

PACS numbers: 61.48.-c, 62.23.Pq, 68.37.Hk, 68.37.Lp, 78.67.Sc, 81.05.U-, 82.45.Yz

Порівняльна аналіза продуктів синтези фуллеренів і вуглецевих наноструктур за використання графіту марок ЕГСП та МПГ-7

Ол. Д. Золотаренко¹, О. П. Рудакова², Н. Е. Аханова^{4,5},
Ан. Д. Золотаренко², Д. В. Щур², З. А. Матисіна², М. Т. Габдуллин⁴,
М. Уалханова⁵, Н. А. Гаврилюк¹, О. Д. Золотаренко², М. В. Чимбай²,
І. В. Загорулько³

¹Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17,
03164 Київ, Україна

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Кржижановського, 3,
03142 Київ, Україна

³Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна

⁴Казахсько-британський технічний університет (КБТУ),
Толі бі, 59,
050000 Алмати, Казахстан

⁵Національна нанотехнологічна лабораторія (NNLOT),
Казахський національний університет ім. Аль-Фарабі,
просп. Аль-Фарабі, 71,
050040 Алмати, Казахстан

Методом електродугового випаровування графіту марок ЕГСП (електроди графітові спеціальні просочені) та МПГ-7 (дрібнозернистий щільний графіт) у середовищі інертного газу (He) одержано вуглецеві наноструктури (ВНС) різних типів і виконано порівняльну аналізу їхніх характеристик. Визначено оптимальні технологічні умови синтезу ВНС з графітових анодних електрод порівнюваних марок. Методами сканувальної та просвітлювальної електронних мікроскопій досліджено будову синтезованих вуглецевих матеріалів і показано, що за випаровування графіту марки ЕГСП формуються одностінні та багатостінні вуглецеві нанотрубки навіть без застосування каталізатора. Проведено диференційно-термічну, термогравіметричну та диференційну термогравіметричну аналізи, за результатами яких встановлено температури початку взаємодії утворених ВНС з киснем повітря. За даними фотос-

пектральної аналізи продуктів синтези проведено розрахунки та показано, що фуллеренова складова, одержана за випаровування графіту марки ЕГСП, містить 10–12% фуллеренів C_{60} і C_{70} , що не гірше показників графіту марки МПГ-7. А враховуючи дешевизну графіту марки ЕГСП у порівнянні з МПГ-7, можна стверджувати, що вуглецеві наноструктури (вуглецеві нанотрубки, фуллерени та фуллереноподібні структури), синтезовані з графіту марки ЕГСП, мають більш низьку собівартість. Такий факт є важливим результатом для синтезу вуглецевих фуллеренових молекул, оскільки нині на основі них створюються нові нанотехнології.

Carbon nanostructures (CNS) of different types (carbon nanotubes, fullerenes and fullerene-like structures) are obtained by the method of electric-arc evaporation of graphite grades, namely, SIGE (special impregnated graphite electrodes) and FGDG-7 (fine grained dense graphite with a density of 7), within the inert gas (He). A comparative analysis of synthesized-CNS characteristics is performed. The optimal technological conditions for the synthesis of CNS from graphite anode electrodes of comparable grades (SIGE and FGDG-7) are determined. Deposits of plasma chemical synthesis are studied. The structure of the synthesized carbon materials is studied by scanning and transmission electron microscopies, and as shown, carbon nanotubes are formed during the evaporation of SIGE brand graphite even without the use of a catalyst. Differential-thermal, thermogravimetric and differential thermogravimetric analyses are performed, according to the results of which the temperatures of the beginning of interaction of the formed CNS with air oxygen are established. According to the data of the photospectral analysis of the synthesis products, calculations are performed, and it is shown that the fullerene component obtained by evaporation of SIGE brand graphite contains 10–12% of the C_{60} and C_{70} fullerenes that is not inferior to similar indicators of FGDG-7 brand graphite. Taking into account the cheapness of SIGE brand graphite compared to FGDG-7 graphite brand, it can be argued that carbon nanostructures synthesized from SIGE brand graphite have a lower cost. This fact is important for the synthesis of carbon nanostructures as filler for state-of-the-art composites. In addition, the synthesis of much cheaper fullerene and fullerene-like molecules is a great advantage for their study and using in state-of-the-art materials, because today, new state-of-the-art nanotechnologies on the base of fullerenes are beginning to be created.

Ключові слова: нанотехнологія, вуглецеві наноструктури, фуллерени, нанокompозити, вуглецеві нанотрубки, графен, плазмове осаджування, електродугова плазмохімічна синтеза, графіт марки МПГ-7, графіт марки ЕГСП.

Key words: nanotechnology, carbon nanostructures, fullerenes, nanocomposites, carbon nanotubes, graphene, plasma-enhanced deposition, electric-arc plasma-chemical synthesis, graphite grade FGDG-7, graphite grade SIGE.

(Отримано 28 жовтня 2021 р.)

1. ВСТУП

Метод електродугового випаровування графіту в середовищі інертного газу є відносно поширеним, продуктивним і достатньо ефективним, оскільки уможливорює одержувати як розчинні [1–11], так і нерозчинні вуглецеві наноструктури (ВНС) [12–15]. У 1996 році автори роботи [16] отримали Нобелівську премію за відкриття фуллеренів, а у 2016 році робота з вивчення розчинних вуглецевих наноструктур (фуллеренів) [17] номінувалася на Нобелівську премію.

Існують і інші, не менш перспективні методи синтезу вуглецевих наноструктур [18–21], з яких також можливо створювати нові сучасні матеріали [22–27]. Але гарантувати синтезу фуллеренових молекул у великих кількостях може лише електродугове випаровування аноди. Цей метод дає змогу легко міняти режими синтезу, використовувати газове середовище різного хемічного складу, а головне, — досягати великого відсотка виходу вуглецевих наноматеріалів (ВНМ) з різним хемічним складом, структурою та морфологією.

Такі матеріали здатні використовуватися для зберігання водню [17, 28] і конкурувати з наявними матеріалами [29–39] для накопичувачів водню [40–42]. Результати таких досліджень уможливають створювати сучасні технологічні шедеври [42–45].

Для синтезу нових вуглецевих наноматеріалів, як правило, використовують графіт марки МПГ-7, що розшифровується як «дрібнозернистий щільний графіт», а цифра 7 у кінці аббревіатури вказує на густину графіту, яка дорівнює 1700 кг/м³.

Масове виробництво графіту марки ЕГСП, що розшифровується як «електроди графітові спеціальні просочені», дає змогу використовувати його не тільки в промисловості, але і для створення нового виробництва на його основі. Наприклад, такий графіт може бути основою для синтезу нових вуглецевих наноматеріалів. До того ж ціна графіту марки ЕГСП є значно нижчою у порівнянні з маркою графіту МПГ-7.

Однак на сьогодні вуглецеві нанопродукти (ВНП) електродугової синтези в газовому середовищі з графіту марки ЕГСП залишаються невивченими. Тому для використання графіту цієї марки в нанотехнології потрібно вивчити та проаналізувати можливість синтезу вуглецевих наноматеріалів з нього.

