

К. А. Гильманшина (асп.)^{1а,б}, М. Ю. Доломатов (д.х.н., проф., зав.лаб.)^{1а,б},
М. М. Доломатова (к.т.н., с.н.с.)^{1а,б}, О. Л. Рыжиков (к.т.н., доц.)^{16,2}, С. А. Шуткова (к.х.н., доц.)³,
И. Р. Хайрудинов (д.х.н., проф., гл.н.с.)⁴, Б. Р. Бадретдинов (асп.)²

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КОНЦЕНТРАТОВ АСФАЛЬТЕНОВ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ СРЕДАХ

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
^а кафедры «Технология нефти и газа», ^б лаборатория углеродных технологий и спектроскопии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: karina_gilmanshina@mail.ru

² Уфимский университет науки и технологий, кафедра «Электроника и физика наноструктур»
450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32; e-mail: mdolomatov@bk.ru

³ Башкирский государственный аграрный университет, кафедра «Теплоэнергетика и физика»
450001, г. Уфа, ул. 50-летия Октября, 34; e-mail: svetlana-shutkova@yandex.ru

⁴ АО «Институт нефтехимпереработки», департамент фундаментальных исследований
450065, г. Уфа, ул. Инициативная, 12; e-mail: inh@inh.ru

К. А. Gilmanshina¹, M. Yu. Dolomatov^{1,2}, M. M. Dolomatova^{1,2}, O. L. Ryzhikov^{1,2},
S. A. Shutkova³, I. R. Khairudinov³, B. R. Badretdinov²

FEATURES OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF ASPHALTENE CONCENTRATES IN HYDROCARBON MEDIA

¹ Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: karina_gilmanshina@mail.ru

² Ufa University of Science and Technology
32, Zaki Validi Str., 450076, Ufa, Russia; e-mail: mdolomatov@bk.ru

³ Bashkir State Agrarian University
34, 50-letiya Oktyabrya Str., 450001, Ufa, Russia; e-mail: svetlana-shutkova@yandex.ru

⁴ JSC Institute of Petrochemical Processing
12, Initiativnaya Str., 450065, Ufa, Russia; e-mail: inh@inh.ru

Определены значения электропроводности и энергии активации концентратов асфальтенов, выделенных из гудрона Шафрановской нефти. В исследуемых образцах в растворах толуола наблюдается прыжковый механизм электропроводности, подчиняющийся закону Аррениуса. Подтвержден факт существования фазового перехода «диэлектрик–полупроводник» в жидких углеводородных средах, содержащих асфальтены с неполярным апротонным растворителем. Показано, что энергия активации электропроводности с увеличением концентрации асфальтенов возрастает. Предположено, что происходят стерические затруднения переноса заряда, связанные с ориентацией активных центров переноса заряда в жидкой фазе. Определены значения усредненных по составу потенциалов ионизации и сродства к электрону

The values of electrical conductivity and activation energy of concentrates of asphaltenes, selected from Shafranovskaya oil, have been determined. In the studied asphaltene concentrates in toluene solutions, a hopping mechanism of electrical conductivity is observed, obeying the Arrhenius law. The fact of existence of the phase transition «dielectric–semiconductor» in liquid hydrocarbon media containing asphaltenes with a nonpolar aprotic solvent has been confirmed. It has been shown that the activation energy of electrical conductivity increases with increasing concentration of asphaltenes. It has been assumed that steric hindrances of charge transfer, associated with the orientation of active centers of charge transfer in the liquid phase, are observed. The values of the composition-averaged ionization potentials and electron affinity of

концентратов асфальтенов на основе данных феноменологической спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой области.

Ключевые слова: асфальтены; органические полупроводники; потенциал ионизации; спектроскопия; сродство к электрону; терморезистивный материал; фазовый переход; электропроводность; энергия активации.

