

PACS numbers: 61.78 De, 62.23 Pq, 82.45 Ху

Плазмохімічна синтеза платиновмісних вуглецевих наноструктур, придатних для 3D-друку СДР

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

*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. Академіка Кржижановського, 3,
03142 Київ, Україна

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

****Казахський національний університет імені Аль-Фарабі,
просп. Аль-Фарабі, 71,
050040 Алмати, Республіка Казахстан

*****Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,

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

*O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
17 General Naumov Str., UA-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

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

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

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

Citation: Ol. D. Zolotarenko, E. P. Rudakova, N. Y. Akhanova, An. D. Zolotarenko,
D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, M. Ualkhanova, M. Sultangazina, N. A. Gavrylyuk,
M. V. Chymbai, A. D. Zolotarenko, I. V. Zagorulko, and Yu. O. Tarasenko,
Plasmochemical Synthesis of Platinum-Containing Carbon Nanostructures Suitable
for CJP 3D-Printing, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 3: 343–364 (2022)
(in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.03.0343](https://doi.org/10.15407/mfint.44.03.0343)

*бульв. Акад. Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

Методом плазмохімічної синтези графіту марки МПГ-7 у середовищі гелію та із застосуванням каталізатора (Pt) створено вуглецеві наноматеріали (ВНМ), що містять платину: фулерени, наноккомпозити, графени, одностінні вуглецеві нанотрубки (ОВНТ) та багатостінні вуглецеві нанотрубки (БВНТ). Проведено дослідження на мікро- та нанорівнях морфології та структури матеріалів, які формуються на катоді, і вивчено вплив парів платини на формування наноструктур. Методом рентгенівського мікроаналізу встановлено вміст платини та досліджено її розподіл у кожній із складових частин одержаного депозиту та пристінній сажі. Проведено диференціально-термічний аналіз ВНМ на повітрі методами TG, DTG, DTA та за відмінностями значень термостійкості ідентифіковано склад продуктів синтезу. Попередні результати показують, що такі синтезовані платиновмісні вуглецеві наноструктури придатні для технології 3D-друку СЖР (друк керамікою) та дозволяють створити електроди для паливного елементу водневого циклу без нанесення шару платинового (Pt) каталізатора. Сьогодні це ключ до створення дешевих паливних комірок для водневої енергетики.

Ключові слова: нанотехнологія, вуглецеві наноструктури (ВНС), платина (Pt), фулерени, наноккомпозити, нанотрубки, графени, депозит, плазма, електродугова синтеза, плазмохімічна синтеза, 3D-друк, технологія СЖР.

Carbon nanomaterials (CNM) containing platinum: fullerenes, nanocomposites, graphenes, single-walled carbon nanotubes (SWNTs) and multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) are created by the method of plasma-chemical synthesis of MPG-7 graphite in helium environment with using the catalyst (Pt). Studies of the morphology and structure of materials formed at the cathode at the micro- and nanoscales have been carried out, and the influence of platinum vapours on the mechanisms of nanostructure formation has been studied. The content of platinum and its distribution in each of the components of the received deposit and in the wall soot is determined by the method of X-ray microanalysis. Differential-thermal analysis of synthesized CNMs in air by TG, DTG, DTA methods is performed, and the composition of synthesis products is identified by differences in heat resistance values. Preliminary results show that such synthesized platinum-containing carbon nanostructures are suitable for 3D-printing CJP technology (ceramic printing) and allow creating electrodes for the fuel cell of the hydrogen cycle without applying a layer of platinum (Pt) catalyst. Today it is the key to creating cheap fuel cells for hydrogen energy.

Key words: nanotechnology, carbon nanostructures (carbon nanostructures), platinum, fullerenes, nanocomposites, nanotubes, graphenes, deposit, plasma, electric arc synthesis, plasma chemical synthesis, 3D-printing, CJP technology.

(Отримано 2 лютого 2022 р.)

1. ВСТУП

Нині основною проблемою використання паливних елементів є потреба у металах 10-ї групи (в основному платина та її стопи). Основні зусилля полягають у заміні платини або обмеженні її кількості, що дозволить зменшити собівартість паливних елементів. Ми пропонуємо створити вуглецеві наноструктури (ВНС), що містять платину (Pt), та використовувати їх для виготовлення паливних елементів. Це дозволить звести вміст платини у паливних елементах до мінімуму та значно зменшити їхню собівартість. Створення такої паливної комірки автоматизованою системою технології 3D-друку СДР дозволить виготовляти дешеві паливні елементи для водневої енергетики. Зараз платиновмісні вуглецеві наноструктури (ВНС) можуть бути застосовані не тільки для конструювання паливних елементів, а й задля вирішення проблеми ефективного зберігання водню [1–6]. Можливо, що у майбутньому система «фуллерит–метал–водень» стане сучасним передовим засобом накопичення водню — екологічно найчистішого джерела енергії [7–14].

Нині синтезу вуглецевих нанотрубок (ВНТ) та інших ВНС здійснюють різними методами: лазерним випаровуванням метал-графітових електродів; плазмохімічним випаровуванням графіту у газовій фазі [15–35] та рідких середовищах у присутності каталізаторів [36–46]; каталітичним піролізом вуглеводів; у присутності металоорганічних сполук (ферроцен, фталоціаніни); каталітичною дисмутацією оксиду вуглецю та іншими [47].

Метод плазмохімічного випаровування графіту у газовій фазі є відносно поширеним і досить ефективним, оскільки дозволяє одержувати як розчинні [48–54], так і нерозчинні вуглецеві наноматеріали (ВНМ) [55, 56]. До того ж, цей метод дозволяє керувати режимами синтезу, використовувати різні газові середовища, а головне — досягати високого виходу ВНМ із заданою морфологією та властивостями. Сьогодні різноманітні ВНМ активно використовують для створення нових композитів [55, 57–65].

Однак, нині залишаються недостатньо вивченими процеси окиснення ВНМ депозиту — продукту, який утворюється на катоді у процесі плазмохімічної синтезу у газовій фазі. Розуміння цих процесів дозволило б ідентифікувати форми вуглецю. Як буде показано, у складі депозиту присутні як ВНТ, так і графени.

У роботі планується не тільки створити вуглецеві наноматеріали (ВНМ), що містять Pt, що придатні для 3D-друку, а й вивчити морфологію та будову одержаних вуглецевих наноструктур.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Метод плазмохімічної синтезу у газовому середовищі передбачає

можливість випаровувати або розпорошувати анодний електрод, що дозволяє одержувати різні продукти синтези.

Випаровування електроду — це режим плазмохімічної синтези, за якого анодна складова переходить в атомарний стан, створюючи умови зони синтези ВНС. Саме за такого випаровування електрода синтезуються фулерени та фулереноподібні структури.

Розпорошення електрода — це режим плазмохімічної синтези, за якої анодна складова не переходить в атомарний стан. Зазвичай, цей процес перебігає за великої швидкості подачі катодного електрода. За таких умов анодна складова не встигає переходити в атомарний стан, а графітова складова анода спускається (розпущується). Наші дослідження продуктів плазмохімічної синтези за наведеним режимом вказують на процес формування графенових пакетів, модифікованих застосуванням каталізатором.

Для синтезу ВНС, які містять атоми Pt, плазмохімічним методом використовували режим випаровування витратного анодного електрода. Експериментальна плазмохімічна установка синтези складається з вертикального циліндричного реактора (рис. 1), по центру якого всередині знизу розташований тримач 3 витратного анодного електрода 9, а всередині зверху — тримач 2 невитратного катодного електрода 7. У процесі плазмохімічної синтези між електродом утворюється плазма 1 [66], в якій випаровується витратний анодний електрод. Камера реактора заповнюється гелієм 4.

У плазмохімічній синтезі використовують два типи електродів: витратний анодний електрод та невитратний катодний електрод. Невитратний катодний електрод рухається уздовж осі реактора 13, а витратний анодний електрод випаровується у плазмі [66] під тиском 0,02–0,09 МПа у газовому середовищі гелію. Таким чином, забезпечується рівномірний розподіл пристінної сажі 5 на всій стінці реактора та досягаються практично однакові термодинамічні умови для синтезу всіх ВНС та їхньої конденсації.

