

PACSnumbers: 68.37.Hk, 68.37.Lp, 81.05.U-, 81.05.ub, 81.05.uj, 81.16.Be, 81.16.Pr, 88.30.rh

Перспективні матеріали на основі міді та вуглецевих наноструктур

О. Д. Золотаренко

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Кржижановського, 3,
03142 Київ, Україна*

Можливості застосування вуглецевих наноматеріалів у багатьох областях: електроніці, електрохімії, біології, медицині та інших привертають увагу дослідників. Інтерес до нових вуглецевих структур (нанотрубок, фуллеренів) зумовлено також їхніми унікальними механічними, електричними та магнетними властивостями, керувати якими сподіваються навчитися. Синтезу вуглецевих наноматеріалів здійснюють різними способами. Серед них метода випаровування графіту в електричній дузі в середовищі інертного газу є відносно дешевою, продуктивною та достатньо ефективною, оскільки уможливорює одержувати як розчинні, так і нерозчинні вуглецеві наноматеріали. При цьому метода уможливорює легко змінити режими синтезу, використовувати різне газове середовище і, головне, досягати високого виходу вуглецевих наноматеріалів із різною структурою та морфологією. Синтеза вуглецевих наноматеріалів випаровуванням графітових електрод дає багато можливостей для одержання наноматеріалів з різними властивостями. Так, при синтезі розчинних вуглецевих наноматеріалів при внесенні різних хемічних елементів у плазму утворюються нові сполуки, які поєднують властивості як вуглецевих наноматеріалів, так і внесених елементів. В даній роботі було синтезовано нанопродукт на мідних підложжях електродуговою метою, проведено його термічні, мікроскопічні та фотоспектрометричні дослідження.

Numerous possibilities for using carbon nanomaterials in various fields such as electronics, electrochemistry, biology, medicine, etc. attract attention of researchers. The fundamental interest in the new carbon allotropes (nanotubes, fullerenes) is also conditioned due to their unique mechanical, electrical, and magnetic properties, which can be controllable. Synthesis of carbon nanomaterials is carried out in various ways. Among them, a method of evaporation of graphite in an electric arc in the inert gas is relatively cheap, efficient and effective enough, as it allows obtaining both soluble and insoluble carbon nanomaterials. This method makes it easy to change modes of synthesis and gas using a different environment, and, most importantly, to achieve

high yield carbon nanomaterials with different structures and morphologies. Synthesis of carbon nanomaterials by means of the evaporation of graphite electrodes provides many opportunities to get nanomaterials with different properties. During the synthesis of soluble carbon nanomaterials because of introduction of various elements into the plasma, new compounds are formed and combine properties of carbon nanomaterials and introduced components. In this research, nanoproduсt on copper substrates is synthesized by electric arc, and thermal, microscopic, and photospectrometric studies of it are carried out.

Многочисленные возможности применения углеродных наноматериалов в различных областях электроники, электрохимии, биологии, медицины и других сферах привлекают значительное внимание исследователей. Фундаментальное отношение к новым углеродным аллотропным модификациям (нанотрубкам, фуллеренам) обусловлено также их уникальными механическими, электрическими и магнитными свойствами, управлять которыми надеются научиться. Синтез углеродных наноматериалов осуществляют различными способами. Среди них метод испарения графита в электрической дуге в среде инертного газа является относительно дешёвым, продуктивным и достаточно эффективным, так как позволяет получать как растворимые, так и нерастворимые углеродные наноматериалы. При этом метод позволяет легко изменить режимы синтеза, использовать различную газовую среду и, главное, достигать высокого выхода углеродных наноматериалов с различной структурой и морфологией. Синтез углеродных наноматериалов испарением графитовых электродов даёт много возможностей для получения наноматериалов с различными свойствами. Так, при синтезе растворимых углеродных наноматериалов при внесении различных элементов в плазму образуются новые соединения, которые объединяют свойства как углеродных наноматериалов, так и внесённых элементов. В данной работе был синтезирован нанопроduct на медных подложках электродуговым методом, проведены его термические, микроскопические и фотоспектрометрические исследования.

Ключові слова: нановуглецеві матеріали, електродугова синтеза, фуллерени, наноструктура, морфологія.

Keywords: nanocarbon materials, arc synthesis, fullerenes, nanostructure, morphology.

Ключевые слова: наноуглеродные материалы, электродуговой синтез, фуллерени, наноструктура, морфологія.

(Отримано 10 червня 2015 р.)

1. ВСТУП

Розробка нових матеріалів і технологій у будь-який час відносилася до ключових або критичних аспектів життєдіяльності держави в її науковому, технологічному, економічному та суспільно-

політичному полі. Одним з пріоритетних напрямів розвитку сучасної держави є розвиток нанотехнологій та впровадження цих надбань у повсякденність. Такі новітні нанотехнології і наноматеріали вже досліджуються [1–6] у всіх розвинених країнах світу та впроваджуються в промисловості, зокрема оборонній, інформаційній сфері [7], радіоелектроніці, енергетиці [8–13], транспорті, біотехнологіях, медицині [14], екології [15]. Аналіза зростання інвестицій, кількості публікацій та темпів впровадження фундаментальних і пошукових розробок у розвинених країнах світу уможлиблює зробити висновок про те, що в найближчі 20 років використання нанотехнологій буде одним з визначальних чинників розвитку держав.