Проведенные в последние годы исследования показывают, что полупроводниковые материалы на основе тяжелых нефтяных остатков и нефтяных асфальтенов могут быть использованы как объекты молекулярной и наноэлектроники¹⁻⁵. Преимуществом использования асфальтенов является их доступность, при этом исключаются дорогостоящие технологии органического синтеза, которые используются для разработки органических полупроводников^{6, 7}. Ранее нами были разработаны терморезистивные материалы на основе концентратов нефтяных асфальтенов^{8, 9} и показано, что терморезистивный эффект в этих объектах обусловлен совмещенным фазовым переходом «диэлектрик–полупроводник» и «диамагнетик–парамагнетик», связанным с гомолитической диссоциацией полициклических ароматических молекул с расщеплением слабых углерод-углеродных связей и генерацией стабильных свободных радикалов^{10, 11}.

Установлено¹¹, что использование аморфных концентратов асфальтенов в качестве терморезистивных материалов возможно при температурах 100 °С и более, поэтому интерес представляет разработка низкотемпературных терморезистивных материалов на основе этих концентратов. Кроме того, содержание асфальтенов в жидкофазных терморезистивных материалах меньше, чем в твердофазных. В связи с этим исследование фазового перехода в жидких средах является актуальной задачей.

Целью данной работы является исследование особенностей электропроводности асфальтенов в углеводородных средах.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являются растворы асфальтенов в толуоле марки «ч.д.а.» с концентрацией асфальтенов от 0.017 до 0.05 г/л. Асфальтены были выделены из гудрона, полученного разгонкой нефти Шафрановского месторождения на аппарате «i-Fischer».

Выделение асфальтенов проводили методом сольвентной деасфальтизации, разработанным И. Р. Хайрудиновым¹². Навеску гудрона массой 50 г помещали в коническую колбу, разбавляли *n*-гептаном в количестве 1 л, интенсивно встряхивали и

асфальтеновые концентраты были определены на основе данных феноменологической спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой областях.

Key words: activation energy; asphaltenes; electrical conductivity; electron affinity; ionization potential; organic semiconductors; phase transition; spectroscopy; thermoresistive material.

оставляли на 24 ч при комнатной температуре в темном месте. Затем раствор фильтровали через обеззоленный бумажный фильтр при атмосферном давлении и комнатной температуре, отгоняли растворитель от фильтрата (мальтенов).

Осадок, полученный в ходе фильтрования, доводили до постоянной массы. Фильтр с осадком асфальто-смолистых веществ (АСВ) промывали в аппарате Соксклета горячим растворителем (смесь 60% изопропанола и 40% бензола) до исчезновения масляного пятна на фильтре. Затем фильтр с отмытым осадком извлекали, сушили полученный осадок. Отгоняли растворитель от фильтрата (смола).

Групповой состав гудрона представлен в табл. 1.

Таблица 1
Групповой состав гудрона

Наименование	Содержание, % мас.
Взято:	
Гудрон	100.0
Получено:	
Мальтены	57.3
Смолы	27.2
Асфальтены	13.6
Потери	1.9

Физико-химические свойства асфальтенов, выделенных из гудрона Шафрановской нефти, представлены в табл. 2.

Таблица 2
Физико-химические свойства асфальтенов гудрона Шафрановской нефти

Наименование	Значение
Среднечисловая молекулярная масса (оптическая спектроскопия ЭФС), а.е. м.	2740
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1174
Массовая доля коксового остатка по Конрадсону, %	80
Концентрация парамагнитных центров (ПМЦ) при 25 °С, 10 ¹⁹ спин/см ³ (спектроскопия ЭПР)	15.85
Массовое содержание серы, %	4.06

Для определения удельной электропроводности и построения вольтамперной характеристики объектов исследования использован программно-аппаратный комплекс¹³ на базе платформы National Instruments ELVIS II. Исследуемый об-

разец помещался в цилиндрическую термостатированную ячейку из фторопласта, в дне и крышке которой находились плоские металлические электроды. Устанавливался диапазон подаваемых на образец разности потенциалов. При этом в образце появлялся ток, который регистрировался измерительным блоком. С помощью программного обеспечения происходила визуализация зависимости силы тока, проходящего через образец, от разности потенциалов в виде вольтамперной характеристики.

