентов с развитой структурой пор. В Таблице 4 приведены данные о влиянии скорости нагрева гранул на их пористую структуру.

Таблица 4. Характеристики пористой структуры активированного угля [12].

скорость нагрева, К/мин	суммарный объем пор, см ³ /г	объем микропор, см ³ /г	объем мезопор, см ³ /г	объем макропор, см ³ /г
3	0,21	0,06	0,03	0,12
10	0,43	0,10	0,03	0,30
20	0,53	0,11	0,05	0,37

Согласно данным Таблицы 4 у пористого угля толщина слоя $d(I)$ составляет порядка 2 мкм, т.е. это макропоры. Наличие пор в угольном

веществе еще важно вот почему. В практике горного производства широкое распространение получил другой параметр – коэффициент фильтрации K_f . Практически он представляет собой скорость фильтрации газа или жидкости через породы [13]:

$$K_f = Q / (t \cdot S), \quad (5)$$

где Q – количество жидкости прошедшее через образец (породы, угля), t – время фильтрации, S – площадь поперечного сечения образца.

Таблица 5. Пределы изменения коэффициента фильтрации для марок угля [13].

Марка угля	Д	Г	Ж	К	ОС	Т	А
$K_{f1} \cdot 10^5$ м/мин	4,24	3,50	13,70	3,50	3,27	3,40	9,7
$K_{f2} \cdot 10^5$ м/мин	3,12	0,20	0,26	0,80	0,26	0,30	0,13
$\bar{K}_f \cdot 10^5$ м/мин	3,68	1,45	2,45	1,54	1,3	1,63	1,7

Таблица 5 по фильтрации коррелирует с толщиной поверхностного слоя угольного вещества, где $d(I)$ равно 214,2 нм для бурого угля и равно 151,5 нм для антрацита (см. Таблицу 1).

5. Размерный эффект в угольном веществе

Толщина поверхностного слоя $d(I)$ чистых металлов при температуре, близкой к температуре плавления, колеблется от 0,8 нм (*Be*) до 12,1 нм (*Cs*) [1], а для угольного вещества – от 214,2 нм (Бурый) до 151,5 нм (Антрацит). В слое $d(I)$ поверхностное натяжение σ начинает зависеть от r в соответствии с формулой А.И. Русанова [14]:

$$\sigma = K_\sigma \cdot r, \quad (6)$$

где K_σ – коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры и давления.

В работе [15] для предела текучести σ_T нами получено уравнение:

$$\sigma_T = \sigma_M + C \cdot \sigma \cdot d^{-1/2}, \quad (7)$$

где σ_M – напряжение, характеризующее сопротивление пластической деформации со стороны кристаллической решетки и дефектов решетки, препятствующих движению решеточных дислокаций. Уравнение (7) по форме совпадает с уравнением Холла-Петча [16], где коэффициент пропорциональности $K = C \cdot \sigma$. Если подставить (7) в (6), то получим:

$$\sigma_T = \sigma_M + K \cdot d^{1/2}. \quad (8)$$

Уравнение (8) представляет собой «обратный» эффект Холла-Петча.

Размерные эффекты в слое $d(I)$ определяются всем коллективом атомов в системе (коллективные процессы). Такие «квазиклассические» размерные эффекты наблюдаются только в наночастицах и наноструктурах

[17]. Перед вакуумом поверхностный слой простирается для металлов до $d(I) \approx \lambda_B \cdot (0,01...0,1)$ нм (λ_B – волна де Бройля), где начинаются квантовые размерные эффекты. К основным квантово размерным структурам относятся структуры с двумерным электронным газом – эпитаксиальные пленки, МДП-структуры, гетероструктуры и т.д.; структуры с одномерным газом – квантовые нити или проволоки; структуры с нульмерным газом – квантовые точки, ящики, кристаллиты [18]. В слое $d(II) \approx 10 \cdot d$ (см. рис. 1 из работы [1]) начинается объемная фаза, где отсутствуют размерные эффекты. Ряд исследователей высказывает мнение, что верхний предел (максимальный размер элементов) для наноструктур должен быть связан с неким критическим характерным параметром: длиной свободного пробега носителей в явлениях переноса, размерами доменов/доменных стенок, диаметром петли Франка-Рида для скольжения дислокаций и т.п. [17]. Это означает, что в слое $d(II)$ должно быть много размерных эффектов, связанных с оптикой, магнетизмом и другими физическими свойствами согласно уравнению (1) из работы [1]. Таким образом, различие между слоями $d(I)$ и $d(II)$ заключается в том, что первый из них определяется «внутренним» параметром (атомным объемом v – см. формулу 1), а второй «внешним» откликом на возмущение (например, электромагнитное и т.д.).

