

STRUCTURE AND PROPERTIES OF NANOSCALE AND MESOSCOPIC MATERIALS

PACS numbers: 61.46.Fg, 62.23.Hj, 62.23.Pq, 81.20.Wk, 82.45.Xy

Електропровідні композити на основі оксидів металів та вуглецевих наноструктур

Ол. Д. Золотаренко, О. П. Рудакова*, Н. Е. Аханова***,****,
Ан. Д. Золотаренко*, Д. В. Щур*, М. Т. Габдуллин***,
М. Уалханова****, Н. А. Гаврилюк, М. В. Чимбай*, Ю. О. Тарасенко,
І. В. Загорулько**, О. Д. Золотаренко*

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

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

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

****Казахстансько-британський технічний університет,
ул. Толе бі, 59, 050000 Алмати, Казахстан*

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

Corresponding author: Oleksandr Dmytrovych Zolotareno
E-mail: O.D.Zolotareno@gmail.com

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

**I. M. Frantsevich Institute for Problems in Materials Science, N.A.S. of Ukraine,
3 Academician Krzhyzhanovsky Str., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

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

****Kazakh-British Technical University,
59 Tole bi Str., 050000 Almaty, Republic of Kazakhstan*

*****Al-Farabi Kazakh National University,
71 Al-Farabi Ave., 050040 Almaty, Republic of Kazakhstan*

Citation: Ol. D. Zolotareno, E. P. Rudakova, N. Y. Akhanova, An. D. Zolotareno,
D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, M. Ualkhanova, N. A. Gavrylyuk, M. V. Chymbai,
Yu. O. Tarasenko, I. V. Zagorulko, and A. D. Zolotareno, Electric Conductive
Composites Based on Metal Oxides and Carbon Nanostructures, *Metallofiz. Noveishie
Tekhnol.*, **43**, No. 10: 1417–1430 (2021) (in Ukrainian),
DOI: [10.15407/mfint.43.10.1417](https://doi.org/10.15407/mfint.43.10.1417).

Одержано електропровідні вуглецево-оксидні композити на основі Al_2O_3 і TiO_2 , призначені для 3D-друку (СДР), та досліджено залежності питомої провідності одержаних композитів від умов одержання та типів використовуваних вуглецевих наноструктур (ВНС). Методом просвічувальної електронної мікроскопії досліджено структуру і фазовий склад зразків, а їхню поверхню вивчено з використанням автоемісійного растрового електронного мікроскопа. Електропровідність матеріалів визначали на потенціостаті. Визначено оптимальні умови формування композитів на основі оксидів Al_2O_3 або TiO_2 з вуглецевими нанотрубками (ВНТ) і нановолокнами шляхом обробки сумішей у планетарному кульовому змішувачі, які ідеально підходили б для приготування матеріалів для 3D-друку (СДР). Встановлено залежність електропровідності композитів від вмісту ВНС (1–5% мас.). Показано, що додавання 3% мас. ВНТ до оксидів призводить до різкого збільшення електропровідності: від $5,0 \cdot 10^{-8}$ до $2,8 \cdot 10^{-4}$ См/см для Al_2O_3 і від $5,0 \cdot 10^{-6}$ до $2,2 \cdot 10^{-2}$ См/см для TiO_2 . Доведено, що композити на основі оксиду вуглецю є перспективними носіями каталізаторів електродних процесів в електрохімічних пристроях. Виявлено, що каталізатор Pt/TiO_2 –ВНТ з вмістом ВНТ 5 мас.% має найкращу каталітичну активність у відновленні кисню в моделювальному електрод-катоді паливного елемента. Технологію 3D-друку (СДР) електропровідного композиту (кераміка–ВНТ) можна використовувати для модифікації керамічних паливних елементів. Окрім того, використання технології СДР дозволить здешевити виробництво електродів для паливних елементів. Композит з 5% мас. ВНТ є найефективнішим. Композит з вмістом ВНТ 3% мас. має меншу кількість протяжних вуглецевих структур, що забезпечує перенесення електронів, а в зразках з 15% мас. та 50% мас. ВНТ низька ефективність Pt -каталізатора може бути пов'язана з труднощами контакту реакційного середовища через велику кількість вуглецевого матеріалу.

Ключові слова: вуглецеві наноструктури, нанокompозити вуглець-кераміка (Al_2O_3 , та TiO_2), електропровідність, каталітична активність, Pt/TiO_2 –ВНТ, 3D-друк СДР.