Удельная электропроводность определена по формуле:

$$\sigma = \frac{I \cdot d}{U \cdot S}, \quad (1)$$

где I – сила тока, А;
 d – расстояние между электродами, м;
 U – разность потенциалов, В;
 S – площадь сечения ячейки, м².

По температурной зависимости электропроводности с использованием закона Аррениуса (2) в предположении прыжкового механизма рассчитана энергия активации электропроводности:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{2RT}}, \quad (2)$$

где σ_0 – предэкспонента электропроводности, Ом⁻¹·м⁻¹;
 E_a – энергия активации электропроводности, Дж/моль;
 T – температура, К;
 R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К).

Электронные спектры поглощения в видимой и ультрафиолетовой (УФ) области (280–780 нм) для растворов асфальтенов в толуоле зарегистрированы на спектрофотометре СФ-2000. Методом электронной феноменологической спектроскопии (ЭФС) ¹⁴ определены усредненные по составу потенциалы ионизации (ПИ) и сродства к электрону (СЭ) исследуемых образцов.

Обсуждение результатов

Согласно ГОСТ 5789-78 ¹⁵, толуол (ч.д.а.) должен содержать не более 0.03% мас. воды. Асфальтены выделены из высококипящей фракции нефти (> 460 °С), поэтому примеси воды предельно малы и не оказывают решающее влияние на электропроводность. Наиболее вероятно, что вода и растворенные в ней соли не влияют на электропроводность.

Нами проведено изучение температурной зависимости электропроводности от концентрации растворов асфальтенов (табл. 3). Относительная концентрация рассчитывалась путем деления значения концентрации исследуемого раствора на наименьшее значение концентрации (0.017 г/л).

Таблица 3
Электропроводность растворов асфальтенов гудрона Шаfranовской нефти в толуоле

Температура, °С	Относительная концентрация		
	1.0	1.5	3.0
	Электропроводность, 10 ⁻⁸ Ом ⁻¹ ·м ⁻¹		
29	0.95	4.17	0.65
35	1.06	5.17	0.86
40	1.16	6.08	1.01
45	1.32	6.62	1.22
50	1.48	7.17	1.51

Из данных табл. 3 следует, что с увеличением температуры от 29 до 50 °С электропроводность растворов асфальтенов в толуоле изменяется от 6.5·10⁻⁹ до 7.17·10⁻⁸ Ом⁻¹·м⁻¹. Полученные значения характерны для полупроводников. Высокие значения проводимости объясняются тем, что асфальтены содержат полициклические ароматические структуры.

Исследуемые образцы подвергали трехкратному циклу нагрева-остывания от 29 до 100 °С. Установлено, что для растворов асфальтенов проявляется температурный гистерезис электропроводности (рис. 1), предположительно обусловленный обратимым процессом генерации и рекомбинации частиц-переносчиков заряда. Как следует из рис. 1, обратимость процесса наблюдается от 45 °С, где начинаются петли гистерезиса. Интенсивный рост электропроводности наблюдается при температурах выше 55 °С.

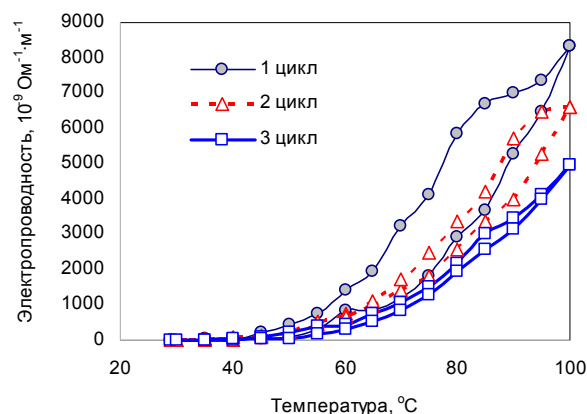


Рис. 1. Температурный гистерезис электропроводности раствора асфальтенов в толуоле на примере образца с относительной концентрацией 1.5

Для определения энергии активации электропроводности построили зависимость натурального логарифма удельной электропроводности исследуемых образцов от обратной температуры (рис. 2).

