

МЕХАНІЗМ ФОРМУВАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСТРУКТУР ЕЛЕКТРОДУГОВИМ МЕТОДОМ

**О.Д. Золотаренко¹, О.П. Рудакова², М.Т. Картель¹, Г.О. Каленюк¹,
А.Д. Золотаренко², Д.В. Щур², Ю.О. Тарабенко¹**

¹*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України*

бул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, України, e-mail: o.d.zolotarenko@gmail.com

²*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук*

Україна, 03142, м.Київ, вул. Кржижанівського 3

e-mail: a.d.zolotarenko@gmail.com

Досліджені закономірості формування вуглецевих наноструктур електродуговим випаровуванням графіту. Описані фізико-хімічні процеси у реакторі синтезу за плазмових температур з урахуванням поведінки частинок у електромагнітних полях при екстремальних градієнтах температури й тиску. Запропонована послідовність рівнів організації речовини при формуванні вуглецевих структур за (нано)розмірним рівнем.

Досліджена самоорганізація систем при електродуговому випаровуванні графітових або графітомістних електродів. Розглянуті механізми формування розчинних (фуллерени і фуллереноподібні структури) та нерозчинних (нанокомпозити, ВНТ, графени) вуглецевих наноструктур. Проаналізований процеси, що відбуваються у реакторі:

- процес розподіл заряджених частинок у електричній дузі в різний проміжок часу;
- процеси, що відбуваються на аноді;
- механізм утворення вуглецевої пари при випаровуванні графіту;
- процеси в газовій фазі і на стінках реактора в умовах електродугового розряду;
- модель зон реакторного простору;
- формування вуглецевих наноструктур у газовій фазі та на внутрішній поверхні реактора.
- використання допованих електродів та металевих вставок (гільз) як катализаторів синтезу вуглецевих наноструктур.

Проведений аналіз особливості формування наноструктурних модифікацій вуглецю:

- послідовність перетворень, яких зазнають вихідні вуглецьвмісні реагенти при формуванні наноструктурних модифікацій вуглецю;
- класифікація вуглецевих структур за розмірними рівнями.

Вивчена послідовність процесів при формуванні сферичних вуглецевих молекул та розглянуті процеси і структурні перетворення.

В науково-дослідній роботі наведені продукти (фуллерени і фуллереноподібні структури, нанокомпозити, ВНТ, графени) електродугового синтезу, а також використані сучасні методи аналізу для їх фіксації і ідентифікації.

Ключові слова: Самоорганізація систем, вуглецеві наноструктури (ВНС), фуллерени, фуллерити, ендофуллерени, екзофуллерени, нанокомпозити, нанотрубки, ВНТ, графени, плазма, електродуговий синтез.

Вступ

Існують багато методів синтезу вуглецевих наноматеріалів (ВНМ) [1-46], одним із поширених є електродугове випаровування графіту [26, 27]. При електродуговому синтезі утворюється розчинні (фуллерени і фуллереноподібні структури) та нерозчинні наноструктури (нанокомпозити, ВНТ, графени) композити на їх основі можна використовувати в різноманітних технологіях [58, 60, 64, 65] та в технології 3D - друку [58, 60, 64, 65, 68-70].

Утворені у плазмі продукти, що при цьому формуються, містять ВНМ, які осідають на електродах і холодних поверхнях реактора. При цьому, зазвичай, досліджуються робочі характеристики отриманих матеріалів, але менше уваги приділяється фізико-хімічним процесам, які відбуваються на електродах і у самій плазмі.

У даному огляді запропонована узагальнююча модель (схема) перетворень при формуванні вуглецевих наноструктур (ВНС), яка базується на урахуванні особливостей поведінки заряджених частинок в електромагнітному полі з урахуванням градієнтів температури й тиску.

1. Експериментальна установка

Електродуговий розряд заснований на дії електричної дуги, що виникає між графітовими електродами в інертній атмосфері (гелій або аргон), розроблений Кретчмером зі співробітниками [26] стосовно same синтезу фуллеренів. Після модернізації (збільшеного до підвищення робочої температури плазми, яка утворюється між двома графітовими стержнями) метод дозволяє одержувати не лише фуллерени, але й інші вуглецеві наноструктури. Саме на це уперше серйозно звернули увагу при отриманні та дослідженні фуллереноподібних матеріалів.

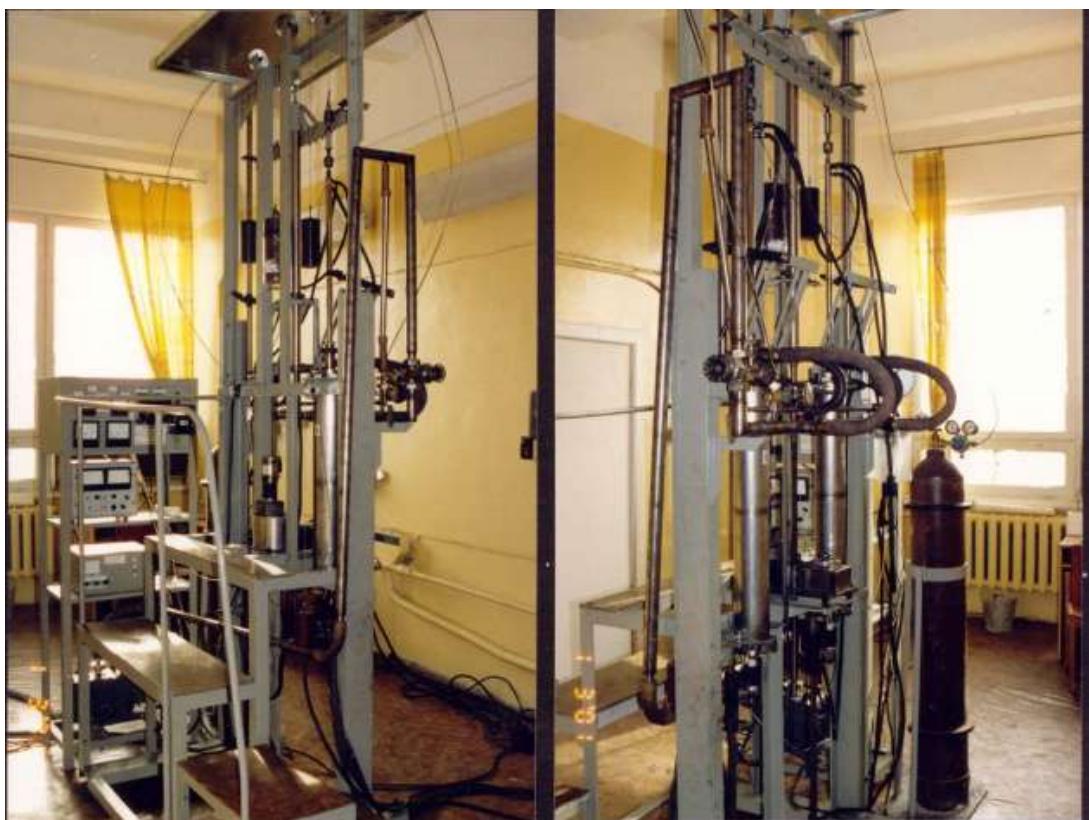


Рис. 1. Електродугова вакуумна плазмохімічна установка синтезу вуглецевих наноструктур

У нашій роботі для синтезу ВНМ використана електродугова вакуумна плазмохімічна установка (рис. 1).

Експерименти по одержанню робочих зразків ВНМ проводили у реакторі (рис. 2), внутрішнім діаметром 150 мм, який має водяний охолоджуючий кожух та фланці з кільцевими гумовими ущільнювачами. Температура кожуха становить - 25-30 °C, а внутрішньої стінки реактору має температуру 500-600 °C.

На фланцях закріплені тефлонові ізолятори для токопідводів, (катод 1 і анод 6 відповідно). На катоді (за допомогою мідної цанги) зафіковано графітовий стержень, який не витрачається, а на аноді графітовий (марки МПГ-7) стержень, який витрачається в експерименті. У роботі використовували якісний графіт завдовжки 800 мм. Катод (крізь керамічний ізолятор) поєднаний із рухомим полірованим штоком із нержавіючої сталі, що ковзає у вільсонівських ущільненнях та передає поступальний рух від крокового двигуна на катод, який не витрачається. На штоці нанесена шкала для вимірювання витрати електроду, аби запобігти оплавлення штоків і цанг. Між мідними утримувачами та графітовими стержнями містяться графітові шайби.

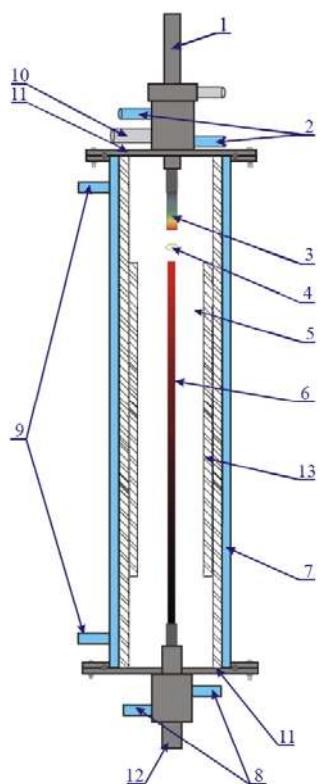


Рис. 2. Реактор діючої установки для синтезу зразків наноструктурного вуглецю

- 1 – катод;
- 2 – охолоджувачі катода;
- 3 – рухомий токопідводний графітовий стержень, який не витрачається;
- 4 – зона плазми;
- 5 – гелієва атмосфера;
- 6 – робочий графітовий стержень;
- 7 – термостатуючий пристрій;
- 8 – охолодження анода;
- 9 – охолоджувач реактора;
- 10 – пристрій для ефективної відкачки реактора до глибокого вакууму;
- 11 – ущільнюючі реакторні фланці;
- 12 – анод;
- 13 – змінні каталітичні гільзи.

У реакторі є пристрій для відкачування реактора до високого вакууму та заповнення внутрішнього простору робочими газами, а також контроля тиску, що цілком забезпечує у реакторі стабільний високий вакуум.

Графіт випаровували у вакуумі під тиском гелію 0,02-0,09 МПа, при напрузі на електродах 22-30 В і силі струму 250-300 А.

2. Процеси, що відбуваються у реакторі

Область термодинамічної стабільності газоподібного вуглецю лежить у зоні плазмових температур (~ 8000 K), тому перехід атомів вуглецю у збуджений стан є можливим лише при температурах, які суттєво перевищують це значення. У міжелектродній дузі (рис. 3) виникають умови, що дозволяють переводити вуглецеві

атоми з графітових електродів як у вільний (атомарний), так і у плазмовий стан.

Як видно з рис. 3, найгарячішим місцем у дуговому розряді є катод (~ 12000 К). Поверхня анода розігривається менше (~ 10000 К), проте, температура на його поверхні сягає значень, коли вже можлива атомізація вуглецю. Таким чином, біля поверхні обох електродів генерується "вуглецева пара".

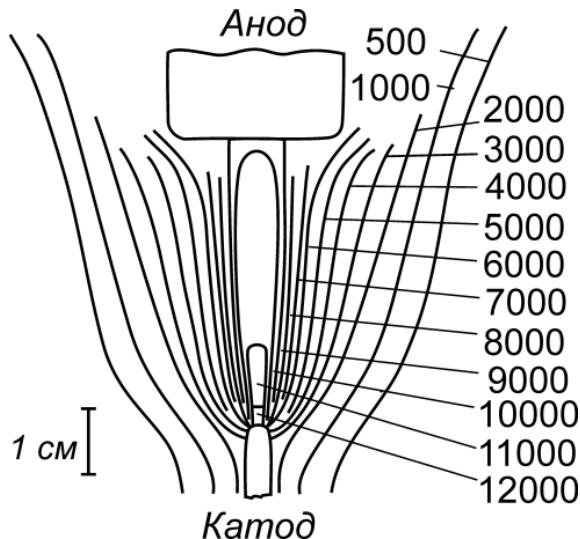


Рис. 3. Розподіл температурних зон (К) уздовж осі електричної дуги між графітовими електродами при струмі 200 А [27]

Для розуміння механізмів отримання вуглецевих наноструктур у міжелектродному просторі необхідно розглянути процеси, що там відбуваються [47]. Вони неминуче впливають на процес утворення та хімічний склад продуктів, які формуються при деструкції анодного вуглецевого прекурсору.

