

Серия
**ХИМИИ и
ТЕХНОЛОГИИ**

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

ХАБАРЛАРЫ ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ISSN 2224-5286

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРИЯСЫ



СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ



SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

2 (410)

НАУРЫЗ – СӘУІР 2015 ж.
МАРТ – АПРЕЛЬ 2015 г.
MARCH – APRIL 2015

1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА
АЛМАТЫ, НАН РК
ALMATY, NAS RK

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 410 (2015), 29 – 34

THERMOCATALYTIC SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES ON Fe_2O_3 -GLASS FIBER FABRICS CATALYSTS

G. T. Smagulova^{1,2}, N. G. Prikhodko¹, A. A. Zakhidov³, Z. A. Mansurov^{1,2}

¹Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan,

²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,

³University of Texas at Dallas, 800 W Campbell Rd, RL10, Richardson, TX 75080, USA.

E-mail: smagulova.gauhar@inbox.ru

Key words: carbon nanotubes, catalyst, glass, chemical vapor deposition.

Abstract. The article describes information about synthesis of carbon nanotubes using Fe_2O_3 -glass fiber fabrics catalysts. The structure and properties of carbon nanotubes depends of catalyst composition and morphology. The goal was the creation of catalysts based on fiberglass. Fiberglass is used as a matrix for catalysts because of high chemical and mechanical indicators of properties. For the production of catalysts the method of self-propagating surface thermosynthesis (SST) was used. As a result, the metal oxide particles (10-50 nm) are formed on the surface of the glass fibers. Synthesis of carbon nanotubes was performed by CVD-method. Synthesis of carbon nanotubes is carried out from a mixture of helium, hydrogen and acetylene. The structure of the carbon nanotubes was investigated by scanning and transmission electron microscopy. Carbon nanotubes with diameters ranging from 9 to 25 nm were obtained. There is a small amount of amorphous carbon phase. A considerable amount spiral nanotubes with a diameter of 14-15 nm was obtained. By varying the composition of the active ingredient and its concentration different one dimensional nanomaterials structure can be grown. This fact is of interest in the context of the development of new catalytic systems, cheap, simple and easy to use, effective for the synthesis of carbon nanomaterials.

УДК 661.152.2

ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА Fe_2O_3 -СТЕКЛОТКАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Г. Т. Смагулова^{1,2}, Н. Г. Приходько¹, А. А. Захидов³, З. А. Мансуров^{1,2}

¹Институт проблем горения, Алматы, Казахстан,

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,

³University of Texas at Dallas, 800 W Campbell Rd, RL10, Richardson, TX 75080.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, катализатор, стеклоткань, химическое парофазное осаждение.

Аннотация. В статье описаны результаты по синтезу углеродных нанотрубок с применением Fe_2O_3 -стеклотканых катализаторов. Структура и свойства углеродных нанотрубок во многом зависит состава и морфологии катализатора. Целью работы было создание катализаторов на основе стеклоткани. Применение стеклоткани в качестве носителя для катализаторов обусловлено высокими показателями химических и механических свойств. Для изготовления катализаторов использовали метод поверхностного самораспространяющегося термосинтеза (ПСТ). В результате на поверхности стекловолокон образуются частицы оксидов металлов 10-50 нм. Синтез углеродных нанотрубок проводили методом CVD. Синтез углеродных нанотрубок проводили из смеси гелия, водорода и ацетилена. Структура полученных углеродных нанотрубок проводили из смеси гелия, водорода и ацетилена. Структура полученных углеродных нанотрубок была исследована сканирующим и трансмиссионным электронными микроскопами. В результате синтеза были получены углеродные нанотрубки с диаметрами от 9 до 25 нм. Наблюдается небольшое содержание аморфной фазы углерода. Кроме того, в значительном количестве получены спиральные нанотрубки с

диаметром 14–15 нм. Варьируя составом активного компонента и его концентрацией, можно выращивать одномерные наноматериалы с различной структурой. Данный факт представляет интерес в контексте разработки новых каталитических систем, дешевых, простых и удобных в использовании, для эффективного синтеза углеродных наноматериалов.

Введение. Углеродные нанотрубки, благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам были названы материалом будущего и вызвали необычайный всплеск исследований в области наноматериалов. Именно благодаря своим свойствам, углеродные нанотрубки (УНТ) находят применение в различных областях, такие как энергетика, биотехнология, микроэлектроника и др. [1, 2]. Одним из ведущих направлений в данной области, является создание композиционных материалов на основе углеродных нанотрубок.