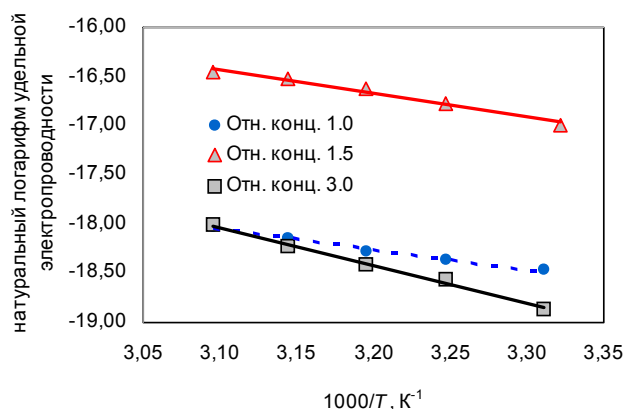


Рис. 2. Зависимость натурального логарифма удельной электропроводности растворов асфальтенов в толуоле от обратной температуры

По формуле (2) рассчитали значения энергии активации электропроводности растворов асфальтенов в толуоле при разных концентрациях (табл. 4).

Таблица 4
Энергия активации электропроводности растворов асфальтенов в толуоле

Относительная концентрация	Энергия активации электропроводности	
	эВ	кДж/моль
1.0	0.35	33.7
1.5	0.42	40.5
3.0	0.68	65.5

Полученные значения энергии активации электропроводности растворов асфальтенов от 0.35 до 0.68 эВ характерны для полупроводников.

Как видно из табл. 4, с ростом концентрации растворов асфальтенов в толуоле энергия активации электропроводности возрастает. Вероятно, увеличение концентрации растворов приводит к агрегации с образованием крупных мицеллярных групп большой массы, поэтому диффузионная подвижность таких частиц в электрическом поле затруднена.

Энергия активации электропроводности растворов асфальтенов (0.35–0.68 эВ) в данном случае превышает энергию активации диффузии, находящуюся в диапазоне 0.21–0.31 эВ, примерно в 2 раза. Возможно, с ростом концентрации происходит сближение и столкновение частиц из агрегированных асфальтенов с последующим переносом заряда.

Связь коэффициента диффузии с размером частиц описывается уравнением Эйнштейна:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi \cdot r \cdot \eta}, \quad (3)$$

где D – коэффициент диффузии, м²/с;
 k – постоянная Больцмана, Дж/К;
 T – температура, К;
 r – радиус частицы, м;
 η – динамическая вязкость, Па·с.

Как следует из уравнения (3), с увеличением размера частиц вследствие агрегации асфальтенов коэффициент диффузии уменьшается. Соответственно образом меняется подвижность в электрическом поле.

Наблюдаются стерические затруднения переноса заряда, связанные с ориентацией активных центров переноса заряда в жидкой фазе. С увеличением концентрации молекулы ассоциируются, и в ассоциатах им трудно принять оптимальную конфигурацию, необходимую для переноса заряда (рис. 3).

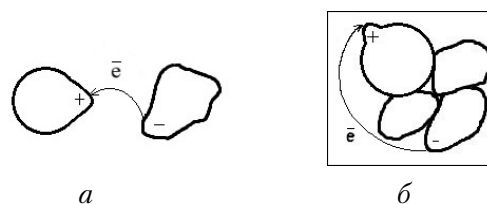


Рис. 3. Ориентация активных центров переноса заряда: а – в растворе; б – в ассоциате

С целью определения усредненных характеристик электронной структуры методом ЭФС¹⁴ определены значения ПИ и СЭ исследуемых образцов. Электронные спектры поглощения в видимой и УФ области (280–780 нм) для растворов асфальтенов в толуоле представлены на рис. 4.