Для синтезу ВНС використовували електроди, виготовлені з високоякісного графіту марки МПГ-7. Для введення каталізатора у зону плазмохімічної синтези використовували порожнистий графітовий анод, в який поміщали каталізатор (платину) у вигляді дроту, фіксуючи його у порожнині анода запресованим графітовим порошком. Порожнина анодного електрода розташовується уздовж осі реактора 12 (рис. 1, б).

На холодних стінках реактора 12 у процесі плазмохімічної синтези у газовому середовищі формується пристінна сажа, яка є основним продуктом синтези, а на катодному електроді синтезується депозит 6, що є побічним продуктом. Пристінна сажа містить розчинні та нерозчинні вуглецеві наноструктури, зародження яких відбувається у зоні синтези. До розчинних вуглецевих наноструктур входять фулерени, ендофулерени та фулереноподібні продукти.

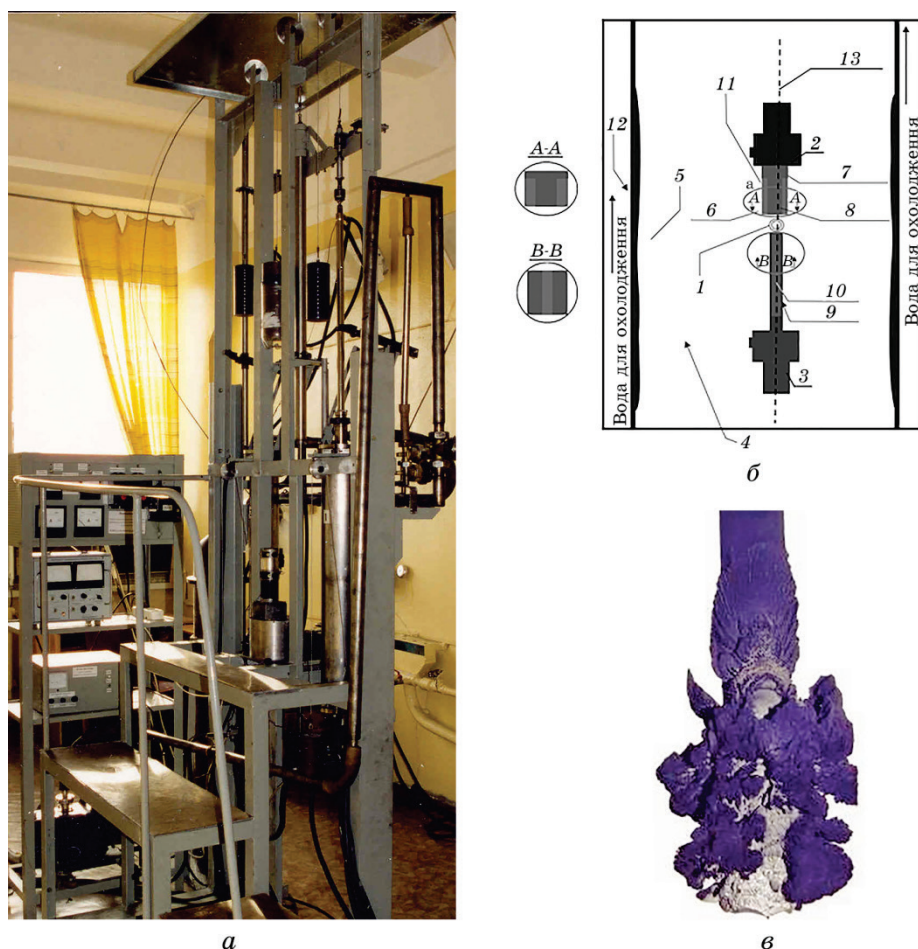


Рис. 1. Плазмохімічна установка синтезу у газовому середовищі. Схема циліндричного реактора для плазмохімічної синтезу ВНС у газовому середовищі: 1 — плазма; 2 — тримач катода; 3 — тримач анода; 4 — гелійвмісне середовище; 5 — платиновмісна пристінна сажа; 6 — депозит; 7 — невитратний електрод (катод); 8 — серцевина депозиту; 9 — витратний електрод; 10 — дрітятий каталізатор, закріплений графітовим порошком; 11 — кора депозиту; 12 — стінка реактора, 13 — вісь реактора синтезу ВНС (а); загальний вигляд (б); зовнішній вигляд Pt-вмісного депозиту на катоді (в).

Fig. 1. Plasma-chemical installation of synthesis in a gaseous environment. Scheme of a cylindrical reactor for plasma-chemical synthesis of CNS in a gaseous medium: 1—plasma; 2—cathode holder; 3—anode holder; 4—helium-containing environment; 5—platinum-containing wall soot; 6—deposit; 7—non-consumable electrode (cathode); 8—the deposit core; 9—consumable electrode; 10—wire catalyst fixed with graphite dust; 11—the deposit bark; 12—reactor wall; 13—axis of the CNS synthesis reactor (a); general view (b); appearance of Pt-containing deposit on the cathode (c).

До нерозчинних вуглецевих наноструктур відносять вуглецеві нанотрубки, графени та пакети графенів.

Депозит 6 (рис. 1, б) — це побічний продукт синтези, який формується на катодному електроді у вигляді наросту, завжди уздовж осі анодного електрода. Як показують наші дослідження, депозит складається з серцевини та кори. Фізико-хімічні дослідження морфології депозиту вказують на те, що будова серцевини та кори залежить від каталізатора, присутнього у зоні плазмохімічної синтези.

Серцевина депозиту 8 (рис. 1, б) — складова депозитного формування, яка має власну будову і складається з ВНТ, та міцно з'єднана з корою депозиту. Але, як вказують експерименти, якщо у процесі плазмохімічної синтези використовувати каталізатор, то серцевина депозиту формується у вигляді незалежної структурної складової і легко відокремлюється від кори.

Кора депозиту 11 (рис. 1, б) є зовнішнім шаром складової депозитного формування. Вона має власну будову та складається з графенів, графенових пакетів і ВНТ, а також міцно з'єднана з серцевиною депозиту у випадку безкаталітичної синтези.

У разі плазмохімічної синтези відбувається випаровування анода, виготовленого з чистого графіту (МППГ-7), а також із анода, допованого платиновим каталізатором 9 (рис. 1, б, табл. 1). Процес плазмохімічної синтези у присутності Pt-каталізатора триває на 40 хвилин довше, незважаючи на те, що довжина анода, допованого

ТАБЛИЦЯ 1. Умови та результати плазмохімічної синтези.

TABLE 1. Conditions and results of plasma-chemical synthesis.

		С	С–Pt
	Склад	Чистий графіт	Графіт та Pt
Умови	Довжина катода	8,4 см	8,4 см
	Довжина анода	21,1 см	18 см
	Каталізатор		
	(довжина×ширина)	—	11×0,1 см
	Струм	185–200 А	175–225 А
	Напруга	30–33 В	35–37 В
	Вакуумметр	0,190–0,174 атм.	0,70–0,13–0,33 атм.
	Температура охолоджувального кожуха реактора	31°C	25°C
	Середовище синтези	Гелій	Гелій
Результати	Маса пристінної сажі	10,400 г	24,690 г
	Маса депозиту	7,500 г	44,990 г
	Маса сколів графітових анодів	4,700 г	8,495 г
	Залишок анода	6,6 см	1,8 см
	Довжина депозиту	2,1 см	5 см
	Тривалість синтези	2 години	2 години 40 хв

платиною, є меншою, ніж у графітового анода без каталізатора (18 та 21,1 см відповідно). Випаровування платиновмісного електрода супроводжується коливанням струму (175–225 А) та напруги (35–37 В), тоді як випаровування графітового анода відбувається за сили струму 185–200 А і напруги 30–33 В. Це можна пояснити більш високою температурою випаровування Pt-вмісного анода.

