

УДК 537.52; 538.9; 539.26

ВЛАДИМИР ИВАНОВИЧ ПОДГОРНЫЙ

кандидат физико-математических наук, доцент кафедры
геофизики и геологии физико-технического факультета
ПетрГУ
podgvlad@psu.karelia.ru

НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПЫЛЕНИЯ ШУНГИТА И ГРАФИТА В ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ

В статье показана возможность модификации структуры шунгита за счет обработки его в дуговом разряде в среде инертного газа и доказана возможность получения из него фуллеренов после такой обработки. В режиме дуги с термокатодом обнаружено формирование катодного депозита в виде цилиндрического стержня. Показана возможность использования такого депозита в качестве распыляемого анода для получения фуллеренов в аргонной и гелиевой дугах.

Ключевые слова: дуговой разряд, шунгит, графит, катодный депозит, фуллерен

ВВЕДЕНИЕ

С момента открытия замкнутых углеродных структур бурными темпами развивались методы их получения. К настоящему времени разработаны такие методы и установки, которые позволяют получать эти вещества в производственных количествах [8]. Одним из наиболее простых способов является дуговой разряд в среде инертного газа. При этом в качестве электродов используют, как правило, графитовые стержни и в качестве среды горения – гелий. Случаи использования других газов весьма редки и довольно скудно описаны в литературе.

При массовом производстве большое значение имеет стоимость конечного продукта. Поэтому целесообразно искать более дешевые заменители как материала электродов, так и среды горения. В качестве последней можно применять аргон, который является намного более дешевым и более распространенным газом по сравнению с гелием. К тому же этот газ

обладает меньшим потенциалом ионизации по сравнению с гелием и, следовательно, меньшим напряжением горения дугового разряда. Поэтому применение аргона в дуге позволит существенно удешевить производство фуллереноподобных структур.

Перспективным и дешевым материалом для электродов дуги на первый взгляд представляется шунгитовая порода. Шунгиты содержат связанный углерод в количестве от долей до 99 % и небольшое количество других компонентов. Методами электронной микроскопии установлено, что в некоторых шунгитах углерод залегает в виде небольших квазисферических наночастиц-глобул размером 10–20 нм [10]. Графитоподобная сетка этих глобул позволяет надеяться на относительную легкость получения из них замкнутых углеродных структур типа фуллеренов. В настоящей работе описываются результаты экспериментальных исследований распыления шунгита и графита в дуговом разряде с целью получения указанных структур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Экспериментальная установка состояла из вакуумного колпака, водоохлаждаемой разрядной камеры цилиндрической формы, системы напуска газа и источника выпрямленного напряжения 60 В. В качестве распыляемого анода использовались либо сколотые образцы шунгита ШЗ (содержащие 98 % углерода) толщиной 4...6 мм, закрепленные на графитовой подложке, либо стержни диаметром 6 мм из графита марки ОСЧ 7-3. В свою очередь, катодом служил либо заостренный в виде конуса графитовый стержень, либо плоская графитовая пластинка размером 30 x 15 x 5 мм. Электроды размещались в горизонтальном положении с торцов разрядной камеры. Катод имел возможность перемещаться вдоль своей оси. Камера размещалась внутри вакуумного колпака. Через смотровые окна, имеющиеся на колпаке, можно было визуально контролировать процессы поджога и горения дуги. С помощью форвакуумного насоса колпак откачивался до давления остаточных газов $p \cong 1$ Па. После этого рабочий объем заполнялся аргоном или гелием марки ВЧ.

Поджог дуги осуществлялся путем разогрева электродов при их кратковременном замыкании. Межэлектродный зазор в рабочем режиме регулировался в пределах 0,1...10 мм. Ток дуги варьировался от 30 до 150 А, а давление аргона – от 1×10^4 до 7×10^4 Па. Время горения дугового разряда составляло около 30 мин.

Объектом исследования служили продукты распыления, образующиеся на стенках разрядной камеры и колпака, на держателях электродов и других деталях внутри разрядной камеры и колпака.

Морфология этих веществ исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-200, просвечивающего электронного микроскопа ЭМ 125 и оптических микроскопов. Элементный анализ производился с помощью электронного растрового микроанализатора Vega-Teskan. Рентгеноструктурные исследования производились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 с использованием $\text{Cr } K_{\alpha}$ -излучения. Инфракрасные спектры (ИК) пропускания полученных веществ в виде прессованных в KBr таблеток измерялись на спектрофотометре Specord M 80.