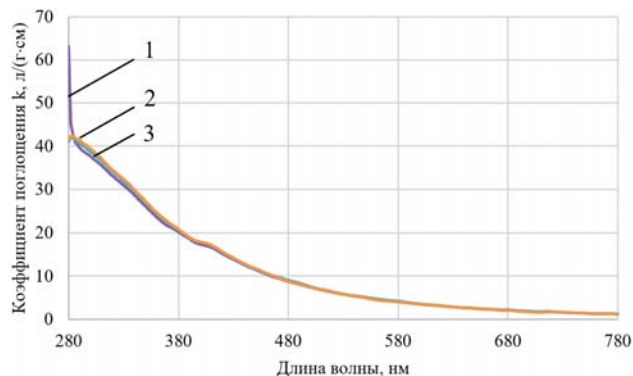


Рис. 4. Спектры поглощения в ближней УФ и видимой областях толуольных растворов асфальтенов гудрона Шафрановской нефти: 1, 2, 3 – относительные концентрации 1.0, 1.5, 3.0

Как следует из рис. 4, спектры растворов асфальтенов при трех разных концентрациях имеют интенсивное поглощение и непрерывный характер в исследуемом диапазоне 280-780 нм. Для всех концентраций характерны интенсивные пики при 280-337 нм. Также в спектрах имеются пики малой интенсивности при 400-407 нм, которые, по-видимому, связаны с электронными $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами, характерными для полициклических структур молекул асфальтенов. При 410 нм присутствует полоса Соре, характерная для порфириновых структур. Спектры поглощения растворов асфальтенов с изменением концентрации существенно не меняются, что позволяет предположить, что их структура также не претерпевает существенных изменений.

По спектрам поглощения методом ЭФС рассчитали интегральную силу осциллятора (ИСО) численным интегрированием с шагом интегрирования 1 нм по формуле:

$$\theta_{lg} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} k(\lambda) d\lambda = \Delta\lambda \cdot \left[\frac{k(\lambda_1) + k(\lambda_n)}{2} + \sum_{i=2}^{n-1} k(\lambda_i) \right], \quad (4)$$

где $k(\lambda)$ – коэффициент поглощения при длине волны λ , $10^2 \text{ м}^2/\text{кг}$;

λ – длины волн, определяющие границы спектра поглощения, нм (для УФ и видимого диапазона $\lambda_1 = 280$ нм и $\lambda_2 = 780$ нм);

$\Delta\lambda$ – шаг интегрирования спектра, нм;

n – число разбиений спектра.

ПИ и СЭ растворов асфальтенов рассчитали через логарифмическую молярную ИСО по формулам:

$$IP = \alpha_1^\lambda + \alpha_2^\lambda \theta_{lg}^\lambda, \quad (5)$$

$$EA = \beta_1^\lambda + \beta_2^\lambda \theta_{lg}^\lambda, \quad (6)$$

где IP, EA – средние ПИ и СЭ, эВ;
 θ – логарифмическая ИСО, нм;

$\alpha_1^\lambda, \alpha_2^\lambda, \beta_1^\lambda, \beta_2^\lambda$ – эмпирические коэффициенты, зависящие от типа орбитали, постоянные для близких по химической природе соединений.

Средний ПИ растворов асфальтенов составляет 5.68 эВ, среднее СЭ 1.79 эВ. Пониженное значение ПИ и высокое значение СЭ подтверждают гипотезу о возможности переноса заряда между ароматическими структурами нефтяных фракций с образованием донорно-акцепторных комплексов. Кроме того, это свидетельствует о возможном экситонном характере проводимости растворов асфальтенов.

Таким образом, значения электропроводности толуольных растворов асфальтенов, выделенных из гудрона Шафрановской нефти, и энергии активации электропроводности соответствуют значениям, характерным для полупроводников при температурах выше 40 °С. Наблюдается прыжковый механизм электропроводности, подчиняющийся закону Аррениуса. Электропроводность растворов возрастает с ростом температуры. Энергия активации электропроводности возрастает с увеличением концентрации асфальтенов.

Исходя из полученных данных, можно заключить, что материалы на основе асфальтенов в жидкой фазе могут быть использованы как терморезистивные, что позволяет изготавливать на их основе датчики температуры и нагревательные пленки.