Розподіл заряджених частинок у різних перерізах електричної дуги неоднаковий [28]: концентрація частинок буде найбільшою вздовж її осі. При цьому частина електронів і позитивних іонів будуть рухатися від центра дуги до периферії по радіусу – перпендикулярно магнітному полю (одночасна дія магнітного й електричного полів). Сила (F), що діє на електричний заряд у магнітному полі є перпендикулярною до швидкості й до траєкторії руху та матиме максимальний вплив. Величина її залежить від заряду (e), середньої швидкості руху частинок (v), магнітної індукції (B) та кута між напрямками магнітної індукції та швидкості руху частинки: $F = e v B \sin \alpha$. Ця сила (рис. 4.) буде найбільшою при куті $\alpha = 90^\circ$ (тоді $F = e v B$), а найменшою – при $\alpha = 0$: тоді частинки рухаються лише під дією електричного поля. Напрямок сили залежить від магнітного поля, утвореного електродами. Звідси випливає, що частинки у стовпі дуги під дією магнітного поля будуть обертатися навколо осі дуги.

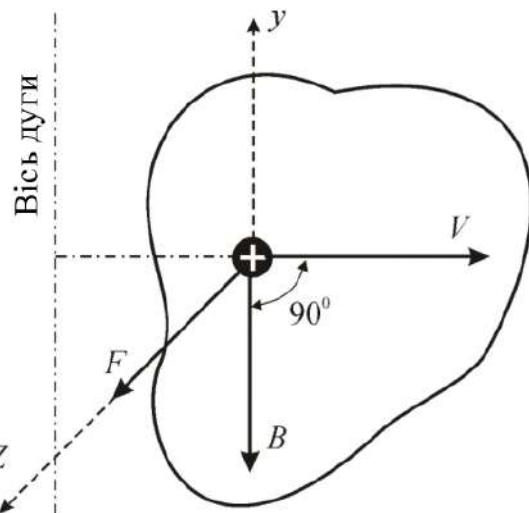


Рис. 4. Схема дії сил на заряджені частинки у магнітному полі

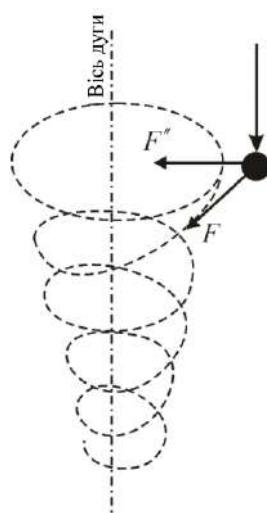


Рис. 5. Схема дії сил на рух іонів у дузі при наявності поздовжнього магнітного поля

Обертання іонів і електронів відбувається (у відповідності з різними знаками зарядів) у протилежних напрямках; при цьому вони можуть захоплювати також нейтральні частинки, що знаходяться у стовпі дуги.

При віддаленні від осі електричної дуги зменшується: температура та концентрація іонів, а також швидкість обертання частинок газу. Обертальний рух газу в дузі, що створюється магнітним полем, додатково зменшує швидкість дифузії та «стягує» іонізований гарячий газ до осі плазмового стовпа. У результаті взаємного впливу цих факторів заряджені частинки рухатимуться по спіралах, які звужуються (рис. 5).

Збільшенню градієнту концентрації газу біля осі сприяє також доцентрова сила, що виникає при обертанні частинок по колу.

Вплив електричного та магнітного полів на вуглецеві частинки, що виникають, є ключовим при формуванні вуглецевихnanoструктур. Міжелектродну дугу при цьому можна розглядати як провідник електричного струму з власним магнітним полем; силові лінії шнура дуги являють собою замкнені кола.

Відомо, що проходження електричного струму в металах обумовлене рухом електронів, які „відчувають” вплив позитивно заряджених іонів, котрі закріплені у кристалічній гратці. На відміну від металової матриці, катіони у дузі, як і електрони, рухаються, утворюючи власне магнітне поле.

У плазмі, що виникає між графітовими електродами, існують два зустрічних потоки заряджених частинок (електронів і іонів, які мають позитивний заряд); останні складаються із катіонів вуглецю, вуглецевих кластерів та графенових уламків. Швидкість руху позитивно заряджених частинок залежить від дії електромагнітного поля, створюваного між електродами. Зустрічний рух протилежно заряджених частинок сприяє зіткненню, а енергія взаємодії залежить від їхнього імпульсу. Це може приводити до деструкції існуючих структур, а також до іонізації атомів.

Все це не заперечує кінетичної теорії електромагнітних процесів Ю.Л. Климонтович [47] та результати інших досліджень [48-67].

2.1. Процеси, що відбуваються на аноді. При переході вуглецю з твердого стану в газоподібний його об'єм суттєво збільшується. Слід ураховувати, що при нагріванні такого об'єму від 300 до 12000 К тиск збільшується у ~40 разів. Таким чином, можна зробити висновок, що при дуговому випаровуванні графіту локальні тиски у мікрооб'ємах

дугового розряду можуть перевищувати 20 Гпа. Тобто, формування зародків вуглецевих структур при дуговому розряді відбувається при високому тиску.

2.2. Механізм утворення вуглецевої пари при деструкції графіту. Згідно з нашими дослідженнями [13-25, 28-32, 34-36, 41, 42, 46] та дослідженнями інших вчених [48-51, 55, 62, 67], пропонуємо ілюстрацію одного з варіантів такого процесу запропонованої схеми (рис.6), де представлено механізм утворення плазми (вуглецевої пари) при підвищенні температури (від звичайної до 12000 К).

Весь шлях можна умовно розподілити на п'ять основних енергетичних стадій. На першій з них (стадія I) компактний графіт знаходиться у нормальних умовах, коли графенові листи пов'язані між собою за допомогою сил ван-дер-ваальсьової взаємодії. При нагріванні графіту вище 4500 К (стадія II) під впливом дугового розряду з його поверхні починають відділятися одно-, двох- і трьох-шарові фрагменти графенових листів.

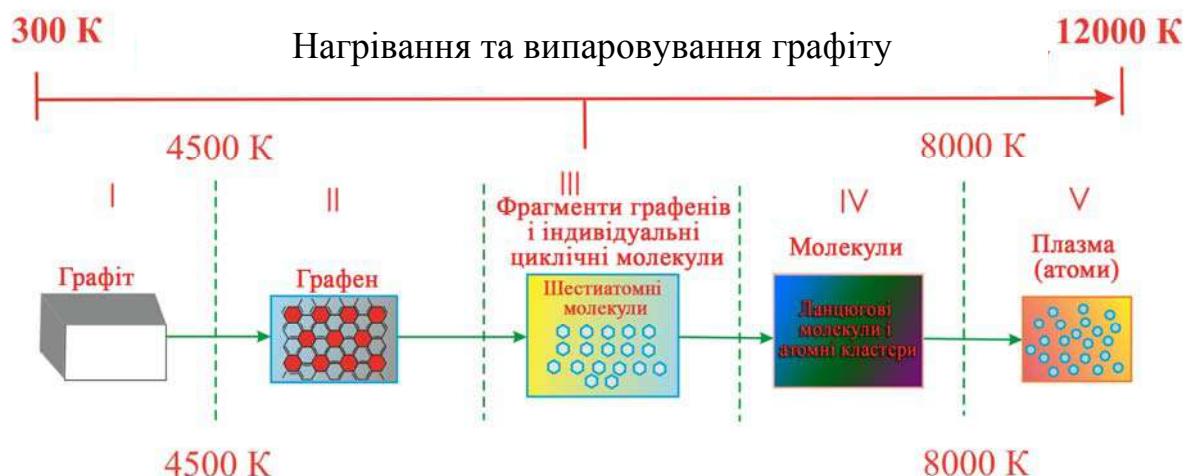


Рис. 6. Рівні організації матерії у дуговому розряді [29] при утворенні вуглецевої пари при підвищенні температури

На наступній стадії (ІІІ) підвищення температури та зіткнення графенових листів із потоком електронів приводить до їх деструкції на циклічні та ланцюгові фрагменти. У них атоми поєднані за допомогою ковалентних зв'язків. Подальше підвищення температури (стадія ІV) та зіткнення циклічних і ланцюгових утворень з потоком електронів приводить до формування різноатомних частинок. На останній стадії (V) відбувається плазмова взаємодія катіонів, електронів а також інших заряджених частинок. Ці перетворення відбуваються послідовно між графітовими електродами у плазмі дугового розряду.

2.3. Процеси в газовій фазі і на стінках реактора в умовах електродугового розряду. Далі з акцентуємося на процесах, які відбуваються у внутрішньому електродному просторі, а також на стінці реактора.

2.3.1. Модель зон реакторного простору. По мірі віддалення від осі дуги дугового розряду (рис. 7) по радіусу змінюються робочі параметри (T , P) середовища та склад реагентів [48-51, 62, 67]. До того ж, неоднаковою буде концентрація речовини у різних перерізах електричної дуги. Електрони зміщуються до осі дуги, а більша кількість позитивно заряджених частинок затримується у дузі магнітним полем.

Температура середньої частини дуги суттєво знижується (по радіусу) до периферії. Нейтральні частинки (внаслідок градієнтів температури і тиску) рухаються від осі дуги, потрапляючи в у золу реактора, заповнену гелієм, що утворюючи осередки у вигляді кілець, які можна уважати коаксимально розташованими реакційними зонами [33].

У зоні "1" за рахунок високої температури відбувається деструкція прекурсора (графіт). Перехід вуглецю із твердого стану в газоподібний та висока температура

сприяють виникненню у суміші досить високого тиску, що приводить до утворення сполук, які беруть участь у формуванні різних наноструктур. Зона "2" має нижчий тиск за рахунок конденсації газоподібного вуглецю (атоми вуглецю, ланцюгові утворення, циклічні молекули, а також фуллерен і графен - як зародки мікроструктур). Найхолоднішою є зона "3". Температура зони "4" знову піднімається до $\sim 600^{\circ}\text{C}$ за рахунок променевого нагріву та бомбардування стінки реактора електронами. Таким чином, зона "4" має сприятливі умови для піролітичних процесів у цій зоні стає значною роль катализатора (див. рис.2).

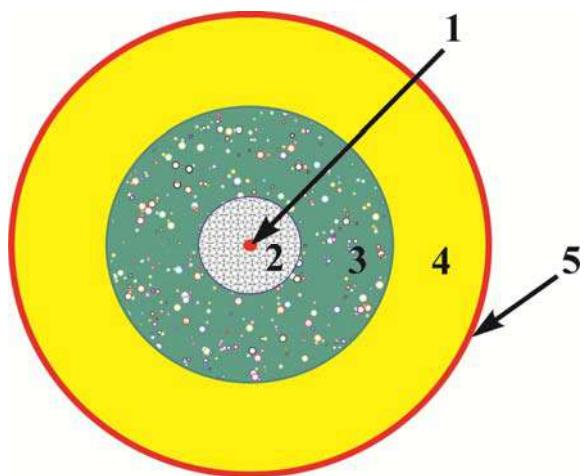


Рис. 7. Модель зон реакторного простору

зона "1" - вісь дуги ($P > 20 \text{ ГПа}$, $T > 12000^{\circ}\text{C}$);
 зона "2" ($P \sim 0,5\text{-}0,6 \text{ МПа}$, $T \sim 4000\text{-}13000^{\circ}\text{C}$);
 зона "3" ($P \approx 0,1\text{-}0,2 \text{ МПа}$, $T \sim 200\text{-}300^{\circ}\text{C}$);
 зона "4" ($P \approx 0,09 \text{ МПа}$, $T > 600^{\circ}\text{C}$);
 зона "5" - стінка реактора ($T > 600^{\circ}\text{C}$).

Утворені частинки, що досягають стінки реактора, сформовані з атомів вуглецю, генерованих у зоні "1". Далі, під впливом градієнтів температур (до 12000 K) і тиску ($> 20 \text{ ГПа}$) вони потрапляють у зону "4", де існують умови, придатні для піролізу, а наявність фази металу стінки (зона "5"), або змінної гільзи (рис.2) може катализувати процеси структурних перетворень. Особливу роль при синтезі наночастинок тих чи інших станів вуглецю відіграє відстань від центру до стінки оболонки реактора (зона "5").

2.3.2. Формування вуглецевих наноструктур у газовій фазі та на внутрішній поверхні реактора. Як зазначалося, заряджені вуглецеві частинки утримуються електромагнітним полем [47, 49-51] і практично не можуть виходити у міжелектродний простір у великих кількостях. Тому, при перетвореннях, які відбуваються у газовій фазі (поза зоною дуги та на стінках реактора), їхнім незначним зносом можна знехтувати, зосередивши увагу лише на поведінці нейтральних частинок.