Основною метою роботи є проведення порівняльних досліджень продуктів і технологічних умов синтезу вуглецевих наноматеріалів з графіту марок ЕГСП та МПГ-7.

Подібна аналіза може виявити ряд переваг графіту марки ЕГСП в одержанні різних ВНП та відкрити додаткові можливості використання його в установках електродугової синтези.

2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ Й ОБЛАДНАННЯ

В процесі електродугової синтези в газовому середовищі можливо випаровувати або розпорошувати анодну електроду, що уможливи- влює змінювати спектер синтезованих продуктів.

Для синтези ВНС електродуговим методом застосовували ре- жим випаровування для витратної анодної електроди. Експери- ментальна електродугова плазмохімічна установка синтези скла- дається з вертикального циліндричного реактора (рис. 1), по центру якого знизу розташовано цангу (рис. 1, б (3)), яка тримає витратну анодну електроду (рис. 1, б (9)). Зверху розміщується цанга (рис. 1, б (2)), яка тримає невитратну катодну електроду (рис. 1, б (7)). В процесі електродугової синтези між електродами генерується плазма (рис. 1, б, (1)), в якій випаровується витратна анодна електрода. Середовище робочої камери реактора синтези

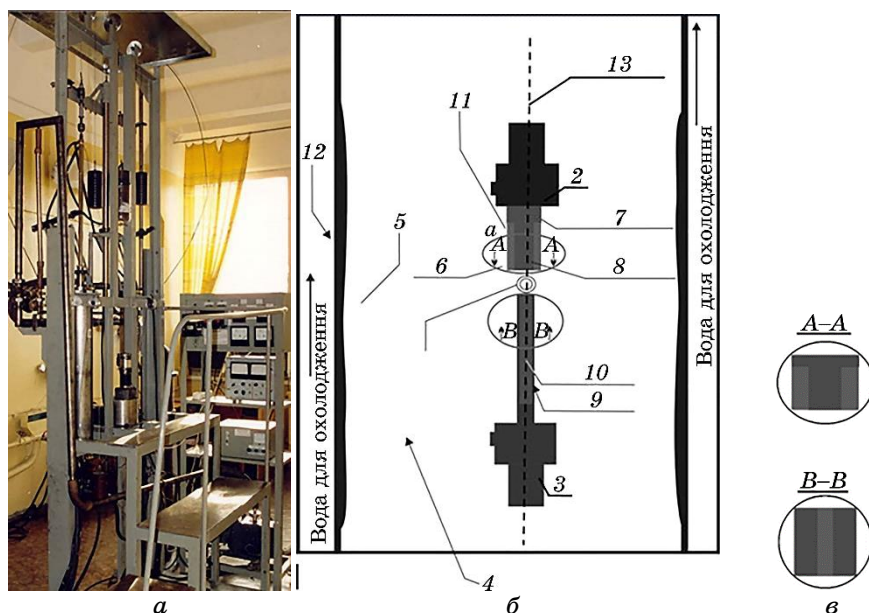


Рис. 1. Загальний вигляд електродугової плазмохімічної установки (а) та схема циліндричного реактора для синтези ВНС у газовому середовищі (б): 1 — плазма, 2 — цанга, яка тримає невитратну катодну електроду, 3 — цанга для фіксування витратної анодної електроди, 4 — гелійвмісне середовище, 5 — пристінна сажа, 6 — осад, 7 — невитратна електрода (катода), 8 — серцевина осаду, 9 — анода, яка витрачається, 10 — каталізатор в електроді, 11 — кора осаду, 12 — стінка реактора, 13 — вісь реактора синтези ВНС; (в) схематичне відображення кори та серцевини утвореного осаду.¹

ВНС заповнене гелієм (рис. 1, б (4)).

Для електродугової синтези ВНС використовуються два типи електрод: витратна анодна електрода (рис. 1, б (9)) і невитратна катодна електрода (рис. 1, б (7)). У вертикальному реакторі невитратна катодна електрода (рис. 1, б (7)) переміщується уздовж осі реактора (рис. 1, б (13)) за випаровування нерухомої витратної анодної електроди у плазмі (рис. 1, б (1)) під тиском у 0,02–0,09 МПа у середовищі гелію (рис. 1, б (4)). Таким чином забезпечується рівномірний розподіл сажі (рис. 1, б (5)) вздовж всієї стінки реактора та досягаються однакові термодинамічні умови для синтези всіх ВНМ та їх конденсації.

Для введення каталізатора в зону електродугової синтези використовували порожню графітову аноду, розташовану уздовж осі реактора (рис. 1, б (13)), в який поміщали каталізатор у вигляді дроту або порошку, фіксуючи його у порожнині аноди запресованим графітовим пилом (рис. 1, б (10)).

Для проведення досліджень використовували невитратні катоди з високоякісного графіту марки МПГ-7, а також витратні анодні електроди, виготовлені з графіту марок ЕГСП (ГОСТ ISO 9001-2015) і МПГ-7 (ГОСТ 26132-84). Аноди використовували різного геометричного розміру (0,9×0,9×48 см, 1,5×1,5×48 см, 2×2×48 см, 2,5×2,5×48 см).

У даній роботі було проведено дослідження морфології та структури на мікро- і нанорівні матеріалів, що формуються за електродугового випаровування у газовому середовищі графіту марок ЕГСП та МПГ-7, а також вивчено вплив парів хемічних домішок у графіті (Si, Fe, Al, Mg, Cu, B, Mn) на формування вуглецевих наноструктур.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ І ОБГОВОРЕННЯ

Графітові електроди марки ЕГСП з розміром не більше 0,9×0,9×48 см в процесі випаровування набували високої крихкості. Тому було зроблено висновок, що для синтези ВНС необхідно випаровувати електроди з більшими, ніж 0,9×0,9×48 см, габаритними розмірами. Окрім того, збільшення площі перерізу витратних електрод уможливило підвищити кількісний вихід фуллеренвмісної сажі за один цикл синтези.

Тривалість електродугової синтези ВНС з графіту марки ЕГСП складала не більше 3 годин за малого габаритного розміру електроди (0,9×0,9×48 см), у той час як випаровування електроди з графіту марки МПГ-7 такого ж розміру тривало в два рази довше (6 годин) (див. табл. 3 далі). Також випаровування графітової електроди марки ЕГСП супроводжувалося коливанням сили струму від 120 до 180 А за напруги у 14–42 В.

ТАБЛИЦЯ 1. Умови та результати електродугової синтези за випаровування електродугової марки ЕГСП (0,9×0,9×48 см).¹³

Експерименти з графітом марки ЕГСП п/п	Умови										Результати						
	Довжина катоди, см	Довжина аноди, см	Маса аноди до відпаду, г	Маса аноди після відпаду, г	Сила струму, А	Напруга, В	Вакуумметр, атм	Температура стінки реактора, °С	Середовище синтези	Сажа, г	Маса депозиту, г.	Довжина депозиту, см	Довжина аноди після синтези, см	Маса залишку аноди, г.	Відколи, г.	Час синтези	Потужність, кВт
№1	7,5	40,5	53	48	120–140	24–36	0,73	25		6	15,95	7,8	21	25,9	2	1:15	2,9–5
№2	7,5	40,5	52	47	160	14–18	0,71	27		10	13,95	5,8	19	23,9	3	3:15	2,2–2,9
№3	7,5	40,5	53	48	180	20	0,71	25	Релін	20,8	7	2,5	11	15,5	5,5	3:10	3,6
№4	7,5	40,5	50	45	180	23	0,72	26		21,8	7	2,5	13	17,5	4,5	3:10	4,14
№5	7,5	40,5	53	48	170	42	0,75	25		25	8	2,5	11	19,5	6,5	3:05	7,14

Випаровування графітової електроди марки МПГ-7 супроводжується струмом силою у 185–200 А за напруги у 30–33 В (див. табл. 3 далі).