Після закінчення процесу випаровування платиновмісного електрода маса продукту синтезу (депозит і пристінна сажа) набагато перевищує аналогічний параметр продукту, одержаного випаровуванням графітового анода без каталізатора. Встановлено, що значна маса синтезованих ВНС знаходиться у пристінній сажі. Це дозволяє припустити, що у процесі плазмохімічної синтезу велика кількість атомів платини переміщується в зону нижчих тисків і температур, а саме — на периферію зони синтезу ВНС, аж до їхнього охолодження та конденсації на стінці реактора (рис. 1).

Довжина (5 см) та маса (44,99 г) Pt-вмісного депозиту значно перевищує параметри депозиту, одержаного під час випаровування графітового електрода (довжина 2,1 см; маса 7,5 г) (табл. 1). Це дозволяє припустити, що у процесі синтезу атоми Платини реорганізують атоми Карбону, що дозволяє формувати ВНС на катодному електроді у вигляді депозиту. Pt-вмісні депозити мають стійкість до плазмових прекурсорних температур, оскільки утворюються саме в таких умовах, а також характеризуються достатнім рівнем електропровідності внаслідок того, що електрична дуга утворюється від ближчої серцевини депозиту до анодного електрода. Така електрична дуга створює необхідні умови для формування депозиту співвісно анодному електроду.

Депозит. У ході синтезу під час випаровування Pt-вмісного анода на невитратному електроді (катоді) утворюється наріст, який називається депозитом (рис. 1, в). Депозит складається з пухкої серцевини, утвореної багатостінними вуглецевими нанотрубками (БВНТ) з мінімальною кількістю структурних дефектів (рис. 2), а також міцної кори, утвореної шаруватими графітоподібними структурами, що містять меншу кількість БВНТ.

Оболонка (кора) утвореного депозиту, як і під час синтезів у присутності інших каталізаторів, складається з шаруватих структур, перпендикулярних до осі депозиту (рис. 3), та щільно укладених в єдину конструкцію.

Пориста та пухка серцевина депозиту (рис. 4, а), складається з конгломератів пучкоподібних БВНТ (рис. 4), орієнтованих уздовж депозитної осі, яка під час синтезу збігається з анодною віссю. Пучкоподібні структури об'єднаних БВНТ мають діаметр від 4 до 25 нм (рис. 4, в).

Під час випаровування графітового електрода, допованого платиною, утворюється набагато щільніша серцевина, ніж серцевина,

одержана безкatalітичним методом синтези. Вона має стовпчасту будову, орієнтовану паралельно депозитній осі. Синтезовані стовпчасти структури мають діаметр 100–150 мкм (рис. 5, *a–в*) та, своєю чергою, сформовані з конгломератів пучкоподібних БВНТ діаметром 4–25 нм (рис. 3, *в*).

У разі плазмохімічної синтези Pt-вмісних ВНС утворюються не лише порожні ВНТ, але й трубки з різними структурними аномаліями. Вони мають більш розвинену зовнішню поверхню та деякі включення. Дані рентгенівського мікроаналізу вказують на малий вміст платини у серцевині (сягає сотої частки відсотку), а у всіх частинах депозиту (серцевина й оболонка) зафіксовано наявність гексагонального графіту з домішкою ромбоєдричної фази графіту.

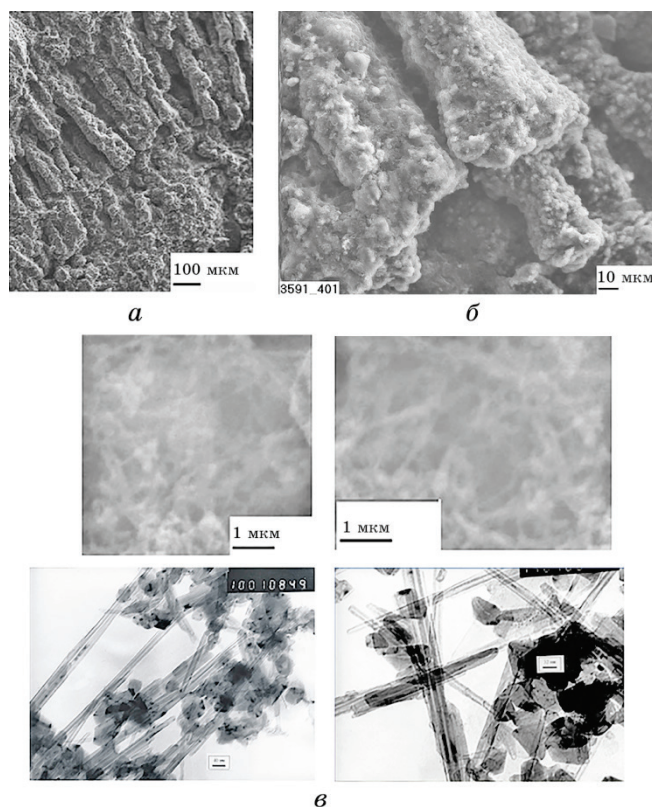


Рис. 2. Пучко-подібна серцевина депозиту: загальний вигляд конгломератів серцевини (*a*); конгломерат з пучків БВНТ (*б*); пучки БВНТ — складові конгломерату (*в*).

Fig. 2. Loose core of the deposit: general view of the core conglomerates (*a*); conglomerate of MWNT beams (*b*); beams MWNT—the components of the conglomerate (*c*).

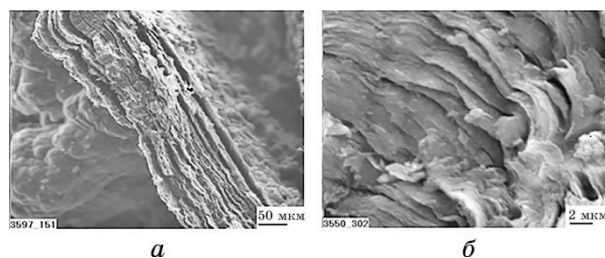


Рис. 3. Щільна кора депозиту, утворена шаруватими графітоподібними структурами.

Fig. 3. Dense deposit bark formed by layered graphite-like structures.

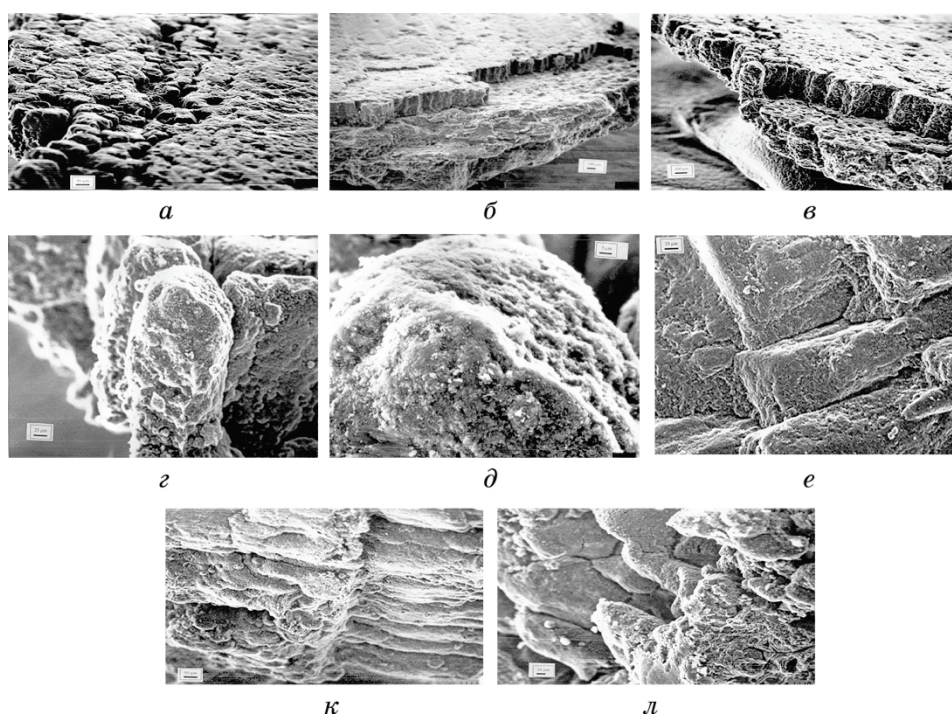


Рис. 4. Морфологія серцевини Pt-вмісного депозиту (СЕМ), що утворюється під час спільного випаровування графітового електрода, допованого платиною: *а-г* — блоки серцевини; *д* — морфологія блоку; *е, ж* — межа між оболонкою та серцевиною; *з* — будова граничного пухкого шару.