Співвідношення кількості нейтральних і заряджених частинок, які генеруються при випаровуванні графіта, залежить від умов проведення процесу. На підставі дослідження складу та морфології продуктів, які формуються на стінках, можна представити у вигляді умовної схеми (рис. 8) [28, 34].

Деяка кількість вуглецевої пари, що складається з нейтральних частинок плазмового потоку, в експериментальних умовах рухається під впливом градієнтів T і P та виходить за межі міжелектродного простору зі швидкістю понад $20\text{-}25 \text{ м/с}$, досягаючи стінки реактора за $\sim 0,003$ секунди, й охолоджується майже до звичайної температури. За цей час відбувається ряд процесів, тривалість яких варіюється у межах наносекунд, а продукт - пристінна сажа - збирається на стінках реактора.

При віддаленні від осі електричної дуги температура та концентрація частинок, атомів вуглецю та радикалів зменшуються, зростають їхні геометричні розміри, зменшуються швидкість дифузії та кількість зіткнень з іншими частинками (за одиницю часу). Внаслідок цього у газовій фазі, можуть формуватися різні структури. Якщо утворюються фуллерени, вони можуть перетворюватися на цибулини, а у присутності катализатора - на нанотрубки, або інші структури.

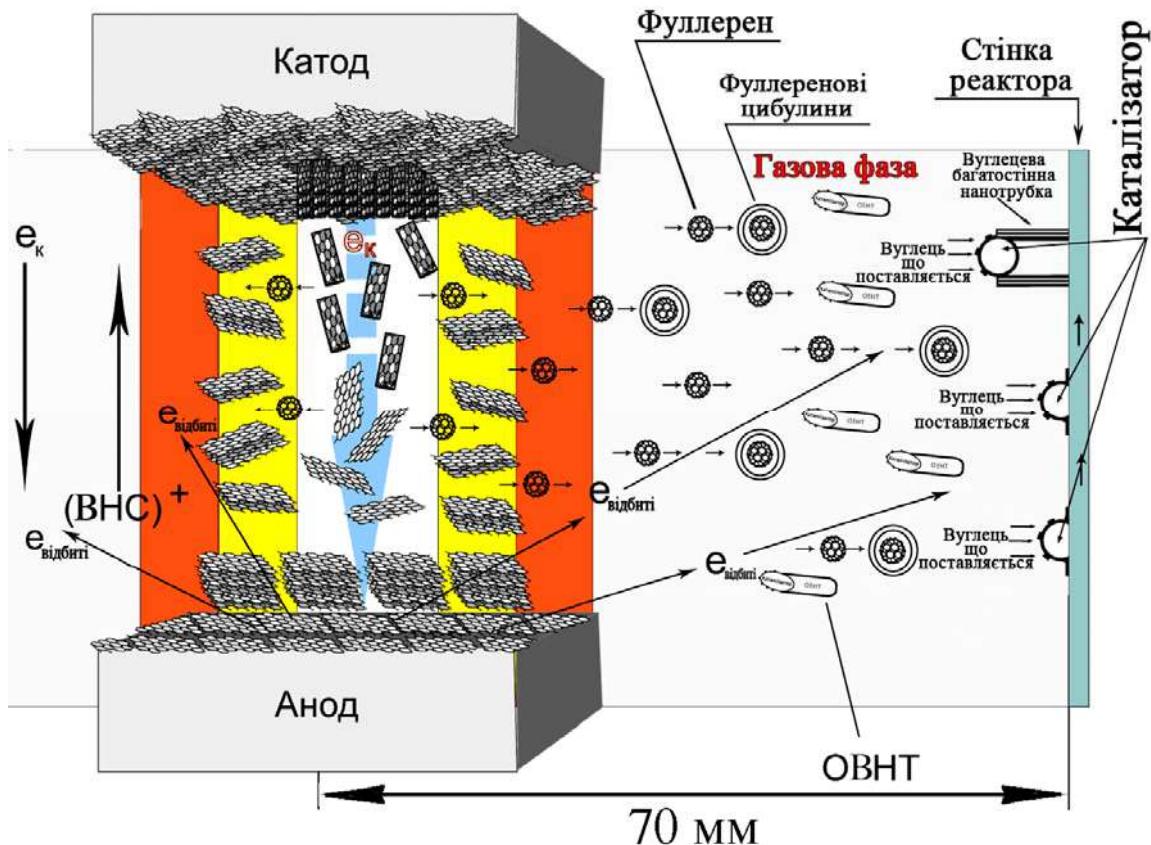


Рис. 8. Умовна схема утворення різних вуглецевих наноструктур при дуговому процесі: ОВНТ - одностінні вуглецеві нанотрубки; e_k - потік електронів, що рухається від катода до анода; $e_{\text{відбиті}}$ - відбиті електрони; $[\text{BHC}]^+$ - вуглецеві наноструктури, що мають позитивний заряд; ВНТ - вуглецеві нанотрубки [28, 34]

Експерименти свідчать [13-25, 28-32, 34-36, 41, 42, 46, 52-54, 56-57, 59, 61, 63, 66], що метали каталізують як процеси деструкції фуллеренів, так і синтезу інших графітоподібних структур.

При роботі електричної дуги у вигляді випромінювання виділяється багато енергії. Завдяки цьому температура внутрішньої поверхні реактора піднімається від $>600^\circ\text{C}$. Електромагнітне випромінювання та пучки електронів, які генеруються вуглецевою плазмою, сприяють переходу атомів металу з поверхневих шарів металевої гільзи у газову фазу, що впливає на утворення нових вуглецевих наноструктур.

3. Особливості формування наноструктурних модифікацій вуглецу

Попередні дослідження [41-44] та наші теперішні експерименти [32, 34, 35, 52-54, 56-57, 59, 61, 63, 66] свідчать, що тривалість процесу (особливо час перебування реагентів у зоні реакції) синтезу вуглецевих нанопродуктів різна, хоча морфологія зародків, які утворюються спочатку, може бути ідентичною. Так, при піролізі час перебування реагента у зоні реакції становить $\sim 1 \cdot 10^4$ с., а при дуговому синтезі у газовій фазі $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ с. Додамо, що досліджені нами процеси дугового синтезу в рідких середовищах показують час перебування реагентів $< 1 \cdot 10^{-9}$ с. [14, 15, 17, 19, 22, 23, 32, 34-36, 41, 43] (рис.9). Так от, різниця у тривалості процесу між цими методами синтезу складає ~ 13 порядків. Тобто, перехід від одного методу до іншого та зменшення часу взаємодії істотно не позначається на морфології зародків, які утворюються, а в основному впливає на вихід

продуктів і залежить, головним чином, від зміни геометрії продуктів, які утворюються.

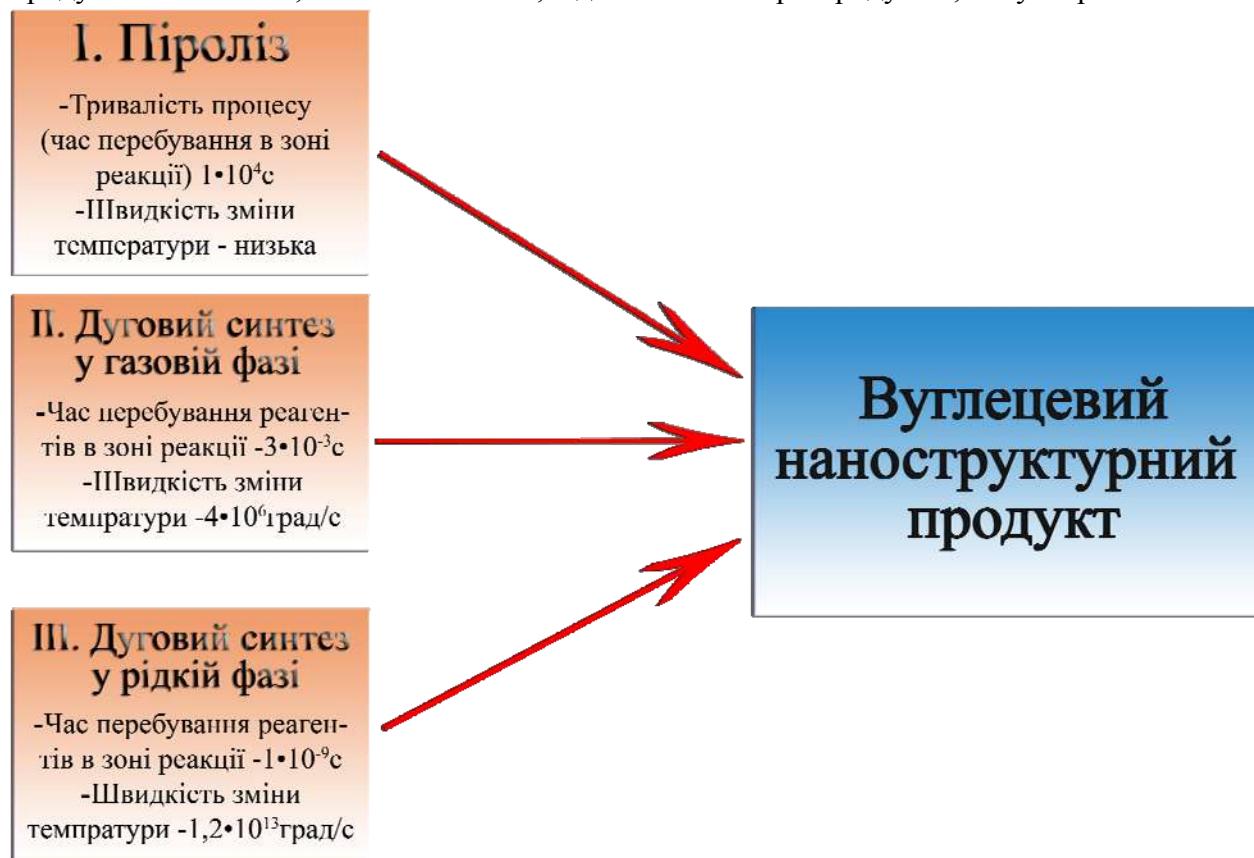


Рис. 9. Порівняльна характеристика процесів, які використовуються при синтезі вуглецевих структур [32]

Таким чином, при синтезі вуглецевих наноструктур будь-яким методом спочатку утворюються наноструктурні об'єкти, які стають зародками нових структурних одиниць, тому особливу увагу слід приділяти процесам саме наносекундної тривалості, які визначають морфологію та властивості кінцевих продуктів.

3.1. Послідовність перетворень, яких зазнають вихідні вуглецьвмісні реагенти при формуванні наноструктурних модифікацій вуглецю. За результатами наших досліджень процесів формування вуглецевих наноструктур визначений технологічний ланцюг перетворень, яких зазнають вихідні вуглецевовмісні реагенти (рис. 10). Так, для синтезу нових структур обирають вуглецеві або вуглецьвмісні прекурсори, із яких утворюються зародки певної структури. Залежно від умов синтезу це можуть бути карбон, графіт, алмаз, фуллерени, нанотрубки, та інші аллотропні (або поліморфні) модифікації вуглецю.

Метод синтезу ВНМ визначає енергетичний стан вихідних реагентів [49, 50, 62, 67], отже, й особливості формування та структуру матеріалів, які синтезуються.



Рис. 10. Послідовність перетворень вуглецю при формуванні вуглецевих наноструктур [32]

3.2. Класифікація вуглецевих структур за розмірними рівнями. Тривалість синтезу ВНМ визначає зміну їхніх геометричних розмірів. Фізико-хімічна природа ВНМ обумовлена термодинамікою процесу на стадії зародкоутворення. Взаємодія на атомарному рівні відбувається відносно швидко (частки наносекунди). Для отримання продукту завданої дисперсності - матеріалу, що складається з частинок певних геометричних розмірів і структури, а також має визначені властивості, необхідно контролювати час взаємодії на кожному рівні організації структуроутворення.

Зародок може бути побудований із ланцюгів різної довжини та розгалуженості, циклів і поліедрів. Остов його може бути каркасним, а також являти собою комбінації з перерахованих структурних елементів. При збільшенні кількості атомів у остові кластера різноманітність способів їх з'єднання зростає. При нуклеарності вище 20 термодинамічно та геометрично найбільш вигідною є сферична просторова структура, що характерна для фуллеренових кластерів вуглецю.