Образующаяся сажа удалялась со стенок разрядной камеры и заливалась толуолом либо о-ксилолом. После выдержки в течение 2–3 суток окрашенный настой удалялся и заливался чистый растворитель. Такая процедура повторялась несколько раз до тех пор, пока настой не оставался прозрачным в видимой области спектра. Выпаривание растворителя из окрашенного настоя осуществлялось при температуре $T \leq 500$ К при помощи водоохлаждаемого стеклянного дистиллятора.

Спектрофотометрические исследования окрашенных настоев производились с помощью спектрофотометров СФ-26 и КФК-4.

Величина выхода экстракта определялась двумя способами. В первом (весовом) методе измерялось изменение массы сажи до и после экстракции из нее фуллеренов. Во втором методе производилось сравнение оптической плотности окрашенного настоя с плотностями набора эталонных настоев, содержащих различные количества экстракта и одинаковое количество растворителя [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование дуги с шунгитовым анодом

В процессе исследований было установлено, что нагрев образцов в дуге часто приводит к расщеплению цельного куска на несколько плоскопараллельных, достаточно непрочных пластинок толщиной порядка 1–2 мм. Очевидно, что этот эффект является следствием слоистой структуры исходного материала [10]. Причем при быстром подъеме температуры часть пластинок может отлетать от образца, в результате чего его размеры могут сильно измениться. Дуговой разряд способствует образованию в образцах кратера глубиной до нескольких миллиметров, пронизывающего некоторые пластинки насквозь и до некоторой степени скрепляющего их в единое целое.

На рис. 1 приведена микрофотография одного из таких кратеров. Как видно, на его боковой стенке имеются сфероидальные образования размером 1–2 мкм. Очевидно, что они образовались в процессе конденсации углеродного пара. В их элементный состав, определенный с помощью микроанализатора, входят только углерод (96 ат. %) и кислород (4 ат. %).

Визуально было обнаружено, что катодный стержень не распыляется вовсе. Даже наоборот, он увеличивался в длине за счет напыления

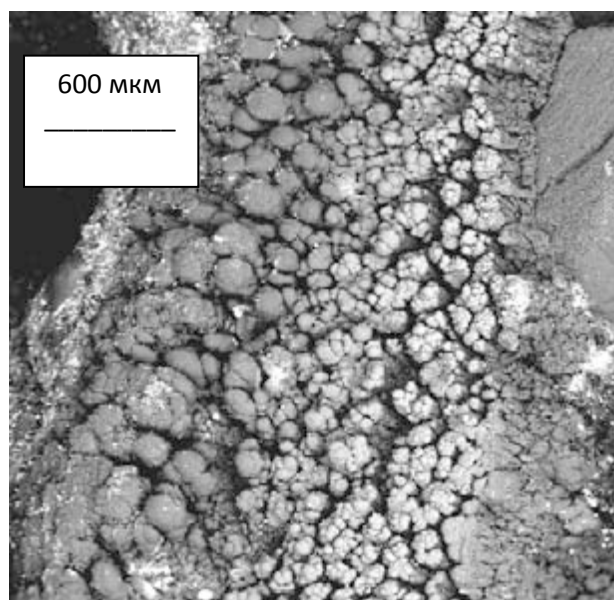


Рис. 1. Микрофотография кратера в шунгите

материала анода и формирования катодного депозита. Длительное горение дуги при небольшом токе разряда $I \leq 50$ А и межэлектродном зазоре $d \leq 0,5$ мм приводило к формированию катодного депозита-нароста в виде неправильной полусферы с выступающими из нее иглообразными отростками. Анализ показал, что периоды элементарной ячейки этого образца соответствуют ромбоэдрической модификации шунгита [1].

Рентгеноструктурные исследования также показали, что дифрактограммы дна и боковых поверхностей кратеров практически совпадают с дифрактограммой катодного депозита.

Таким образом, высокотемпературная обработка шунгита в дуге приводит к формированию графитоподобного материала.