Fig. 4. Morphology of the core of Pt-containing deposit (PEM), formed by the joint evaporation of a graphite electrode doped with platinum: *a-г*—core blocks; *д*—morphology of the block; *е, ж*—the boundary between the shell and the core; *з*—the structure of the boundary loose layer.

Таким чином, Pt-каталізатор у разі синтезу у газовому середовищі дозволяє сформувати майже сантиметрові стрижні з пучкоподібних ВНТ, які витримують температури до 12000 К [66].

Можливість відділення депозитної серцевини, що складається з пучків ВНТ, від депозитної кори дозволяє розглядати депозитні частини як незалежні продукти плазмохімічної синтезу. Відділення депозитних ВНТ від графітоподібної кори збільшує чистоту депозитних ВНТ, а це зменшує їхню собівартість, оскільки раніше депозити подрібнювали для відокремлення ВНТ з графітоподібної складової. А Pt-вмісну графеноподібну кору (оболонку) можна застосовувати для одержання графену, збагаченого платиною.

Кінцеві продукти переробки Pt-вмісного депозиту (Pt-ВНТ та Pt-графеноподібні структури) можуть стати ключем для створення дешевих електродів паливних елементів, на яких відбувається відновлення водню.

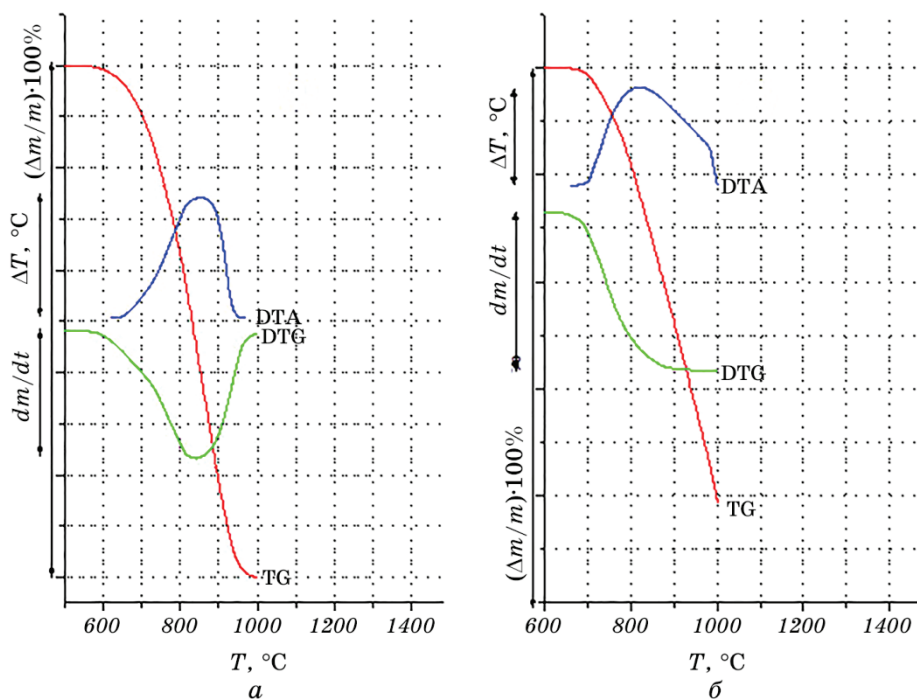


Рис. 5. Дослідження термостійкості оболонки депозитів після плазмохімічної синтезу у газовому середовищі: *a* — кора депозиту, одержана безкаталітичною синтезою; *б* — кора депозиту, що містить Pt.

Fig. 5. Investigation of the heat resistance of the deposits shell after plasma-chemical synthesis in a gaseous environment: *a*—the bark of the deposit obtained by non-catalytic synthesis; *б*—deposit bark containing Pt.

Таким чином, під час випаровування графітового електрода, допованого платиною, в електричній дузі у середовищі гелію каталізатор бере участь у всіх плазмохімічних реакціях і перерозподіляється між різними продуктами синтезу. Велика частина платини з потоком конденсату переміщується на стінки реактора. Згідно даних емісійного спектрального аналізу, найбільша кількість платини (~1% за масою) накопичується у пристінній сажі. Частина платини (до 1% маси) у катіонному стані під дією сильного електричного поля разом із вуглецевою парою переміщується на катод, формуючи Pt-вмісний депозит. Встановлено, що платина у складі депозиту присутня, незважаючи на високу температуру зони формування депозиту (до 11727°C) [66], що перевищує температуру кипіння платини (3800°C).

У результаті вивчення хімічного складу складових частин Pt-вмісного депозиту, визначено, що атоми Pt розподілені нерівномірно та зосереджені у корі депозиту. Ми вважаємо, що у разі виникнення електричної дуги потік електронів, який проходить крізь депозит, що формується та нагріває його, впливає не тільки на процеси формування вуглецевої структури депозиту, а й на кількісний вміст атомів Платини у різних складових частинах депозиту. Атоми Платини осідають переважно у низькотемпературній частині реактора, де є кора депозиту.

Наявність платини пояснює більш високу термостійкість кори платинового депозиту. Диференціально-термічний (DTA), термогравіметричний (TG) і диференціальний термогравіметричний (DTG) аналізи підтверджують ці висновки. Так, температура початку взаємодії Pt-вмісної кори з киснем (680°C) (табл. 2, п. 2) перевищує аналогічний параметр чисто вуглецевої кори (температура займання складає 575°C) (табл. 2, п. 1) (рис. 5, а, б).

Крива DTA (рис. 5, б) вказує на двофазність (ВНТ та графеноподібні структури) кори депозиту, що містить платину. Окрім графітоподібної складової, цей зразок містить БВНТ, збільшення вмісту

ТАБЛИЦЯ 2. Термостійкість компонентів Pt-вмісних депозитів після плазмохімічної синтезу у газовому середовищі.

TABLE 2. Heat resistance of components of Pt-containing deposits after plasma-chemical synthesis in gaseous environment.

№ п/п	Матеріал	Температура процесу, °C	DTG	DTA	
			$T_{1\max}, ^\circ\text{C}$	$T_{1\max}, ^\circ\text{C}$	$T_{2\max}, ^\circ\text{C}$
1	Оболонка без каталізатора	575–980	840	840	
2	Оболонка з каталізатором (Pt)	680–(>1000)	865	825	990
3	Серцевина без каталізатора	575–990	870	850	960
4	Серцевина з каталізатором (Pt)	640–965	865	800	910

яких ініціюється наявністю у корі платини.

У серцевині депозиту, яка складається з пучкоподібних БВНТ, виявлено малий вміст платини, та встановлено, що вона характеризується більш високою термічною стійкістю (640°C), ніж серцевина депозиту, одержаного безкatalітичною плазмохімічною синтезом у середовищі гелію (575°C) (рис. 6, а, б).

Дані термічного аналізу свідчать про те, що у складі серцевини депозиту, синтезованого у присутності Pt каталізатора, існує дві фази, які реагують з повітрям за температур 800 та 910°C (табл. 2).

Таким чином, диференціально-термічний аналіз на повітрі методами TG, DTG, DTA дозволяє виявити незначні відмінності у термостійкості й температурах окиснення різних ВНС, тож завдяки цьому результати можна використовувати для їхньої ідентифікації.