На підставі аналізу наявної інформації розглянуті умови та механізми процесів, що відбуваються при синтезі вуглецевих наноструктур [29,32, 49, 50, 67]. Проведена таож класифікація вуглецевих структур за розмірними рівнями, розглянуті типи процесів, що відбуваються на кожному з них. Основні результати досліджень представлені на рис. 11 (нижня частина), звідки випливає, що процеси, коли формуються вуглецеві наноструктурні матеріали, мають наносекундну тривалість і відбуваються на атомно-

молекулярному рівні та можуть бути технологічно керованими. На рис. 11 (у нижній частині) відображена класифікація вуглецевих структур і процесів структурутворення з використанням «первинної таблиці» С.П. Губіна [29].

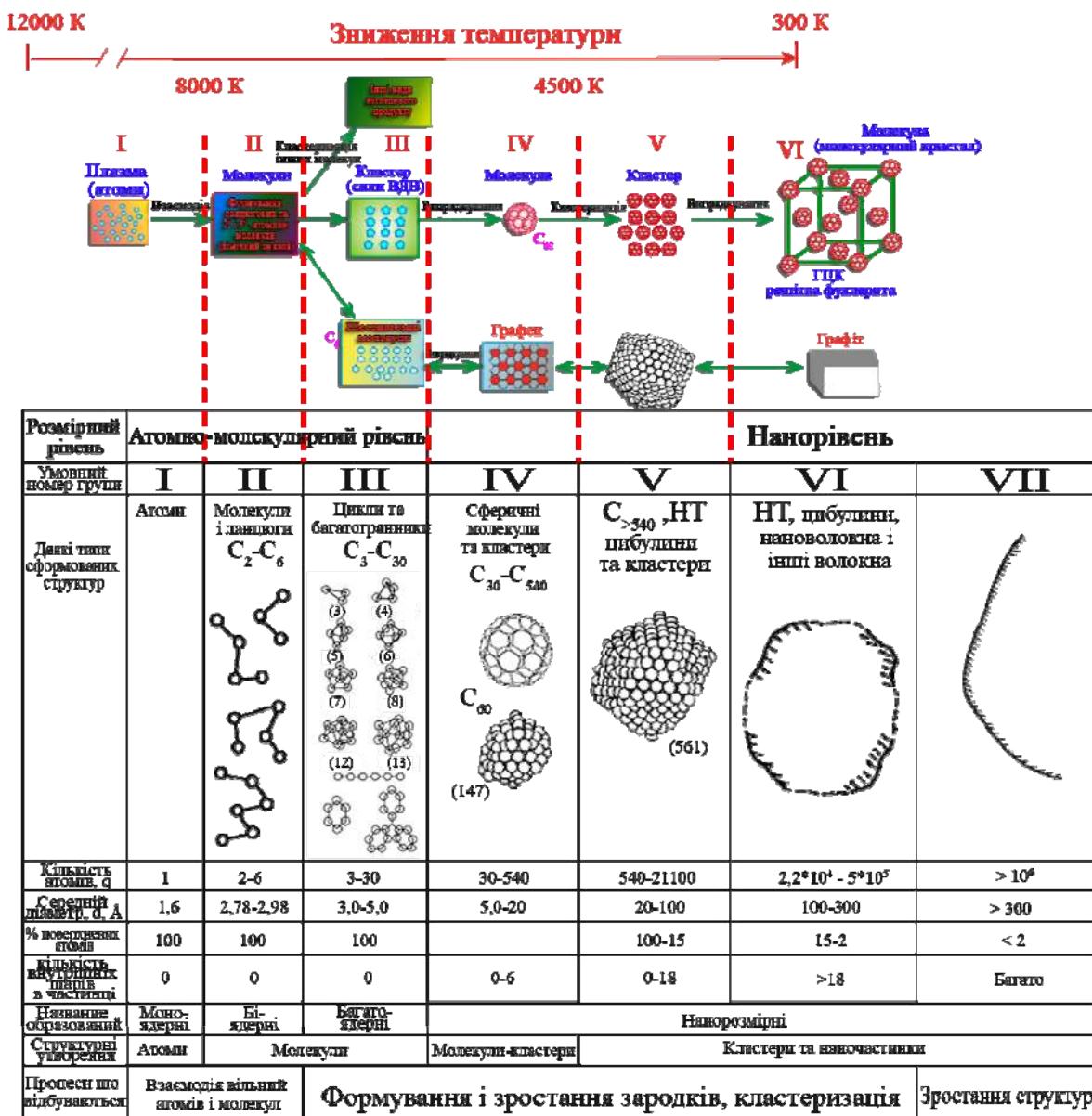


Рис. 11. Умовні рівні організації матерії, типи процесів, які відбуваються на кожному з них при структурутворенні, та класифікація вуглецевих структур за розмірним рівнями в умовах зниження температури від плазмової до звичайної [29]

4. Послідовність процесів при формуванні сферичних вуглецевих молекул

Як зазначено, процеси, при яких утворюється вуглецева пара та формуються наноструктури, мають наносекундну тривалість і відбуваються у дуже нерівноважних умовах. Пояснення фактів синтезу ВНС, що приводять до самоорганізації розглянутих систем у вигляді нових просторово-часових структур, зазвичай, розглядається у рамках "термодинаміки нерівноважних процесів" [45, 48]. Однак створення послідовності процесів перетворень, що відбуваються при трансформації матерії на усіх рівнях організації ВНС з вуглецевої пари викликає деякі труднощі.

Синтез частинок і перетворення їх на речовини при зниженні температури системи принципово можливо за рахунок зміни їхніх термодинамічних характеристик. На рис. 11

(верхня частина) наведено запропонований механізм процесу синтезу фуллериту з вуглецевою пари при зміні температури від плазмової до звичайної.

При охолодженні вуглецевої пари виникають ковалентні структури. На першій стадії утворюються структури, що використовують для утворення хімічного зв'язку р-електрони атома вуглецю. Енергія зв'язку у цьому ланцюгу найвища (720 кДж/моль).

На другій стадії виникають s-ковалентні структури, що мають меншу енергію зв'язку між молекулами, що утворюють високомолекулярні сполуки (711 кДж/моль - енергія деструкції молекули графена 714 кДж/моль - енергія деструкції молекули (C_{60})). Зв'язок між молекулами формується s-електронами у збудженному стані (675 кДж/моль - енергія переходу атома вуглецю у збуджений стан $2s \rightarrow 2p$) (σ -зв'язок).

На рис. 11 (верхня частина) відображені рівні організації матерії, від вуглецевої пари до утворення сферичної вуглецевої молекули аж до гратки фуллеріта при зміні температури від 12000 К до звичайної [29].

При їх кластеризації та упорядкуванні формуються ван-дер-ваальсові структури, що являють собою кристалічні речовини. Зв'язок у них утворюється за допомогою s-електронів (π -зв'язок). Враховуючи перелічене, енергія зв'язку коливається у межах від 17 кДж / моль (енергія зв'язку між шарами графіту) до 180 кДж / моль (енергія деструкції структури фуллерита).

Процес (умовно) розділений на шість основних стадій: I - плазмова взаємодія атомів; II - формування 2^x - і 3^x - атомних частинок за рахунок хімічного зв'язку; III - утворення ланцюгових і цикліческих молекул і їх кластеризація; IV - упорядкування п'ятиатомних молекул з утворенням сферичної структури C_{60} за допомогою ковалентних зв'язків;

V - кластеризація молекул сферичної вуглецевої молекули C_{60} . Стадія VI проводиться після екстракції молекул C_{60} із сажі та кристалізації їх з розчинів: при цьому формуються молекулярні кристали фуллериту з ГЦК- гратками.

5. Інформація про процеси та структурні перетворення

На рис.11 подана інформація щодо структурних перетворень вуглецю на різних ступенях організації матерії, типах процесів, які відбуваються на кожному з них при структуроутворенні, та класифікація вуглецевих структур на різних розмірних рівнях.

Запропонована схема дозволяє простежити перетворення, яких зазнає система з вуглецевих атомів, завдяки енергетично стимульованим структурним перетворенням на різних рівнях організації матерії.

6. Результати аналізу продуктів синтезу вуглецевих наноструктур

Існує багато методів аналізу синтезованих вуглецевих наноматеріалів [55, глава1], як розчинних так і нерозчинних нанопродуктів.

У вертикальному реакторі анод (електрод, що витрачається) залишається нерухомим, а катод (електрод, що не витрачається) переміщувався уздовж вісі реактора. Таким чином, дотримуються умови рівномірного розподілу осаду по всій внутрішній поверхні стінок реактору та досягаються відносно однакові термодинамічні умови для конденсації продуктів синтезу (рис. 2).

Робочі графітові електроди, що доповані каталітичними добавками випаровуються у гелієвому середовищі при тиску 0,02 - 0,09 МПа.

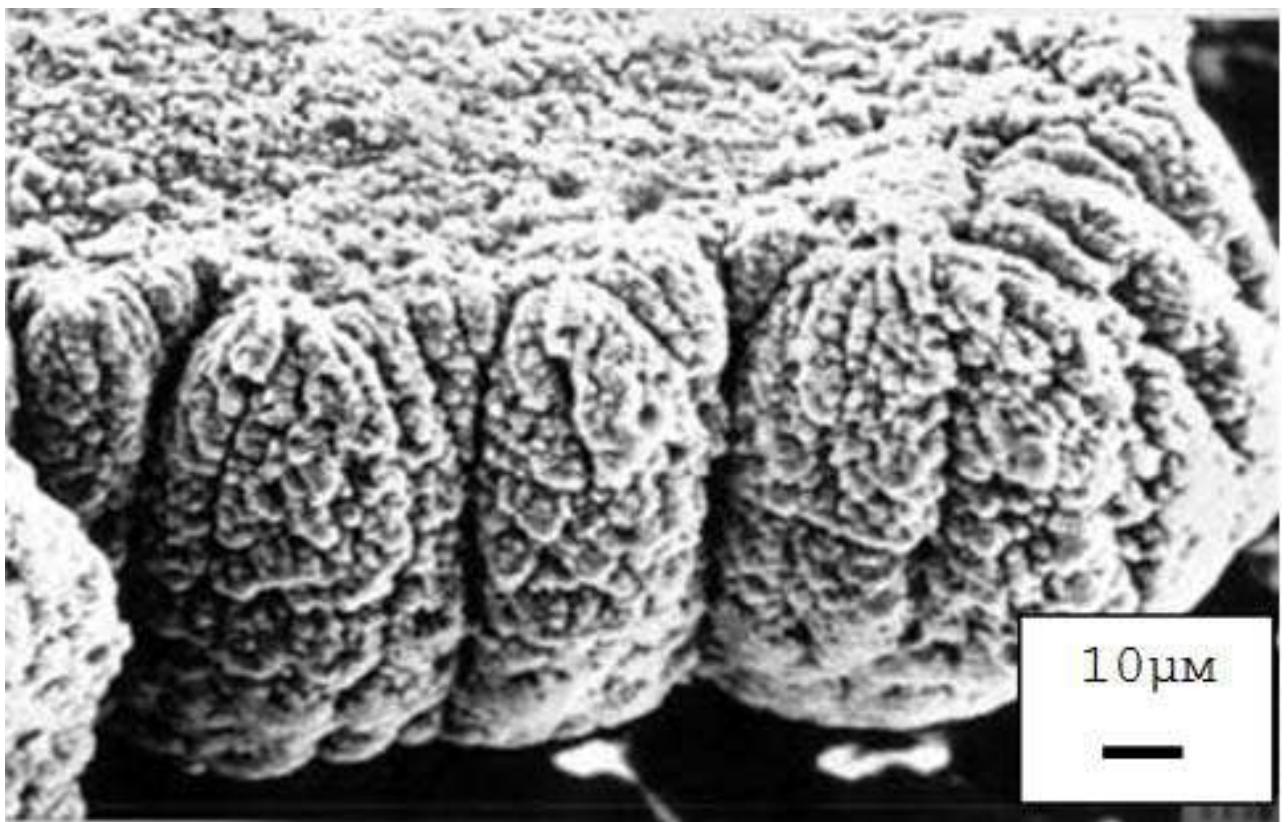


Рис. 12. СЕМ - зображення нерозчинних наноструктур пристінної сажі, обробленої ультразвуком у середовищі спирту



Рис. 13. ПЕМ - зображення морфології нанорозмірних частинок, які є складовою пристінної сажі



(а)



(б)

Рис. 14. Розчинна складова пристінної сажі.