На дифрактограммах продуктов распыления шунгита в отдельных случаях обнаруживались одиночные максимумы и аморфное гало в области углов. Область углов характерна для рефлексов гранецентрированной (ГЦК) структуры фуллерита [1]. Однако длительная выдержка достаточного большого количества (порядка 50 граммов) этих продуктов в толуоле не привела к его окрашиванию, имеющему место при растворении молекул C_{60} или C_{70} . Этот факт можно трактовать как полное отсутствие в них этих молекул и как возможное наличие в продуктах распыления только высших фуллеренов.

Далее, образцы шунгита подвергались плазменной модификации путем длительной (порядка нескольких часов) обработки их в качестве анода дугового разряда при низких токах $I \leq 30$ А. Такая термообработка приводила к существенному изменению морфологии и механических свойств образцов. Слабо скрепленные и хрупкие пластинки спекались в единый конгломерат, обладающий довольно значительной механической прочностью. Одновременно с этим процессом также происходило изменение их кристаллической структуры. Этот процесс иллюстрируется рис. 2 [5]. На нем приведены дифрактограммы образца шунгита на разных этапах такой термообработки в дуге. Появление достаточно узкого и сильного междусеточного рефлекса (002) свидетельствует об увеличении размеров областей когерентности в шунгите и, возможно, о его частичной графитизации.

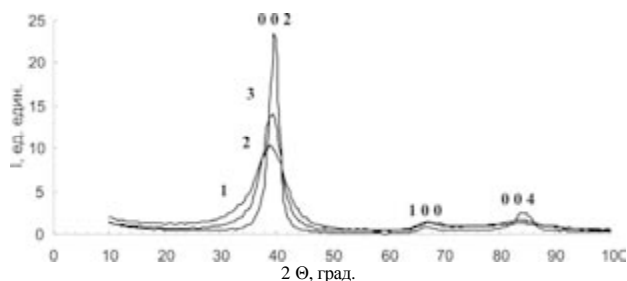


Рис. 2. Дифрактограммы шунгита: 1 – в исходном состоянии, 2 – после начальной обработки в дуге, 3 – после дополнительной модификации дуговым разрядом

Затем этот образец использовался в качестве анода. Настояй толуола на саже, полученной в этих условиях, окрасился в красно-коричневый цвет [4], [5]. На спектральной зависимости оптического пропускания T этого настоя от длины волны λ обнаруживались максимумы поглощения при $\lambda_1 = 470$ нм и при $\lambda_2 = 330$ нм. Как известно, эти максимумы соответствуют возбуждениям молекул C_{70} и C_{60} соответственно [4].

Далее мы проверили возможность использования в качестве анода шунгитового депозита-нароста. С этой целью после формирования нароста длиной около 10 мм дуга выключалась, и графитовый стержень с наростом подключался к положительному электроду источника тока. Настояй толуола на саже, полученной в этих условиях, также показал характерное окрашивание, и на зависимости $T(\lambda)$ появлялись максимумы поглощения при λ_1 и λ_2 [4].

Таким образом, можно предположить, что модифицирование шунгита в графитоподобное вещество в условиях дугового разряда приводит к возможности образования из этого материала молекул фуллеренов C_{60} и C_{70} в процессе вторичного распыления в дуге, тогда как при первичном распылении шунгита этих молекул в продуктах распыления не обнаруживается.

Относительный выход экстракта фуллеренов β из шунгитовой сажи определялся весовым методом по формуле: $\beta = (m_0 - m_1)/m_0$, где m_0 – масса исходной сажи, m_1 – масса сажи после экстракции из нее фуллеренов. В процессе этих измерений было обнаружено, что остаток сажи после отделения фуллеренов (в литературе это вещество в случае графитовой сажи называют чернью или black) чрезвычайно интенсивно сорбирует молекулы воздуха (возможно, в основном молекулы кислорода) при комнатной температуре после прокаливании. Так, масса сажи (порядка 20 мг), прокаленной при 500 К для удаления остатков растворителя, после остывания до комнатной температуры увеличивалась почти в 2 раза. С учетом этого обстоятельства любые весовые измерения (при столь малых количествах сажи) не выглядят однозначными и дают завышенные значения выхода [4]. По нашим оценкам, выход экстракта фуллеренов из шунгитовой сажи не превышал 1–2 масс. %.