Пристінна сажа. Суміш конденсату, який формується на стінках реактора та у газовій фазі, утворює пристінну сажу. Вона містить як

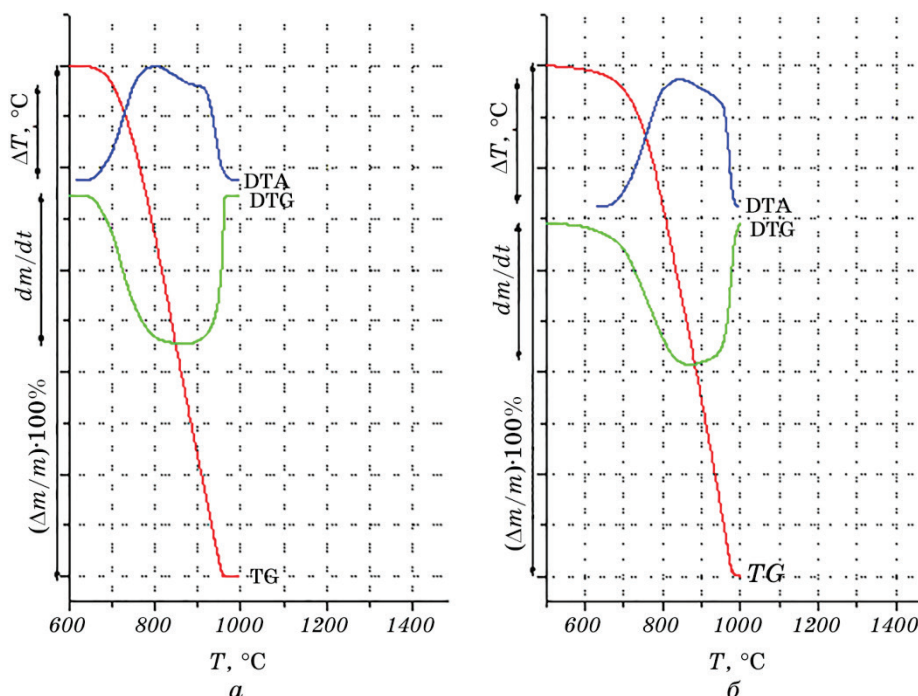


Рис. 6. Дослідження термостійкості серцевини депозитів плазмохімічної синтези у газовому середовищі: Pt-вмісна серцевина депозиту (а); серцевина депозиту, одержаного безкatalітичним методом (б).

Fig. 6. Investigation of the heat resistance of the core of plasma chemical synthesis deposits in a gaseous environment: Pt-containing deposit core (а); the core of the non-catalytic deposit (б).

розчинну (фулерени і фуллереноподібні структури), так і нерозчинну фракцію (нанокомпозити, ВНТ, графени) у рідких вуглеводнях.

Дослідження структур вуглецевих продуктів проводили на сканувальному (JSM-T20) і просвічувальному (JEM 100 CXII) електронних мікроскопах (СЕМ і ПЕМ), які свідчать, що наноструктурні складові мають різні геометричні форми та структуру (рис. 7, 8).

На мікрорівні пласт пристінної сажі має будову, що показана на рис. 8. Пласт пристінної сажі попередньо піддавали обробці ультразвуком у середовищі спирту. Вилучення пристінної сажі здійснювали відкриттям верхньої та нижньої реакторних кришок (фланців), після чого відбувалося витискання осаду гумовим поршнем зверху до низу. Пристінна сажа осипалася у контейнер зберігання, що монтується після відкриття кришок реактора.

Розчинну складову пристінної сажі — фулерени та фуллереноподібні структури одержували методом екстракції.

Результати аналізу пристінної сажі методом комбінаційного розсіяння світла (Раманівська спектроскопія) відображено на рис. 9, де двопікова структура G-максимуму свідчить про наявність у досліджених зразках двох типів нанотрубок: максимум поблизу частоти 1570 см^{-1} пов'язаний з нанотрубками типу «armchair» (провідник), а максимум біля частоти 1590 см^{-1} — з нанотрубками «zigzag» (напівпровідник).

Кількісний та якісний аналіз розчинів фулеренів проводили спе-

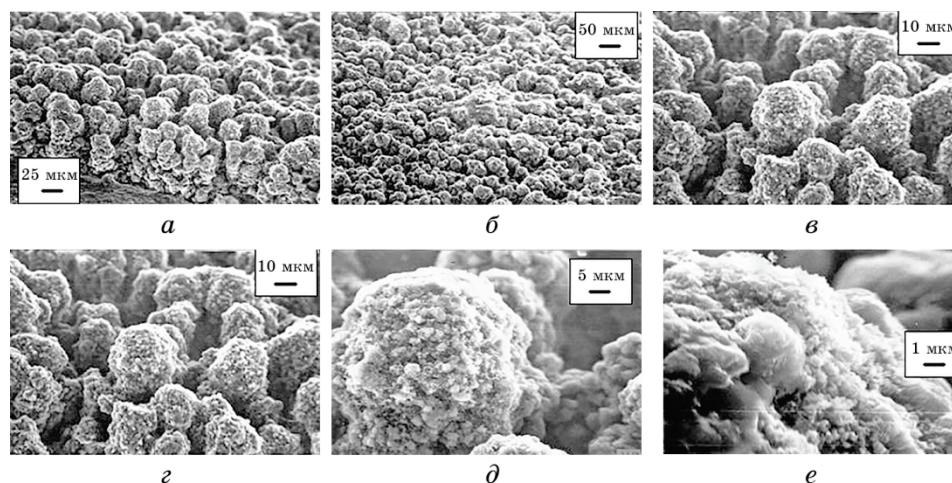


Рис. 7. Морфологія поверхні пристінної сажі після її обробки ультразвуком в середовищі етанолу: *a–e* — СЕМ-фотографія пристінної сажі за різних збільшень.

Fig. 7. Surface morphology of the wall soot after its sonication in ethanol: *a–e*—SEM-photo of the wall soot at different magnifications.

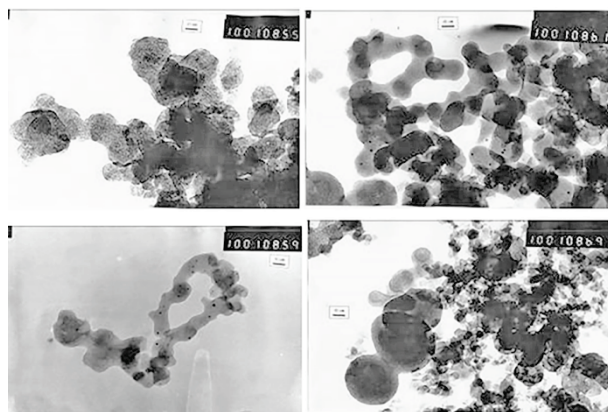


Рис. 8. ПЕМ-фотографії нанорозмірних частинок, що складають Pt-вмісну пристінну сажу.

Fig. 8. TEM-photographs of nanosized particles that make up Pt-containing wall soot.

ктрофотометричним методом UF-Vis-спектроскопії (рис. 10), де фіксували фулереми C_{60} і C_{70} в екстракційних розчинах пристінної сажі. Пікові максимуми $\lambda_{\max} = 335,6$ і 407 характерні для фулеренів C_{60} та $\lambda_{\max} = 334,6$ і $472,8$ є характерними для фулеренів C_{70} .

У результаті вивчення хемічного складу складових частин Pt-вмісних складових синтези визначено, що атоми Pt розподілені нерівномірно та зосереджені у пристінній сажі. Ми вважаємо, що у разі виникнення електричної дуги розподілення Pt каталізатора

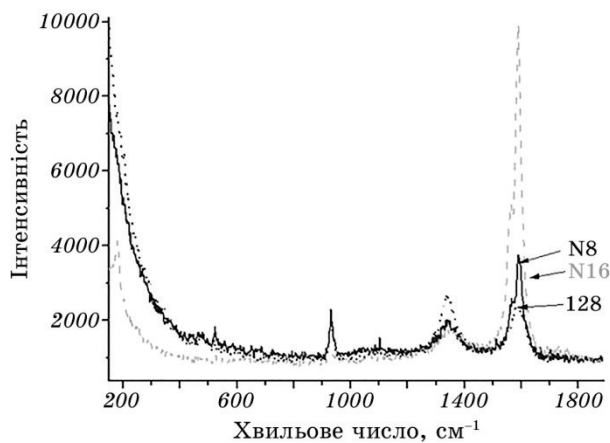


Рис. 9. Спектр КРС пристінної сажі.