(а) - Фуллерени, пристінна сажа, графіт та електроди - алотропна форма вуглецю.
 (б) - Фуллерени, що отримані після екстракції пристінної сажі

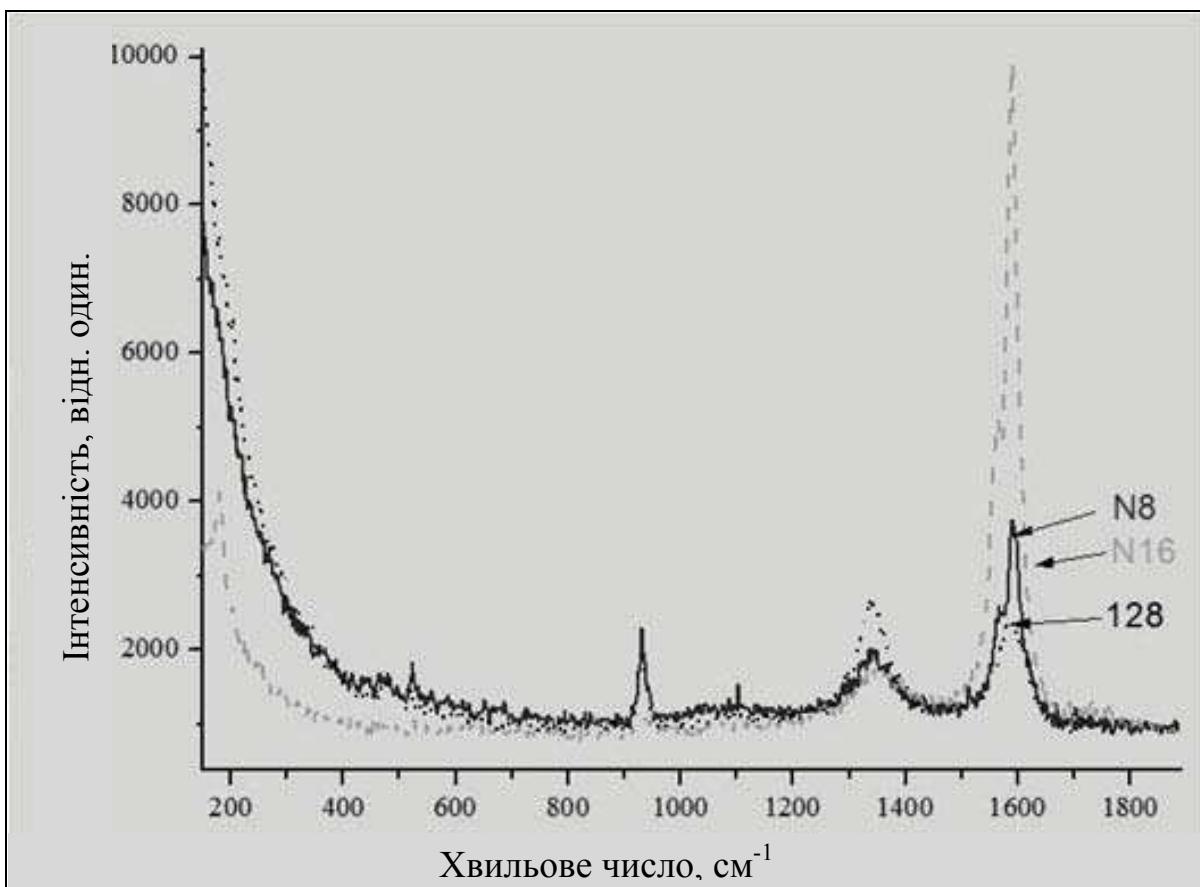


Рис. 15. Спектр КРС пристінної сажі

На стінках реактору формується сажа подібний осад [46], що містить розчинні (фуллерени і фуллереноподібні структури) та нерозчинні наноструктури (нанокомпозити, ВНТ, графени). Вилучення пристінної сажі здійснюється відкриттям верхнього та нижнього реакторних фланців (рис. 2), після чого відбувається витискання осаду гумовим

поршнем зверху до внизу. Пристінна сажа осипається у контейнер зберігання.

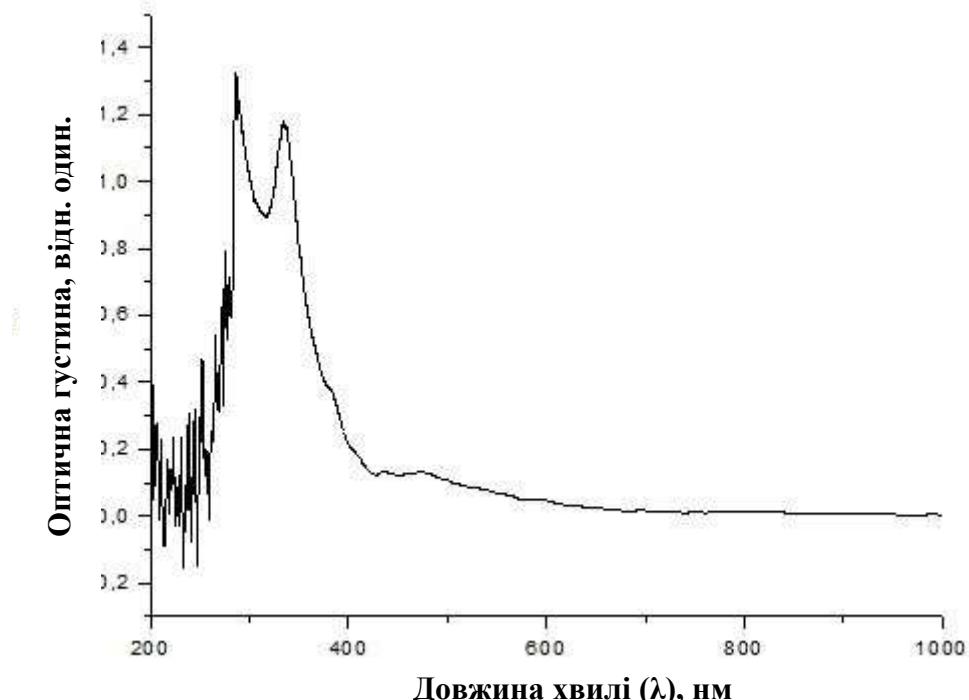


Рис. 16. Оптична густина UF-Vis-спектроскопія. Спектр розчину фуллеренів.

Дослідження структур вуглецевих продуктів проводили на скануючому (JSM-T20) і просвічувочому (JEM 100 CXII) електронних мікроскопах (СЕМ і ПЕМ), які свідчать, що наноструктурні складові мають різну геометричні форми та структуру (рис. 12, 13, 14, 15, 16).

Розчинна складова пристінної сажі - є фуллерени та фуллереноподібні структури, що отримані методом екстракції. Продукти екстракції відображені на рис. 14.

Результати аналізу пристінної сажі методом комбінаційного розсіяння світла (Раманівська спектроскопія) відображені на рис. 15, 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» (проводник), а максимум біля частоти 1590 см^{-1} - з нанотрубками «zigzag» (напівпроводник).

Кількісний та якісний аналіз розчинів фуллеренів проводився спектрофотометричним методом UF-Vis-спектроскопії (рис. 16), де фіксуються фуллерени C_{60} і C_{70} в екстракційних розчинах пристінної сажі. Де пікові максимуми $\lambda_{\text{max}}=335,6$ і 407 характерний для фуллеренів C_{60} та $\lambda_{\text{max}}= 334,6$ і $472,8$ характерний для фуллеренів C_{70} .

Висновки

- На підставі даних літератури, а також власних експериментальних досліджень електродугового випаровування графіту, запропонована модель процесів утворення вуглецевих продуктів синтезу.
- Модель заснована на особливостях поведінки частинок в електромагнітному полі при екстремально високих градієнтах тиску та температури.
- Одним із головних висновків можна вважати факт, що мікро- та макрокількості вуглецевих наноматеріалів утворюються на стадії формування зародків, тобто наноструктурний продукт складається із зародків різних структур.
- Обґрутовано послідовність перетворень, яких зазнають вихідні вуглецевовмісні реагенти при формуванні наноструктурних модифікацій вуглецю.

- Розроблена класифікація вуглецевих структур процесів їхнього утворення.
- Запропоновано послідовність рівнів організації матерії, що відображає механізм утворення сферичних вуглецевих молекул C_{60} із вуглецевої пари при зміні температури від 12000 К до звичайної.
- Вуглецеві наноструктури, у тому числі фуллереноподобні матеріали, формуються у паровій фазі унаслідок взаємодії вуглецевих атомів.

Література

1. Strelko V. V., Nemoshkalenko V. V., Kartel N. T., Medvedev, S. L. (1983). On the state of the nitrogen atoms in the graphite lattice of activated carbons. Adsorption and Adsorbents, 11, 76-80.
2. Kartel M. T., Ivanov L. V., Kovalenko S. N., Tereschenko V. P. (2011). Carbon nanotubes: biorisks and biodefence. In Biodefence (pp. 11-22). Springer, Dordrecht.
3. Zkontaktevskij O. I., Psareva T. S., Strelko V. V., Kartel N. T. (2007). Sorption of U (VI) from aqueous solutions with carbon sorbents. Radiokhimiya, 49(1), 61-64.
4. Kartel M. T., Ivanov L. V., Lyapunov O. M., Nardid O. A., Okotrub A. V., Kirilyuk I. A., Cherkashina Y. O. (2015). Estimation of the effect of carbon nanotubes on the microviscosity of erythrocyte membranes by the spin probe method. Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, (3).
5. Kulyk K., Palianytsia B., Alexander J. D., Azizova L., Borysenko M., Kartel, M., ... & Kulik T. (2017). Kinetics of Valeric Acid Ketonization and Ketenization in Catalytic Pyrolysis on Nanosized SiO₂, γ -Al₂O₃, CeO₂/SiO₂, Al₂O₃/SiO₂ and TiO₂/SiO₂. ChemPhysChem, 18(14), 1943-1955.
6. Ivanov L. V., Lyapunov A. N., Kartel N. T., Nardid O. A., Okotrub A. V., Kirilyuk I. A., Cherkashina Ya. O. (2014). Delivery of lipophilic spin probes by carbon nanotubes to erythrocytes and blood plasma. Surface, 6(21), 292.
7. Kartel N. T., Puzy A. M., Strelko V. V. (1991). Porous structure of synthetic active carbons. In Studies in Surface Science and Catalysis (Vol. 62, pp. 439-447). Elsevier.
8. Ryabov S. I., Shostka G. D., Lukichev B. G., Strelko V. V., Spiridonov V. N., Kartel, N. T., Scherbitsky, A. B. (1984). Haemoperfusion in the treatment of chronic renal failure in patients on haemodialysis. International Urology and nephrology, 16(4), 345-360.
9. Gun'ko V. M., Turov V. V., Pakhlov E. M., Matkovsky A. K., Krupska T. V., Kartel M. T., Charmas B. (2018). Blends of amorphous/crystalline nanoalumina and hydrophobic amorphous nanosilica. Journal of Non-Crystalline Solids, 500, 351-358.
10. Karachevtseva L. A., Kartel M. T., Lytvynenko O. O., Onyshchenko V. F., Parshyn K. A., Stronska O. J. (2017). Polymer-nanoparticle coatings on macroporous silicon matrix. Adv. Mater. Lett, 8(4), 336.
11. Gunko G.S., Sementsov Yu.I., Melezhik O.V., Prikhod'ko G. P., Pyatkovskiy M.L., Gavrylyuk N.A., Kartel M.T. CVD-method and equipment for MWCNT obtaining. International Meeting «Clusters and nanostructured materials» (CNM-2), Uzhgorod, Ukraine, 2009, 158.
12. Семенцов Ю.И., Алексеева, Т.А., Пятковский М.Л., Приходько Г.П., Гаврилюк Н.А., Картель, Н.Т., Грабовський Ю.Е., Горчев, В.Ф., Чуніхин, А.Ю. Деагломерация многостенных углеродных нанотрубок (УНТ) и получение нанокомпозитов полимер/УНТ. Расширенные тезисы IX международной конференции ICHMS'2009 «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов». Севастополь, Крым, Украина, 2009, 782-783. Multiwall carbon nanotubes (CNT) deagglomeration and nanocomposite polymer/cnt production. IX International conference "Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials". Yalta, AR Crimea, Ukraine, 2009, 782-785.