Electrically conductive carbon-oxide composites based on Al_2O_3 and TiO_2 , intended for 3D printing (CJP), are obtained, and the dependences of the obtained composites conductivity on the preparation conditions and types of used carbon nanostructures (CNS) are investigated. The structure and phase composition of the samples are studied by transmission electron microscopy, and their surface is studied using a field emission scanning electron microscope. The electrical conductivity of the materials is determined with a potentiostat using. The optimal conditions for the formation of composites based on Al_2O_3 or TiO_2 oxides with CNSs and nanofibers by processing mixtures in a planetary ball mixer, which would be ideal for preparing materials for 3D printing (CJP), have been determined. The dependence of the electrical conductivity of composites on the content of carbon nanomaterials (1–5% wt.) has been established. It is shown that the addition of 3 wt.% CNTs to oxides leads to a sharp increase in electrical conductivity from $5.0 \cdot 10^{-8}$ to $2.8 \cdot 10^{-4}$ S/cm for Al_2O_3 and from $5.0 \cdot 10^{-6}$ to $2.2 \cdot 10^{-2}$ S/cm for TiO_2 . It has been proved that composites based on carbon monoxide are promising carriers for catalysts for electrode processes in electrochemical devices. It is re-

vealed that the Pt/TiO₂-CNT catalyst with a CNT content of 5% wt. has the best catalytic activity in the reduction of oxygen in the fuel cell cathode simulating the electrode. 3D printing technology (CJP) of an electrically conductive composite (ceramics-CNT) can be used to modify of ceramic fuel cells. In addition, the use of CJP technology will allow to reduce the production cost of electrodes for fuel cells. A composite with 5% wt. CNTs is the most effective. A composite with a CNT content of 3% wt. has a smaller number of extended carbon structures, which ensures the transfer of electrons, and in samples with 15% wt. and 50% wt. CNTs, the low efficiency of the Pt catalyst may be associated with difficulties in contacting the reaction environment due to large amount of carbon material.

Key words: carbon nanostructures, carbon-ceramic nanocomposites (Al₂O₃ and TiO₂), electrical conductivity, catalytic activity, Pt/TiO₂-CNT, CJP 3D printing.

(Отримано 20 липня 2021 р.)

1. ВСТУП

Проблема використання водневого циклу та зберігання водню є актуальною і у теперішній час [1–5]. Можливо також, що у майбутньому система «фуллерит–метал–водень» буде змагатися із сучасними передовими засобами накопичення водню — екологічно найчистішого джерела енергії [6–8].

Нині синтез вуглецевих нанотрубок (ВНТ) та інших вуглецевих наноструктур здійснюється різними методами: лазерна дія на метал-графітові електроди; електродугове випаровування графіту (ЕДВГ) у газовій фазі [9–12] і у рідких середовищах у присутності каталізаторів [13]; каталітичний піроліз вуглеводневих наноструктур (ВНС) [14] та інші.

Метод ЕДВГ у середовищі інертного газу є відносно поширеним і досить ефективним, оскільки дозволяє одержувати як розчинні [15–19], так і нерозчинні вуглецеві наноматеріали (ВНМ). Сьогодні різноманітні ВНМ активно використовують для створення нових композитів [20–26].

Композити на основі кераміки та вуглецевих матеріалів мають широкі перспективи для сучасної промисловості [27–31]. Певний інтерес представляє використання вуглецевих нанотрубок як модифікувальних компонентів. Таким чином, висока теплопровідність нанотрубок свідчить про те, що їх введення в керамічний матеріал, навіть у невеликих кількостях, покращило б теплопровідність та стійкість до теплового удару [28]. Електропровідність таких композитів може бути корисною для створення різних електрохімічних приладів [29]. Таким чином, надати провідні властивості завдяки введенню невеликих добавок вуглецевих наноматеріа-

лів є привабливим порівняно з іншими композитними системами. А використання таких композитів в технології 3D-друку СJP дозволить не тільки автоматизувати систему створення складних 3D-виробів і зменшити їхню собівартість, а й дозволить дати достатній поштовх для їх масового виробництва і використання.

У виробництві електропровідних композитів для технології 3D-друку СJP з діелектричною матрицею та провідним наповнювачем особливо важливе значення має внутрішня провідність, форма та розмір частинок введеного наповнювача, а також його кількість.

Нині існує величезна кількість робіт з композитів на основі Al_2O_3 [30–32], Si_3N_4 [32, 33], SiC [34], SiO_2 [35], TiO_2 [36–38], ZnO [38, 39], TiN [40], ZrO_2 [41] тощо. Одночасно як наповнювачі використовують вуглецеву сажу, вуглецеві нановолокна (ВНВ), багатостінні та одностінні нанотрубки та графенові структури [28–43]. Всі ці наповнювачі керамічної матриці можуть бути використані в технології 3D-друку СJP за певної попередньої обробки.

Для створення високоефективних композиційних матеріалів необхідно вводити добавки, які або покращать властивості базового матеріалу (матрицю), або нададуть йому нових властивостей, не змінюючи або покращуючи вихідні властивості базового матеріалу (матриці). Тому для досягнення найкращого ефекту необхідно вводити мінімальну кількість добавок, які надають композиційним матеріалам нові властивості. В роботах інших дослідників вміст вуглецевих матеріалів у композитах коливався від одного до кількох десятків відсотків. У зв'язку з цим, однією з проблем є визначення мінімального вмісту вуглецевих наноструктур у композиційному матеріалі, що забезпечить максимальний ефект прогнозованих властивостей.