Сделаем оценку скачка теплоемкости для угольного вещества (см. данные Таблицы 6), в скобках даны значения скачка теплоемкости, взятые из литературы. Скачок теплоемкости в работе [19] рассматривается как возможный процесс самонагрева угля вследствие поглощения углем кислорода воздуха и переход самонагрева в самовозгорание. Традиционно этот переход воспринимается как начало эндогенного пожара.

Таблица 6. Скачок теплоемкости для угольного вещества.

Марка угля	ΔC_p , Дж/моль·К	Марка угля	ΔC_p , Дж/моль·К	Марка угля	ΔC_p , Дж/моль·К
Б	107,1 (0,96)	Ж	97,0 (0,86)	Т	86,4 (0,88)
Д	99,4 (0,88)	К	90,0 (0,82)	А	75,5 (0,80)
Г	99,3 (0,88)	ОС	98,7 (0,89)		

С уменьшением размера угольной частицы ее температура плавления заметно уменьшается в соответствии с уравнением (1) по данным работы [1] (см. Таблице 7):

$$T_m(r) = T_0 \left(1 - \frac{d}{d+r} \right). \quad (8)$$

Здесь T_0 – температуре плавления массивного угля, которая по разным данным колеблется от 1473 до 1873 К [4, 5]. При температуре плавления золы ~ 1773 К топливо при сгорании почти не образует шлака. Эту температуру будем считать как среднюю, а в качестве толщины слоя берем $d(I)$ из Таблицы 1 для бурого угля и антрацита.

Таблица 7. Размерный эффект для температуры угля.

Марка угля	T_0 , К	T_m , К $r = 50$ нм	T_m , К $r = 100$ нм	T_m , К $r = 150$ нм	T_m , К $r = 200$ нм	T_m , К $r = 500$ нм	T_m , К $r = 1000$ нм
Б	1773	336	565	731	857	1241	1460
А	1773	439	704	881	1007	1360	1539

В работе [20] проведено исследование пожаровзрывоопасности угля, его пылевоздушных смесей с горючими газами и оценка опасности наночастиц угольной пыли при воспламенении пылегазовых аэрозолей. Исследования методом электронно-микроскопического анализа угольных частиц углей всех стадий метаморфизма позволили установить, в работе [20], наличие на поверхности частиц пленочных покрытий, образованных в результате соединения угля с кислородом воздуха. С убыванием размера частиц, доля объема покрытия растет и изменяется в среднем от 100 до 150 нм (сравни с нашей Таблицей 1).

Тогда, если в этой поверхностной оксипленке угля, перекисные комплексы инициируют реакции, которые вызывают разложение и окисление угольного вещества, то происходит выделение энергии и по уравнению в работе [20] можно оценить приращение температуры частицы в результате ее прогрева. Следовательно, разность температуры плавления наночастицы угля от T_0 будет равна примерно 500 К.

По нашей Таблице 7 это соответствует частицам порядка полмикрона. В работе [20] считается доказанным, что угольные частицы с радиусом около одного микрона (или наших полмикрона) в случае разложения угольного вещества, вследствие отрицательной теплоты образования угольных молекул прогреваются до температур, при которых возможно самовозгорание наночастиц.

Другой важный вывод, что при разложении угольного вещества выделяются горючие газы, которые в случае самовозгорания угольных наночастиц тоже воспламеняются, а их смеси-аэрозоли с воздухом взрываются. Одновременное присутствие метана и других горючих газов в пылегазовом аэрозоле снижают нижний концентрационный предел взрываемости угольной пыли.