13. Шульга Ю.М., Баскаков С.А., Золотаренко А.Д., Кабачков Е.Н., Мурадян В.Е., Войлов Д.Н., Смирнов В.А., Мартыненко В.М., Щур Д.В., Помыткин А.П. Окрашивание нанолистов оксида графена и цветные полимерные композиции на их основе, Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, 2013, 11, Вип. 1, 161-171
14. Золотаренко Ан.Д., Дубовой А.Г., Перекос А.Е., Лавренко В.А., Ефимова Т.В., Залуцкий В.П., Ружицкая Т.В., Котко А.В., Золотаренко Ал.Д. Влияние магнитного поля на фазово-структурное состояние и магнитные свойства высокодисперсных порошков Fe, полученных электроискровым диспергированием. Наносистемы, Наноматериалы, Нанотехнологии, 2013, 11 (1,2), 131-140.
15. Загинайченко С.Ю, Щур Д.В., Габдуллин М.Т., Джавадов Н.Ф., Золотаренко Ал.Д., Золотаренко Ан.Д., Ал.Д. Золотаренко, Мамедова С.Х., Омарова Г.Д., Мамедова З.Т. Особенности пиролитического синтеза и аттестации углеродныхnanoструктурных материалов, Альтернативная энергетика и экология (ISJAAE), 2018, 19-21, с. 72-90.
16. Matysina Z.A., Zaginaychenko S.Yu., Schur D.V., Zolotarenko Al.D., Zolotarenko An.D., Gabdulin M.T. Hydrogen Sorption Properties of Potassium Alanate, Russian Physics Journal, 2018, 61 (2), p.253-263.
17. Zolotarenko Al.D., Zolotarenko An.D., Lavrenko V.A., Zaginaychenko S.Yu., Shvachko N.A., Milton O.V., Molodkin V.B., Perekos A.E., Nadutov V.M., Tarasenko Yu.A., Encapsulated Ferromagnetic Nanoparticles in Carbon Shells, Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems-II, 2011, p.127-136.
18. Schur D.V., Veziroglu A., Zaginaychenko S.Yu., Matysina Z.A., Veziroglu T.N., Gabdullin MT, Ramazanov TS, D Zolonarenko An, Zolonarenko Al D, Theoretical studies of lithium-aluminum amid and ammonium as perspective hydrogen storage, International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44 (45), 24810-24820.
19. Lavrenko V.A., Podchernyaeva I.A., Shchur D.V., Zolotarenko An.D., Zolotarenko Al.D., Features of Physical and Chemical Adsorption During Interaction of Polycrystalline and Nanocrystalline Materials with Gases, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2018, 1, p.1-8.
20. Матысина З.А., Загинайченко С.Ю., Щур Д.В., Золотаренко А.Д., Золотаренко Ал.Д., Золотаренко Ан.Д., Габдуллин М.Т. Бишлочные и калиевые аланаты-перспективные накопители водорода, Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология, 2017, 13-15, с. 37-60.
21. Володин А.А., Золотаренко А.Д., Бельмесов А.А., Герасимова Е.В., Щур Д.В., Тарасов В.Р., Загинайченко С.Ю., Дорошенко С.В., Золотаренко Ан.Д., Золотаренко Ал.Д. Электропроводящие композиционные материалы на основе оксидов металлов и углеродных nanoструктур, Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, 2014, 12, в. 4, с.705-714.
22. Золотаренко А.Д., Щур Д.В., Савенко А.Ф., Скороход В.В. Особенности процессов дугового синтеза углеродных наноматериалов, Сб. тезисов конференции «Наноразмерные системы: электронное, атомное строение и свойства»(НАНСИС-2004), Киев: Академпериодика НАН Украины, 2004, № 1, с.121.
23. Ualkhanova M., Perekos A.Y., Dubovoy A.G., Schur D.V., Zolotarenko Al. D., Zolotarenko An. D., Gavrylyuk N.A., Gabdullin M.T., Ramazanov T.S., Akhanova N., Orzabayev S. The Influence of Magnetic Field on Synthesis of Iron Nanoparticles, Journal of Nanoscience and Nanotechnology Applications, 2019, т.3, № 3., с. 1-18.
24. Schur D.V., Zolotarenko An.D., Zolotarenko Al.D., Zolotarenko O.P., Chimbai M.V., Akhanova N.Y., Sultangazina M., Zolotarenko E.P. Analysis and identification of platinum-containing nanoproducts of plasma-chemical synthesis in a gaseous medium, Physical Sciences and Technology. 2019, Том 6, Номер 1, С. 46-56.

25. Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Yu., Schur D.V., Veziroglu T.N., Veziroglu A., Gabdullin M.T., Zolotarenko Al.D., Zolotarenko An.D. The mixed lithium-magnesium imide Li₂Mg (NH)₂ a promising and reliable hydrogen storage material, International Journal of Hydrogen Energy, 2018, т. 43, № 33, p.16092-16106.
26. Kratshmer W. Solid C₆₀: a new form of carbon // Nature. – 1990. – Vol. 347. – P. 354-388.
27. Ишлинский А.Ю. Новый политехнический словарь. – М.: Большая Российская Энциклопедия, 2000. – 655 с.
28. Золотаренко А.Д. Особенности синтеза углеродных наноструктур и их водородоемкости. Дис. На соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Киев, 2009.
29. Schur D.V., Zaginaichenko S.Yu., Lysenko E.A., Golovchenko T.N. The forming peculiarities of C₆₀ molecule. Proc. of Int. Conf. "Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems". – Netherlands: Springer, 2007. – P. 53-66.
30. Золотаренко А.Д., Золотаренка А.Д., Золотаренко А.Д., Войчук Г.А., Щур Д.В., Загинайченко С.Ю. Синтез эндофуллеренов дуговым методом. Депозит // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, 2005. – Vol. 3. – № 4. – Р. 1133-1144.
31. Shulga Yu.M., Schur D.V., Baskakov S.A., Simanovskiy A.P., Rogozinskaya A.A., Rogozinskiy A.A., Mukhachev A.P. XRD Patterns of Cathode Deposits Formed in Electric arc Sputtering Zr-Me-Graphite Electrodes // Proc. of NATO ARW "Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. – Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004. – V. 172. – P.137-142.
32. Щур Д.В., Загинайченко С.Ю., Матысина З.А. Углеродные Наноматериалы и Фазовые Превращения в Них; Наука и образование, монография, Днепропетровск, 2007, 680с.
33. Богданов А.А., Дайнингер Д., Дюжев Г.А. //ЖТФ.-2000.-Т.70, №5.-С.1.
34. Zolotarenko An.D., ZolotarenkoAl.D., Schur D.V., Zaginaichenko S.Yu., The Peculiarities of Nanostructures Formation in Liquid Phase "Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems". – Netherlands: Springer, 2011,Chapter 11 – P137-150.
35. Щур Д.В., Загинайченко С.Ю., Скороход В.В. К механизму образования углеродных наноструктур. Сборник тезисов конференции ICHMS-2005, Судак, Крым. – С. 534-537.
36. Schur D.V., Dubovoy A.G., Zaginaichenko S.Yu., Adejv V.M., Kotko A.V., Bogolepov V.A., Savenko A.F., Zolotarenko A.D. Production of carbon nanostructures by arc synthesis in the liquid phase // Carbon, 2007. – Vol. 45. – № 6. – P. 1322-1329.
37. Tenne R., Margulis L., Genut M., Hodes G. Pelyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide // Nature, 1992. – Vol. 360. – P. 444-446.
38. Chopra N.G., Luyken R.J., Cherrey K., Crespi V.H., Cohen M.L., Louie S.G., Zettl A. // Science, 1995. – Vol. 269. – 966 p.
39. Hacohen Y.R., Grunbaum E., Tenne R., Sloan J., Hutchison J.L. Cage structures and nanotubes of NiCl₂ // Nature, 1998. – Vol. 395. – P. 336-337.
40. Cote M., Cohen M.L., Chadi D.J. Theoretical study of the structural and electronic properties of GaSe nanotubes // Phys. Rev. B. 1998. – Vol. 58. – P. 4277-4280.
41. Дубовой А.Г., Перекос А.Е., Чуистов К.В. Структура и магнитные свойства малых аморфных частиц металлического сплава Fe-15 ат.% // Металлофизика. – 1984. – Т. 6, № 5. – С. 129-131.
42. Дубовой А.Г., Залуцкий В.П., Игнатьев И.Ю. Структура, магнитные свойства и термическая стабильность малых аморфных частиц и аморфной ленты металлического сплава Fe-15 ат.% // Металлофизика.– 1986.– Т. 8, № 4. – С. 101-103.

43. Чуистов К.В., Перекос А.Е., Залуцкий В.П. и др. Влияние условий получения на структурное состояние, фазовый состав и дисперсность электроэррозионных порошков железа и сплавов на его основе // Металлофизика и новейшие технологии. – 1996. - Т. 18, №. 8. - С. 18-25.
44. Чуистов К.В., Перекос А.Е. Структура и свойства малых металлических частиц. I. Фазово-структурное состояние и магнитные характеристики (обзор) // Металлофизика и новейшие технологии. – 1997. – Т. 19, № 1. – С. 36-53.
45. Пригожин И.Р., Конденуди Д.И. Современная термодинамика.- М.: Мир.- 2002.- 456 с.
46. Zolotarenko A.D. Effect of the Nature of the Reactor Wall Material on Morphology and Structure of Products Resulted from arc Graphite Sputtering / A.D. Zolotarenko, A.F. Savenko, A.N. Antropov, M.I. Maystrenko, R.N. Nikulenka, A.Yu. Vlasenko, V.K. Pishuk, V.V. Skorokhod, D.V. Schur, A.N. Stepanchuk, P.A. Boyko; Proc. of NATO ARW "Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials.- Boston:Kluwer Academic Publishers, 2004. -V. 172. -P.217-223.
47. Климонтович Ю.Л., Кинетическая теория электромагнитных процессов. М.: Наука. 1980. – 377 с.
48. Полак Л.С. Неравновесная химическая кинетика и ее применение. М.:Наука, 1979. - 248 с.
49. Полак Л.С., Михайлов А.С. Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах. М.:Наука, 1983. -286с.
50. Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. М.: Бином. 2014. - 312 с.
51. Климонтович Ю.Л. Турбулентное движение и структура хаоса: Новый подход к статистической теории открытых систем. М.: Наука. 1990. -320 с.
52. Саранчук В.И., Ильяшов М.А., Ошовский В.В., Саранчук Е.В. Углерод: неизвестное об известном. Донецк-2006. УК Центр. -400 с. Механизмы реализованной кристаллизации модификаций углерода / -С.22.
53. Кобаяси Н., Введение в нанотехнологию, Москва Бином. 2008, - 134с.;
54. Кац Е.А. Фуллерены, углеродные нанотрубки и нанокластеры: Родословная форм и идей. - М.: URSS. Изд-во ЛКИ, 2008. – 296 с.
55. Зауличный Я.В., Петровская С.С., Грайворонская Е.А., Солонин Ю.М. Углеродные наноматериалы: электронное строение и процессы структурообразования, Киев Наукова думка 2012 -277с.
56. Бутырин Г.М., Высокопористые углеродные материалы. Москва. «Химия». 1976. – 192с.
57. Дьячков П.Н., Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применение. Москва. Бином. 2006. – 293с.
58. Пономаренко В.С., Назаров Ю.Ф., Свідерський В.П., Ібрагімов І.М. Нанотехнологія та її інноваційний розвиток : монографія. Харків. ВД «Інжек». – 2008. – 280с.
59. Семенцов Ю.І., Рево С.Л., Іваненко К.О., Терморозширеній графіт. Київ НВП «Інтерсервіс», 2016,-241с.
60. Семенцов Ю.І., Формування структури та властивостей sp^2 -углецевих наноматеріалів і функціональних композитів за їх участі. Київ «НВП Інтерсервіс», 2019. -364с.
61. Сергеев Г.Б., Нанохимия. Москва, Изд. МГУ, 2003. – 288с.
62. Суздалев И.П., Нанотехнология: физико-химия нанокластеров,nanoструктур и наноматериалов. Москва.: КомКнига, 2009. -592с.
63. Картель Н.Т., Тарасеко Ю.А. Щеолиты и углеродные материалы. Глава 22-28 „Физика и химия поверхности”. Книга II. Химия поверхности (в 3-х томах).- Т.2. –

- С. 754-967 / Под ред. Картеля Н.Т. и Лобанова В.В. – Киев: Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины; ООО «НПП Интерсервис», 2018. –Т.2. - 476 .
64. Тарковская И. А., Сто «профессий» угля. Киев: Наукова думка. -1970. -200 с.
 65. Терещенко В.П., Картель Н.Т. Медико-биологические эффекты наночастиц: реалии и прогнозы. – К.: Наукова думка. - 2010. – 240 с.
 66. Трефилов В. И., Щур Д. В., Тарасов Б. П., Шульга Ю. М., Черногоренко А. В., Пишук В. К., Загинайченко С. Ю. Фуллерены — основы материалов будущего. АДЕФ – Украина Киев. – 2001. – 148 с.
 67. Шпак А.П., Куницький Ю.А., Прокопенко В.А., Смик С.Ю., Процеси самоорганізації в матеріалах різної природи. Київ, - 2004. – 113 с.
 68. Ал.Д. Золотаренко, Гаврилюк Н.А. , Ан.Д. Золотаренко, О.П. Золотаренко, М.В. Чимбай, А.Д. Золотаренко Д.В. Щур 3D печать изделий из биосовместимых материалов. Материалы 19-й Международной конференции ICHMS- 2019 «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов», Одесса, Украина.Опубликована 2020 г., с. 356.
 69. Ал.Д. Золотаренко, Гаврилюк Н.А. , Горелов М.Б. , Семенцов Ю.И. , Ан.Д. Золотаренко, О.П. Золотаренко, М.В. Чимбай, А.Д. Золотаренко. Композиты на основе полипропилена для 3D - печати; Международной конференции ICHMS-2019 «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов», Одесса, Украина.Опубликована 2020 г., с. 357.
 70. Ан.Д. Золотаренко, Гаврилюк Н.А. , Горелов М.Б. , Ал.Д. Золотаренко, О.П. Золотаренко, М.В. Чимбай, А.Д. Золотаренко Д.В. Щур. Углеродныеnanoструктуры, как наполнители полимеров для 3D - печати; Международной конференции ICHMS- 2019 «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов», Одесса, Украина.Опубликована 2020 г., с. 358.