Це підтверджує аналіза оглядових статей з патентної літератури американського бюро патентів, який показує, що найбільше число патентів за кордоном присвячено застосуванню фуллеренів в напівпровідниковій [16–20] наноелектроніці при виготовленні фотодіодів, транзисторів і сонячних батарей та для вирішення екологічних проблем [21].

Багато науковців у своїх роботах декларують, що застосування розчинних вуглецевих наноструктур як добавок до різних функціональних матеріалів та речовин, призводить до поліпшення їх характеристик, що дає більш довговічне використання обладнання та конструкційних матеріалів. Це знижує енергозатрати у промисловості при виробництві обладнання, використанні нових матеріалів, виробництві нової продукції, що перевершує попередню за основними показниками; знижує забруднення навколишнього середовища, завдяки збільшенню тривалості часу використання продукції та завдяки використанню новітніх технологій; зменшує вірогідність аварій, які можуть призвести як до забруднення навколишнього середовища, так і до втрат серед технічного персоналу підприємств і населення в цілому.

Так, добавки розчинних вуглецевих наноматеріалів до мастил, що використовуються у трансформаторах, приводять до збільшення електричної міцності останніх більше ніж на 8% та зниження інтервалу напруги пробою, що уможлиблює використовувати трансформатори при більших навантаженнях без шкоди для екології [22].

Використання фуллеренів у новітніх матеріалах підвищує ефективність технологій поглинання вуглекислого газу, що використовуються у промислових амінових фільтрах, які з часом виснажуються і потребують постійного поповнювання. Цього недоліку повністю позбавлені нові фільтри; крім того знижені енергетичні витрати на процес поглинання і десорбції вуглекислого газу, адже процес десорбції у новому матеріалі йде при температурах від 343 до 363 К, в порівнянні у амінових фільтрах цей процес

проходить при температурі 413 К. Крім цього, новий матеріал продемонстрував здатність зберігати свої якості, витримавши безліч циклів адсорбції–десорбції [23]. Завдяки фільтрам з таким наповнювачем кількість викидів вуглецевого газу підприємствами буде скорочено у декілька разів.

Крім цього, кристали фуллерену — це напівпровідники, що набувають фотопровідності при опроміненні видимим світлом. Значна делокалізація електронів у C_{60} спричиняє появу вільних носіїв заряду і високу фотопровідність. У найближчому майбутньому ця властивість фуллеренів може бути використана при створенні фотоперетворювачів енергії й інших пристроїв, що використовують фотопровідність. Найперспективнішими для створення матеріалів з високою фотопровідністю можуть бути як композити C_{60} –провідниковий полімер, так і донорно-акцепторні комплекси фуллеренів з органічними донорами, в яких можливе розділення зарядів зі значним часом життя [24–28].

Об'єднання фуллеренів з полімерами наділяє останніх властивостями фуллеренів [25–27, 29, 30]. Допуванням полістиролу фуллереном C_{60} створено оптичний сенсор кисню. Його дія основана на гасінні фотозбудженого триплетного стану фуллерену, причому зі збільшенням концентрації кисню час існування цього стану скорочується [31]. Завдяки використанню таких сенсорів можна буде попередити критичні концентрації газів на підприємствах та дослідних лабораторіях.

Матеріали з вбудованими фуллеренами можуть використовуватися для покриття поверхонь, фотопровідних пристроїв, а також для створення нових молекулярних ланцюгів. Перенесення заряду в полімерних композитах, що містять C_{60} , дозволяє використовувати ці матеріали в якості молекулярних перемикачів та в ксерографії [32, 33].

На основі сполуки фуллеропіролідін-фталаціанін сконструйована сонячна батарея, в якій при опроміненні світлом інтенсивністю 80 мВт/см^2 зареєстрована напруга $0,32 \text{ В}$ і густина струму $0,2 \text{ мА/см}^2$. Час життя комплексу з розділеними зарядами становив 2 мс , що істотно більше, ніж у розчинах [34]. Такі сонячні панелі можуть зайняти свою нішу на ринку та збільшити процентний відсоток електроенергії, що буде одержана найбільш екологічним шляхом — перетворенням сонячної енергії.

Автори робіт [35, 36] показали, що одержання композиційних електрохімічних покриттів (КЕП) мідь–фуллерен C_{60} є одним із актуальних напрямів функціональної гальванотехніки. Принцип одержання КЕП ґрунтується на тому, що разом із міддю з електролітів-суспензій співосаджуються дисперсні частинки різних розмірів та видів. Варіюючи умови електроосадження, можна забезпечити такий мікрорельєф поверхні, коли на ній утримуються

частинки певного розміру. Включаючись в покриття, частки істотно поліпшують їх експлуатаційні властивості (твердість, зносостійкість, корозійну стійкість) і надають їм нові якості (антифрикційні, магнетні, каталітичні). Так, авторами вивчено процес спільного осадження міді з фуллереном C_{60} з сульфатного електроліту, розраховано значення поляризаційної ємності подвійного шару при електроосадженні міді та КЕП мідь-фуллерен C_{60} . Показано, що при переході від чистих мідних покриттів до КЕП шорсткість зменшується в 1,5–2 рази, а коефіцієнт тертя ковзання зменшується вдвічі. Найкращі характеристики, на думку авторів, має КЕП мідь-фуллерен C_{60} , осаджене при $i_k = 7 \text{ А/дм}^2$. Коефіцієнт тертя для даного покриття становить 0,22, а величина шерсткості поверхні знаходиться на рівні 0,50 мкм, що відповідає вимогам, що пред'являються до деталей, що працюють у відповідальних вузлах механізмів.