6. Влага в угольном веществе

Влага в углях подразделяется на: внешнюю, внутреннюю, гигроскопическую, влагу воздушно-сухого состояния и пр. Гигроскопическая влага в генетическом ряду каменных углей имеет определенную закономерность изменения [21]. Наиболее высоким содержанием гигроскопической влаги характеризуются угли низкой степени метаморфизма – длиннопламенные и газовые, затем оно снижается до тощих углей, а в антрацитах вновь возрастает (см. Таблицу 8).

Таблица 8. Закономерность изменения гигроскопической влаги в генетическом ряду каменных углей [21].

Марка угля	Д	Г	Ж	К	ОС	Т	А
W, %	10	7	5	3,5	2	1	2,4

По мнению Г. Стадникова [22], «...присутствие влаги и воздуха является ближайшим условием самовозгорания, без наличия воды до сих пор не было констатировано ни одного самовозгорания». Отмечено, что влага, присутствующая в угле, влияет на интенсивность и характер протекания низкотемпературного окисления [23], а сорбция влаги и кислорода каким-то образом взаимосвязаны, вследствие чего влага способствует самовозгоранию [24]. Приведенные в Таблице 8 данные коррелирует с работой [20].

7. Заключение

Мы постарались показать в этом сообщении важность роли толщины поверхностного слоя в протекании большинства процессов, протекающих при взаимодействии с внешней средой, тем более что эти взаимодействия осуществляются через поверхность. Тонкий слой угольного вещества существенно отличается от металлов, других соединений, но достаточно близок к структуре высших фуллеренов. Один фундаментальный параметр – атомный объем поверхностного слоя, определяет все свойства наноструктуры этого слоя. Авторы надеются, что исследования поверхностного слоя уникального угольного вещества будут продолжены.

Работа выполнена по программе Министерства образования и науки республики Казахстан (гранты №0118PK000063 и № Ф.0781).

Библиографический список:

- 1. Юров, В.М.** Толщина поверхностного слоя, поверхностная энергия и атомный объем элемента / В.М. Юров, С.А. Гученко, В.Ч. Лауринас // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – Вып. 10. – С. 691-699. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.691.

2. **Юров, В.М.** Толщина поверхностного слоя атомарно-гладких кристаллов / В.М. Юров // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 389-397. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.389.
3. **Оура, К.** Введение в физику поверхности / К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин и др. – М.: Наука, 2006. – 490 с.
4. **Гюльмалиев, А.М.** Молекулярное моделирование структуры и свойств органической массы углей / А.М. Гюльмалиев., С.Г. Гагарин // Химия твердого топлива. – 2010. – № 3. – С. 16-25.
5. **Москаленко, Т.В.** Математическая модель расчета молекулярной массы угля / Т.В. Москаленко, В.А. Михеев, Е.В. Ворсина // Современные наукоемкие технологии. – 2018. – № 10. – Р. 82-86. DOI: 10.17513/snt.37199.
6. **Юров, В.М.** Толщина поверхностного слоя фуллеренов / В.М. Юров, К.М. Маханов // Научные горизонты. – 2020. – № 1 (29). – С. 139-147.
7. **Зейналов, Э.Б.** Фуллерены: Информационный сборник (1991-2006) / Э.Б. Зейналов. – Баку: «Нурлан». – 2007. – 521 с.
8. **Коваленко, В.И.** Строение и стабильность высших фуллеренов / В.И. Коваленко, А.Р. Хаматгалимов. – М.: ФГБУН ИФМК УНЦ РАН, 2019. – 212 с.
9. **Магомедов, М.Н.** О межфуллеренном взаимодействии и свойствах фуллеритов / М.Н. Магомедов // Теплофизика высоких температур. – 2005. – Т. 43. – № 3. – С. 385-395.
10. Porous silicon: From formation to application: formation and properties. – V. 1. / Ed. by G. Korotcenkov. – Boca Raton, London, New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2016. – 439 p. DOI: 10.1201/b19342.
11. **Юров, В.М.** Толщина поверхностного слоя пористого кремния / В.М. Юров // Вестник КазНУ им. аль Фараби. – 2020. – № 1 (72). – С. 60-66. DOI: 10.26577/RCPH.2020.v72.i1.07.
12. **Олонцев, В.Ф.** Оптимизация пористой структуры активированных углей в процессе технологического производства / В.Ф. Олонцев, Е.А. Фарберова, А.А. Минькова, К.Н. Генералова, К.С. Белоусов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химия и химическая биотехнология. – 2015. – № 4. – С. 9-23.
13. **Десяткин, А.С.** Изучение петрофизических свойств углей по данным геофизических исследований скважин (ГИС) / А.С. Десяткин // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2006. – № S5. – С. 118-132.
14. **Русанов, А.И.** Фазовые равновесия и поверхностные явления / А.И. Русанов. – Л.: Химия, 1967. – 388 с.
15. **Юров, В.М.** Некоторые вопросы физики прочности металлических наноструктур / В.М. Юров, В.Ч. Лауринас, С.А. Гученко // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2013. – Вып. 5. – С. 408-412.
16. **Глезер, А.М.** Основы пластической деформации наноструктурных материалов / А.М. Глезер, Э.В. Козлов, Н.А. Конева, Н.А. Попова, И.А. Курзина. – М.: Физматлит, 2016. – 304 с.
17. **Уваров, Н.Ф.** Размерные эффекты в химии гетерогенных систем / Н.Ф. Уваров, В.В. Болдырев // Успехи химии. – 2001. – Т. 70. – № 4. – С. 307-329.
18. **Арутюнов, К.Ю.** Квантовые размерные эффекты в металлических наноструктурах / К.Ю. Арутюнов // Доклады Академии наук высшей школы Российской Федерации. – 2015. – № 3 (28). – С. 7-16. DOI: 10.17212/1727-2769-2015-3-7-16.
19. **Захаров, Е.И.** Математическое описание процесса самонагрева угля /