References

1. Strelko V. V., Nemoshkalenko V. V., Kartel N. T., Medvedev, S. L. (1983). On the state of the nitrogen atoms in the graphite lattice of activated carbons. Adsorption and Adsorbents, 11, 76-80.
2. Kartel M. T., Ivanov L. V., Kovalenko S. N., Tereschenko V. P. (2011). Carbon nanotubes: biorisks and biodefence. In Biodefence (pp. 11-22). Springer, Dordrecht.
3. Zakutevskij O. I., Psareva T. S., Strelko V. V., Kartel N. T. (2007). Sorption of U (VI) from aqueous solutions with carbon sorbents. Radiokhimiya, 49(1), 61-64.
4. Kartel M. T., Ivanov L. V., Lyapunov O. M., Nardid O. A., Okotrub A. V., Kirilyuk I. A., Cherkashina Y. O. (2015). Estimation of the effect of carbon nanotubes on the microviscosity of erythrocyte membranes by the spin probe method. Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, (3).
5. Kulyk K., Palianytsia B., Alexander J. D., Azizova L., Borysenko M., Kartel, M., ... & Kulik T. (2017). Kinetics of Valeric Acid Ketonization and Ketenization in Catalytic Pyrolysis on Nanosized SiO₂, γ-Al₂O₃, CeO₂/SiO₂, Al₂O₃/SiO₂ and TiO₂/SiO₂. ChemPhysChem, 18(14), 1943-1955.
6. Ivanov L. V., Lyapunov A. N., Kartel N. T., Nardid O. A., Okotrub A. V., Kirilyuk I. A., Cherkashina Ya. O. (2014). Delivery of lipophilic spin probes by carbon nanotubes to erythrocytes and blood plasma. Surface, 6(21), 292.
7. Kartel N. T., Puzy A. M., Strelko V. V. (1991). Porous structure of synthetic active carbons. In Studies in Surface Science and Catalysis (Vol. 62, pp. 439-447). Elsevier.

8. Ryabov S. I., Shostka G. D., Lukichev B. G., Strelko V. V., Spiridonov V. N., Kartel, N. T., Scherbitsky, A. B. (1984). Haemoperfusion in the treatment of chronic renal failure in patients on haemodialysis. International Urology and nephrology, 16(4), 345-360.
9. Gun'ko V. M., Turov V. V., Pakhlov E. M., Matkovsky A. K., Krupska T. V., Kartel M. T., Charmas B. (2018). Blends of amorphous/crystalline nanoalumina and hydrophobic amorphous nanosilica. Journal of Non-Crystalline Solids, 500, 351-358.
10. Karachevtseva L. A., Kartel M. T., Lytvynenko O. O., Onyshchenko V. F., Parshyn K. A., Stronska O. J. (2017). Polymer-nanoparticle coatings on macroporous silicon matrix. Adv. Mater. Lett, 8(4), 336.
11. Gunko G.S., Sementsov Yu.I., Melezik O.V., Prikhod'ko G. P., Pyatkovskiy M.L., Gavrylyuk N.A., Kartel M.T. CVD-method and equipment for MWCNT obtaining. International Meeting «Clusters and nanostructured materials» (CNM-2), Uzhgorod, Ukraine, 2009, 158.
12. Sementsov Yu.I., Alekseeva T.A., Pyatkovsky M.L., Prikhodko G.P., Gavrilyuk N.A., Kartel N.T., Grabovskiy Yu.E., Gorchev V.F. , Chunikhin, A.Yu. Multiwall carbon nanotubes (CNT) deagglomeration and nanocomposite polymer/CNT production. IX International conference “Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials”. Yalta, AR Crimea, Ukraine, 2009, 782-785. [in Russian].
13. Shulga Yu.M., Baskakov S.A., Zolotarenko A.D., Kabachkov E.N., Muradyan V.E., Voilov D.N., Smirnov V.A., Martynenko V.M., Shchur D.V., Pomytkin A.P. Coloration of graphene oxide nanosheets and colored polymer compositions based on them, Nanosystems, nanomaterials, nanotechnologies, 2013, 11, V. 1, 161-171. [in Russian].
14. Zolotarenko An.D., Dubovoy A.G., Perekos A.E., Lavrenko V.A., Efimova T.V., Zalutsky V.P., Ruzhitskaya T.V., Kotko A.V., Zolotarenko Al.D. Influence of a magnetic field on the phase-structural state and magnetic properties of highly dispersed Fe powders obtained by electrospark dispersion. Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnology, 2013.11 (1.2), 131-140. [in Russian].
15. Zaginaichenko S.Yu., Shchur D.V., Gabdullin M.T., Dzhavadov N.F., Zolotarenko Al.D., Zolotarenko An.D., Al.D. Zolotarenko, Mamedova S.Kh., Omarova G.D., Mamedova Z.T. Features of pyrolytic synthesis and certification of carbon nanostructured materials, Alternative Energy and Ecology (ISJAAE), 2018, 19-21, p. 72-90. [in Russian].
16. Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Yu., Schur D.V., Zolotarenko Al.D., Zolotarenko An.D., Gabdulin M.T. Hydrogen Sorption Properties of Potassium Alanate, Russian Physics Journal, 2018, 61 (2), p. 253-263.
17. Zolotarenko Al.D., Zolotarenko An.D., Lavrenko V.A., Zaginaichenko S.Yu., Shvachko N.A., Milto O.V., Molodkin V.B., Perekos A.E., Nadutov V.M., Tarasenko Yu.A., Encapsulated Ferromagnetic Nanoparticles in Carbon Shells, Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems-II, 2011, p. 127-136.
18. Schur D.V., Veziroglu A., Zaginaychenko S.Yu., Matysina Z.A., Veziroglu T.N., Gabdullin MT, Ramazanov TS, D Zolonarenko An, Zolonarenko Al D, Theoretical studies of lithium–aluminum amid and ammonium as perspective hydrogen storage, International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44 (45), 24810-24820.
19. Lavrenko V.A., Podchernyaeva I.A., Shchur D.V., Zolotarenko An.D., Zolotarenko Al.D., Features of Physical and Chemical Adsorption During Interaction of Polycrystalline and Nanocrystalline Materials with Gases, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2018, 1, p. 1-8.
20. Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Yu., Shchur D.V., Zolotarenko A.D., Zolotarenko Al.D., Zolotarenko An.D., Gabdulin M.T. Bisaline and potassium alanates are promising hydrogen storage devices, International scientific journal Alternative energy and ecology, 2017, 13-15, p. 37-60. [in Russian].

21. Volodin A.A., Zolotarenko A.D., Belmesov A.A., Gerasimova E.V., Shchur D.V., Tarasov V.R., Zaginaichenko S.Yu., Doroshenko S.V., Zolotarenko A. D., Zolotarenko A. D. Electrically conductive composite materials based on metal oxides and carbon nanostructures, Nanosystems, nanomaterials, nanotechnology, 2014, 12, v. 4, p. 705-714. [in Russian].
22. Zolotarenko A.D., Shchur D.V., Savenko A.F., Skorokhod V.V. Features of the processes of arc synthesis of carbon nanomaterials, Coll. abstracts of the conference "Nanoscale systems: electronic, atomic structure and properties" (NANSIS-2004), Kiev: Academperiodika NAS of Ukraine, 2004, No. 1, p. 121. [in Russian].
23. Ualkhanova M., Perekos A.Y., Dubovoy A.G., Schur D.V., Zolotarenko Al. D., Zolotarenko An. D., Gavrylyuk N.A., Gabdullin M.T., Ramazanov T.S., Akhanova N., Orazbayev S. The Influence of Magnetic Field on Synthesis of Iron Nanoparticles, Journal of Nanoscience and Nanotechnology Applications, 2019, t.3, № 3., p. 1-18.
24. Schur D.V., Zolotarenko An.D., Zolotarenko Al.D., Zolotarenko O.P., Chimbai M.V., Akhanova N.Y., Sultangazina M., Zolotarenko E.P. Analysis and identification of platinum-containing nanoproducts of plasma-chemical synthesis in a gaseous medium, Physical Sciences and Technology. 2019, Volume 6, Number 1, p. 46-56. [in Russian].
25. Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Yu., Schur D.V., Veziroglu T.N., Veziroglu A., Gabdullin M.T., Zolotarenko Al.D., Zolotarenko An.D. The mixed lithium-magnesium imide Li₂Mg (NH)₂ a promising and reliable hydrogen storage material, International Journal of Hydrogen Energy, 2018, t. 43, № 33, p. 16092-16106.
26. Kratshmer W. Solid C₆₀: a new form of carbon // Nature. – 1990. – Vol. 347. – P. 354-388.
27. Ishlinsky A.Yu. New Polytechnic Dictionary. - M.: Big Russian Encyclopedia, 2000 . - p. 655 [in Russian].
28. Zolotarenko A. D. Features of the synthesis of carbon nanostructures and their hydrogen capacity. Dis. For a job. uch. Art. Cand. chem. Sciences, Kiev, 2009. [in Russian].
29. Schur D.V., Zaginaichenko S.Yu., Lysenko E.A., Golovchenko T.N. The forming peculiarities of C₆₀ molecule. Proc. of Int. Conf. "Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems". – Netherlands: Springer, 2007. – P. 53-66.
30. Zolotarenko A.D., Zolotarenko A.D., Zolotarenko A.D., Voichuk G.A., Shchur D.V., Zaginaichenko S.Yu. Synthesis of endofullerenes by the arc method. Deposit // Nanosystems, nanomaterials, nanotechnologies, 2005. - Vol. 3. - No. 4. - P. 1133-1144. [in Russian].
31. Shulga Yu.M., Schur D.V., Baskakov S.A., Simanovskiy A.P., Rogozinskaya A.A., Rogozinskiy A.A., Mukhachev A.P. XRD Patterns of Cathode Deposits Formed in Electric arc Sputtering Zr-Me-Graphite Electrodes // Proc. of NATO ARW "Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. – Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004. – V. 172. – P.137-142.
32. Shchur D.V., Zaginaichenko S.Yu., Matysina Z.A. Carbon Nanomaterials and Phase Transformations in Them; Science and education, monograph, Dnepropetrovsk, 2007, 680p. [in Russian].
33. Bogdanov A.A., Deininger D., Dyuzhev G.A. \\ ZhTF.-2000.-T.70, No. 5.-P.1. [in Russian].
34. Zolotarenko An.D., ZolotarenkoAl.D., Schur D.V., Zaginaichenko S.Yu., The Peculiarities of Nanostructures Formation in Liquid Phase "Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems". – Netherlands: Springer, 2011,Chapter 11 – P.137-150.
35. Shchur D.V., Zaginaichenko S.Yu., Skorokhod V.V. To the mechanism of formation of carbon nanostructures. Collection of abstracts of the ICHMS-2005 conference, Sudak,