Вченими також вивчалися структурно-фазові зміни [37] та електричні властивості мідь-фуллеренових плівок $Cu-C_{60}$, підданих імплантації іонами B^+ ($E = 80 \text{ кеВ}$, $D = 5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^{-2}$) і термічному відпалу. Виявлено, що при одержанні двокомпонентних плівок відбувається утворення пересиченого твердого розчину мідь-фуллерен. В результаті термічного відпалу спостерігається сегрегація фуллеритової фази. Встановлено, що іонна імплантація призводить до часткової фрагментації фуллеритової фази, руйнування молекул C_{60} і утворення боридних фаз CuB_{24} , $B_{25}C$ і B_4C .

Як бачимо, незважаючи на велику кількість робіт із синтези ВНМ електродуговою методою [38–41] та застосування розчинних ВНМ як добавок до різних сполук [42, 43], наприклад наноструктурованої міді, які підвищують її міцність, твердість, зносостійкість та термічну стійкість, що дозволяє використовувати її для електроконтактних матеріалів, підшипників ковзання та термостійких матеріалів, маловивченими залишаються питання впливу умов і режимів синтези, хемічного складу конструкційних матеріалів [44, 45], з яких виготовляється технологічне обладнання, на структуру і морфологію ВНМ, що утворюються.

Тому дослідження в цій роботі були спрямовані на одержання та дослідження нанопродукту, який формується на технологічному обладнанні, виготовленого з міді під час електродугової синтези вуглецевих наноматеріалів.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Під час дослідів використовували мідні підкладки (рис. 1, 8), дугову вакуумну плазмохемічну установку (рис. 1). В якості джерела вуглецевого пару був використаний графіт марки МПГ-7 у

вигляді циліндричний стрижнів із діаметром 6 мм та довжиною 210 мм (рис. 1, 9). Використання такого матеріалу для стрижнів має переваги у тому, що вихід продуктів за фуллеренами доходить до 10–12 мас.% (в порівнянні з використанням інших графітів 6–12 мас.%). Синтезу проводили при наступних режимах: 1) струм дуги — 200–300 А; 2) напруга регулювалася від 22 до 41 В; 3) тиск гелію — 0,5–1 атм.

Температура стінки реактора підтримувалася від 298 К до 303 К завдяки термостатичній сорочці, яка охолоджувалася водою. Температура внутрішньої стінки вставки в реактор (рис. 1, 7) варіювалася від 773 до 873 К, що вписується в інтервал температур при яких C_{60} зберігає свою термічну стабільність [21]. Для досягнення ідентичних умов температурного режиму взаємодії підкладок з газовою фазою джерело вуглецевої пари розташовували вздовж осі реактора. Після проведення синтезу підкладки витя-

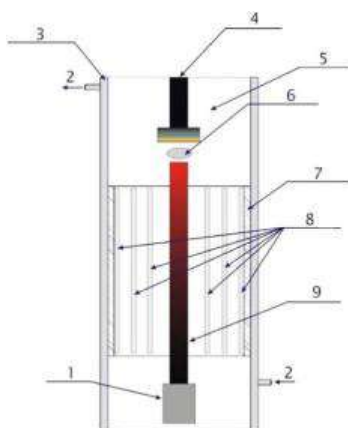


Рис. 1. Схематичне зображення плазмохімічної установки синтезу вуглецевих наноматеріалів і розташування мідних підкладок у реакторі: 1 — анода; 2 — вода; 3 — термостат; 4 — катод; 5 — газова фаза — He; 6 — плазма; 7 — вставка у реактор; 8 — підкладки з міді; 9 — графітовий стрижень.¹

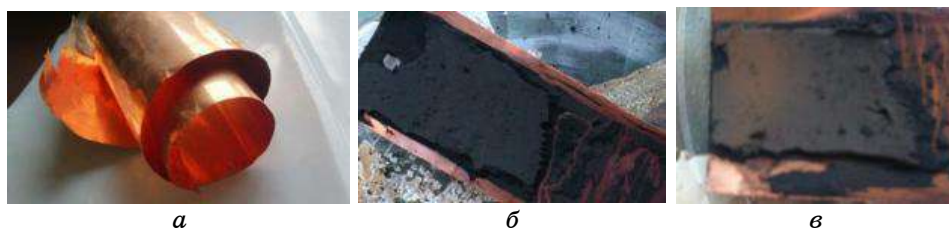


Рис. 2. Підкладки з міді до (а) та після (б, в) експерименту.²

галися та проводились фізико-хімічні дослідження продуктів, що утворилися на їх поверхні (рис. 2, *a*, *б*, *в*).