- Е.И. Захаров, Н.М. Качурин // Известия Тульского государственного университета. Науки о Земле. – 2013. – Вып. 1. – С. 58-70.
20. **Калякин, С.А.** Пожаровзрывоопасность угля и пылегазовых смесей в шахтах / С.А. Калякин // Вісті Донецького гірничого інституту. – 2013. – № 1 (32). – С. 127-144.
21. **Глушенко, И.М.** Теоретические основы технологии горючих ископаемых / И.М. Глушенко. – М.: Металлургия. – 1990. – 296 с.
22. **Стадников, Г.Л.** Самовозгорающиеся угли и породы, их геологическая характеристика и методы опознания / Г.Л. Стадников. – М.: Углекимиздат. – 1956. – 478 с.
23. **Исхаков, Х.А.** Роль сорбционной влаги в процессах окисления углей / Х.А. Исхаков // Химия твердого топлива. – 1990. – № 2. – С. 19-24.
24. **Голынская, Ф.А.** Характеристика наиболее действенных факторов самовозгорания углей в пластах / Ф.А. Голынская // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2011. – № 2. – С. 19-23.

References:

1. **Yurov, V.M.** Tolshchina poverkhnostnogo sloya, poverkhnostnaya ehnergiya i atomnyi ob'em ehlementa [Thickness of the surface layer, surface energy and atomic volume of the element] / V.M. Yurov, S.A. Guchenko, V.Ch. Laurinas // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2018. – I. 10. – P. 691-699. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.691. (In Russian).
2. **Yurov, V.M.** Tolshchina poverkhnostnogo sloya atomarno-gladkikh kristallov [Thickness of the surface layer of atomic-smooth crystals] / V.M. Yurov // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2019. – I. 11. – P. 389-397. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.389. (In Russian).
3. **Oura, K.** Vvedenie v fiziku poverkhnosti [Introduction to surface physics] / K. Oura, V.G. Lifshits, A.A. Saranin et al. – М.: Nauka, 2006. – 490 p. (In Russian).
4. **Gyul'maliev, A.M.** Molecular modeling of the structure and properties of coal organic matter / A.M. Gyul'maliev, S.G. Gagarin // Solid Fuel Chemistry. – 2010. – № 3. – P. 154-163. DOI: 10.3103/S036152191003002X.
5. **Moskalenko, T.V.** Matematicheskaya model' rascheta molekulyarnoi massy uglya [Mathematical model for calculation of molecular mass of coal] / T.V. Moskalenko, V.A. Mikheev, E.V. Vorsina // Modern High Technologies. – 2018. – № 10. – P. 82-85. DOI: 10.17513/snt.37199. (In Russian).
6. **Yurov, V.M.** Tolshchina poverkhnostnogo sloya fullerenov [Thickness of the surface layer of fullerenes] / V.M. Yurov, K.M. Makhanov // Nauchnye gorizonty [Science Horizon]. – 2020. – № 1 (29). – P. 139-147. (In Russian).
7. **Zeinalov, E.B.** Fullereny: Informatsionnyi sbornik (1991-2006) [Fullerenes: Information Digest (1991-2006)] / E.B. Zeinalov. – Baku: «Nurlan». – 2007. – 521 p.