Fig. 9. KRS spectrum of wall soot.

проходить у продуктах синтезу нерівномірно. Атоми Платини осідають переважно у низькотемпературній частині реактора, де є пристінна сажа.

Утворені порожнисті ВНТ діаметром (5–25 нм) і довжиною (1,5–2 мкм) не відрізняються від одержаних без застосування платини, за винятком деяких аномалій. Також встановлено, що депозит має гексагональну графітову структуру з домішкою ромбоєдричної графітової фази.

Платина з гранецентрованою кубічною ґратницею (ГЦК) у продуктах синтезу розподіляється наступним чином: серцевина депозиту менше 0,001%, оболонка депозиту менше 1%, пристінна сажа більше 1%. Складові частини депозиту з платиною більш термостійкі порівняно з депозитними складовими, що не містять Pt.

Платиновмісна пристінна сажа проходить попередню недовгу обробку, а саме подрібнення у спеціальних «кульових млинах» або протирається через дрібне сито з мінімальними зусиллями для створення однорідності продукту. Попередні дослідження показали, що такі платиновмісні вуглецеві наноструктури вже можна використовувати у технології 3D-друку CJP (друк керамікою) [56], або для створення нових композитів для технології 3D-друку FDM, SLA [67, 68].

Для створення електропровідної кераміки як електрода паливної комірки, використовували платиновмісну пристінну сажу, очищену від фулеренів та фулереноподібних наноструктур. Для цього проводили процес екстракції фулеренів з пристінної сажі вуглеводневими

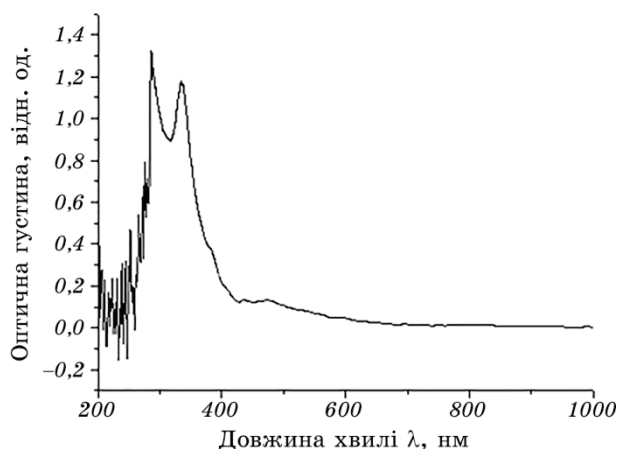


Рис. 10. Спектр оптичної густини UF-Vis-спектроскопії розчину фулеренів електродугової синтези.

Fig. 10. Optical density spectrum of UF-Vis spectroscopy of solution of fullerene of electric arc synthesis.

розчинниками, що збільшило електропровідність Pt-вмісних вуглецевих структур у рази.

Використання депозиту та складових його будови у створенні паливної комірки не дали помітних результатів. Ми вважаємо, що це пов'язано з малим вмістом платинового (Pt) каталізатора у депозиті. Окрім того, процес подрібнення у спеціальному «кульовому млині» або протирання через дрібне сито потребувало значних зусиль та часу роботи для створення однорідного стану продукту.

Сьогодні результати дослідження даної роботи дозволили створити не тільки керамічні електроди, а й паливні комірки для паливного елементу водневого циклу без нанесення шару платинового (Pt) каталізатора у разі використання технології 3D-друку СJP. А це перший крок до створення дешевих паливних елементів для водневої енергетики.

3. ВИСНОВКИ

У процесі науково-дослідної роботи

1. Досліджено розподіл атомів каталізатора (Платини) у продуктах електрохімічної синтези у газовому середовищі у разі використання графіту марки МПГ-7.
2. Встановлено, що атоми Pt у структурі депозиту та в продуктах синтези розподілені нерівномірно. Це підтверджує аналіз хімічного складу платиновмісного депозиту та пристінної сажі.
3. Встановлено, що центральна частина депозиту (серцевина) містить лише слідові кількості платини, а основна частина атомів Pt зосереджується в оболонці депозиту (корі). Це явище пояснюють впливом потоку електронів з електричної дуги, яка виникає під час синтези, і проходить крізь депозит, нагріваючи його, не лише на процес формування вуглецевої частини, а й на вміст платини у різних частинах депозиту.
4. Доведено, що атоми каталізатора, у нашому випадку платина, впливають на процес синтези і сприяють утворенню депозиту, в якому серцевина, що містить платиновмісні пучки ВНТ, легко відділяється від кори та може після цього бути використана у вигляді окремого стрижня.
5. Встановлено, що можна розглядати платиновмісні депозитні складові (серцевина та кора) як незалежні продукти плазмохімічної синтези.
6. Встановлено, що диференціально-термічний аналіз ВНМ на повітрі методами TG, DTG, DTA дозволяє виявити навіть незначні відмінності у термостійкості різних ВНС, завдяки чому ці дані можна використовувати для ідентифікації складу та типу наноматеріалів (ВНТ, графенів).
7. Встановлено, що атоми Pt зосереджені у пристінній сажі. Ми

вважаємо, що у разі виникнення електричної дуги розподілення Pt каталізатора проходить у продуктах синтезу нерівномірно. Атоми Платини осідають переважно у низькотемпературній частині реактора, де є пристінна сажа.

8. Встановлено, що порожнисті ВНТ, що утворюються, за діаметром (5–25 нм) і довжиною (1,5–2 мкм) не відрізняються від таких, що одержані без участі платини, за винятком деяких аномалій.

9. Встановлено, що депозит має гексагональну графітову структуру з домішкою ромбоєдричної графітової фази.

10. Платина з гранецентрованою кубічною ґратницею (ГЦК) у продуктах синтезу розподіляється наступним чином: серцевина депозиту менше 0,001 %, оболонка депозиту менше 1 %, пристінна сажа більше 1 %.

11. Складові частини депозиту з платиною більш термостійкі порівняно з депозитними складовими, що не містять Pt.

У результаті вивчення придатності платиновісних вуглецевих наноструктур для 3D-друку CJP (друк керамікою)

1. Встановлено, що для використання платиновісної пристінної сажі необхідно проводити попередню недовгу обробку, а саме, подрібнювати у спеціальних «кульових млинах» або протирати крізь дрібне сито з мінімальними зусиллями для створення однорідності продукту. Попередні дослідження показали, що такі платиновісні вуглецеві наноструктури вже можна використовувати у технології 3D-друку CJP, або для створення нових композитів для технології 3D-друку FDM, SLA.

2. Встановлено, що використання депозиту та його складових будови у створенні паливної комірки не дали помітних результатів на відміну від пристінної сажі. Ми вважаємо, що це пов'язано з малим вмістом платинового (Pt) каталізатора у депозиті.

3. Встановлено, що процес подрібнення депозиту у спеціальному «кульовому млині» або його протирання крізь дрібне сито потребувало значних зусиль та часу роботи для створення однорідного стану продукту.

4. Встановлено, що дослідження даної науково-дослідної роботи дозволили створити не тільки керамічні електроди, а й паливні комірки для паливного елементу водневого циклу без нанесення шару платинового (Pt) каталізатора у разі використання технології 3D-друку CJP.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА — REFERENCES

1. D. V. Schur, Z. A. Matysina, and S. Yu. Zaginaichenko, *Vuglecevi Nanomaterialy i Fazovi Peretvorenniya v Nykh: Monografiya* [Carbon Materials and Phase Transformations in Them: Monograph] (Dnipropetrovsk: Nauka i Osvita: 2007) (in Ukrainian).