2. МАТЕРІАЛИ ТА ОБЛАДНАННЯ

Для створення композитів одержували вуглецеві нановолокна діаметром 100–200 нм, багатостінні нанотрубки діаметром 10–50 нм, тонкі трубки діаметром 5–10 нм, а також порошки TiO_2 (суміш анатазу та рутилу) та $\gamma-Al_2O_3$. Вуглецево-керамічні композити готували шляхом змішування вуглецевих наноструктур з оксидами металів у планетарному кульовому млині. Такі параметри, як швидкість обертання, час фрезерування, тип і масовий вміст ВНТ змінювали.

Зразки досліджували за допомогою просвічувальної електронної мікроскопії (ПЕМ) на приладах EMW-100B та JEOL JEM-100 CX. Для вивчення поверхні композитів використовували польовий емісійний сканувальний електронний мікроскоп (СЕМ) Zeiss LEO SUPRA 25, обладнаний насадкою EDX для рентгенівського мікροаналізу елементарного складу поверхні зразка. Рентгенологічний аналіз зразків проводили на порошковому дифрактометрі DRON-

UM2. Термогравіметричний аналіз зразків проводили на приладі STA 409C LUXX. Для вимірювання питомої площі поверхні використовували аналізатор QUADRASORB SI. Електричну провідність матеріалів визначали на потенціостаті P-30S (Elins Co) з використанням чотирьох- та двозонних комірок з електродами діаметром 0,5 та 0,3 см.

Для дослідження електрокаталітичної активності у разі відновлення кисню одержаних композиційних матеріалів на їхню поверхню осаджували кластери платини (Pt). Випробування проводили з катодним електродом для моделювання паливних елементів. Циклічні вольтамперограми реєстрували з різною швидкістю з потенційним розгортком, що продуває повітря через газопровідні канали. Після реєстрації на циклічних вольтамперограмах реєстрували стаціонарні струми у потенціостатичному режимі. Для цього використовували потенціостат P-30S та імпедансметр Z-500PX (Elins Co).

3. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Для дослідження залежності електропровідності від вмісту вуглецевих наноматеріалів підготовували суміші з вмістом ВНТ від 1 до 5% мас. Після обробки на планетарному кульовому млині зразки оксидних порошків та нанотрубок мали однорідний вигляд, однак під час дослідження методом просвічувальної електронної мікроскопії (ПЕМ) у пробах сумішей, що містять 1% мас. та 2% мас. ВНТ, вуглецеві нанотрубки в самостійному стані не спостерігалися. За вмісту 3% мас. спостерігалися як пучки нанотрубок, так і окремі трубки. У сумішах з вмістом ВНТ 5% мас. спостерігалася велика кількість пучків нанотрубок, розподілених між частинками оксиду. Таку закономірність простежували у разі використання як оксиду алюмінію, так і оксиду титану (рис. 1). В результаті обробки на планетарному кульовому млині одержано однорідні механічні суміші (кераміка-ВНТ), які ідеально підходять для використання в технології 3D-друку СДР. Визначено та обрано оптимальні умови — час обробки, ступінь навантаження, тип та вміст вуглецевого наноматеріалу.

Дослідження питомої електропровідності (G) композитів на основі Al_2O_3 з різним вмістом вуглецевих нанотрубок показало, що залежність експоненціальна. За вмісту ВНТ 1–2% мас. питома електропровідність залишається практично незмінною і становить приблизно $5 \cdot 10^{-8}$ См/см. Збільшення вмісту нанотрубок до 5% мас. призводить до різкого збільшення величини G ($3 \cdot 10^{-4}$ См/см). Також можна спостерігати стрибок питомої електропровідності за 3% мас. ВНТ аж до $4,5 \cdot 10^{-5}$ См/см. У випадку TiO_2 цей ефект також спостерігається за 3% мас. ВНТ, а питома електрична провідність цього композита становить $2,2 \cdot 10^{-3}$ См/см. Загалом, значення G варіюєть-

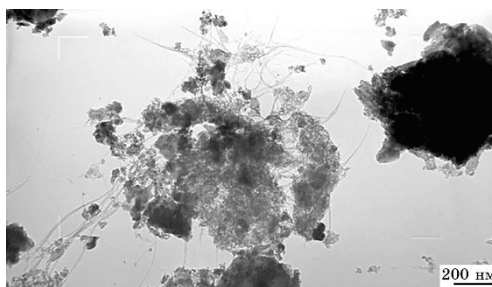


Рис. 1. Композит БВНТ/ Al_2O_3 з 5% мас. БВНТ (ПЕМ).

Fig. 1. Composite MWCNT/ Al_2O_3 with 5% wt. MWCNT (TEM).

ся від $5 \cdot 10^{-6}$ См/см для композита, що містить 5% мас. ВНТ, в порівнянні з чистим TiO_2 , який має $2,2 \cdot 10^{-2}$ См/см (рис. 2).