В процесі випаровування графітових електрод марки ЕГСП розмірами у 0,9×0,9×48 см було розраховано необхідну потужність електричної дуги, середнє значення якої становить 3,98 кВт, що в два рази менше, ніж за випаровування графітової електроди марки МПГ-7 (6,65 кВт) (табл. 3). Така різниця показників випаровування графітових електрод різних марок може пояснюватися низькою густиною графіту марки ЕГСП у 1,55 г/см³ проти МПГ-7 — у 1,72 г/см³.

В процесі електродугової синтези в газовому середовищі на стінках реактора (рис. 1, б, (12)) утворюється *пристинна сажа* (рис. 1, б (5)), а на катодній електроді синтезується *осад* (рис. 1, б (6)), який є побічним продуктом синтези.

Із закінченням випаровування графітової електроди марки ЕГСП (0,9×0,9×48 см) маса осаду (14–16 г) перевищує масу фуллеренвмісної пристінної сажі (6–10 г). Тому було розроблено режим випаровування графітової електроди марки ЕГСП, за якого необхідно витратити більше потужності для електричної дуги (6,64 кВт), а вихід пристінної сажі складає більше 25 г з одної електроди (табл. 1). Такий високий вихід пристінної сажі за електродугового випаровування графітових електрод марки ЕГСП значно перевищує аналогічний параметр випаровування графітових електрод марки МПГ-7 такого ж розміру. Це означає, що графіт марки ЕГСП є більш продуктивним для синтези ВНС електродуговим методом.

Отже, можна стверджувати, що в процесі синтези ВНС за випаровування графітової аноди марки ЕГСП менша частина хемічної складової формує осад, а основна частина електроди витрачається на утворення пристінної сажі. Пристинна сажа формується переміщенням активної складової газового середовища в зону більш низьких тиску та температури на периферію аж до її охолодження на стінці реактора.

Під час синтези за випаровування аноди з графіту марки ЕГСП на катодній електроді, яка не витрачається, постійно утворювався осад (рис. 2, 3, а). Він міг утворюватися співвісно (рис. 2, а) або неспіввісно (рис. 2, б) відносно катодної електроди, але обов'язково формувався співвісно витратній анодній електроді.

Осад з графіту марки ЕГСП також складався з двох частин: серцевини та кори, утворених шаруватими графітоподібними структурами, що містять деяку кількість багатостінних вуглецевих нанотрубок (БВНТ).

Схематичне зображення осадового наросту в розрізі уздовж своєї осі наведено на рис. 1, в у виносці розрізу А–А, де відобра-

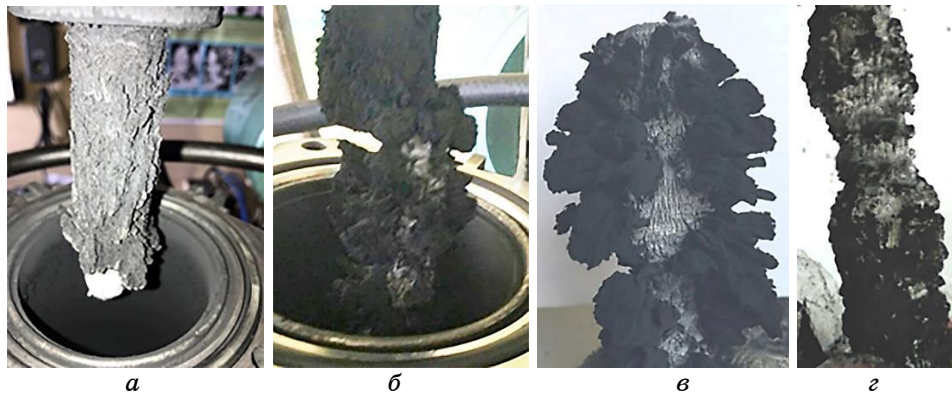


Рис. 2. Зовнішній вигляд осаду з графіту марки ЕГСП (наріст на катоді): *а* — осад, співвісний катоді, *б* — осад, неспіввісний катоді, *в* — осад з вуглецевими наноструктурами на поверхні, *г* — поверхня осаду без вуглецевих наноструктур на поверхні.²

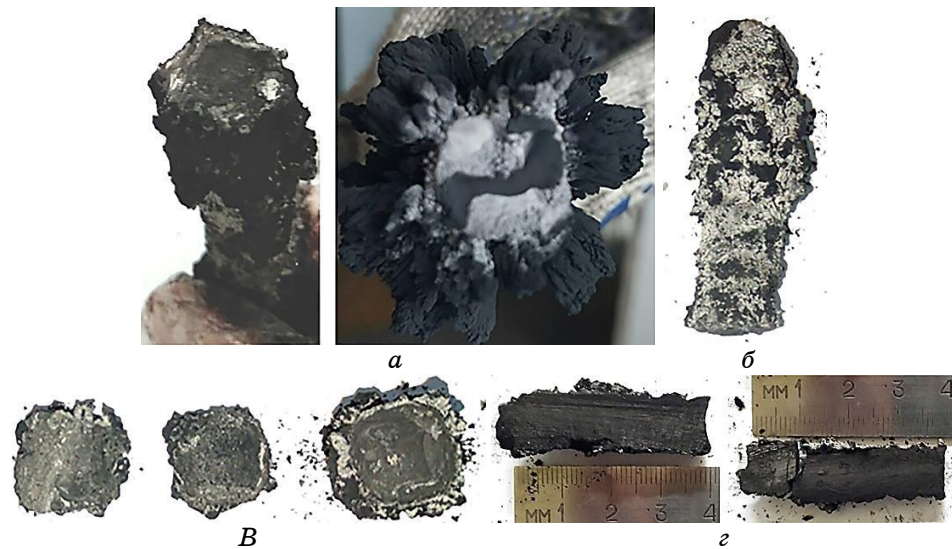


Рис. 3. Загальний вигляд осаду, сформованого за використання графіту марки ЕГСП: *а* — вид зверху, *б* — вид збоку, *в* — поперечний розріз осаду; *г* — поздовжній розріз депозиту (розріз вздовж своєї осі).³

жено кору та серцевину утвореного осаду.

Із дотриманням спеціально розробленого режиму випаровування графіту марки ЕГСП, за якого синтезується максимальна кількість фуллеренвмісної сажі за потужності електричної дуги у 6,64 кВт, утворюється депозит довжиною у 2,5 см і масою у 8 г.