8. **Kovalenko, V.I.** Stroenie i stabil'nost' vysshikh fullerenov [The structure and stability of higher fullerenes] / V.I. Kovalenko, A.R. Hamatgalimov. – М.: Institute of Physics of Molecules and Crystals, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences, 2019. – 212 p. (In Russian).
9. **Magomedov, M.N.** Interfullerene interaction and properties of fullerites / M.N. Magomedov // High Temperature. – 2005. – V. 43. – № 3. – P. 379-390. DOI: 10.1007/s10740-005-0076-6.
10. Porous silicon: From formation to application: formation and properties. – V. 1. / Ed. by G. Korotcenkov. – Boca Raton, London, New York: CRC Press Taylor & Francis Group,

2016. – 439 p. DOI: 10.1201/b19342.

11. **Yurov, V.M.** Thickness of the surface layer of porous silicon / V.M. Yurov // Herald of Al-Farabi Kazakh National University. – 2020. – № 1 (72). – P. 60-66. DOI: 10.26577/RCPH.2020.v72.i1.07.

12. **Olontsev, V.F.** Optimizatsiya poristoi struktury aktivirovannykh uglei v protsesse tekhnologicheskogo proizvodstva [Optimization of porous structure of absorbent carbon in the course of technological production] / V.F. Olontsev, E.A. Farberova, A.A. Minkova, K.N. Generalova, K.S. Belousov // Bulletin of Perm National Research Polytechnic University. Chemistry and chemical biotechnology. – 2015. – № 4. – P. 9-23. (In Russian).

13. **Desyatkin, A.S.** Izuchenie petrofizicheskikh svoystv uglei po dannym geofizicheskikh issledovaniy skvazhin (GIS) [Study of the petrophysical properties of coals based on geophysical well survey data (GIS)] / A.S. Desyatkin // Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten'. – 2006. – № S5. – P. 118-132. (In Russian).

14. **Rusanov, A.I.** Phasengleichgewichte und grenzflächenerscheinungen / A.I. Rusanov; German edition by W. Schirmer. – Berlin: Akademie-Verlag, 1978. – 465 p.

15. **Yurov, V.M.** Nekotorye voprosy fiziki prochnosti metallicheskh nanostruktur [Some questions of physics of strength of metal nanostructures] / V.M. Yurov, V.Ch. Laurinas, S.A. Guchenko // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2013. – I. 5. – P. 408-412. (In Russian).

16. **Glezer, A.M.** Osnovy plasticheskoi deformatsii nanostrukturnykh materialov [Fundamentals of plastic deformation of nanostructured materials] / A.M. Glezer, Eh.V. Kozlov, N.A. Koneva, N.A. Popova, I.A. Kurzina. – M.: Fizmatlit, 2016. – 304 p. (In Russian).

17. **Uvarov, N.F.** Size effects in chemistry of heterogeneous systems / N.F. Uvarov, V.V. Boldyrev // Russian Chemical Reviews. – 2001. – V. 70. – № 4. – P. 265-284. DOI: 10.1070/RC2001v070n04ABEH000638.

18. **Arutyunov, K.Yu.** Quantum size effects in metallic nanostructures / K.Yu. Arutyunov // Proceedings of the Russian Higher School Academy of Sciences. – 2015. – № 3 (28). – P. 7-16. DOI: 10.17212/1727-2769-2015-3-7-16.