Для вибору оптимальної швидкості (кількості обертів) та часу фрезерування у кульовому млині використовували композит з 3% мас. вуглецевих наноструктур. Експерименти показали, що найвища електропровідність розмелених композитів досягалася за швидкості обертання 100 об/хв протягом 30 хв (рис. 3, 4). Подальше збільшення часу обробки або швидкості обертання млина призводить до створення дефектних вуглецевих наноструктур та перебудови ВНС, отже, все це знижує електропровідність 3D-виробів.

У разі дослідження електропровідності створених композитів за типом використаних вуглецевих наноструктур встановлено, що композити з багатостінними вуглецевими нанотрубками мають найкращу провідність (рис. 5). До цього ж величина G композитів з

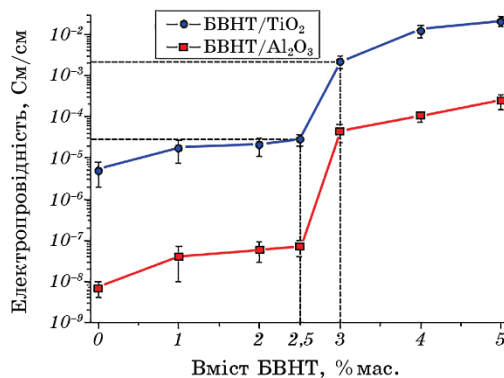


Рис. 2. Залежність електропровідності композитів БВНТ/ Al_2O_3 та БВНТ/ TiO_2 від масового вмісту вуглецевих нанотрубок.

Fig. 2. Dependence of electrical conductivity of MWCNT/ Al_2O_3 and MWCNT/ TiO_2 composites on the mass content of carbon nanotubes.

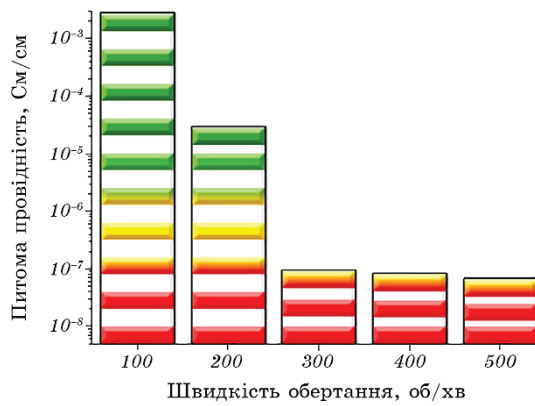


Рис. 3. Залежність провідності композитів TiO₂/БВНТ (3% мас.) від швидкості (кількості обертів) на кульовому млині.

Fig. 3. The dependence of the composites TiO₂/MWCNT (3% wt.) conductivity on the speed (number of turnovers) on the ball mill.

одностінними вуглецевими нанотрубками є нижчою на два порядки, а композит з вуглецевими нановолокнами (ВНВ) має найгірші показники електропровідності. Ми гадаємо, що це пов'язано з деформаційним впливом обробки у кульовому млині на механічну суміш, яка містить вуглецеві наноструктури.

Саме тому для детального опису умов утворення композитів за допомогою кульового млина було визначено величину деформаційного впливу на механічну суміш оксид–ВНС під час механічної об-

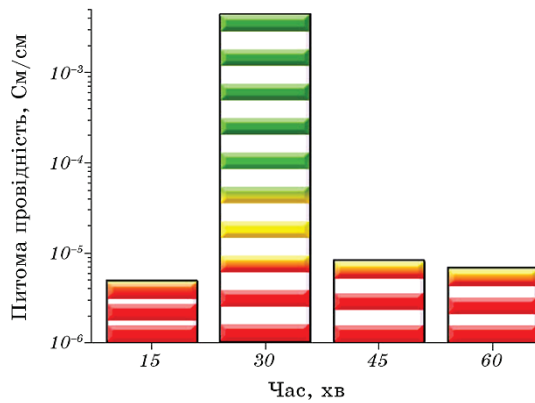


Рис. 4. Залежність електропровідності композитів TiO₂/БВНТ (3% мас.) від часу фрезерування (обробки) на кульовому млині.

Fig. 4. The dependence of TiO₂/MWCNT composites (3% wt.) conductivity on the time of milling (processing) on a ball mill.

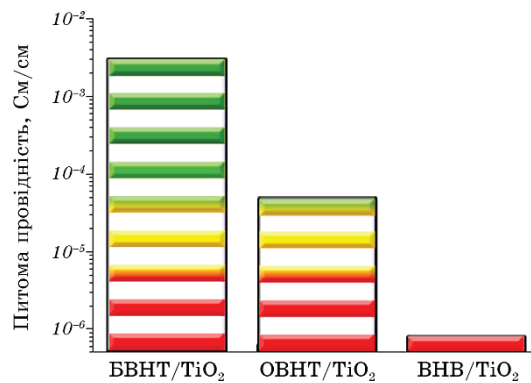


Рис. 5. Залежність електропровідності композитів ВНС/TiO₂ (3% мас.) від типу вуглецевих наноструктур, що містяться в кераміці.