2. D. V. Schur and V. A. Lavrenko, *Vacuum*, **44**, No. 9: 897 (1993).
3. 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, *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, No. 45: 24810 (2019).
4. Z. A. Matysina, S. Y. Zaginajchenko, D. V. Shhur, A. D. Zolotarenko, Al. D. Zolotarenko, and T. M. Gabdullin, *Al'ternativnaya Energetika i Ekologiya*, **13–15**: 37 (2017) (in Russian).
5. Z. A. Matysina, S. Y. Zaginaichenko, D. V. Schur, T. N. Veziroglu, A. Veziroglu, M. T. Gabdullin, Al. D. Zolotarenko, and An. D. Zolotarenko, *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**, No. 33: 16092 (2018).
6. 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).
7. 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) (Ukraine, Crimea, Sudak: 2007)*, p. 676.
8. Z. A. Matysina, S. Yu. Zaginaychenko, 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).
9. 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, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, No. 1: 1143 (2011).
10. D. V. Schur, A. A. Lyashenko, V. M. Adejev, V. B. Voitovich, and S. Yu. Zaginaichenko, *Int. J. Hydrogen Energy*, **20**, 5: 405 (1995).
11. Z. A. Matysina, S. Yu. Zaginaichenko, and D. V. Schur, *Int. J. Hydrogen Energy*, **21**, Nos. 11–12: 1085 (1996).
12. Yu. M. Lytvynenko, and D. V. Schur, *Renewable Energy*, **16**, No. 1: 753 (1999).
13. Z. A. Matysina, S. Yu. Zaginajchenko, D. V. Schur, A. Vizioglu, T. N. Vizioglu, M. T. Gabdullin, N. F. Dzhavadov, Al. D. Zolotarenko, and An. D. Zolotarenko, *Vodorod v Kristallakh* [Hydrogen in Crystals] (Kyiv: KIM: 2017) (in Russian).
14. Z. A. Matysina, S. Y. Zaginajchenko, D. V. Shhur, A. D. Zolotarenko, Al. D. Zolotarenko, and T. M. Gabdullin, *Al'ternativnaya Energetika i Ekologiya*, **13–15**: 37 (2017) (in Russian).
15. S. Iijima, *Nature*, **354**: 56 (1991).
16. N. Sano, H. Wang, M. Chhowalla, I. Alexandrou, and G. A. J. Amaratunga, *Nature*, **414**: 506 (2001).
17. H. Lange, M. Sioda, A. Huczko, Y. Q. Zhu, H. W. Kroto, and D. R. M. Walton, *Carbon*, **41**, 8: 1617 (2003).
18. Y. Zheng, M. Nishikita-Gano, C. Xiao, and T. Ando, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**: L408 (2002).
19. O. D. Zolotarenko, O. P. Rudakova, M. T. Kartel', G. O. Kalenuk, A. D. Zolotarenko, D. V. Schur, and Yu. O. Tarasenko, *Poverhnya*, **12**, No. 27: 263 (2020).
20. E. I. Golovko, A. D. Zolotarenko, A. D. Zolotarenko, G. A. Vojchuk, A. D. Zolotarenko, V. M. Adeev, A. V. Kotko, A. J. Koval', S. A. Firstov, D. V. Schur, O. V. Mil'to, and S. Yu. Zaginaychenko,

- Trudy IX Mezhdunarodnoy Konferencii 'Vodorodnoe Materialovedenie i Khimiya Uglerodnyh Nanomaterialov'* (Sevastopol', Krym, Ukraine: 2005), p. 1014 (in Russian).
21. Yu. M. Shulga, D. V. Schur, S. A. Baskakov, A. P. Simanovskiy, A. A. Rogozinskaya, A. A. Rogozinskiy, and A. P. Mukhachev, *Proc. of NATO ARW 'Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials'*, **172**: 137 (2004).
 22. D. V. Schur, A. D. Zolotareno, A. D. Zolotareno, O. P. Zolotareno, M. V. Chimbai, N. Y. Akhanova, M. Sultangazina, and E. P. Zolotareno, *Phys. Sci. Technol.*, **6**, Nos. 1–2: 46 (2019).
 23. A. A. Volodin, A. D. Zolotareno, A. A. Bel'mesov, E. V. Gerasimova, D. V. Schur, V. R. Tarasov, S. Yu. Zaginaichenko, S. V. Doroshenko, An. D. Zolotareno, and Al. D. Zolotareno, *Nanosystemy, Nanomaterialy, Nanotekhnologii*, **12**, No. 4: 705 (2014) (in Russian).
 24. V. A. Lavrenko, I. A. Podchernyaeva, D. V. Shchur, An. D. Zolotareno, and Al. D. Zolotareno, *Powder Metall. Metal Ceramics*, **56**, Nos. 9–10: 504 (2018).
 25. V. V. Strelko, V. V. Nemoshkalenko, N. T. Kartel, and S. L. Medvedev, *Adsorption and Adsorbents*, **11**: 76 (1983).
 26. M. T. Kartel, L. V. Ivanov, S. N. Kovalenko, and V. P. Tereschenko, *Carbon Nanotubes: Biorisks and Biodefence*, **11** (2011).
 27. O. I. Zakutevskii, T. S. Psareva, V. V. Strelko, and N. T. Kartel', *Radiochemistry*, **49**, 1: 67 (2007).
 28. M. T. Kartel, L. V. Ivanov, O. M. Lyapunov, O. A. Nardid, A. V. Okotrub, I. A. Kirilyuk, and Y. O. Cherkashina, *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*, **3** (2015).
 29. K. Kulyk, B. Palianytsia, J. D. Alexander, L. Azizova, M. Borysenko, M. Kartel, M. Larsson, and T. Kulik, *Chem. Phys. Chem.*, **18**, Iss. 14: 1943 (2017).
 30. L. V. Ivanov, A. N. Lyapunov, N. T. Kartel, O. A. Nardid, A. V. Okotrub, I. A. Kirilyuk, and Ya. O. Cherkashina, *Surface*, **6**, 21: 292 (2014).
 31. N. T. Kartel, A. M. Puzy, and V. V. Strelko, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **62**: 439 (1991).
 32. S. I. Ryabov, G. D. Shostka, B. G. Lukichev, V. V. Strelko, V. N. Spiridonov, N. T. Kartel, and A. B. Scherbitsky, *International Urology and Nephrology*, **16**, No. 4: 345 (1984).
 33. V. M. Gun'ko, V. V. Turov, E. M. Pakhlov, A. K. Matkovsky, T. V. Krupska, M. T. Kartel, and B. Charms, *J. Non-Cryst. Sol.*, **500**: 351 (2018).
 34. G. S. Gunko, Yu. I. Sementsov, O. V. Melezhik, G. P. Prihod'ko, M. L. Pyatkovskiy, N. A. Gavrylyuk, and M. T. Kartel, International Meeting «Clusters and nanostructured materials», Uzhgorod, Ukraine, p. 158 (2009).
 35. M. Ualkhanova, A. Y. Perekos, A. G. Dubovoy, D. V. Schur, Al. D. Zolotareno, An. D. Zolotareno, N. A. Gavrylyuk, M. T. Gabdullin, T. S. Ramazanov, N. Akhanova, and S. Orazbayev, *J. Nanosci. Nanotechnol. Applications*, **3**, No. 3: 1 (2019).
 36. H. W. Zhu, X. S. Li, B. Jiang, C. L. Xu, Y. F. Zhu, D. H. Wu, and X. H. Chen, *Chem. Phys. Lett.*, **366**: 664 (2002).
 37. A. D. Zolotareno, A. D. Zolotareno, A. D. Zolotareno, G. A. Voichuk, A. D. Zolotareno, V. M. Adeev, A. V. Korotko, A. Yu. Koval', S. A. Firstov, D. V. Schur, O. V. Mil'to, S. Yu. Zaginajchenko, and G. I. Golovko,