Литература

1. Ok S., Samuel J., Bahzad D., Safa M.A., Hejazi M.A., Trabzon L. The asphaltenes: state-of-the-art applications and future perspectives in materials science // *Energy & Fuels*.– 2024.– V.38, №12.– Pp.10421-10444.
2. Petrov I., Rodriguez R.D., Frantsina E., Grinko A., Sheremet E. Transforming oil waste into highly conductive composites: Enabling flexible electronics through laser processing of asphaltenes // *Advanced Composites and Hybrid Materials*.– 2024.– V.7, №41.– Pp.1-13.
3. Farooq U., Laedre S., Gawel K. Review of asphaltenes in an electric field // *Energy & Fuels*.– 2021.– V.35, №9.– Pp.7285-7304.
4. Zang X., Jian C., Ingersoll S., Li H., Adams J.J., Lu Z., Ferralis N., Grossman J.C. Laser-engineered heavy hydrocarbons: old materials with new opportunities // *Science Advances*.– 2020.– V.6, №17.– Pp.1-10.

References

1. Ok S., Samuel J., Bahzad D., Safa M.A., Hejazi M.A., Trabzon L. [The asphaltenes: state-of-the-art applications and future perspectives in materials science]. *Energy & Fuels*, 2024, vol.38, no.12, pp.10421-10444.
2. Petrov I., Rodriguez R.D., Frantsina E., Grinko A., Sheremet E. [Transforming oil waste into highly conductive composites: Enabling flexible electronics through laser processing of asphaltenes]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2024, vol.7, no.41, pp.1-13.
3. Farooq U., Laedre S., Gawel K. [Review of asphaltenes in an electric field]. *Energy & Fuels*, 2021, vol.35, no.9, pp.7285-7304.
4. Zang X., Jian C., Ingersoll S., Li H., Adams J.J., Lu Z., Ferralis N., Grossman J.C. [Laser-engineered heavy hydrocarbons: old materials with new opportunities]. *Science Advances*, 2020, vol.6, no.17, pp.1-10.