Структура и свойства углеродных нанотрубок зависят от многих факторов: исходные компоненты, состав и морфология катализатора, условия синтеза и др. [3, 4]. Нередко при синтезе углеродных нанотрубок катализатор представляет систему, состоящую из активной фазы и матрицы. В качестве матриц для катализатора используются кремниевые пластины [4], цеолиты [5], аэрогели, кварц, сапфир [6] и др. Выбор матрицы активной фазы катализатора, ее структура во многом определяют свойства конечного продукта. Создание новых каталитических систем, с различными вариациями активной фазы и матрицы, позволит синтезировать углеродные нанотрубки с различной морфологией и свойствами. В работе [7] авторы сообщают о синтезе углеродных нанотрубок и нановолокон на стеклотканях с палладием (1 и 2 %), выступающего в роли катализатора. Однако в работе [7] образцы требуют 3-х часовой обработки в среде N_2/H_2 при температуре 400 °С, а время роста углеродных наноматериалов составляет 2 часа.

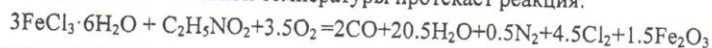
Применение стеклоткани в качестве носителя для катализаторов обусловлено высокими показателями химических и механических свойств: устойчивостью к воздействию высоких температур, химической стойкостью, гибкостью и возможностью создания различных геометрических форм. Сферы и области применения катализаторов на основе стекловолокнистых тканых материалов включают каталитическую очистку газовых промышленных выхлопов; каталитическое азотирование сталей и сплавов, конверсию метана для получения синтез – газа и др.

Экспериментальная часть

Изготовление катализаторов на стеклотканях. При выборе катализаторов необходимо учитывать природу переходного металла. В ряду переходных металлов от Ti до Ni, по мере заполнения d-уровня электронами наблюдается уменьшение прочности связи M–C в алкильных и арильных производных этих металлов [8]. Образование относительно сильных химических связей металлов Ti, V, Cr с углеродом обуславливает их низкую каталитическую эффективность. Исходя из этого, в качестве активной фазы катализатора, был использован оксид железа (III).

Для разработки катализаторов в качестве носителя использовали Na-Si-стеклоткань марки КС-11-ЛА. Данный образец стеклоткани выдерживает температуру нагрева до 1200 °С без изменения своей структуры; уменьшение объема при термической обработке не превышает 3 %; устойчив к воздействию кислот и щелочей.

Для приготовления катализаторов образец стеклоткани размером 5 см² предварительно промывался в 5 мл изопропилового спирта, затем в 5 мл ацетона и высушивался при 100 °С. Затем, исходя из массы исходного образца стеклоткани пропитывали рассчитанным количеством водного раствора хлорида железа и глицина ($C_2H_5NO_2$), выступающий в роли восстановителя. Образец подсушивали в течение 30 минут на воздухе при температуре 100 °С. После чего образец катализатора помещали в муфельную печь, где выдерживался в течение 1 часа, при температуре 500–600 °С. Под воздействием высокой температуры протекает реакция:



Данный метод называется поверхностным самораспространяющимся термосинтезом (ПСТ) [9]. На рисунке 1а, б представлены снимки оптического микроскопа катализатора на стеклоткани с Fe_2O_3 с концентрацией 3 % масс. Для установления структуры получаемого оксида железа был проведен рентгенофазовый анализ полученных образцов. На рисунке 1в представлена дифрактограмма для стеклоткани с Fe_2O_3 (3 % масс.).

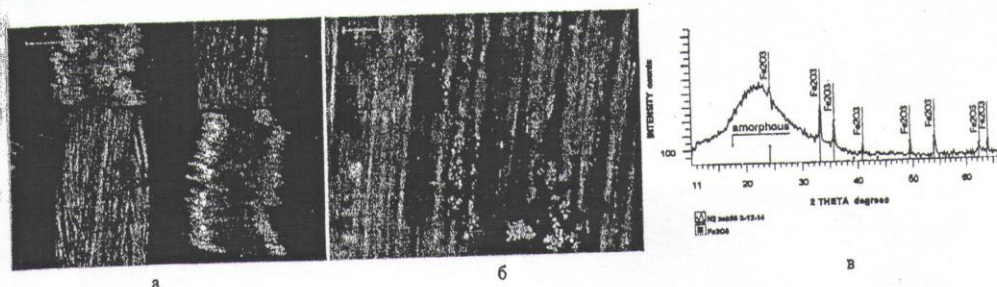


Рисунок 1 – а, б – снимки оптического микроскопа стеклоткани с Fe₂O₃ (3 % масс.);
в – дифрактограмма образца стеклоткани с Fe₂O₃ (3 % масс.)