Такі показники не перевищують параметри осаду, одержаного за випаровування графітової електроди марки МПГ-7, яка мала в середньому довжину у 5 см і масу у 14,5 г (табл. 3). За випаровування витратної анодної електроди марки ЕГСП із середньою потужністю електричної дуги у 3,98 кВт (і за стандартних умов) утворюється осад довжиною у 7,8 см і масою у 15,95 г. Такі показники перевищують значення аналогічних параметрів продуктів синтези з графіту марки МПГ-7 (табл. 2).

Загальний вигляд осаду, сформованого за використання графіту марки ЕГСП, представлено на рис. 3. На рисунку показано вид осаду зверху (а), збоку (б), в поперечному (в) та поздовжньо-

ТАБЛИЦЯ 2. Порівняння умов і результатів синтези фуллереномісної сажі з графітових електрод марок МПГ-7 і ЕГСП.⁴

Умови	Матеріал аноди	графіт МПГ-7	графіт ЕГСП
	Довжина катода, см	8,4	7,5
	Довжина аноди, см	40,5	40,5
	Сила струму, А	185–200	120–180
	Напруга, В	30–33	14–42
	Тиск, атм	0,190–0,174	0,70
	Температура охолоджувальної сорочки реактора, °С	31	25,6
	Середовище синтези	гелій	гелій
Результати	Маса сажі, г	20,4	25
	Маса осаду, г	14,5	8
	Маса сколів, г	9,400	6,5
	Довжина аноди після синтези, см	4,5	11
	Довжина осаду, см	5	2,5
	Середня потужність розряду, кВт	6,65	6,64
	Час синтези, годин	6	3

ТАБЛИЦЯ 3. Термостійкість частин осаду після випаровування електродуговою синтезою в газовому середовищі графітової електроди марки ЕГСП.⁵

№ п/п	Матеріал	Інтервал взаємодії, °С	DTG	DTA	
			$T_{1\max}, ^\circ\text{C}$	$T_{1\max}, ^\circ\text{C}$	$T_{2\max}, ^\circ\text{C}$
1	Оболонка осаду	575–980	840	840	—
2	Серцевина осаду	575–990	870	850	960
3	Пристінна сажа	575–990	800	800	910
4	ВНТ	575–650	650	550	650

му (з) розрізах, де чітко вираженою є міжфазна межа між серцевиною та корою (оболонкою). Основну частину осаду, одержаного з графіту марки ЕГСП, займає серцевина (рис. 3, в, з), як і в осаді з графіту марки МПГ-7. Тонка короподібна оболонка осаду, одержаного з графіту марки ЕГСП, є щупко скріпленою з серцевиною (рис. 3, в, з).

За детального вивчення осаду можна побачити, що в результаті синтезу він набуває форму аноди. Тобто якщо дивитися на осад зверху, то серцевина являє собою квадратну вставку в осад (рис. 3, в). Отже, якщо анода, що випаровується, має прямокутний вигляд, то і серцевина осаду в синтезі набуде прямокутної форми. Це важливо для створення композиту з контрольованою формою (вуглецеві нанотрубки та графенові пакети) у вигляді осадного наросту, який може мати стійкість до високих електричних навантажень (10 кВт) і плазмових температур (> 4000 К).

Аналіза механічної міцності синтезованих осадів виявила, що осад складається з напівсферичних блоків (рис. 4), укладених в єдину конструкцію, скріплену оболонкою (рис. 3, з). Як показали дослідження, довжина одного блоку сформованого осаду дорівнює кроку подачі електроди під час електродугової синтези.

Внутрішня (верхня) частина блоку осаду візуально нагадує півсферу (рис. 4, а). Вона прилягає до нижньої частини напівсферичного блоку осаду, що утворився раніше в процесі електродугової синтези з графіту марки ЕГСП. Розділення блоків осаду можливе нескладним механічним шляхом.

Нижня частина напівсферичного блоку осаду є увігнутою з бо-

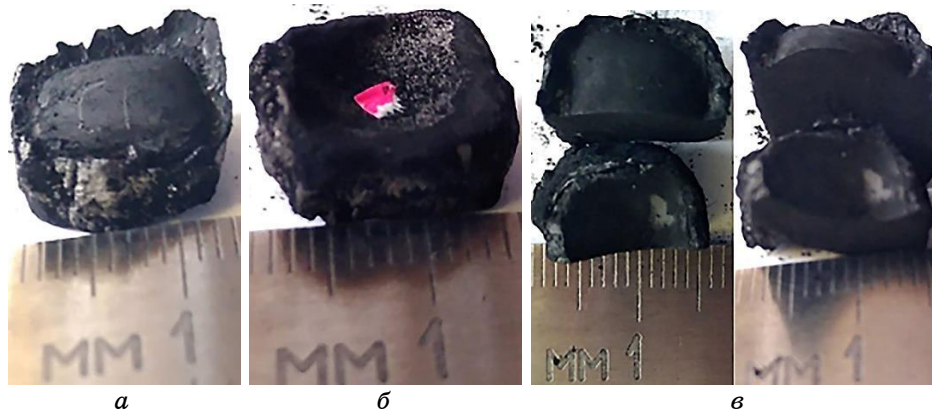


Рис. 4. Зовнішній вигляд одного з блоків осаду з графіту марки ЕГСП: *а* — внутрішня (верхня) частина напівсферичного блоку, *б* — нижня частина напівсферичного блоку, *в* — блок осаду, розрізаний вздовж своєї осі.⁶

ку анодної електроди в сторону катодної електроди (рис. 4, б). Для візуальної ідентифікації напівсферичного стану блоку осаду на дні його нижньої частини було розташовано червоний паперовий індикатор. На нижній частині утвореного напівсферичного блоку осаду видно формування нового блоку осаду в процесі електродугової синтези з графіту марки ЕГСП (рис. 4, б, в).

Феномен будови осаду з блоків не спостерігається в осадах, синтезованих з графіту марки МПГ-7. Інформація про природній поділ осаду на блоки є важливою для його використання в блоках високого напруження. Завдяки цьому можна готувати осади необхідної довжини без механічного впливу та порушення цілості.

За результатами аналізу сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) було встановлено, що оболонка (кора) осадів, утворених за випаровування графітових електрод марок ЕГСП та МПГ-7, складається з шаруватих структур, розташованих перпендикулярно осі осаду та щільно укладених в єдину цупку конструкцію (рис. 5).

Серцевина осаду є цупкою та монолітною. Вона складається з графенових листів, згорнутих у нанотрубки (рис. 3, в, г). За випаровування графітової електроди марки ЕГСП утворюється серцевина, яка має будову такої ж щільності, як і у осаду, одержаного з графіту марки МПГ-7.

Однак дослідження осаду з графіту марки ЕГСП показали, що його серцевина дуже погано відділяється від оболонки механічним шляхом і не може бути у вигляді окремо взятого продукту синтези (стрижня) без механічного втручання.

Таким чином, за електродугової синтези у газовому середовищі з графіту марки ЕГСП можна створювати сантиметрові стрижні, стійкі до надвисоких температур (> 4000 К [46].)