Структура та морфологія продукту досліджувалися за допомогою просвітлювальної електронної мікроскопії, для вивчення поверхні продукту, використовувалася сканувальна електронна мікроскопія, елементний склад визначався рентгенівським мікроналізатором, термогравіметрична аналіза зразків проводилася на приладі Q-1500D. Вміст міді у зразках визначався за допомогою атомно-абсорбційної спектроскопії. Ступеневе термофракційне окиснення (окиснювальна екстракція вуглецю у вигляді CO_2 в потоці очищеного кисню з кулонометричним виміром оксиду вуглецю (IV)) уможливило визначити кількісний розподіл різних наноструктур у синтезованому продукті.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

В результаті дослідження продукту сканувальною електронною мікроскопією було встановлено, що морфологія по глибині шару різна (рис. 3); видно що спостерігається слабо виражений двоступеневий шар (деякі частинки, проходячи крізь верхній губчас-

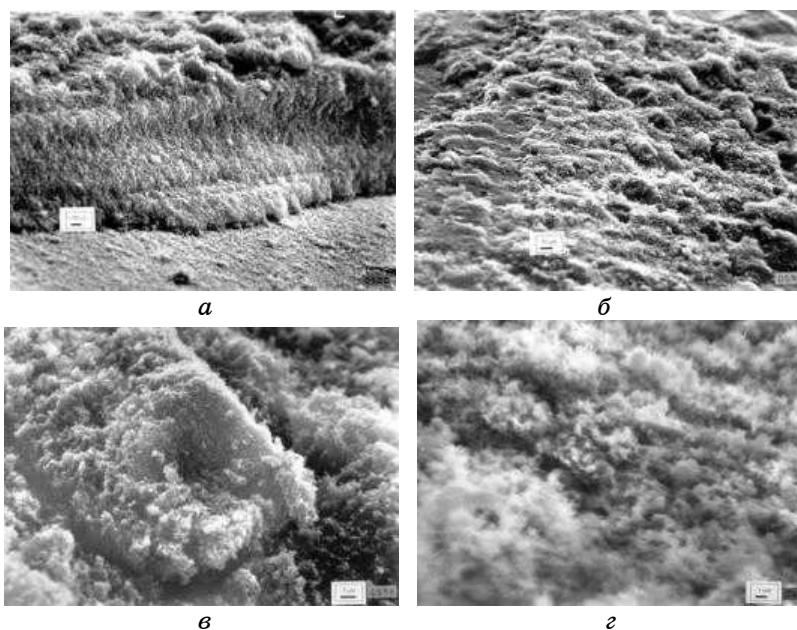


Рис. 3. Фотографії сканувальної електронної мікроскопії продукту, одержаного на мідній підкладці: *a* — структура продукту по глибині; *б*, *в*, *г* — морфологія поверхні продукту.³

тий шар, ущільнюються у другому).

При дослідженні на нанорівні продуктів синтези, що утворилися в шарі конденсату, за допомогою просвітлювальної електронної мікроскопії встановлено, що конденсат у своєму складі, крім різних вуглецевих нанорозмірних кластерів невизначеної форми, містить нанотрубки з різною геометрією (рис. 4).

Як відомо з літератури [40], аморфний вуглець взаємодіє з киснем повітря при температурі 573–773 К, фуллерени — при температурі, близькій до відповідної температури для аморфного

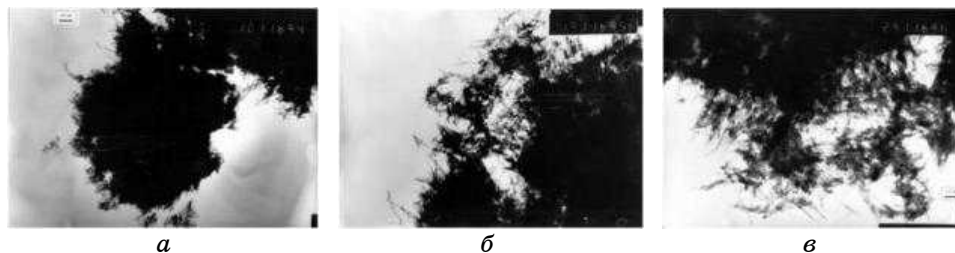


Рис. 4. Фотографії просвітлювальної електронної мікроскопії продукту, одержаного на мідній підкладці, з різним збільшенням.⁴

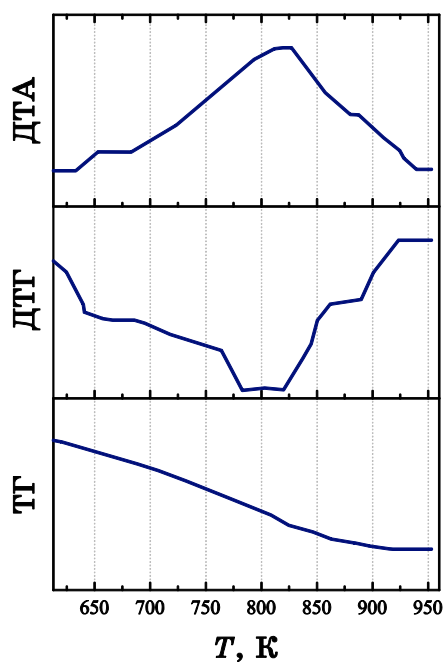


Рис. 5. Криві окиснення продукту (ДТА, ДТГ, ТГ), одержаного на мідних підкладках.⁵

графіту 823 К. Температури окиснення одношарових і багатошарових нанотрубок відповідно дорівнюють 923 та 1023 К. Взаємодія з киснем повітря графітизованих частинок відбувається при температурі 1073 К і вище [46].