Fig. 5. The dependence of composites CNS/TiO₂ (3% wt.) electrical conductivity on the type of carbon nanostructures contained in ceramics.

робки. Для встановлення величини деформаційного впливу необхідно розрахувати енергію, яка передається зразку під час фрезерування кульовим млином. Даний метод використовує універсальне значення, яке дозволяє не враховувати тип млина і певною мірою полегшує виробництво та оптимізацію процесів формування композиційних матеріалів (оксид-ВНС) в умовах різноманітних шліфувальних та змішувальних машин.

За результатами розрахунків дози деформаційного ефекту та даних електропровідності композитів було побудовано графіки залежності електропровідності композитів БВНТ/TiO₂ від дози деформаційного впливу на композиційні зразки (рис. 6).

Як видно з рисунку 6, зразки, одержані механічною обробкою, за дози деформаційного ефекту 76 Дж/г мають найбільшу питому електропровідність ($4,5 \cdot 10^{-3}$ См/см). Подальше збільшення навантаження та часу обробки кульовим млином призводить до зменшення електропровідності, що, очевидно, відбувається внаслідок подрібнення оксиду та руйнування вуглецевих наноструктур. Таке припущення підтверджується величиною питомої поверхні композитів, яка має значення від 55 м²/г для композитів, одержаних за дози ефекту деформації (механічної дії) 38 Дж/г, до питомої поверхні 80 м²/г для композитів, одержаних за дози ефекту деформації 9,6 кДж/г. Результати аналізу композитів на основі оксиду алюмінію мають подібну картину.

Головним є той факт, що у разі обробки механічної суміші оксид-ВНТ у кульовому млині зі швидкістю 100 об/хв протягом 30 хв досягається доза деформаційного впливу (76 Дж/г), недостатня для погіршення електропровідності сформованого композита. До того

ж, така механічна обробка сприяє утворенню достатньо однорідної механічної суміші для її використання в технології 3D-друку (СДР), щоб створювати електропровідні композиційні 3D-вироби з питомою поверхнею від $55 \text{ м}^2/\text{г}$ до $80 \text{ м}^2/\text{г}$.

Для оцінки ефективності використання композита ВНТ/ TiO_2 як носії каталізаторів в електрохімічних приладах готували зразки 3D-виробів Pt/ TiO_2 -ВНТ з різним відсотковим вмістом вуглецевих нанотрубок та досліджували їхню електрокаталітичну активність за допомогою електродного моделювального катода паливної комірки. За даними сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) частинки Pt розподіляються по поверхні композитного 3D-виробу (TiO_2 -ВНТ) досить рівномірно, де їхній середній розмір становить 5–10 нм (рис. 7). За даними EDX, вміст Pt в зразках складає приблизно ~10% мас.

Вольт-амперні характеристики системи Pt/ TiO_2 -ВНТ з різним масовим вмістом вуглецевих нанотрубок (3, 5, 15 та 50% мас.) показано на рис. 8.

Композит із 5% мас. ВНТ є найефективнішим для створення електропровідного композита. Композит із вмістом ВНТ 3% мас. має меншу кількість розширених вуглецевих структур, що забезпечує перенесення електронів, а у зразках із вмістом ВНТ 15 та 50% мас. низька ефективність Pt-каталізатора може бути пов'язана з труднощами контакту з реакційним середовищем через велику кількість вуглецевого матеріалу.

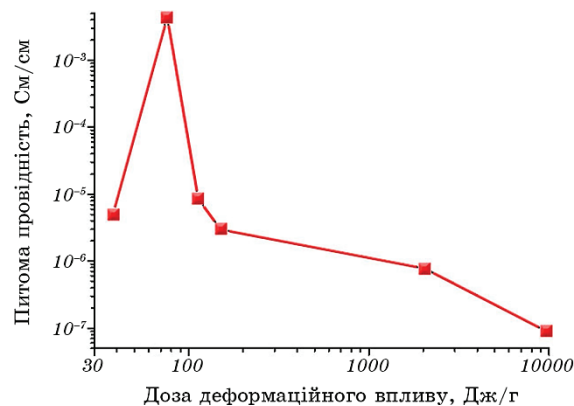


Рис. 6. Залежність електропровідності композитних зразків (ВНТ/ TiO_2) від дози деформаційного впливу кульовим млином на механічну суміш, що містить 3% мас. ВНТ.

Fig. 6. The dependence of composite samples (MWCNT/ TiO_2) electrical conductivity on the effect of deformation dose of a ball mill on a mechanical mixture containing 3% wt. MWCNT.

Згідно літературних даних за наявності сферичних частинок провідної фази та частинок непровідної матриці однакового розміру для виникнення перколяції вміст провідної фази повинен бути на рівні $\sim 50\%$. У випадку еліпсоїдних частинок цей вміст зменшується до $\sim 20\text{--}30\%$, а для ниткоподібних частинок вміст провідної фази повинен складати менше $\sim 10\%$. Але ми вважаємо, що композити, одержані шляхом синтезу вуглецевих наноструктур безпосередньо на поверхні частинок оксидних порошоків композита, матимуть тісний контакт між собою.