Завдяки своїй шаруватій структурі оболонка осаду може засто-

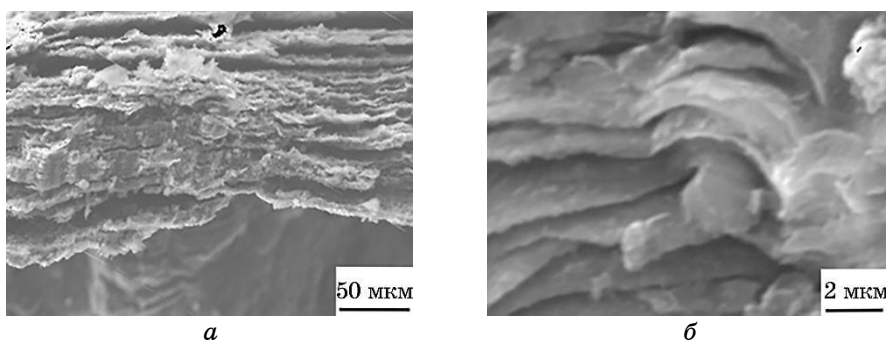


Рис. 5. Кора осаду, утворена шаруватими графітоподібними структурами (СЕМ).⁷

совуватися для одержання графенових шарів.

Диференційно-термічна (DTA), термогравіметрична (TG) та диференціальна термогравіметрична (DTG) аналізи показали, що температурна взаємодія оболонки осаду з киснем повітря починається від 575°C (табл. 3, п. 1) і не перевищує температуру взаємодії серцевини осаду (табл. 3, п. 2).

Крива DTA (рис. 6, б) відзначає двофазність серцевини осаду, одержаного за випаровування електроди марки ЕГСП. Це свідчить про те, що, крім графітоподібної складової, серцевина містила багатостінні вуглецеві нанотрубки, зростання яких було ініційовано малою потужністю електричної дуги (3,98 кВт).

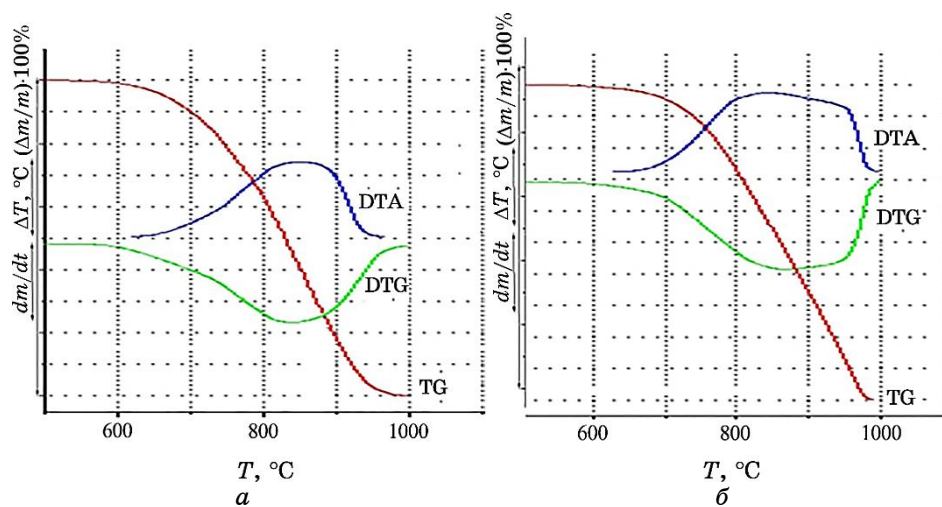


Рис. 6. Термостійкість осаду, одержаного випаровуванням електроди марки ЕГСП: а — оболонка осаду, б — серцевина осаду.⁸

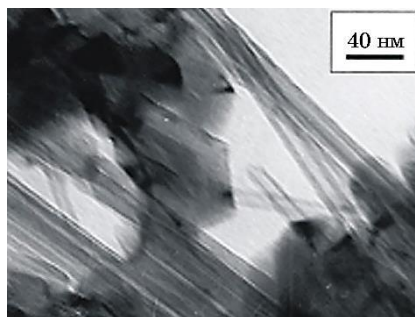


Рис. 7. Багатостінні вуглецеві нанотрубки, що є складовими серцевини осаду, одержаного випаровуванням графітової анодної електроди марки ЕГСП (ПЕМ).⁹

В процесі електродугової синтези на поверхні осаду з графіту марки ЕГСП формуються ВНС (рис. 2, 3, *a*). За результатами диференційно-термічної (DTA), термогравіметричної (TG) та диференційної термогравіметричної (DTG) аналіз було встановлено, що температура початку взаємодії утворених ВНС з киснем повітря складає 910°C (табл. 3, п. 4). Це вказує на те, що поверхня осаду містить одностінні вуглецеві нанотрубки (ОВНТ).

Тобто в процесі електродугової синтези вуглецевих наноструктур формуються вуглецеві нанотрубки, які мають позитивний заряд і під дією електромагнетного поля осаджуються на поверхню невитратної катодної електроди у вигляді осаду (рис. 2, 3, *a*).

Методом просвітлювальної електронної мікроскопії (ПЕМ) було встановлено, що серцевина осаду, одержаного випаровуванням графітової анодної електроди марки ЕГСП без застосування катализатора, складається з багатостінних вуглецевих нанотрубок (БВНТ) (рис. 7). Безкаталітичне одержання ВНТ уможливорює понизити їхню собівартість.

Пристінна сажа. Суміш конденсату пари графітової електроди марки ЕГСП формується в газовій фазі, утворюючи пристінну сажу. Вона містить як розчинну, так і нерозчинну складові фракції. Розчинна фракція містить фуллереноподібні продукти та вуглеводневі кластери, мазут й інші складові. У нерозчинну фракцію пристінної сажі входять ВНТ і подібні до них структури.

За допомогою сканувальної електронної мікроскопії було визначено будову пласта пристінної сажі на мікрорівні (рис. 8). Пласти пристінної сажі попередньо піддавали обробленню ультразвуком у спирті. Вуглецеві наноструктури, що входять до складу пристінної сажі, мають різні геометричні форми та структури (рис. 9).

Термічна аналіза пристінної сажі, синтезованої з графіту марки ЕГСП, показала, що є дві фази, які реагують з киснем повітря за температур у 800°C і 910°C (табл. 2, п. 3), як і в пристінній сажі, одержаній випаровуванням графітової електроди марки МПГ-7.

Використовуючи експрес-аналізу, ми встановили, що пристінна сажа, одержана з витратної графітової анодної електроди марки ЕГСП (0,9×0,9×48 см), містить також розчинну складову фракцію C₆₀ і C₇₀ у двох останніх зразках із п'ятьох (табл. 1, п. 4, 5). Отже, в перших трьох зразках пристінної сажі (табл. 1, п. 1, 2, 3) не формувалися фуллерени та фуллереноподібні продукти через малу потужність електричної дуги (3,98 кВт). Таким чином, необхідно витримувати потужність електричного струму у 6,64 кВт для формування фуллеренів і фуллереноподібних нанопродуктів з графіту марки ЕГСП, що не перевищує показники синтези за випаровування графіту марки МПГ-7.