Вивчення продукту синтези за допомогою термогравіметричної аналізи показало, що окиснення продукту, одержаного на мідній підкладці, відбувається в температурному інтервалі від 600 К до 928 К (рис. 5). На кривій ДТГ ми бачимо появу трьох плечей при 640 К, 780 К та 886 К, що говорить про наявність 3 різних структур у продукті. На кривій ДТА в області 643 К і 873 К з'являється два невеликих екзопіки, що перекриваються з основним широким піком, максимум якого спостерігається при температурі 823 К. При цій температурі спостерігається і максимальна швидкість окиснення продукту, із зменшенням маси зразка до 92%.

Проведені дослідження високотемпературної взаємодії продуктів дугового випаровування графіту з киснем повітря продемонстрували максимуми, що відображено в температурній області 714–925 К на кривій ДТГ окиснення продукту, які вказують на наявність у ньому аморфного вуглецю, різних полімерів та фуллеренів.

Було проведено термофракційне окиснення вуглецевих наноматеріалів (рис. 6). Під час окиснення до 723 К процес проходив плавно; при збільшенні температури на спектрі спостерігається декілька різких стрибків інтенсивності окиснення вуглецю при 773 К, 793 К, 823 К, 1003 К, що вказує на наявність різних вуг-

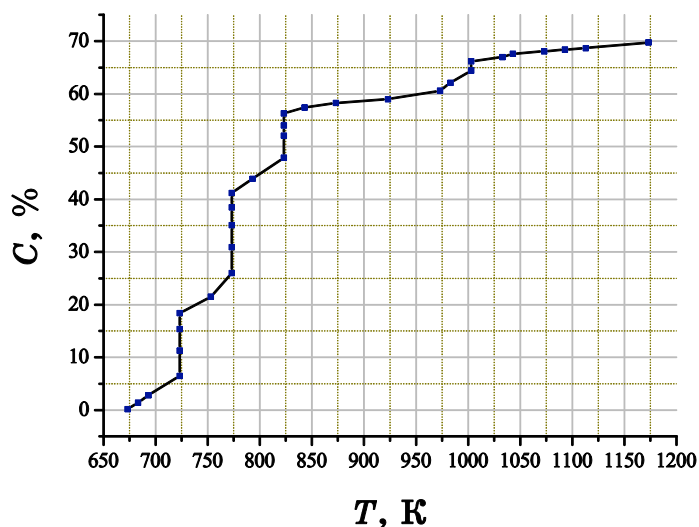


Рис. 6. Крива термофракційного окиснення продукту.⁶

ТАБЛИЦЯ 1. Хемічний склад сажі, одержаної на різних елементах реактора.⁷

		Експерименти							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Продукт, одержаний на різних елементах реактора	Неіржавійна сталь	$< 10^{-4}$	10^{-3}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}
	Мідь	10^{-4}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-4}
	Кераміка	$< 10^{-4}$	—	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$	—	—

лецевих наночастинок в досліджуваному вуглецевому продукті.

Так окиснення вуглецю в області високих температур (823–923 К) свідчить про наявність в них фуллеренів та одношарових нанотрубок. Інтенсивне окиснення нановуглецю в області температур (723–773 К) свідчить про наявність в ньому аморфного вуглецю та фуллереноподібних вуглецевих наноструктур. Виходячи з графіку (рис. 6.) ми бачимо, що масова доля вуглецю в зразках складає в 70 мас.%, а решту 11 мас.% зразка можна віднести на рахунок вуглецевих сполук металів або вуглецевих структур, допованих металами (ендофуллерени, нанотрубки), та вуглецевих наночастинок, що відрізняються формою, розмірами, морфологією і мікроструктурою.

Атомно-емісійна спектральна аналіза засвідчила наявність атомів міді не тільки в продукті, який був синтезований на мідних підкладках, а й в продукті, який був осаджений паралельно на конструкційні деталі реактора. Так, у продукті на мідних підкладках виявилось до 10^{-3} мас.% міді, у продукті на стінках реактору з неіржавійної сталі — 10^{-4} мас.% міді, у продукті на керамічних елементах — більше ніж 10^{-4} мас.% міді (табл.). Можна зробити висновок, що нагрівання стінки реактора до 823–873 К, за допомогою електромагнетного випромінення та пучків електронів, що генеруються електричною дугою, сприяє переходу в газову фазу металевих атомів поверхневих шарів стінки реактора, уможливаючи їм впливати на формування вуглецевих наноструктур у газовій фазі.