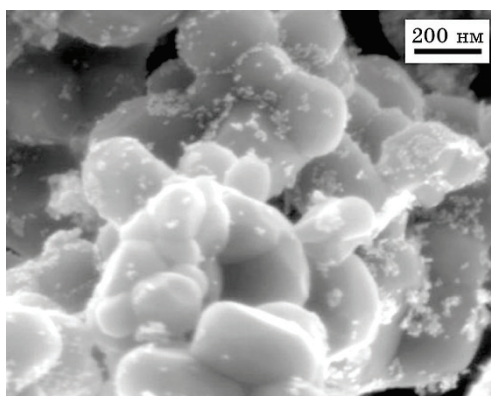


Рис. 7. Композит БВНТ/ TiO_2 з нанесеними на нього кластерами Pt (SEM).

Fig. 7. MWCNT/ TiO_2 composite with Pt clusters deposited on it (SEM).

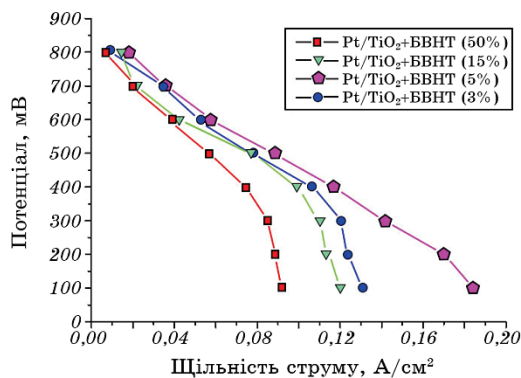


Рис. 8. Вольт-амперні характеристики системи Pt/ TiO_2 -БВНТ з різним масовим вмістом вуглецевих нанотрубок.

Fig. 8. Volt-ampere characteristics of the Pt/ TiO_2 -MWCNT system with different mass content of carbon nanotubes.

4. ВИСНОВКИ

Встановлено можливість створення механічних сумішей (Al_2O_3 -ВНТ та TiO_2 -ВНТ) для технології 3D-друку СДР, яку використовують для виготовлення електропровідних 3D-виробів із створеного композита. Встановлено можливість створення 3D-виробів з композита (оксид металу-ВНМ) у разі використання технології 3D-друку СДР, де ВНМ — одно- і багатостінні вуглецеві нанотрубки (БВНТ) та вуглецеві нановолокна.

Визначено оптимальні умови створення електропровідних вуглецево-оксидних композитів для технології 3D-друку (СДР), які одержують обробкою механічних сумішей оксидів металу з ВНМ на планетарному кульовому змішувачі. Водночас показано, що під час фрезерування механічної суміші оксид-ВНТ у кульовому млині зі швидкістю 100 об/хв протягом 30 хв спричиняється доза деформаційного впливу (76 Дж/г), недостатня для погіршення електропровідності створеного композита. Доведено, що механічна обробка сприяє створенню достатньо однорідної механічної суміші з питомою поверхнею від $55 \text{ м}^2/\text{г}$ до $80 \text{ м}^2/\text{г}$ для її використання в технології 3D-друку (СДР).

Встановлено залежність питомої електропровідності композитів від масового вмісту вуглецевих наноматеріалів різних типів та проведено порівняльний аналіз одержаних залежностей для двох матеріалів — БВНТ/ Al_2O_3 та БВНТ/ TiO_2 . Показано, що додавання 3% мас. БВНТ до оксидів призводить до різкого збільшення питомої електропровідності: від $5,0 \cdot 10^{-8}$ до $2,8 \cdot 10^{-4}$ См/см для Al_2O_3 та від $5,0 \cdot 10^{-6}$ до $2,2 \cdot 10^{-2}$ См/см для TiO_2 , а композит з 5% мас. БВНТ є найефективнішою електропровідною керамікою. Водночас, у разі додавання у композитний матеріал 1–2% мас. БВНТ його електропровідність майже не змінюється.

Встановлено, що каталізатор Pt/ TiO_2 -БВНТ, який містить 5% мас. вуглецевих нанотрубок, має найкращу каталітичну активність у відновленні кисню у катодному електродному моделювальному паливному елементі. Водночас середній розмір частинок Pt складає 5–10 нм, а вміст Pt у зразках за даними EDX складає приблизно ~10% мас. На основі композита Pt/ TiO_2 -БВНТ створено катод паливної комірки методом 3D-друку.

Встановлено, що композит з вмістом БВНТ 3% мас. має меншу кількість протяжних вуглецевих структур, що забезпечує перенесення електронів, а в зразках з 15% мас. та 50% мас. БВНТ низька ефективність Pt-каталізатора може бути пов'язана з труднощами контакту реакційного середовища через велику кількість вуглецевого матеріалу.