- Nanosystemy, Nanomaterialy, Nanotekhnologii*, **3**, No. 4: 1133 (2005) (in Russian).
38. D. V. Schur, A. G. Dubovoy, A. F. Savenko, and S. Yu. Zaginaichenko, *Abstracts of International Conference on Carbon 'Carbon'04' (July 11–16, 2004)* (USA, Providence, Rhode Island: 2004), p. 187.
 39. D. V. Schur, A. G. Dubovoy, S. Yu. Zaginaichenko, V. M. Adejev, A. V. Kotko, V. A. Bogolepov, A. F. Savenko, and A. D. Zolotarenko, *Carbon*, **45**, No. 6: 1322 (2007).
 40. N. S. Koprinarov, M. A. Constantinova, G. V. Pchelarov, and M. V. Marinov, *J. Crystal Growth*, **171**: 111 (1997).
 41. Ol. D. Zolotarenko, *Fiziko-Khimichni Osoblyvosti Syntezu Me–C Nanokompozytiv na Osnovi Fe ta Ni* [Physico-Chemical Features of the Synthesis of Me–C Nanocomposites Based on Fe and Ni] (Thesis of Dissert. for Dr. Chem. Sci.) (Kyiv: Institute for Problems of Material Science, N.A.S.U.: 2014) (in Ukrainian).
 42. L. P. Biro, Z. E. Horvath, L. Szalmas, K. Kertesz, F. Weber, G. Juhasz, G. Radnoczy, and J. Gyulai, *Chem. Phys. Lett.*, **372**: 399 (2003).
 43. V. A. Lavrenko, I. A. Podchernyaeva, D. V. Shchur, An. D. Zolotarenko, and Al. D. Zolotarenko, *Powder Metall. Metal Ceramics*, **56**, Iss. 9–10: 504 (2018).
 44. Al. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, V. A. Lavrenko, S. Yu. Zaginaichenko, N. A. Shvachko, O. V. Milto, V. B. Molodkin, A. E. Perekos, V. M. Nadutov, and Yu. A. Tarasenko, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. NATO Science Peace Security Series C* (Netherlands: Springer: 2011), vol. 2.
 45. A. D. Zolotarenko, *Fizyko-Khimichni Osoblyvosti Syntezu Vuhletsevykh Nanochastynok pry Dugovomu Rozryadi v Ridkiiy Fazi* [Physico-Chemical Features of the Synthesis of Carbon Nanoparticles in the Arc Discharge in the Liquid Phase] (Thesis of Dissert. for Dr. Chem. Sci.) (Kyiv: Institute for Problems of Material Science, N.A.S.U.: 2014) (in Ukrainian).
 46. A. G. Dubovoj, A. E. Perekos, V. A. Lavrenko, Yu. M. Rudenko, and T. V. Efimova, *Nanosystemy, Nanomaterialy, Nanotekhnologii*, **11**, No. 2: 131 (2013) (in Russian).
 47. S. Yu. Zaginajchenko, D. V. Schur, M. T. Gabdullin, N. F. Dzhavadov, Al. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, A. D. Zolotarenko, S. H. Mamedova, G. D. Omarova, and Z. T. Mamedova, *Al'ternativnaya Energetika i Ekologiya (ISJAE)*, No. 19–21: 72 (2018) (in Russian).
 48. 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. NATO Science Series II*, **172**: 207 (2005).
 49. A. D. Zolotarenko D. V. Schur, S. Yu. Zaginajchenko, N. S. Anikina, Z. A. Matysina, O. Ya. Krivushhenko, V. V. Skorohod, An. D. Zolotarenko, and Al. D. Zolotarenko, *Kniga Tezisov XI Mezhd. Konf. 'Vodorodnoe Materialovedenie i Khimiya Uglerodnykh Nanomaterialov* (Ukraine, Crimea, Yalta: 2009), p. 606 (in Russian).
 50. N. S. Anikina, O. Ya. Krivushhenko, D. V. Schur, S. Yu. Zaginajchenko, S. S. Chuprov, K. A. Mil'to, and A. D. Zolotarenko, *Proc. of X Int. Conf. 'Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides' (Sept. 5–11, 2005)* (Ukraine, Crimea, Sevastopol), p. 848 (in Russian).
 51. N. S. Anikina, D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, and A. D. Zolotarenko,

- Proc. of 10th International Conference 'Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials' (Sept. 22–28, 2007)* (Ukraine, Crimea, Sudak: 2007), p. 680.
52. D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, A. D. Zolotarenko, and T. N. Veziroglu, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. NATO Science Series*, **85** (2008).
 53. D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, E. A. Lysenko, T. N. Golovchenko, and N. F. Javadov, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems* (2008).
 54. D. V. Schur, N. S. Astratov, A. P. Pomytkin, and A. D. Zolotarenko, *Trudy VIII Mezhdunarodnoy Konferentsii Vodorodnoe Materialovedenie i Khimiya (Sept. 14–20, 2003)* (Ukraine, Crimea, Sudak: 2003), p. 424 (in Russian).
 55. Ol. D. Zolotarenko, O. P. Rudakova, N. E. Ahanova, An. D. Zolotarenko, D. V. Schur, M. T. Gabdullin, M. Ualhanova, N. A. Gavriluk, M. V. Chimbaj, Yu. O. Tarasenko, I. V. Zagorulko, and O. D. Zolotarenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 10: 1417 (2021) (in Ukrainian).
 56. 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, *Nanosystemy, Nanomaterialy, Nanotekhnologii*, **12**, No. 4: 705 (2014).
 57. Yu. M. Shul'ga, S. A. Baskakov, A. D. Zolotarenko, E. N. Kabachkov, and V. E. Muradjan, *Nanosystemy, Nanomaterialy, Nanotekhnologii*, **11**, No. 1: 0161 (2013) (in Russian).
 58. Yu. I. Sementsov, N. A. Gavriluk, G. P. Prihod'ko, and T. A. Aleksyeyeva, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems*, **327** (2008).
 59. Yu. I. Sementsov, N. A. Gavriluk, G. P. Prihod'ko, and A. V. Melezhyk, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*, **757** (2007).
 60. G. P. Prihod'ko, N. A. Gavriluk, L. V. Dijakon, N. P. Kulish, A. V. Melezhik, and Yu. I. Semencov, *Nanosystemy, Nanomaterialy, Nanotekhnologii*, **4**: 1081 (2006) (in Russian).
 61. N. E. Ahanova, D. V. Schur, N. A. Gavriluk, M. T. Gabdullin, N. S. Anikina, An. D. Zolotarenko, O. Ya. Krivushhenko, Al. D. Zolotarenko, B. M. Gorelov, E. Erlanuli, and D. G. Batrishev, *Khimiya, Fizika ta Tekhnologiya Poverkhn*, **11**, No. 3: 429 (2020) (in Ukrainian).
 62. I. P. Dmytrenko, N. P. Kulish, L. V. Diyakon, N. I. Belyi, L. A. Bulavin, and I. Yu. Prylutskyy, *Proc. of 8th Biennial Int. Workshop Fullerenes and Atomic Clusters IWFAC*, (2007), p. 178.
 63. Yu. Sementsov, N. Gavriluk, T. Aleksyeyeva, and O. Lasarenko, *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*, **5**, No. 2: 351 (2007).
 64. L. A. Karachevtseva, M. T. Kartel, O. O. Lytvynenko, V. F. Onyshchenko, K. A. Parshyn, and O. J. Stronska, *Adv. Mater. Lett.*, **8**, 4: 336 (2017).
 65. Yu. I. Sementsov, T. A. Alekseeva, M. L. Pyatkovskiy, G. P. Prihod'ko, N. A. Gavriluk, N. T. Kartel, Yu. E. Grabovs'kiy, V. F. Gorchev, and A. Yu. Chunihin, *Proc. of ICHMS'2009 'Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials'* (Ukraine, Crimea, Sevastopol': 2009), p. 782.
 66. *Bol'shaya Sovetskaya Entsiklopediya* [Great Soviet Encyclopedia] (Moscow: Sovetskaya Entsiklopediya: 1969–1978) (in Russian).

67. Ol. Zolotarenko, E. Rudakova, An. Zolotarenko, D. Schur, and M. Chymbai, *Proc. of IX International Scientific and Practical Conference 'Trends of Development Modern Science and Practice' (November 16–19, 2021, Stockholm)*, p. 107.
68. Al. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, Yu. I. Sementsov, D. V. Schur, N. A. Gavrylyuk, A. D. Zolotarenko, Yu. A. Tarasenko, and E. P. Rudakova, *Proc. of 7th International Materials Science Conference HighMatTech-2021 (October 5–7, 2021, Kyiv, Ukraine)*, p. 13.