При распылении шунгитов в дуговом разряде образование фуллереноподобных структур может происходить за счет двух сильно различающихся механизмов. Во-первых, они могут получаться при испарении глобул или за счет какого-то механизма сворачивания глобулярного углерода с последующим испарением. Во-вторых, эти структуры могут образовываться в углеродно-аргоновой плазме из углеродных кластеров [4]. Поскольку при первичном распылении шунгита в дуге молекулы C_{60} и C_{70} в саже не обнаруживаются, а на дифрактограммах присутствует аморфное гало в области углов, свойственной рефлексам фуллеренов, то можно предположить, что в этом случае

реализуется в основном первый механизм. Очевидно, что размеры глобул таковы, что из них термодинамически выгодно образование только высших фуллеренов или многослойных структур, не окрашивающих растворитель.

После превращения глобулярного углерода в графитоподобное вещество в катодном депозите или в процессе плазменной обработки шунгита формирование молекул фуллеренов при повторном распылении в дуге может реализовываться по второму механизму. Другими словами, теперь эти структуры могут «собираться» в плазме дуги из отдельных атомов или кластеров.

Результаты исследования дуги с графитовыми электродами

При работе дуги в режиме термокатада (ток разряда $I = 50...70$ А, межэлектродный зазор $l = 0,1...0,5$ мм) при всех исследованных давлениях аргона на поверхности катода напротив анода наблюдалось формирование катодного депозита-нароста в виде стержня цилиндрической формы. Очевидно, что в условиях малости межэлектродного зазора большая часть атомов материала анода переносится сквозь слой плазмы и осаждается на катоде. Причем в большинстве случаев устанавливался такой режим горения дуги, при котором величина зазора поддерживалась постоянной самопроизвольно, без всякого управления, и регулировка зазора не требовалась [6].

При силе тока разряда $I \geq 100$ А и межэлектродном зазоре $l \geq 2$ мм на катоде визуально наблюдалось ярко светящееся пятно диаметром около 5 мм, которое произвольным образом (но чаще всего по небольшой окружности) перемещалось по его поверхности. Из этого пятна истекала (также более яркая, чем остальная часть плазмы) «струя» длиной до 5 мм, которая расширялась к концу напоподобие луча прожектора и была направлена в основном под небольшим углом к аноду и к стенкам камеры. С увеличением зазора l до 8–10 мм диаметр этого пятна постепенно уменьшался примерно до 1–2 мм.

Приведенные данные свидетельствуют о работе дуги в этих условиях в режиме с катодным пятном, а «луч прожектора» представляет собой, очевидно, струю ионов материала катода с аномально высокой энергией, исходящую из катодного пятна [8]. Скорость распыления анода и количество образовавшейся сажи в этом режиме было, как правило, меньше, чем в режиме дуги с термокатадом.

Интенсивность окраски настоя толуола на саже, полученной в режиме с катодным пятном, была едва заметной. Вместе с тем на спектральной зависимости $T(\lambda)$ этого настоя наблюдались небольшие максимумы поглощения в области длин волн, свойственной поглощению фуллеренов. Выход экстракта фуллеренов в этом режиме составлял не более 1 мас. % при всех давлениях аргона [6]. Такой низкий уровень выхода в этом

режиме можно объяснить тем, что из катодного пятна вылетают ионы углерода с аномально высокой энергией, которые, по-видимому, разбивают зародыши фуллеренов и в целом не способствуют образованию фуллереноподобных структур. По этим причинам режим с катодным пятном непригоден для получения фуллеренов, и основные усилия были направлены на исследование режима с термокатадом.

В этом режиме выход экстракта из сажи, полученной в аргоновой дуге, составлял около 3 мас. %, а выход экстракта из сажи, полученной в гелиевой дуге, – примерно 12 мас. %. Средняя скорость роста высоты (или длины) депозита-нароста составляла от 0,8 до 1,5 мм/мин [6]. Как правило, она уменьшалась вместе с увеличением давления аргона. Объемная плотность этого нароста-депозита, определенная как отношение массы образца к его геометрическому объему, равнялась примерно $1,2 \times 10^3$ кг/м³. Это значение практически совпадает с плотностью углеродного депозита, полученного в гелиевой дуге [7].

На рис. 3 представлена микрофотография разлома нароста-депозита, полученного при давлении аргона $p = 3 \times 10^4$ Па. Как видно, это образование состоит из наружной квазицилиндрической оболочки и своеобразной внутренней части. В большинстве случаев последняя представляет собой пучок почти параллельных тонких углеродных волокон диаметром около 50 мкм [11].