Роботу виконано в рамках науково-дослідної роботи у 2020–2021р. за темою «Супрамолекулярний дизайн і принт-технології

3D-друку функціональних композитів на основі вуглецевих наноматеріалів» (Тема 0120U100262) за замовленням Національної академії наук України.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. D. V. Schur and V. A. Lavrenko, *Vacuum*, **44**, No. 9: 897 (1993).
2. D. V. Schur, A. Veziroglu, S. Y. Zaginaychenko, Z. A. Matysina, T. N. Veziroglu, M. T. Gabdullin, T. S. Ramazanov, An. D. Zolotarenko, and Al. D. Zolotarenko, *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**, No. 45: 24810 (2019).
3. Z. A. Matysina, S. Y. Zaginajchenko, D. V. Shhur, A. D. Zolotarenko, Al. D. Zolotarenko, and T. M. Gabdullin, *Alternativnaya Energetika i Ekologiya*, **13–15**: 37 (2017) (in Russian).
4. Z. A. Matysina, S. Y. Zaginaichenko, D. V. Schur, T. N. Veziroglu, A. Veziroglu, M. T. Gabdullin, Al. D. Zolotarenko, and An. D. Zolotarenko, *International Journal of Hydrogen Energy*, **43**, No. 33: 16092 (2018).
5. Z. A. Matysina, S. Y. Zaginaichenko, D. V. Schur, Al. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, and M. T. Gabdullin, *Russian Physics Journal*, **61**, No. 2: 253 (2018).
6. N. S. Anikina, D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, A. D. Zolotarenko, and O. Ya. Krivushenko, *Proc. of 10th International Conference 'Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials' (Sept. 22–28, 2007)* (Sudak, Crimea, Ukraine: 2007).
7. Z. A. Matysina, S. Yu. Zaginaychenko, and D. V. Schur, *Rastvorimost Primesey v Metallakh, Splavakh, Intermetallidakh, Fulleritakh* [Solubility of Impurities in Metals, Alloys, Intermetallics, Fullerenes] (Dnepropetrovsk: Nauka i Obrazovanie: 2006) (in Russian).
8. D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, A. F. Savenko, V. A. Bogolepov, N. S. Anikina, A. D. Zolotarenko, Z. A. Matysina, N. Veziroglu, and N. E. Scryabina, *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, No. 1: 1143 (2011).
9. D. V. Schur, A. D. Zolotarenko, A. D. Zolotarenko, O. P. Zolotarenko, M. V. Chimbai, N. Y. Akhanova, M. Sultangazina, and E. P. Zolotarenko, *Physical Sciences and Technology*, **6**, No. 1–2: 46 (2019).
10. A. A. Volodin, A. D. Zolotarenko, A. A. Bel'mesov, E. V. Gerasimova, D. V. Schur, V. R. Tarasov, S. Yu. Zaginaichenko, S. V. Doroshenko, An. D. Zolotarenko, and Al. D. Zolotarenko, *Nanosistemy, Nanomaterialy, Nanotehnologii*, **12**, No. 4: 705 (2014).
11. V. A. Lavrenko, I. A. Podchernyaeva, D. V. Shchur, An. D. Zolotarenko, and Al. D. Zolotarenko, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **56**, No. 9–10: 504 (2018).
12. N. Akhanova, S. Orazbayev, M. Ualkhanova, A. Y. Perekos, A. G. Dubovoy, D. V. Schur, Al. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, N. A. Gavrylyuk, M. T. Gabdullin, and T. S. Ramazanov, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology Applications*, **3**, No. 3: 1 (2019).
13. A. G. Dubovoj, A. E. Perekos, V. A. Lavrenko, Yu. M. Rudenko, T. V. Efimova, V. P. Zalustkii, T. V. Rushitskaya, A. V. Kotko, Al. D. Zolotarenko, and