Під час дослідження одержаного продукту на наявність розчинних вуглецевих наноматеріалів, як експресна (рис. 7, а), так і стандартна (рис. 7, б) методи екстракції фуллеренів виявили 13,1 та 13,3% фуллеренів відповідно від маси одержаного продукту. Було встановлено, що в продукті, одержаному на мідних пі-

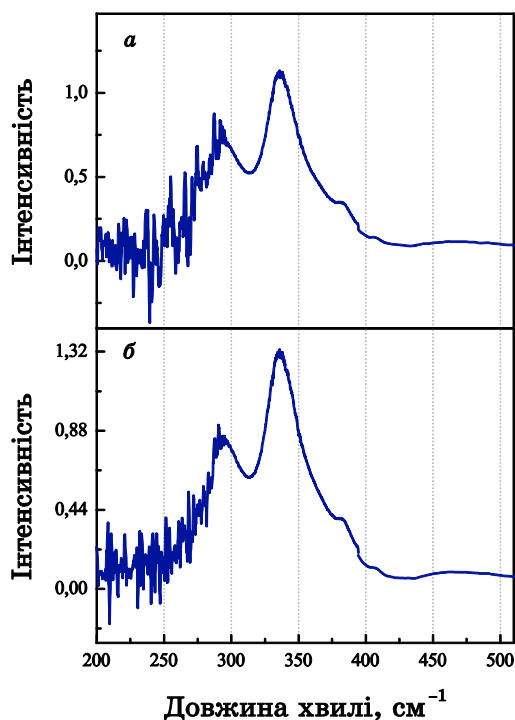


Рис. 7. Спектрофотометричні криві: *a* — експрес-аналізи продукту; *b* — повної аналізи одержаного продукту.⁸

дкладках було одержано розподіл фуллеренів: 76 мас.% — C_{60} , 20 мас.% — C_{70} , 4 мас.% — вищі фуллерени.

4. ВИСНОВКИ

Фуллеренове матеріалознавство зараз знаходиться тільки на початку свого становлення. Властивості вже одержаних фуллереновмісних матеріалів розкривають великі можливості застосування фуллеренів як у екологічних матеріалах повсякденного вжитку так і у матеріалах спеціального призначення, високоточних електроприладах, та проектах спрямованих на підвищення екологічного стану на підприємствах та промислових галузях в цілому.

Під час роботи було проведено синтезу наноструктурованого продукту на мідних підкладках. Проведено дослідження синтезованого продукту сканувальною та просвітлювальною мікроскопіями. Було показано що морфологія по глибині продукту не однорідна і складається з декількох слабо виражених шарів, а на нанорівні з різних кластерів та нанотрубок з різною геометрією.

Термогравіметричне дослідження зразків з мідних підкладок, показало, що окиснення відбувається в інтервалі від 600 К до 928 К, що свідчить про наявність у продукті аморфного вуглецю, різних полімерів та фуллеренів. Термофракційна аналіза підтвердила інтенсивним окисненням вуглецю в області високих температур наявність в зразках фуллеренів та одностінних нанотрубок та вказав на розповсюдження мідної пари з підкладок до продуктів, які сформувалися як на мідних підкладках так і на стінках реактору з неіржавійної сталі. Розповсюдження мідної пари підтвердила атомно-емісійна спектральна аналіза, чітко продемонструвавши наявність від 10^{-3} до $<10^{-4}$ мас.% міді в продукті, одержаному на різних конструкційних елементах реактора. Наявність розчинних вуглецевих наноматеріалів в продукті вказала на те, що мідь не є каталізатором процесу деструкції молекул фуллерену та утворення графітоподібних структур з фуллеренів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. N. S. Anikina, D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, A. D. Zolotarenko, and O. Ya. Krivushenko, *Proceedings of 10th International Conference 'Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials' (Sudak, The Crimea, Ukraine, 2007)*.
2. A. D. Zolotarenko, G. A. Sivak, D. V. Schur, and L. O. Teslenko, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials* (Dordrecht: Springer: 2004), p. 172.
3. N. S. Anikina, S. Yu. Zaginaichenko, M. I. Maistrenko, A. D. Zolotarenko, G. A. Sivak, D. V. Schur, and L. O. Teslenko, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials* (Dordrecht: Springer: 2005), p. 207.
4. S. Yu. Zaginaichenko, N. S. Anikina, A. D. Zolotarenko, O. J. Krivushenko, and D. V. Schur, *Proceedings of 10th International Conference 'Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials' (Sudak, The Crimea, Ukraine, 2007)*, p. 668.
5. N. S. Anikina, D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, A. D. Zolotarenko, and O. Ya. Krivushenko, *Proceedings of 10th International Conference 'Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials' (Sudak, The Crimea, Ukraine, 2007)*.
6. D. V. Schur, A. G. Dubovoi, N. S. Anikina, S. Yu. Zaginaichenko, V. D. Dobrovol'skij, V. K. Pishuk, B. P. Tarasov, Yu. M. Shul'ga, K. A. Meleshevich, and A. P. Pomytkin, *Proceedings of VII International Conference 'Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides' (September, 16–22, 2001, Alushta, The Crimea, Ukraine)*.
7. D. Schur, N. Astratov, A. Pomytkin, A. Zolotarenko, and T. Shaposhnikova, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials* (Dordrecht: Springer: 2005), p. 203.
8. D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, A. F. Savenko, V. A. Bogolepov,