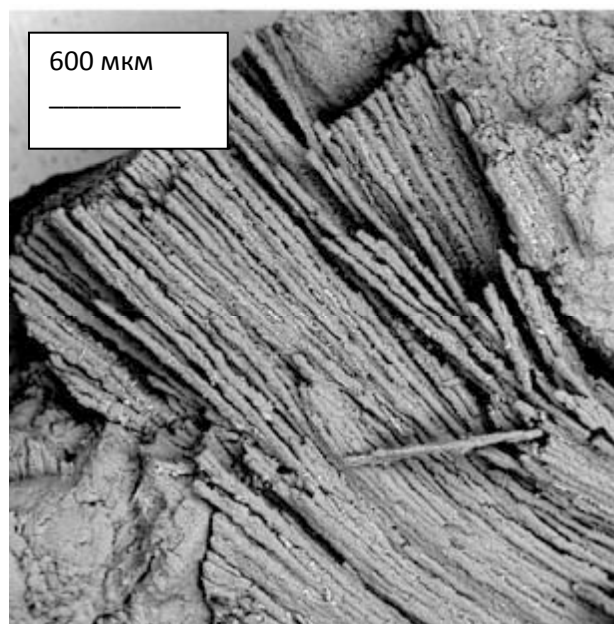


Рис. 3. Микрофотография разлома нароста-депозита при $p = 3 \times 10^4$ Па

В наших исследованиях было установлено, что морфология и внутренняя структура наростов-депозитов в значительной степени зависит от давления p аргона в разряде. При величинах

$p \geq 3 \times 10^4$ Па формировались наросты с рыхлой внутренней структурой и, следовательно, большей внутренней поверхностью. В частности, в них волокна были слабо связаны друг с другом. Причем в этом случае дуга горела очень стабильно, без замыканий, при неизменной величине I . Если же давление p находилось в диапазоне $8 \times 10^3 \dots 2 \times 10^4$ Па, то морфология нароста значительно отличалась от цилиндрической. При этом внутренние волокна имели свивающую структуру и смыкались друг с другом практически без зазора. В этом режиме неоднократно отмечались случаи замыкания электродов из-за неравномерного роста высоты нароста-депозита по сечению [2].

Электронно-микроскопическими исследованиями было обнаружено, что внутренние волокна состоят из соединенных в гроздь сфероидальных углеродных образований. Примерно из таких же, но более мелких образований состоит и наружная оболочка [11].

Нами были проведены достаточно обширные рентгеноструктурные исследования наростов, полученных при различных давлениях аргона. Практически на всех дифрактограммах наблюдались в основном только рефлексы (002), (100), (101) и (004) гексагонального графита [3], [9]. Отсюда следует, что сфероидальные частицы состоят из углеродной фазы, близкой по структуре графиту.

В отдельных случаях, при необычно высокой скорости роста нароста-депозита $v \cong 4$ мм/мин, на его дифрактограммах в области малых углов 2θ обнаруживались небольшие максимумы, совпадающие по своему местоположению с наиболее интенсивными рефлексами ГЦК структуры фуллерита C_{60} [11]. По нашему мнению, этот факт свидетельствует о предельном переходе шаровидных графитоподобных образований в фуллереноподобные структуры.

Как известно, в катодном депозите дугового разряда обнаруживаются и другие наночастицы, а именно углеродные нанотрубки. Подобные объекты наблюдались и в наших исследованиях [2].

Нами было проведено исследование возможности использования катодного депозита-нароста в качестве распыляемого анода в аргоновой и гелиевой дугах. Было обнаружено, что выход экстракта фуллеренов в этом случае в аргоновой дуге составляет около 2 мас. % и около 10 мас. % – в гелиевой. При этом депозит, полученный в аргоновой дуге, вновь принимал стержневидную форму с размерами исходного образца и его можно было еще раз использовать в том же качестве. Поскольку депозит является, вообще говоря, графитоподобным веществом с малыми размерами областей гомогенности, полученные данные указывают на то, что для синтеза фуллеренов нет необходимости в наличии совершенной графитовой структуры анода. Для этой цели вполне подходит любое углерод-содержащее вещество, способное обеспечить

подходящую концентрацию атомов углерода при нагреве. Этот вывод подтверждается также получением фуллеренов из минерала шунгита после его специальной обработки в дуге.