В результате протекания реакции при ПСТ, происходит образование наночастиц с размерами от 10 до 50 нм [10].

Синтез углеродных нанотрубок на стеклотканях методом химического парового осаждения. Исследования, представленные в данной статье, являются продолжением работ, проводимых в NanoTechInstitute, University of Texas at Dallas (США) под руководством профессора Anvar A. Zakhidov [11], и работ проводимых в Институте проблем горения (г. Алматы, Казахстан).

Синтез углеродных нанотрубок проводили на установке для химического парового осаждения, состоящая из печи с тремя зонами нагрева и трубчатого кварцевого реактора. Расход газов: He – 650 см³/мин, H₂ – 150 см³/мин, C₂H₂ – 19,5 см³/мин. Гелий в данном случае, выступает в качестве буферного и транспортного газа. Роль буферного газа, в процессе синтеза углеродных нанотрубок, до конца не ясна. В работе [4], авторы описывают влияние расхода гелия на структуру УНТ. Авторы считают, что изменение расхода гелия влияет на концентрацию продуктов термического разложения, на время их пребывания в реакционной зоне, а также влияет на тепловой и массообмен. В работе [12] авторы описывают влияние буферного газа на процесс образования фуллеренов, которые являются родственными структурами для углеродных нанотрубок. В данной работе [12], авторы предполагают, что роль буферного газа заключается в стабилизации активных радикалов, образующихся при разложении исходного углеродсодержащего компонента. Высокие расходы исходного газообразного углеводорода (ацетилен), приводит к образованию значительного количества аморфного углерода на катализаторе, что приводит к ухудшению свойств конечного продукта, кроме того на стенках реактора осаждается аморфный углерод, являющийся центром «гибели» активных радикалов, что приводит к конкуренции между процессом синтеза углеродных нанотрубок и рекомбинации активных частиц на агрегированном аморфном углероде.

Влияние водорода на процесс синтеза углеродных нанотрубок при химическом паровом осаждении также до конца не ясно. Как было отмечено ранее, в процессе синтеза углеродных нанотрубок образуется аморфный углерод, и для минимального его присутствия в продукте, применяют разбавление исходного углеводорода водородом [13]. Кроме того, водород восстанавливает оксидные катализаторы до чистых металлов.

При температуре 400 °С ацетилен легко вступает в реакции полимеризации и конденсации, при температуре выше 700–800 °С ацетилен распадается с образованием углерода и водорода, и других продуктов. Исходя из этого, температура синтеза – 710 °С, время синтеза – 20 мин.

Результаты и обсуждение

Полученные образцы углеродных нанотрубок были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа (Zeiss-LEO Model 1530 Variable Pressure Field Effect Scanning Electron Microscope).

На рисунке 2 представлены СЭМ фотографии углеродных нанотрубок, выращенных на стеклоткани с Fe₂O₃ (2 % масс.).

На рисунке 3 представлены ПЭМ изображения для углеродных нанотрубок, синтезированных на стеклотканях с Fe₂O₃ (2 % масс.).

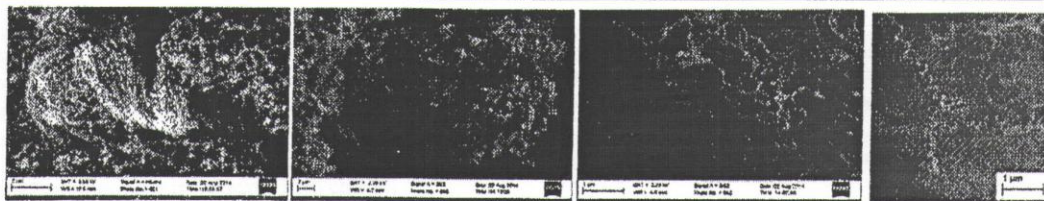


Рисунок 2 – СЭМ фотографии углеродных нанотрубок, выращенных на Fe_2O_3 – стеклотканном катализаторе (2 % масс.)