- N. S. Anikina, A. D. Zolotareno, Z. A. Matysina, T. N. Veziroglu, and N. E. Skryabina, *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, No. 1: 1143 (2011).
9. D. V. Schur, B. P. Tarasov, S. Yu. Zaginaichenko, V. K. Pishuk, T. N. Veziroglu, Yu. M. Shul'ga, A. G. Dubovoi, N. S. Anikina, A. P. Pomytkin, and A. D. Zolotareno, *International Journal of Hydrogen Energy*, **27**, No. 10: 1063 (2002).
 10. D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, A. F. Savenko, V. A. Bogolepov, N. S. Anikina, A. D. Zolotareno, Z. A. Matysina, T. Nejat Veziroglu, and N. E. Skryabina, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy. Hydrogen Systems-II* (Dordrecht: Springer: 2011), p. 87.
 11. E. V. Gerasimova, E. Yu. Safronov, A. A. Volodin, A. E. Ukshe, Yu. A. Dobrovolsky, and A. B. Yaroslavtsev, *Catalysis Today*, **193**: 81 (2012).
 12. A. A. Volodin, P. V. Fursikov, A. A. Bel'mesov, Yu. M. Shul'ga, I. I. Khodos, M. N. Abdusalyamova, and B. P. Tarasov, *Neorganicheskie Materialy*, **50**, No. 7: 726 (2014).
 13. A. A. Volodin, R. V. Denys, G. A. Tsirlina, B. P. Tarasov, M. Fichtner, and V. A. Yartys, *Journal of Alloys and Compounds* (2015) (to be published).
 14. D. V. Schur, N. S. Anikina, O. Ya. Krivuschenko, S. Yu. Zaginaichenko, G. A. Kazimov, A. D. Zolotareno, M. A. Polischuk, N. F. Javadov, T. Nejat Veziroglu, and A. Veziroglu, *Black Sea Energy Resource Development and Hydrogen Energy Problems* (Dordrecht: Netherlands: Springer: 2013).
 15. A. A. Volodin, P. V. Fursikov, A. A. Belmesov, Yu. M. Shulga, I. I. Khodos, M. N. Abdusalyamova, and B. P. Tarasov, *Alternativnaya Energetika i Ekhologiya*, **12**: 36 (2012).
 16. A. A. Volodin, A. A. Belmesov, V. B. Murzin, P. V. Fursikov, A. D. Zolotareno, and B. P. Tarasov, *Inorganic Materials*, **49**, No. 7: 656 (2013).
 17. A. A. Volodin, B. P. Tarasov, A. A. Belmesov, E. V. Gerasimova, A. D. Zolotareno, and D. V. Schur, *Visnyk Sumy Derzh. Univ.* (2012).
 18. A. A. Volodin, A. D. Zolotareno, A. A. Bel'mesov, Ye. V. Gerasimova, D. V. Schur, B. P. Tarasov, S. Yu. Zaginaychenko, S. V. Doroshenko, An. D. Zolotareno, and Al. D. Zolotareno, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **12**, No. 4: 705 (2014).
 19. Y. M. Shulga, S. A. Baskakov, V. A. Smirnov, N. Y. Shulga, K. G. Belay, and G. L. Gutsev, *Journal of Power Sources*, **245**: 33 (2014).
 20. Y. M. Shulga, S. A. Baskakov, Y. V. Baskakova, Y. M. Volkovich, N. Y. Shulga, E. A. Skryleva, Y. N. Parkhomenko, K. G. Belay, G. L. Gutsev, A. Y. Rychagov, V. E. Sosenkin, and I. D. Kovalev, *Journal of Power Sources*, **279**: 722 (2015); doi:10.1016/j.jpowsour.2015.01.032; <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775315000336>.
 21. G. N. Churilov, N. V. Bulina, and A. S. Fedorov, *Fullereny: Sintez i Teoriya Obrazovaniya* (Novosibirsk: Izd. Sib. Otd. RAN: 2007).
 22. A. V. Stepanenko, I. N. Batrak, V. A. Brzhezitskiy, N. G. Khotynenko, and D. V. Schur, *Sb. Tezisov Konferentsii 'Nanorazmernyye Sistemy: Ehlektronnoye, Atomnoye Stroyenie i Svoistva'—NANSIS-2004* (Kiev: Akadempriodika: 2004), p. 123.
 23. E. Andreoli, E. P. Dillon, L. Cullum, L. B. Alemany, and A. R. Barron, *Sci.*