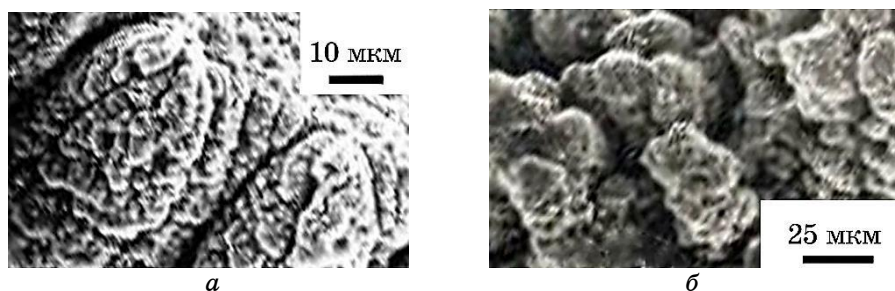


Рис. 8. Поверхня пристінної сажі графітової електроди марки ЕГСП після оброблення ультразвуком в етиловому спирті (СЕМ).¹⁰

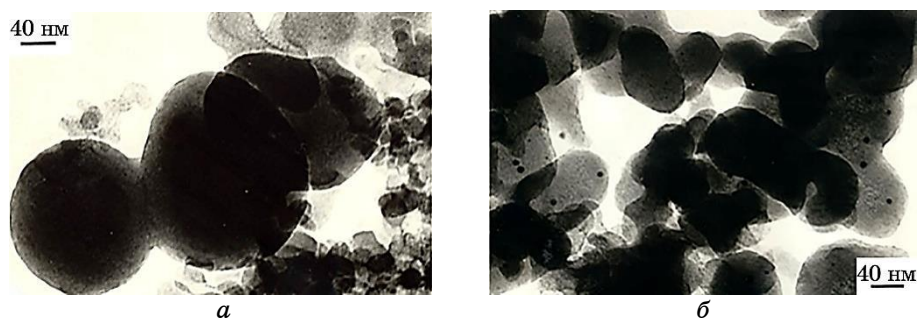


Рис. 9. Пристінна сажа, яка містить нанорозмірні вуглецеві частинки (ТЕМ).¹¹

Спектрофотометрична аналіза. Розчинну фракцію пристінної сажі можна визначити спектрофотометрично. Цей метод дає змогу не лише ідентифікувати фуллерени C_{60} і C_{70} , а й виявляти присутність вищих і нижчих фуллеренів у сажі. Даний метод аналізу підтвердив наявність фуллеренів C_{60} і C_{70} у фуллеренвмісній сажі (табл. 1, п. 4, 5), одержаній за різних режимів електродугової синтези в процесі випаровування графітової електроди марки ЕГСП (рис. 10).

Розрахунки за даними фотоспектральної аналізи показали, що фуллеренова складова в одержаних двох зразках сажі (табл. 1, п. 4, 5) з графіту марки ЕГСП містить від 10% до 12% фуллеренів. Подібний вміст перевищує концентрації фуллеренової складової в сажі, одержаній за електродугового випаровування графітової електроди марки МПГ-7.

Окрім того, розрахунки за даними фотоспектральної аналізи підтвердили наявність фуллеренів C_{60} і C_{70} у пропорції 74%:25% у 2 зразках екстракту пристінної сажі (табл. 1, п. 4, 5), одержаних з графіту марки ЕГСП.

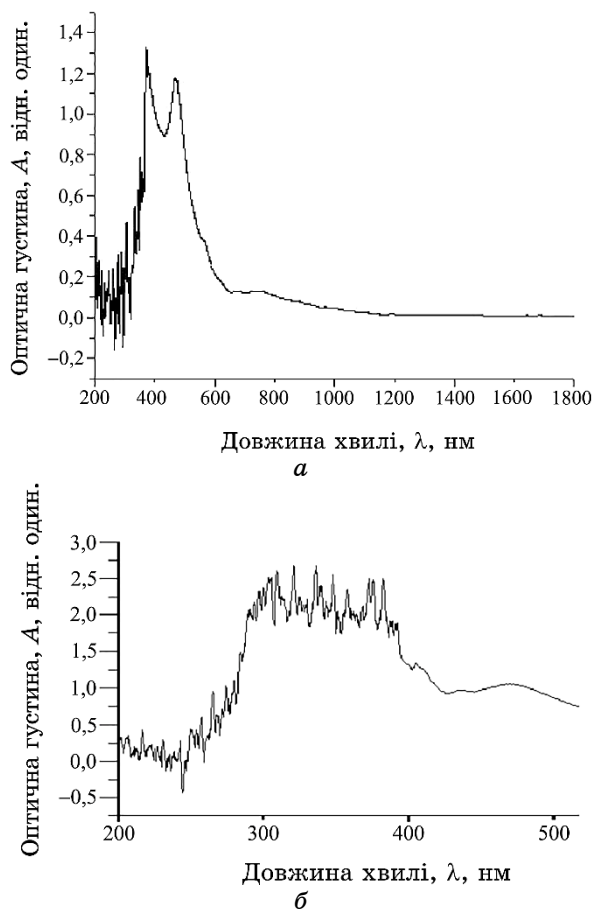


Рис. 10. Оптична густина за даними UV–Vis-спектроскопії, де фіксується наявність C_{60} і C_{70} у розчинах пристінної сажі двох зразків (табл. 3, п. 4, 5): *a* — спектр з розчину фуллеренвмісної сажі 4-го зразка (табл. 3, п. 4), *б* — спектр з розчину фуллеренвмісної сажі 5-го зразка (табл. 3, п. 4).¹²

4. ВИСНОВКИ

Дослідження за допомогою СЕМ показали, що синтезований осад з графіту марки ЕГСП може розділятися на блоки, що важливо для його використання в станціях високого напруження, тому що можна готувати осад необхідної довжини без механічного впливу, не порушуючи цілісність його конструкції.

Дослідження за допомогою ПЕМ показали, що в процесі електродугового випаровування електроди марки ЕГСП формуються безкаталітичні вуглецеві нанотрубки (ВНТ). Одержання ВНТ без

застосування каталізатора уможливилює понизити їхню собівартість.

Експерименти підтвердили, що вихід по масі пристінної фуллеренвмісної сажі за випаровування графіту марки ЕГСП значно перевищує результати, одержані випаровуванням графітових електрод марки МПГ-7. Такі результати роблять графіт марки ЕГСП більш продуктивним для синтези дорогих вуглецевих нанопродуктів (фуллеренів і фуллереноподібних структур) електродуговим методом.

Нині одностінні вуглецеві нанотрубки (ОВНТ) є найдорожчим видом вуглецевих нанотрубок, і безкаталітична синтеза ОВНТ значно зменшує їхню собівартість.