19. **Zaharov, E.I.** Matematicheskoe opisanie protsessa samonagrevaniya uglya [Mathematical description of coal self-heating] / E.I. Zakharov, N.M. Kachurin // Izvestiya Tula State University. Earth Sciences. – 2013. – I. 1. – P. 58-70. (In Russian).

20. **Kalyakin, S.O.** Pozharovzryvoopasnost' uglya i pylegazovykh smesei v shakhtakh [Flammable and explosible hazards of coal and air-dust mixtures in mines] / S.O. Kalyakin // Journal of Donetsk Mining Institute. – 2013. – № 1 (32). – P. 127-144. (In Russian).

21. **Glushenko, I.M.** Teoreticheskie osnovy tekhnologii goryuchikh iskopaemykh [Theoretical foundations of fossil fuel technology] / I.M. Glushenko. – M.: Metallurgiya. – 1990. – 296 p. (In Russian).

22. **Stadnikov, G.L.** Samovozgorayushchiesya ugli i porody, ikh geologicheskaya kharakteristika i metody opoznaniya [Self-igniting coals and rocks, their geological characteristics and methods of knowledge] / G.L. Stadnikov. – M.: Uglekhimizdat. – 1956. – 478 p. (In Russian).

23. **Iskhakov, Kh.A.** Rol' sorbtionnoi vlagi v protsessakh okisleniya ugley [The role of sorption moisture in the processes of coal oxidation] / Kh.A. Iskhakov // Solid Fuel Chemistry. – 1990. – № 2. – P. 19-24. (In Russian).

24. **Golynskaya, F.A.** Kharakteristika naibolee deystvennykh faktorov samovozgoraniya ugley v plastakh [Characteristics of the most effective factors of spontaneous combustion of coal in reservoirs] / F.A. Golynskaya // Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten' (nauchno-tekhnicheskii zhurnal). – 2011. – № 2. – P. 19-23. (In Russian).

NANOSTRUCTURES IN THE THIN LAYER OF COAL SUBSTANCE

V.M. Yurov¹, K.M. Makhanov¹, V.S. Potnov²

¹*Karaganda State University after E.A. Buketov*

²*Karaganda Technical University*

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.746

Abstract. In the present work, the surface layer of a coal substance is considered, the structure and characteristics of which are different from the bulk structure. This layer has two levels: $d(I)$ equal to 151,5 nm and $d(II) \approx 10 \cdot d$ equal to 1515 nm for anthracite. For pure metals $d(I)$ is equal 1–6 nm, that is 2 orders of magnitude lesser than the surface layer of the coal substance. The thickness of this layer is of the order of 135 nm for the higher C_{96} fullerenes. All these features of a coal substance, which has a carbon base and is a polymer with a supramolecular structure, lead to the fact that it is the surface layer that determines the physical processes in it associated with the flow of gases and liquids, as well as with the phenomena of the explosion hazard.

Keywords: surface layer, nanostructure, surface energy, atomic volume, size effect, coal substance.

Юров Виктор Михайлович – к.ф.-м.н., доцент, директор научно-исследовательского центра «Ионно-плазменных технологий и современного приборостроения» Карагандинского государственного университета имени Е.А. Букетова

Маханов Канат Мэтович – к.ф.-м.н., доцент кафедры радиофизики и электроники, Карагандинского государственного университета имени Е.А. Букетова

Портнов Василий Сергеевич – д.т.н., профессор, кафедра «Геологии и разведки месторождений полезных ископаемых» Карагандинского технического университета

Viktor M. Yurov – Ph. D., Docent, Director of the Research Center «Ion-plasma Technologies and Modern Instrument-making», Karaganda State University named after E.A. Buketov

Kanat M. Makhanov – Ph. D., Docent, Department of Radiophysics and Electronics, Karaganda State University named after E.A. Buketov

Vasily S. Portnov – Dr. Sc., Professor, Department of Geology and Exploration of Mineral Deposits, Karaganda Technical University

Поступила в редакцию/received: 01.06.2020; после рецензирования/ revised: 20.07.2020; принята/accepted 01.08.2020.