- Crimea. - p. 534-537. [in Russian].
36. Schur D.V., Dubovoy A.G., Zaginaichenko S.Yu., Adejv V.M., Kotko A.V., Bogolepov V.A., Savenko A.F., Zolotarenko A.D. Production of carbon nanostructures by arc synthesis in the liquid phase // Carbon, 2007. – Vol. 45. – № 6. – P. 1322-1329.
37. Tenne R., Margulis L., Genut M., Hodes G. Pelyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide // Nature, 1992. – Vol. 360. – P. 444-446.
38. Chopra N.G., Luyken R.J., Cherrey K., Crespi V.H., Cohen M.L., Louie S.G., Zettl A. // Science, 1995. – Vol. 269. – 966 p.
39. Hacohen Y.R., Grunbaum E., Tenne R., Sloan J., Hutchison J.L. Cage structures and nanotubes of NiCl_2 // Nature, 1998. – Vol. 395. – P. 336-337.
40. Cote M., Cohen M.L., Chadi D.J. Theoretical study of the structural and electronic properties of GaSe nanotubes // Phys. Rev. B. 1998. – Vol. 58. – P. 4277-4280.
41. Dubovoy A.G., Perekos A.E., Chuistov K.V. Structure and magnetic properties of small amorphous particles of metal alloy Fe-15 at.% // Metallofizika. - 1984. - T. 6, No. 5. - P. 129-131. [in Russian].
42. Dubovoy A.G., Zalutsky V.P., Ignatiev I.Yu. Structure, magnetic properties and thermal stability of small amorphous particles and an amorphous ribbon of a metal alloy Fe-15 at.% // Metallofizika. – 1986. – T. 8, No. 4. - P. 101-103. [in Russian].
43. Chuistov K.V., Perekos A.E., Zalutsky V.P. et al. Influence of production conditions on the structural state, phase composition and dispersion of electroerosive powders of iron and alloys on its basis // Metallofizika i newest technologies. - 1996. - T. 18, no. 8. - P. 18-25. [in Russian].
44. Chuistov K.V., Perekos A.E. Structure and properties of small metal particles. I. Phase-structural state and magnetic characteristics (review) // Metallophysics and latest technologies. - 1997. - T. 19, No. 1. - P. 36-53. [in Russian].
45. Prigogine I.R., Kondenudi D.I. Modern thermodynamics, Moscow: Mir, 2002, 456 p. [in Russian].
46. Zolotarenko A.D. Effect of the Nature of the Reactor Wall Material on Morphology and Structure of Products Resulted from arc Graphite Sputtering / A.D. Zolotarenko, A.F. Savenko, A.N. Antropov, M.I. Maystrenko, R.N. Nikulenko, A.Yu. Vlasenko, V.K. Pishuk, V.V. Skorokhod, D.V. Schur, A.N. Stepanchuk, P.A. Boyko; Proc. of NATO ARW "Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials.- Boston:Kluwer Academic Publishers, 2004. -V. 172. -P.217-223.
47. Klimontovich Yu.L., Kinetic theory of electromagnetic processes. M.: Science. 1980 .- 377 p. [in Russian].
48. Polak L.S. Non-equilibrium chemical kinetics and its applications. M.: Nauka, 1979. -248 p. [in Russian].
49. Polak L.S., Mikhailov A.S. Self-organization in nonequilibrium physicochemical systems. M.: Nauka, 1983.-286p. [in Russian].
50. Melikhov I.. Physicochemical evolution of solids. M.: Binom. 2014.-312 p. [in Russian].
51. Klimontovich Yu.L. Turbulent motion and the structure of chaos: A new approach to the statistical theory of open systems. M.: Science. 1990.-320 p. [in Russian].
52. Saranchuk V. I., M. A. Ilyashov, V. V. Oshovsky, E. V. Saranchuk. Carbon: unknown about known. Donetsk-2006. UK Center. -400 s. Mechanisms of the realized crystallization of carbon modifications / -P.22. [in Russian].
53. Kobayashi N., Introduction to nanotechnology, Moscow Binom. 2008, - 134p. [in Russian].
54. Kats E.A. Fullerenes, carbon nanotubes and nanoclusters: Genealogy of forms and ideas. - M.: URSS. Publishing house LCI, 2008 .- 296 p. [in Russian].

55. Zaulichny Ya.V., Petrovskaya S.S., Graivoronskaya E.A., Solonin Yu.M. Carbon nanomaterials: electronic structure and processes of structure formation, Kiev Naukova Dumka 2012 -277 p. [in Russian].
56. Butyrin GM, Highly porous carbon materials. Moscow. "Chemistry". 1976 .—192 p.
57. Dyachkov PN, Carbon nanotubes: structure, properties, application. Moscow. Binomial. 2006 .—293 p. [in Russian].
58. Ponomarenko VS, Nazarov YF, Svidersky VP, Ibragimov IM Nanotechnology and its innovative development: a monograph. Kharkiv. VD "Inzhek". - 2008. – 280 p. [in Ukrainian].
59. Sementsov YI, Revo SL, Ivanenko KO, Thermoexpanded graphite. Kyiv SPE "Interservice", 2016, -241 p. [in Ukrainian].
60. Sementsov YI, Formation of structure and properties of sp₂-carbon nanomaterials and functional composites with their participation. Kyiv "SPE Interservice", 2019. -364 p. [in Ukrainian].
61. Sergeev G.B., Nanochemistry. Moscow, Ed. Moscow State University, 2003 .—288 p. [in Russian].
62. Suzdalev IP, Nanotechnology: physicochemistry of nanoclusters, nanostructures and nanomaterials. Moscow : KomKniga, 2009.-592 p. [in Russian].
63. Kartel N.T., Taraseko Yu.A. Zeolites and carbon materials. Chapter 22-28 "Surface Physics and Chemistry". Book II. Surface chemistry (in 3 volumes) . - T.2. - S. 754-967 / Ed. Kartel N.T. and Lobanova V.The. - Kiev: Institute of Surface Chemistry. A.A. Chuiko NAS of Ukraine; LLC "NPP Interservice", 2018. –T.2. - 476. [in Russian].
64. Tarkovskaya I. A., One hundred "professions" of coal. Kiev: Naukova Dumka. -1970. -200 p. [in Russian].
65. Tereshchenko V.P., Kartel N.T. Medical and biological effects of nanoparticles: realities and forecasts. - K : Naukova Dumka. - 2010 .- 240 p. [in Russian].
66. Trefilov V. I., Shchur D. V., Tarasov B. P., Shulga Yu. M., Chernogorenko A. V., Pishuk V. K., Zaginaichenko S. Yu. Fullerenes - the basis of materials of the future. ADEF - Ukraine Kiev. - 2001 .- 148 p. [in Russian].
67. Shpak AP, Kunitsky YA, Prokopenko VA, Smyk SY, Processes of self-organization in materials of different nature. Kyiv, - 2004. - 113 p. [in Ukrainian].
68. Al.D. Zolotarenko, Gavrilyuk NA , An.D. Золотаренко, О.Р. Золотаренко, М.В. Chimbay, A.D. Zolotarenko DV Rat 3D printing of products from biocompatible materials. Proceedings of the 19th International Conference ICHMS-2019 "Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials", Odessa, Ukraine. Published in 2020, p. 356. [in Russian].
69. Al.D. Zolotarenko, Gavrilyuk NA , Gorelov MB , Sementsov Yu.I. , An.D. Золотаренко, О.Р. Золотаренко, М.В. Chimbay, A.D. Zolotarenko. Composites based on polypropylene for 3D printing; International Conference ICHMS-2019 "Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials", Odessa, Ukraine. Published in 2020, p. 357. [in Russian].
70. An.D. Zolotarenko, Gavrilyuk N.A. , Gorelov M.B. , Al D. Zolotarenko, O. P. Zolotarenko, M.V. Chimbay, A.D. Dmitry V. Zolotarenko Schur. Carbon nanostructures as fillers for polymers for 3D printing; International Conference ICHMS-2019 "Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials", Odessa, Ukraine. Published in 2020, p. 358. [in Russian].

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ МЕТОДОМ

А.Д. Золотаренко¹, Е.П. Рудакова², Н.Т. Картель¹, Г.А. Каленюк¹,
А.Д. Золотаренко², Д.В. Щур², Ю.А. Тарасенко¹

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйка Национальной академии наук Украины ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина,
e-mail: o.d.zolotarenko@gmail.com

²Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича Национальной академии наук Украины, 03142, г.Киев, ул. Кржижановского 3
e-mail: a.d.zolotarenko@gmail.com

Исследованы закономерности формирования наноструктур при испарении графита электродуговым методом. Описаны физико-химические процессы в реакторе синтеза при плазменных температурах с учетом поведения частиц в электромагнитных полях при экстремальных градиентах температуры и давления. Предложена последовательность уровней организации материи в процессах формирования структуры по (nano)размерным признакам.

Исследована самоорганизация систем при электродуговом испарении графитовых или графитсодержащих электродов. Рассмотрены механизмы формирования растворимых (фуллерены и фуллереноподобные структуры) и нерастворимых (нанокомпозиты, ВНТ, графены) углеродных наноструктур. Проанализирован процессы, происходящие в реакторе электродугового синтеза:

- процесс распределение заряженных частиц в электрической дуге в разное промежуток времени;
- процессы, происходящие на аноде;
- механизм образования углеродистой пары при испарении графита;
- процессы в газовой фазе и на стенках реактора в условиях электродуговой разряда;
- модель зон реакторного пространства;
- формирование углеродных наноструктур в газовой фазе и на внутренней поверхности реактора.
- использование допированных электродов и металлических вставок (гильз) в качестве катализаторов синтеза углеродных наноструктур.

Проведен анализ особенности формирования наноструктурных модификаций углерода:

- последовательность преобразований, которые несут выходные углеродсодержащие реагенты при формировании наноструктурных модификаций углерода;
- классификация углеродных структур.

Изучена последовательность процессов при формировании сферических углеродных молекул, а также рассмотрены процессы и структурные преобразования.

В научно-исследовательской работе приведены продукты (фуллерены и фуллереноподобные структуры, нанокомпозиты, ВНТ, графены) электродуговой синтеза, а также использованы современные методы анализа для их фиксации и идентификации.

Ключевые слова: Самоорганизация систем, углеродные наноструктуры (УНС), фуллерены, фуллериты, эндофуллерены, экзофуллерены, нанокомпозиты, нанотрубки, УНТ, графены, плазма, электродуговой синтез.

THE MECHANISM OF FORMING CARBON NANOSTRUCTURES BY ELECTRIC ARC-METHOD

**O.D. Zolotarenko¹, O.P. Rudakova², M.T. Kartel¹, H.O. Kaleniuk¹,
A.D. Zolotarenko², D.V. Schur², Yu.O. Tarasenko¹**

¹*O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, street Generala Naumova, 17, Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: o.d.zolotarenko@gmail.com*

²*I.M. Frantsevych Institute of Problems of Materials Science of National Academy of Sciences of Ukraine. street Krzhizhanovsky str., 3, Ukraine, 03142, Kyiv,
e-mail: a.d.zolotarenko@gmail.com*

The regularities of the formation of nanostructures during the evaporation of graphite by the electric ARC – method are studied. Described physicochemical processes in the synthesis reactor . At plasma temperatures taking into account the behavior of particles in electromagnetic fields with extreme temperature and pressure grants. A sequence of organization of matter in the process of forming a structure according to nano-dimensional characteristics is proposed.

The self-organization of systems during electric arc evaporation of graphite or graphite-containing electrodes has been studied. The mechanisms of formation of soluble (fullerenes and fullerene-like structures) and insoluble (nanocomposites, CNTs, graphenes) carbon nanostructures are considered. The processes occurring in the electric arc synthesis reactor are analyzed:

- the process of distribution of charged particles in an electric arc at different times;
- processes taking place at the anode;
- the mechanism of carbon vapor formation during graphite evaporation;
- processes in the gas phase and on the walls of the reactor under the conditions of an electric arc discharge;
- model of the reactor space zones;
- formation of carbon nanostructures in the gas phase and on the inner surface of the reactor.
- use of doped electrodes and metal inserts (sleeves) as catalysts for the synthesis of carbon nanostructures.

The sequence of processes in the formation of spherical carbon molecules is studied, and the processes and structural transformations are considered.

In the research work, the products (fullerenes and fullerene-like structures, nanocomposites, VNT, graphenes) of electric arc synthesis are presented, and modern methods of analysis are used for their fixation and identification.

Keywords: *Self-organization of systems, carbon nanostructures (CNS), fullerenes, fullerites, endofullerenes, exofullerenes, nanocomposites, nanotubes, CNTs, graphenes, plasma, electric ARC synthesis*