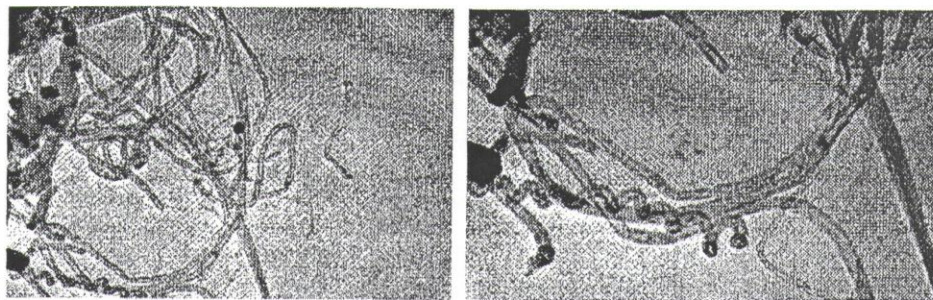


Рисунок 3 – ПЭМ изображения углеродных нанотрубок и нановолокон, выращенных на стеклоткани с Fe_2O_3 (2 % масс.)

Как видно из ПЭМ снимков, в результате синтеза были получены углеродные нанотрубки с диаметрами от 9 до 25 нм. Наблюдается небольшое содержание аморфной фазы углерода. Кроме того, в значительном количестве в образце содержатся спиральные нанотрубки с диаметром 14–15 нм.

В работе [14] авторы сообщают о синтезе спиральных углеродных нанотрубок на Ni-P-Cl кристалле. Возможная модель роста спиралевидных нанотрубок (рисунок 4) основана на теории «анизотропного осаждения углерода».

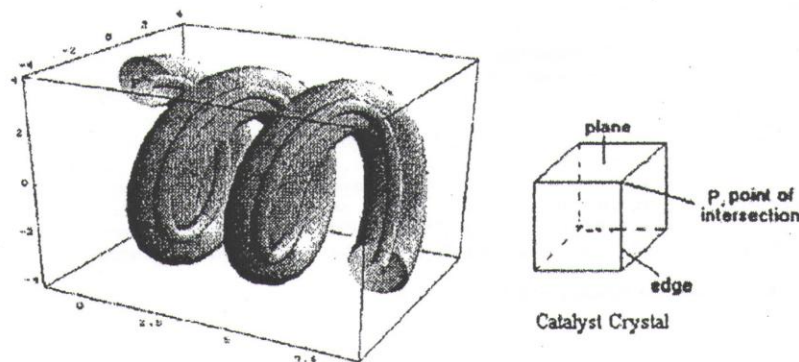


Рисунок 4 – 3 D-модель образования спиралевидных нанотрубок [14]

Согласно данной модели образование спиралей обусловлено разностью в скорости осаждения углерода на различных гранях наночастиц катализаторов. Можно отметить, что в настоящее время нет отработанной технологии синтеза спиралевидных углеродных нанотрубок с заданными параметрами структуры и свойства.

Заключение. Результаты проведенных экспериментов показали возможность использования стеклоткани, как матрицы для катализаторов в процессе синтеза углеродных нанотрубок методом

химического парофазного осаждения. Универсальность данных катализаторов обусловлена следующими факторами:

1. простота процесса нанесения активной фазы катализатора на поверхность стекловолокон, не требующих больших затрат и усилий;
2. возможность вариации активной фазы катализатора на стеклотканях;
3. стабильность стеклоткани, как матрицы для катализатора и способность принимать любые геометрические формы.