- Rep.*, **4**: 7304 (2014); doi:10.1038/srep07304.
24. D. V. Konarev and R. N. Lyubovskaya, *Uspekhi Khimii*, **68**, No. 1: 23 (1999).
 25. Yu. M. Shul'ga, S. A. Baskakov, A. D. Zolotareno, Ye. N. Kabachkov, V. Ye. Muradyan, D. N. Voylov, V. A. Smirnov, V. M. Martynenko, D. V. Schur, and A. P. Pomytkin, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **10**, No. 4: 723 (2013).
 26. S. A. Baskakov, A. D. Zolotareno, Yu. V. Baskakova, Yu. M. Shul'ga, D. V. Schur, O. N. Yefimov, A. L. Gusev, and S. V. Doroshenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **12**, No. 4: 715 (2014).
 27. S. A. Baskakov, A. D. Zolotareno, Yu. V. Baskakova, Yu. M. Shul'ga, D. V. Schur, O. N. Yefimov, A. L. Gusev, and S. V. Doroshenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **13**, No. 1: 37 (2015).
 28. V. A. Smirnov, A. A. Arbuzov, Yu. M. Shul'ga, S. A. Baskakov, V. M. Martynenko, V. Ye. Muradyan, and Ye. I. Kresova, *Khimiya Vysokikh Ehnergiy*, **45**, No. 1: 60 (2011).
 29. Y. M. Shulga, S. A. Baskakov, V. V. Abalyaeva, O. N. Efimov, N. Y. Shulga, A. Michtchenko, L. Lartundo-Rojas, L. A. Moreno-R, J. G. Cabanas-Moreno, and V. N. Vasilets, *Journal of Power Sources*, **224**: 195 (2013).
 30. Yu. M. Shul'ga, S. A. Baskakov, D. P. Kiryukhin, G. A. Kichigina, P. P. Kushch, N. Yu. Shul'ga, N. A. Romanova, K. I. Maslakov, P. A. Khavrel', A. A. Goryunkov, and Ye. V. Skokan, *Khimiya Vysokikh Ehnergiy*, **47**, No. 4: 261 (2013).
 31. Y. Amao, K. Asai, and I. Okura, *Chem. Lett.*, **1**: 95 (1999).
 32. K.-Y. Kay, *Synthesis and Properties of Fullerene (C₆₀)-Substituted Polyfluorenevinylenes: Dissertation* (Ajou University: 2004).
 33. N. S. Sariciftci and A. J. Heeger, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers* (Ed. H. S. Nalwa) (New York: Wiley: 1997), **1**: 414.
 34. M. A. Loi, P. Denk, H. Hoppe et al., *Syntetic Metals*, **137**, No. 1: 1491 (2003).
 35. O. G. Nevernaya, V. N. Tseluykin, and N. D. Solov'yeva, *Zhurnal Prikladnoy Khimii*, **80**, No. 10: 1747 (2007).
 36. O. G. Nevernaya, V. N. Tseluykin, N. D. Solov'yeva, and G. V. Tseluykina, *Vestnik Saratovskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta*, **1**, No. 2: 129 (2009).
 37. E. M. Shpilevskiy, L. V. Baran, G. P. Okatova, and A. V. Yakimovich, *Vzaimodeystvie Izlucheniya s Tvyordym Telom* (Minsk, Belarus': 2001).
 38. D. V. Schur, A. G. Dubovoy, S. Yu. Zaginaichenko, V. M. Adejev, A. V. Kotko, V. A. Bogolepov, A. F. Savenko, and A. D. Zolotareno, *Carbon*, **45**, No. 6: 1322 (2007).
 39. A. Zolotareno, A. Savenko, A. Antropov, M. Maystrenko, A. Vlasenko, V. Pishuk, V. Skorohod, D. Schur, A. Stepanchuk, and P. Boyko, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials* (2005), p. 217.
 40. D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, and A. D. Zolotareno, *International Conference on Heat Transfer Fluid Mechanics and Thermodynamics* (2012).
 41. A. D. Zolotareno, *Osoblyvosti Ehlektrodugovogo Sintezu Vugletsevykh Nanostruktur, Ikh Termostiyykist' ta Vodneemnist'*: Dissertation (I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of

- Ukraine: 2009).
42. Al. D. Zolotareno, A. A. Rogozinskaya, A. P. Pomytkin, and V. A. Lavrenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **13**, No. 3: 805 (2012).
 43. E. I. Golovko, Al. D. Zolotareno, D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, A. P. Pomytkin, E. P. Rudakova, O. V. Milto, and Z. A. Matysina, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems-II* (Dordrecht: Springer: 2011), p. 369.
 44. D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, A. D. Zolotareno, T. N. Veziroglu, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems* (Dordrecht: Springer: 2009), p. 85.
 45. S. Yu. Zaginaichenko, Z. A. Matysina, D. Schur, and Al. D. Zolotareno, *Computational Thermal Sciences*, **5**: 3 (2013).
 46. D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, and T. N. Veziroglu, *International Journal of Hydrogen Energy* (2015) (to be published).

I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine, 3, Krzhizhanovsky Str., 03680 Kyiv-142, Ukraine

- ¹ Fig. 1. Scheme of the reactor for electric-arc synthesis of carbon nanomaterials: 1—anode; 2—water; 3—thermostat; 4—cathode; 5—He; 6—plasma; 7—cage; 8—copper substrates; 9—graphite core.
- ² Fig. 2. Copper substrates before (a) and after (b, c) experiment.
- ³ Fig. 3. SEM photos of product obtained on a copper substrate: a—structure of the product in depth; b, c, d—morphology of the surface of the product.
- ⁴ Fig. 4 TEM photos of product obtained on a copper substrate with different magnification.
- ⁵ Fig. 5. Oxidation curves for product (DTA, DTG, TG) obtained on copper substrates.
- ⁶ Fig. 6. Curve of thermofractional oxidation of product.
- ⁷ TABLE 1. Chemical composition of carbon-black obtained on the different reactor elements.
- ⁸ Fig. 7. Spectrophotometric curves: a—express analysis of the product; b—complete analysis of obtained product.