Во всех случаях наличие фуллеренов в газоразрядной саже сопровождалось появлением на дифрактограммах обширного аморфного гало в области малых углов 2θ . Причем высота этого гало увеличивалась вместе с увеличением содержания фуллеренов и с повышением оптической плотности настоя.

На рис. 4 приведены дифрактограммы сажи, образующейся на стенках разрядной камеры и на поверхности катода. На кривой 1 на фоне гало наблюдаются слабые пики, большая часть которых совпадает с наиболее интенсивными линиями ГЦК структуры фуллерита C_{60} .

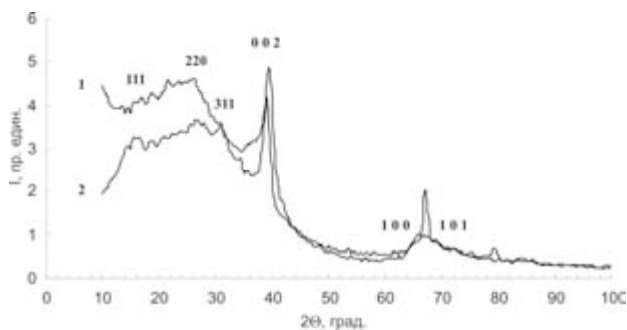


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы сажи: 1 – со стенок разрядной камеры, 2 – с поверхности катода

Уместно отметить общую тенденцию, имеющую место при высокотемпературном синтезе углеродных структур из плазмы дугового разряда: атомы углерода стремятся к достижению гибридизации атомных орбиталей, в какой-то мере отличающейся от плоскостного sp^2 -типа, свойственного графиту, в сторону объемного sp^3 -типа. Поэтому получающиеся графеновые поверхности или сферическими со степенью кривизны R , зависящей от условий синтеза. При достаточно большой степени кривизны образуются структуры типа сфероидальных частиц, наблюдаемых в депозите, или типа глобул в шунгите. При малой величине R формируются замкнутые углеродные структуры типа фуллеренов.

Как известно, для получения графитовой структуры углерода (то есть для формирования графенов с $R \rightarrow \infty$) обязательным этапом является неоднократное прессование и размол образцов турбоостатного углерода с последующим отжигом при достаточно высокой температуре [9]. С этих позиций получение фуллереноподобных структур (то есть получение графенов с R порядка нанометров), наоборот, может происходить только в условиях свободного разлета атомов углерода в паре и при их не слишком высокой концентрации.

По мере повышения температуры и концентрации атомов углерода более предпочтительным, по-видимому, является движение в направлении sp^3 -типа гибридизации атомных орбиталей, то есть в этих условиях должна проявиться тенденция к образованию алмазоподобных структур.

С этой точки зрения для получения линейно-цепочечных карбинов (sp -тип гибридизации) нет необходимости ни в высоких температурах, ни в высокой концентрации атомов углерода в плазме. Наоборот, синтез этой углеродной фазы должен осуществляться в таких условиях, когда у атомов углерода тенденция к формированию sp^2 -типа гибридизации была бы полностью подавлена [2].

Фуллеренсодержащий (окрашенный) настой продуктов распыления в толуоле отделялся от нерастворимого осадка (черни) и помещался в стеклянную испарительную ячейку, в состав которой входило охлаждаемое проточной водой устройство для охлаждения пара. При температуре $T \cong 500$ К производилось выпаривание и переконденсация чистого толуола.

Исследования показали, что основными компонентами кристалликов фуллерита являются углерод (95 ат. %) и кислород (5 ат. %). Других элементов в их объеме с помощью микроанализатора не обнаружено. Большинство примесей располагались на стыке кристаллитов. Их примерный состав следующий: кислород – 4 ат. %, кремний – 0,1 ат. %, хлор – 0,1 ат. %, алюминий – 0,04 ат. % [2].