Варьируя составом активного компонента и его концентрацией, можно выращивать одномерные наноматериалы с различной структурой. В данной статье показано, что при использовании Fe_2O_3 – стеклотканного катализатора образуются спиралевидные многослойные углеродные нанотрубки диаметром 14-15 нм. Данный факт представляет интерес в контексте разработки новых каталитических систем, дешевых, простых и удобных в использовании, для эффективного синтеза углеродных наноматериалов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] De Volder M.F.L., Tawfick S.H., Baughman R.H., A. Hart J. Carbon nanotubes: present and future commercial applications (Review) // *Science*. – 2013. – Vol. 339. – P. 535-550.
- [2] Baughman R.H., Zakhidov A.A., A. de Heer W. Carbon nanotubes – the route toward applications // *Science*. – 2002. – Vol. 297. – P. 787-792.
- [3] Мансуров З.А. Шабанова Т.А., Мофа Н.Н. Синтез и технологии наноструктурированных материалов. – Уч. пос. Алматы: «Казак университеті», 2012. – 318 с.
- [4] Huynh C.P., Hawkins S.C. Understanding the synthesis of directly spinnable carbon nanotube forests // *Carbon*. – 2010. – Vol. 48. – P. 1105-1115.
- [5] Wei Zhao, Hyun Sung Kim, Hyung Tae Kim, Jianghong Gong and IkJin Kim. Synthesis and growth of multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) by CCVD using Fe-supported zeolite templates // *Journal of Ceramic Processing Research*. – 2011. – Vol. 12, N. 4. – P. 392-397.
- [6] Ткачев А.Г., Золотухин И.В. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур. Монография. – М.: Машиностроение, 2007. – 316 с.
- [7] Al-Haik M., Dai J., Garcia D., Chavez J., Taha M.R., Luhrs C., Phillips J. Novel growth of multiscale carbon nanofilaments on carbon and glass fibers // *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* – 2009. – Vol. 1, N 2. – P. 1-6.
- [8] Ткач В.С., Суслов Д.С. Катализаторы на основе комплексов переходных металлов: актуальные проблемы и примеры их эффективного решения: Уч. пос. – Иркутск: ИГУ, 2011. – 148 с.
- [9] Ismagilov Z.R., Mansurov Z.A., Shikinal N.V., Yashnik S.A., Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Kuznetsov V.V., Ismagilov I.Z. Nanosized Co-Ni/Glass Fiber Catalysts Prepared by "Solution-Combustion" Method // *Nanoscience and Nanotechnology*. – 2013. – Vol. 3, N 1. – P. 1-9.
- [10] Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Mansurov Z.A., Shikina N.V., Yashnik S.A., Ismagilov Z.R. Carbon dioxide reforming of methane over Co-Ni Catalysts // *Chemical Engineering Transactions*. – 2011. – Vol. 25. – P. 63-68.
- [11] Zhang M., Fang S., Zakhidov A.A., Lee S.B., Aliev A.E., Williams, C.D., Atkinson K.R., Baughman R.H. Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets // *Science*. – 2005. – Vol. 309. – P. 1215-1219.
- [12] Лозовик Ю.Е., Попов А.М. Образование и рост углеродных наноструктур – фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов // *Успехи физических наук*. – 1997. – Т. 167, № 7. – С. 760-774.
- [13] Раков Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон // *Российский химический журнал*. – 2004. – Т. 48, № 10. – С. 12-20.
- [14] Lau K.T., Lu M., Hui D. Coiled carbon nanotubes: Synthesis and their potential applications in advanced composite structures // *Composites(Part B)*. – 2006. – Vol. 37. – P. 437-448.

REFERENCES

- [1] De Volder M.F.L., Tawfick S.H., Baughman R.H., A. Hart J. Carbon nanotubes: present and future commercial applications (Review) // *Science*, 2013, Vol. 339, 535-550.
- [2] Baughman R.H., Zakhidov A.A., A. de Heer W. Carbon nanotubes – the route toward applications // *Science*, 2002, Vol. 297, 787-792.
- [3] Mansurov Z.A. Shabanova T.A., Mofa N.N. Synthesis and technologies of nanostructured materials. Textbook. Almaty: «Kazakuniversity», 2012. 318 p. (in Russ.).
- [4] Huynh C.P., Hawkins S.C. Understanding the synthesis of directly spinnable carbon nanotube forests. *Carbon*, 2010, Vol. 48, 1105-1115.
- [5] Wei Zhao, Hyun Sung Kim, Hyung Tae Kim, Jianghong Gong and IkJin Kim. Synthesis and growth of multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) by CCVD using Fe-supported zeolite templates. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2011, Vol. 12, N 4, 392-397.
- [6] Tkachev A.G., Zolotukhin I.V. Apparatus and methods for the synthesis of solid-state nanostructures. Monograph. M.: Mechanical Engineering, 2007. 316 p. (in Russ.)