- An. D. Zolotareno, *Nanosistemy, Nanomaterialy, Nanotekhnologii*, **11**, No. 1: 131 (2013) (in Russian).
14. S. Yu. Zaginajchenko, D. V. Schur, M. T. Gabdullin, N. F. Dzhavadov, Al. D. Zolotareno, An. D. Zolotareno, A. D. Zolotareno, S. H. Mamedova, G. D. Omarova, and Z. T. Mamedova, *Alternativnaya Energetika i Ekologiya (ISJAE)*, No. 19–21: 72 (2018) (in Russian).
 15. N. S. Anikina, O. Ya. Krivushhenko, D. V. Schur, S. Yu. Zaginajchenko, S. S. Chuprov, K. A. Mil'to, and A. D. Zolotareno, *Proc. of IX Int. Conf. 'Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides' (Sept. 5–11, 2005)* (Sevastopol, Crimea, Ukraine), p. 848 (in Russian).
 16. N. S. Anikina, D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, and A. D. Zolotareno, *Proc. of 10th International Conference 'Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials' (Sept. 22–28, 2007)* (Sudak, Crimea, Ukraine: 2007).
 17. D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, and A. D. Zolotareno, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. NATO Science Series*, **85** (2008).
 18. D. V. Schur, Z. S. Yu., E. A. Lysenko, T. N. Golovchenko, and N. F. Javadov, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems* (2008).
 19. D. V. Schur, N. S. Astratov, A. P. Pomytkin, and A. D. Zolotareno, *Trudy VIII Mezhdunarodnoj Konferentsii Vodorodnoe Materialovedenie i Himiya (Sept. 14–20, 2003)* (Sudak, Crimea, Ukraine: 2003) p. 424 (in Russian).
 20. Y. M. Shul'ga, S. A. Baskakov, A. D. Zolotareno, E. N. Kabachkov, V. E. Muradjan, D. N. Voilov, V. A. Smirnov, V. M. Martynenko, D. V. Schur, and A. P. Pomytkin, *Nanosistemy, Nanomaterialy, Nanotekhnologii*, **11**, No. 1: 161 (2013) (in Russian).
 21. Y. I. Sementsov, N. A. Gavriluk, G. P. Prikhod'ko, and T. A. Aleksyeyeva, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems*, **327** (2008).
 22. Y. I. Sementsov, N. A. Gavrilyuk, G. P. Prikhod'ko, and A. V. Melezhyk, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*, **757** (2007).
 23. G. P. Prihod'ko, N. A. Gavriljuk, L. V. Dijakon, N. P. Kulish, A. V. Melezhik, and Yu. I. Semencov, *Nanosistemy, Nanomaterialy, Nanotekhnologii*, **4**: 1081 (2006) (in Russian).
 24. Yu. I. Sementsov, T. A. Alekseeva, M. L. Pjatkovskij, and G. P. Prihod'ko, N. A. Gavrilyuk, N. T. Kartel, Yu. E. Grabovskiy, V. F. Gorchev, and A. Yu. Chunikhin, *Proc. IX International conference 'Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials' (Sept. 9–13, 2009)* (Yalta, Crimea, Ukraine: 2009), p. 782 (in Russian).
 25. I. P. Dmytrenko, N. P. Kulish, L. V. Diyakon, N. I. Belyi, L. A. Bulavin, and I. Yu. Prylutsky, *Proc. 8th Biennial International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters IWFAC (July 2–7, 2007)* (Saint-Petersburg, Russia: 2007), p. 178.
 26. Yu. Sementsov, N. Gavriluk, T. Aleksyeyeva, and O. Lasarenko, *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*, **5**, No. 2: 351 (2007).
 27. *Kompozyty: Pidruchnyk z ASM [Composites: A Textbook on ASM]* (Eds. D. B. Miracle and S. L. Donaldson) (ASM International: The Materials Information Company: 2001).
 28. J. A. Arsecularatne and L. C. Zhang, *Recent Patents on Nanotechnology*, **1**,

- No. 3: 176 (2007).
29. D. Eder, *Chem. Rev.*, **110**, No. 3: 1348 (2010).
 30. Yu. Fan, L. Wang, J. Li, J. Li, S. Sun, F. Chen, L. Chen, and W. Jiang, *Carbon*, **48**, No. 6: 1743 (2010).
 31. A. M. Bondar and I. Iordache, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **8**, No. 2: 631 (2006).
 32. F.-H. Su, Z.-Z. Zhang, K. Wang, W. Jiang, X.-H. Men, and W.-M. Liu, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **37**, No. 9: 1351 (2006).
 33. B. Fényi, N. Hegman, F. Wéber, P. Araty, and Cs. Balázs, *Processing and Application of Ceramics*, **1**, Iss. 1–2: 57 (2007).
 34. G.-B. Zheng, H. Sano, and Y. Uchiyama, *Composites Part B: Engineering*, **42**, No. 8: 2158 (2011).
 35. S. Guo, R. Sivakumar, H. Kitazawa, and Y. Kagawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, No. 5: 1667 (2007).
 36. J. Yu, J. Fan, and B. Cheng, *Journal of Power Sources*, **196**, No. 18: 7891 (2011).
 37. O. Yu. Ivanshina, M. E. Tamm, E. V. Gerasimova, M. P. Kochugaeva, M. N. Kirikova, S. V. Savilov, and L. V. Yashina, *Inorganic Materials*, **47**, No. 6: 618 (2011).
 38. C. Martínez, M. Canle L., M. I. Fernández, J. A. Santaballa, and J. Faria, *Applied Catalysis B: Environmental*, **102**: Iss. 3: 563 (2011).
 39. X. L. Li, C. Li, Y. Zhang, D. P. Chu, W. I. Milne, and H. J. Fan, *Nanoscale Res. Lett.*, **5**, 1836 (2010).
 40. L. Jiang and L. Gao, *J. Mater. Chem.*, **15**, Iss. 2: 260 (2005).
 41. S.-L. Shi and J. Liang, *J. Appl. Phys.*, **101**: 023708 (2007).
 42. Z.-S. Wu, G. Zhou, L.-C. Yin, W. Ren, F. Li, and H.-M. Cheng, *Nano Energy*, **1**, Iss. 1:107 (2012).
 43. P. Yu. Butyagin and A. N. Streletskii, *Physics of the Solid State*, **47**: 856 (2005).