Розрахунково-експериментальні результати показали, що фуллеренова складова у двох одержаних зразках фуллеренвмісної сажі з графіту марки ЕГСП становить від 10 до 12 мас.%, що не гірше, а іноді краще показників сажі з графіту марки МПГ-7.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. N. S. Anikina, O. Ya. Krivushchenko, D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, and S. S. Chuprov, *Trudy IX Mezhdunarodnoy Konferentsii 'Vodorodnoye Materialovedenie i Khimiya Uglerodnykh Nanomaterialov' (Sevastopol', Crimea, Ukraine, 2005)*, p. 848 (in Russian).
2. N. S. Anikina, S. Yu. Zaginaichenko, M. I. Maistrenko, A. D. Zolotarenko, G. A. Sivak, and D. V. Schur, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*. Vol. 172 (2005), p. 207.
3. Z. A. Matysina, S. Yu. Zaginaichenko, and D. V. Schur, *Rastvorimost' Primesey v Metallakh, Splavakh, Intermetallidakh, Fulleritakh* [Solubility of Impurities in Metals, Alloys, Intermetallics, Fullerites] (Dnepropetrovsk: Nauka i Obrazovanie: 2006) (in Russian).
4. N. S. Anikina, D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, and A. D. Zolotarenko, *Proc. of 10th International Conference 'Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials' (Sudak, Crimea, Ukraine, 2007)*, p. 680.
5. N. S. Anikina, D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, and A. D. Zolotarenko, *Proc. of 10th International Conference 'Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials' (Sudak, Crimea, Ukraine, 2007)*, p. 676.
6. D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, A. D. Zolotarenko, and T. N. Veziroglu, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. NATO Science Series* (2008), p. 85.
7. D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, A. D. Zolotarenko, and T. N. Veziroglu, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. NATO Science Series* (2008), p. 95; https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8898-8_7
8. D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, E. A. Lysenko, T. N. Golovchenko, and N. F. Javadov, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. NATO Science Series* (2008).

9. A. D. Zolotareno, D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, N. S. Anikina, Z. A. Matysina, O. Ya. Krivushchenko, V. V. Skorohod, An. D. Zolotareno, and Al. D. Zolotareno, *Kniga Tezisov XI Mezhd. Konf. 'Vodorodnoye Materialovedenie i Khimiya Uglerodnykh Nanomaterialov' (Yalta, Crimea, Ukraine, 2009)*, p. 606.
10. N. A. Gavrilyuk, N. E. Akhanova, D. V. Shhur, A. P. Pomytkin, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, M. T. Gabdullin, T. S. Ramazanov, Al. D. Zolotareno, and An. D. Zolotareno, *Alternative Energy and Ecology (ISJAEE)*, **01–03**: 47 (2021) (in Russian); <https://doi.org/10.15518/isjaee.2021.01.004>
11. N. Ye. Akhanova, D. V. Shchur, A. P. Pomytkin, Al. D. Zolotareno, An. D. Zolotareno, N. A. Gavrilyuk, M. Ualkhanova, W. Bo, and D. Ang, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **21**: 2435 (2021); <https://doi.org/10.1166/jnn.2021.18970>
12. I. V. Korotash, Eh. M. Rudenko, M. M. Nyshchenko, G. P. Prikhod'ko, O. I. Rzheshavska, and N. A. Gavrilyuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **29**, No. 7: 849 (2007).
13. S. P. Lykhtorovich, M. M. Nyshchenko, I. E. Galstyan, Eh. M. Rudenko, I. V. Korotash, O. I. Rzheshavska, G. P. Prikhodko, and N. A. Gavrilyuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **32**, No. 4: 475 (2010).
14. Y. M. Shulga, V. M. Martynenko, A. V. Krestinin, A. P. Kharitonov, G. I. Davidova, E. I. Knerelman, V. I. Krastev, and D. V. Schur, *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, No. 1: 1349 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.084>
15. D. V. Schur, A. D. Zolotareno, A. D. Zolotareno, O. P. Zolotareno, and M. V. Chimbai, *Physical Sciences and Technology*, **6**, Nos. 1–2: 46 (2019).
16. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature*, **318**: 162 (1985); <http://dx.doi.org/10.1038/318162a0>
17. D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, and T. N. Veziroglu, *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**, No. 6: 2742 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.092>
18. A. G. Dubovoi, A. E. Perekos, V. A. Lavrenko, Yu. M. Rudenko, and T. V. Efimova, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **11**, Iss. 12: 131 (2013) (in Russian).
19. V. A. Lavrenko, I. A. Podchernyaeva, D. V. Shchur, An. D. Zolotareno, and Al. D. Zolotareno, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **56**: 504 (2018); <https://doi.org/10.1007/s11106-018-9922-z>
20. S. Yu. Zaginaichenko, D. V. Schur, M. T. Gabdullin, and N. F. Dzhavadov, *Al'ternativnaya Ehnergetika i Ehkologiya (ISJAEE)*, **19–21**: 72 (2018) (in Russian); <https://doi.org/10.15518/isjaee.2018.19-21.072-090>
21. N. Akhanova, S. Orazbayev, M. Ualkhanova, A. Y. Perekos, A. G. Dubovoy, D. V. Schur, Al. D. Zolotareno, An. D. Zolotareno, N. A. Gavrilyuk, M. T. Gabdullin, and T. S. Ramazanov, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology Applications*, **3**, No. 3: 1 (2019); <https://doi.org/10.18875/2577-7920.3.302>
22. G. P. Prikhod'ko, N. A. Gavrilyuk, L. V. Dijakon, N. P. Kulish, and A. V. Melezhhik, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **4**, Iss. 4: 1081 (2006) (in Russian).
23. Yu. I. Sementsov, N. A. Gavrilyuk, G. P. Prikhod'ko, A. V. Melezhyk, M. L. Pyatkovsky, V. V. Yanchenko, S. L. Revo, E. A. Ivanenko, and