- [7] Al-Haik M., Dai J., Garcia D., Chavez J., Taha M.R., Luhrs C., Phillips J. Novel growth of multiscale carbon nano filaments on carbon and glass fibers. *Nanosci. Nanotechnol. Lett.*, 2009, Vol. 1, N 2, 1-6.
- [8] Tkach V.S., Suslov D.S. Catalysts based on transition metal complexes: actual problems and examples of their effective decisions. Textbook. Irkutsk: ISU, 2011. 148 p. (in Russ.).
- [9] Ismagilov Z.R., Mansurov Z.A., Shikina N.V., Yashnik S.A., Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Kuznetsov V.V., Ismagilov I.Z. Nanosized Co-Ni/Glass Fiber Catalysts Prepared by "Solution-Combustion" Method. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2013, Vol. 3, N 1, 1-9.
- [10] Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Mansurov Z.A., Shikina N.V., Yashnik S.A., Ismagilov Z.R. Carbon dioxide reforming of methane over Co-Ni Catalysts. *Chemical Engineering Transactions*, 2011, Vol. 25, 63-68.
- [11] Zhang M., Fang S., Zakhidov A.A., Lee S.B., Aliev A.E., Williams, C.D., Atkinson K.R., Baughman R.H. Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets. *Science*, 2005, Vol. 309, 1215-1219.
- [12] Lozovik Y.Ye., Popov A.M. Formation and growth of carbon nanostructures – fullerenes, nanoparticles, nanotubes and cones. *Advances in Physical Sciences*, 1997, Vol. 167, N 7, 760-774 (in Russ.).
- [13] Rakov E.G. Pyrolytic synthesis of carbon nanotubes and nanofibers. *Russian Chemical Journal*, 2004, Vol. 48, N 10, 12-20 (in Russ.).
- [14] Lau K.T., Lu M., Hui D. Coiled carbon nanotubes: Synthesis and their potential applications in advanced composite structures. *Composites (Part B)*, 2006, Vol. 37, 437-448.

Fe₂O₃ -ШЫНЫТАЛШЫҚТЫМАТАЛАРНЕГІЗІНДЕ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА КӨМІРТЕК НАНОТҮТІКШЕЛЕРДІТЕРМОКАТАЛИТИКАЛЫСИНТЕЗІ

Г. Т. Смағұлова^{1,2}, Н. Г. Приходько¹, А. А. Захидов³, З. А. Мансұров^{1,2}

¹Жану проблемаларының институты, Алматы, Қазақстан,

²Әл-Фарабиатындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,

³University of Texas at Dallas, 800 W Campbell Rd, RL10, Richardson, TX 75080

Тірек сөздер: көміртекті нанотүтікшілері, катализатор, шыныталшықты маталар, химиялық буфазалық тұндыру.

Аннотация. Берілген мақалада Fe₂O₃-шыныматалы катализаторын қолдана отырып, көміртекті нанотүтікшелер алу жұмысының нәтижелері көрсетілген. Көміртекті нанотүтікшелердің құрылымы мен қасиеттері көбінесе катализатордың морфологиясына және құрамына тәуелді болып келеді. Жұмыстың мақсаты ретінде шыныматалы катализатор жасау болып табылады. Шыныматаларды катализаторлардың негізі ретінде пайдалануы, олардыңжоғары деңгейлік химиялық және механикалық қасиеттеріне байланысты. Катализатор дайындау үшін беттің өздігінен таралу термосинтезі әдісі қолданылды. Нәтижесінде шынымата бетінде 10-50 нм металл бөлшектері түзіледі. Көміртекті нанотүтікшелер синтезі CVD әдісімен жасалды. Көміртекті нанотүтікшелердің синтезігелий, сутегіжәне ацетилен қоспасынан жасалынды. Алынған көміртекті нанотүтікшелер құрылымы сканерлеуші және трансмиссионды электрондық микроскоп көмегімен зерттелді. Синтез нәтижесінде диаметрі 9-25 нм аралығында көміртекті нанотүтікшелер алынды. Аз мөлшерде аморфты көмір фазасы бар екендігі байқалды. Сонымен қатар, айтарлықтай мөлшерде диаметрі 14-15 нм спиралді нанотүтікшелер бар екендігі анықталды. Белсенді компоненттің құрамы мен концентрациясын өзгерте отырып, әртүрлі құрылымды бірөлшемді наноматериал алуға болады. Алынған нәтижелер бойынша тиімді көміртекті наноматериалдар синтезі үшін қолдануға ыңғайлы, қарапайым, арзан жаңа каталитикалық жүйелер жасауға болатындығын көруге болады.

Поступила 03.04.2015г.