5. Dolomatov M.Yu., Dezortzev S.V., Shutkova S.A. Asphaltenes of oil and hydrocarbon distillates as nanoscale semiconductors // *Journal of Materials Science and Engineering*. – 2012. – V. 2, №2. – Pp.151-157.
6. Zang X., Dong Y., Jian C., Ferralis N., Grossman J.C. Upgrading carbonaceous materials: coal, tar, pitch, and beyond // *Matter*. – 2022. – V.5, №2. – Pp.430-447.
7. Kamkar M., Natale G. A review on novel applications of asphaltenes: a valuable waste // *Fuel*. – 2021. – V.285, №119272. – Pp.1-12.
8. Патент №2556876 РФ. Терморезистивный материал на основе асфальта пропановой деасфальтизации / А.М. Петров, М.Ю. Доломатов, Р.З. Бахтизин, Ю.В. Челноков, Э.А. Юсупов // Б.И. – 2015. – №20.
9. Патент №2764515 РФ. Способ получения нефтеполимерных композиционных терморезистивных материалов и установка для его осуществления / А.М. Петров, М.Ю. Доломатов, Р.З. Бахтизин // Б.И. – 2022. – №2.
10. Dolomatov M.Yu., Petrov A.M., Bakhtizin R.Z., Dolomatova M.M., Khairudinov I.R., Shutkova S.A., Kovaleva E.A., Paymurzina N. Kh. Asphaltenes as New Objects for Nanoelectronics // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2017. – V.195. – P.012005.
11. Петров А.М., Доломатов М.Ю., Рыжиков О.Л., Бахтизин Р.З. Электрофизические свойства асфальтосодержащих аморфных органических материалов // *Материаловедение*. – 2015. – №2. – С.15-18.
12. Хайрудинов И.Р., Султанов Ф.М., Теляшев Э.Г. Современные процессы сольвентной деасфальтизации нефтяных остатков. – Уфа: Издательство ГУП ИНХП РБ, 2011. – 208 с.
13. Свидетельство на полезную модель №154974 РФ. Автоматизированный измерительный комплекс электрофизических свойств высокоомных материалов / О.Л. Рыжиков, И.Н. Сафаргаллин, А.М. Петров, М.Ю. Доломатов // Б.И. – 2015. – №26.
14. Dolomatov M.Yu., Mukaeva G.R., Shulyakovskaya D.O. Electron phenomenological spectroscopy and its application in investigating complex substances in chemistry, nanotechnology and medicine // *Journal of Materials Science and Engineering B*. – 2013. – V.3, №3. – Pp.183-199.
15. ГОСТ 5789-78. Реактивы. Толуол. Технические условия: межгосударственный стандарт. – М.: Стандартинформ, 2008. – 7 с.
5. Dolomatov M.Yu., Dezortzev S.V., Shutkova S.A. [Asphaltenes of oil and hydrocarbon distillates as nanoscale semiconductors]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2012, vol.2, no.2, pp.151-157.
6. Zang X., Dong Y., Jian C., Ferralis N., Grossman J.C. [Upgrading carbonaceous materials: coal, tar, pitch, and beyond]. *Matter*, 2022, vol.5, no.2, pp.430-447.
7. Kamkar M., Natale G. [A review on novel applications of asphaltenes: a valuable waste]. *Fuel*, 2021, vol.285, no.119272, pp.1-12.
8. Petrov A.M., Dolomatov M.Yu., Bakhtizin R.Z., Chelnokov Yu.V., Yusupov E.A. *Termorezistivnyy material na osnove asfal'ta propanovoy deasfal'tizatsii* [Thermally resistant material based on propane deasphalted asphalt]. Patent no.2556876 RF, 2015.
9. Petrov A.M., Dolomatov M.Yu., Bakhtizin R.Z. *Sposob polucheniya neftepolimernykh kompozitsionnykh termorezistivnykh materialov i ustanovka dlya ego osushchestvleniya* [Method for producing petroleum polymer composite thermoresistive materials and installation for its implementation]. Patent no.2764515 RF, 2022.
10. Dolomatov M.Yu., Petrov A.M., Bakhtizin R.Z., Dolomatova M.M., Khairudinov I.R., Shutkova S.A., Kovaleva E.A., Paymurzina N. Kh. [Asphaltenes as new objects for nanoelectronics]. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2017, vol.195, p.01200.
11. Petrov A.M., Dolomatov M.Yu., Ryzhikov O.L., Bakhtizin R.Z. *Elektrofizicheskie svoystva asfal'ten-soderzhashchikh amorfnykh organicheskikh materialov* [Electrophysical properties of asphaltene-containing amorphous organic materials]. *Materialovedenie* [Materials Science], 2015, no.2, pp.15-18.
12. Khayrudinov I.R., Sultanov F.M., Telyashev E.G. *Sovremennyye protsessy sol'ventnoy deasfal'tizatsii neftyanykh ostatkov* [Modern processes of solvent deasphalting of oil residues]. Ufa: GUP INKhP RB Publ., 2011. 208 p.
13. Ryzhikov O.L., Safargalin I.N., Petrov A.M., Dolomatov M.Yu. *Avtomatizirovannyi izmeritel'nyi kompleks elektrofizicheskikh svoystv vysokoomnykh materialov* [Automated measuring complex for electrophysical properties of high-resistance materials]. Utility model no.154974 RF, 2015.
14. Dolomatov M.Yu., Mukaeva G.R., Shulyakovskaya D.O. [Electron phenomenological spectroscopy and its application in investigating complex substances in chemistry, nanotechnology and medicine]. *Journal of Materials Science and Engineering B*, 2013, vol.3, no.3, pp.183-199.
15. *GOST 5789-78. Reaktivy. Toluol. Tekhnicheskie usloviya* [Interstate Standard 5789-78. Reagents. Toluene. Specifications]. Moscow, Standartinform Publ., 2008, 7 p.