- A. I. Senkevich, *Chemistry and Biology*, 757 (2007).
24. Yu. Sementsov, N. Gavrilyuk, T. Aleksyeyeva, and O. Lasarenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 5, Iss. 2: 351 (2007).
 25. Yu. I. Sementsov, N. A. Gavrilyuk, G. P. Prikhod'ko, and T. A. Alekseeva, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems*, 327 (2008).
 26. Yu. M. Shulga, S. A. Baskakov, A. D. Zolotarenko, E. N. Kabachkov, V. E. Muradian, D. N. Voilov, V. A. Smirnov, V. M. Martynenko, D. V. Schur, and A. P. Pomytkin, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 11, Iss. 1: 161 (2013) (in Russian).
 27. A. A. Volodin, A. D. Zolotarenko, A. A. Belmesov, E. V. Gerasimova, D. V. Schur, V. R. Tarasov, S. Yu. Zaginaichenko, S. V. Doroshenko, An. D. Zolotarenko, and Al. D. Zolotarenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 12, Iss. 4: 705 (2014) (in Ukrainian).
 28. D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, A. F. Savenko, V. A. Bogolepov, and N. S. Anikina, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, No. 1: 1143 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.087>
 29. D. V. Schur and V. A. Lavrenko, *Vacuum*, 44, No. 9: 897 (1993); [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(93\)90247-8](https://doi.org/10.1016/0042-207X(93)90247-8)
 30. Z. A. Matysina, O. S. Pogorelova, S. Yu. Zaginaichenko, and D. V. Schur, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 56, No. 1: 9 (1995); [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(94\)00106-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(94)00106-5)
 31. Z. A. Matysina, S. Yu. Zaginaichenko, and D. V. Schur, *International Journal of Hydrogen Energy*, 21, Nos. 11–12: 1085 (1996); [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(96\)00050-X](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(96)00050-X)
 32. Yu. M. Lytvynenko and D. V. Schur, *Renewable Energy*, 16, No. 1: 753 (1999); [https://doi.org/10.1016/S0960-1481\(98\)00272-9](https://doi.org/10.1016/S0960-1481(98)00272-9)
 33. Z. A. Matysina and D. V. Shchur, *Russian Physics Journal*, 44, No. 11: 1237 (2001); <https://doi.org/10.1023/A:1015318110874>
 34. Z. A. Matysina, S. Y. Zaginaichenko, D. V. Schur, and A. D. Zolotarenko, *Alternativnaya Energetika i Ekologiya*, 13–15: 37 (2017) (in Russian); <https://doi.org/10.15518/isjaee.2017.13-15.037-060>
 35. Z. A. Matysina, S. Y. Zaginaichenko, D. V. Schur, and A. D. Zolotarenko, *Russian Physics Journal*, 61, No. 2: 253 (2018); <https://doi.org/10.1007/s11182-018-1395-5>
 36. Z. A. Matysina, S. Y. Zaginaichenko, D. V. Schur, T. N. Veziroglu, and A. Veziroglu, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, No. 33: 16092 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.168>
 37. D. V. Schur, A. Veziroglu, S. Y. Zaginaychenko, Z. A. Matysina, and T. N. Veziroglu, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, No. 45: 24810 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.205>
 38. Z. A. Matysina, N. A. Gavrylyuk, M. T. Kartel, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, A. P. Pomytkin, D. V. Schur, T. S. Ramazanov, M. T. Gabdullin, An. D. Zolotarenko, Al. D. Zolotarenko, and N. A. Shvachko, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, No. 50: 25520 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.069>
 39. D. V. Shchur, S. Yu. Zaginaichenko, Ayfer Veziroglu, T. N. Veziroglu, N. A. Gavrylyuk, A. D. Zolotarenko, M. T. Gabdullin, T. S. Ramazanov, Al. D. Zolotarenko, and An. D. Zolotarenko, *Russian Physics Journal*, 64, No. 1: 89 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11182-021-02304-7>
 40. S. Yu. Zaginaichenko, Z. A. Matysina, D. V. Schur, and A. D. Zolotarenko,

- International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, No. 9: 7565 (2012);
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.006>
41. D. V. Schur, M. T. Gabdullin, V. A. Bogolepov, A. Veziroglu, S. Yu. Zaginaichenko, A. F. Savenko, and K. A. Meleshevich, *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, No. 3: 1811 (2016);
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.011>
 42. D. V. Schur, N. S. Astratov, A. P. Pomytkin, and A. D. Zolotarenko, *Trudy VIII Mezhdunarodnoy Konferentsii 'Vodorodnoye Materialovedenie i Khimiya' (Sudak, Crimea, Ukraine, 2003)*, p. 424 (in Russian).
 43. S. A. Tikhotskii, I. V. Fokin, and D. V. Schur, *Izvestiya. Physics of the Solid Earth*, **47**, No. 4: 327 (2011); <https://doi.org/10.1134/S1069351311030062>
 44. V. A. Lavrenko, D. V. Shchur, A. D. Zolotarenko, and A. D. Zolotarenko, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **57**, No. 9: 596 (2019);
<https://doi.org/10.1007/s11106-019-00021-y>
 45. An. D. Zolotarenko, Al. D. Zolotarenko, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, N. A. Shvachko, A. P. Pomytkin, N. A. Gavrylyuk, D. V. Schur, T. S. Ramazanov, and M. T. Gabdullin, *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, Iss. 11: 7281 (2021);
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.025>
 46. *Bol'shaya Sovetskaya Ehntsiklopediya* [Great Soviet Encyclopedia] (Moscow: Sovetskaya Ehntsiklopediya: 1969–1978) (in Russian).

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry, of the N.A.S. of Ukraine, 17, General Naumov Str., UA-03164 Kyiv, Ukraine*

²*I. M. Frantsevykh Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine, 3, Krzhynzhansky Str., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

³*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, 36, Acad. Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

⁴*Kazakhstan–British Technical University, 59, Tole bi Str., 050000 Almaty, Kazakhstan*

⁵*NNLOT, Al-Farabi Kazakh National University, 71, Al-Farabi Ave., 050040 Almaty, Kazakhstan*

¹ **Fig. 1.** The back view of the electric-arc plasma-chemical installation (a), and scheme of the cylindrical reactor for the CNS synthesis in the gas environment (b): 1—plasma, 2—collet, which holds a non-consumable cathode electrode, 3—collet for fixing the consumable anode electrode, 4—helium-containing environment, 5—wall soot, 6—deposition, 7—non-consumable electrode (cathode), 8—deposition core, 9—consumable anode, 10—catalyst in the electrodes, 11—deposition rind, 12—wall of the reactor, 13—axis of the reactor for the CNS synthesis; (c) schematic representation of rind and core of the approved deposition.

² **Fig. 2.** Appearance of SIGE grade graphite deposition (growth on the cathode): (a) coaxial cathode deposition, (b) misaligned cathode deposition, (c) deposition with carbon nanostructures on the surface, (d) the surface of the deposition without carbon nanostructures on the surface.

³ **Fig. 3.** General view of the deposition formed when using SIGE grade graphite: (a) top view, (b) side view, (c) cross section of the deposition, (d) longitudinal section of the deposition (section along its axis).

⁴ **TABLE 2.** Comparison of conditions and results of synthesis of fullerene-containing soot from graphite electrodes of the FGDG-7 and SIGE grades.

⁵ **TABLE 3.** Heat resistance of the deposition parts after evaporation by electric-arc synthesis in a gaseous environment of graphite electrode of SIGE grade.

⁶ **Fig. 4.** Appearance of one of the blocks of SIGE grade graphite deposition: (a) the inner (upper) part of the hemispherical block, (б) the lower part of the hemispherical block, (в) a deposition block cut along its axis.

⁷ **Fig. 5.** Deposition rind formed by layered graphite-like structures (SEM).

⁸ **Fig. 6.** Heat resistance of the deposition obtained by evaporation of the electrode of SIGE grade: (a) the shell of the deposition, (б) the core of the deposition.

⁹ **Fig. 7.** Multiwall carbon nanotubes, which are components of the core of the deposition obtained by evaporation of the graphite anode electrode of SIGE grade (TEM).

¹⁰ **Fig. 8.** The surface of the wall soot of the graphite electrode of SIGE grade after sonication in ethyl alcohol (SEM).

¹¹ **Fig. 9.** Wall soot, which contains carbon nanosize particles (TEM).

¹² **Fig. 10.** Optical density based on the UV-Vis spectroscopy, which detects the presence of C₆₀ and C₇₀ in solutions of wall soot of two samples (Table 3, p. 4, 5): (a) the spectrum of a solution of fullerene-containing soot of the 4th sample (Table 3, p. 4), (б) the spectrum of a solution of fullerene-containing soot of the 5th sample (Table 3, p. 4).

¹³ **TABLE 1.** Conditions and results of electric-arc synthesis during evaporation of SIGE electrodes (0.9×0.9×48 cm).