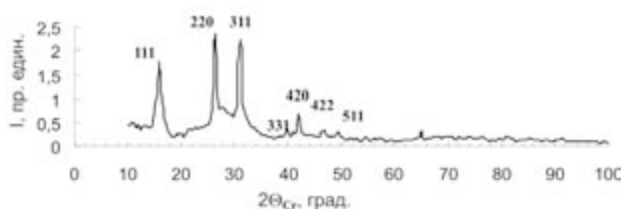


Рис. 5. Дифрактограмма экстракта фуллеренов

На рис. 5 приведена рентгеновская дифрактограмма кристалликов полученного экстракта, а на рис. 6 – их ИК-спектр [2]. На дифрактограмме рис. 5 обнаруживаются только рефлексы (111),

(220), (311), (420), (422) и (511) ГЦК структуры фуллерита C_{60} . Однако в ИК-спектре (рис. 6) видны пики при 528, 576, 1184 и 1432 cm^{-1} , принадлежащие молекуле C_{60} , и пики при 644, 676, 796 и 1184 cm^{-1} , идентифицируемые с колебаниями молекулы C_{70} . (Максимум при 1724 cm^{-1} , возможно, обусловлен валентными колебаниями двойной связи углерода $C = C$.) На основании этих данных можно сделать вывод о том, что молекулы C_{70} не образуют своей решетки в данном случае.

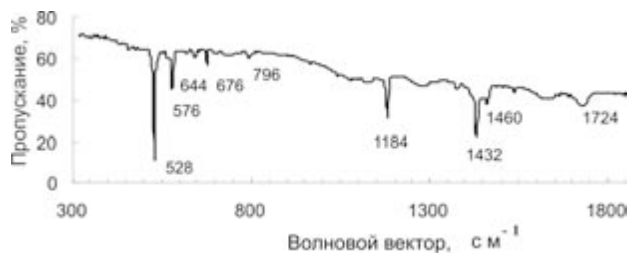


Рис. 6. ИК-спектр экстракта

ВЫВОДЫ

1. Обнаружено, что при первичном распылении шунгита в дуге молекулы фуллеренов C_{60} и C_{70} в саже не регистрируются.
2. Показана возможность модификации структуры шунгита за счет обработки в плазме дугового разряда и доказана возможность получения из них после такой обработки молекул фуллеренов.
3. Исследована морфология наружной и внутренней частей катодного депозита.
4. Показано, что микроструктура внутренней части представляет собой пучок параллельных углеродных волокон, состоящих, в свою очередь, из скопления сфероидальных частиц.
5. Исследована морфология, элементный состав и структура кристалликов фуллерита, образующихся после выпаривания толуола.
6. Показана возможность повторного использования нароста-депозита в качестве анода для получения фуллереноподобных структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алешина Л. А., Подгорный В. И., Стефанович Г. Б., Фофанов А. Д. Исследование распыления шунгитов с помощью дугового разряда // ЖТФ. 2004. Т. 74. № 9. С. 43–46.
2. Подгорный В. И., Белашев Б. З., Киселев В. П., Терновой А. Н., Яковлев А. Н. Исследование морфологии, элементного состава и структуры продуктов распыления дугового разряда в аргоне // Материаловедение. 2007. № 9. С. 37–44.
3. Подгорный В. И., Белашев Б. З., Киселев В. П., Терновой А. Н., Яковлев А. Н. Исследование морфологии, элементного состава и структуры продуктов распыления дугового разряда в аргоне // Материалы X Междунар. конф. «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов». Киев: АНУ, 2007. С. 448–449.
4. Подгорный В. И., Стефанович Г. Б. О некоторых результатах исследования модификации шунгитов в дуговом разряде // Материаловедение. 2006. № 2. С. 8–11.

5. Подгорный В. И., Стефанович Г. Б., Яковлев А. Н., Белашев Б. З. О получении фуллереновых структур путем распыления шунгита и графита в дуговом разряде // Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов. Казань: Плутон, 2005. С. 202–205.
6. Подгорный В. И., Яковлев А. Н. Некоторые особенности получения фуллеренов с помощью дугового разряда в аргоне // Материаловедение. 2005. № 9. С. 42–47.
7. Подгорный В. И., Яковлев А. Н., Белашев Б. З. О некоторых особенностях получения фуллеритов в аргонной дуге // Материалы IX Междунар. конф. «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов». Киев: АНУ, 2005. С. 396–397.
8. Раков Э. Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Логос, 2006. 376 с.
9. Уббеллоде А. Р., Льюис Ф. А. Графит и его кристаллические соединения: Пер. с англ. М.: Мир, 1965. 256 с.
10. Шунгиты – новое углеродистое сырье / Под ред. В. А. Соколова и др. Петрозаводск: Карелия, 1984. 182 с.
11. Podgorny V. I., Yakovlev A. N., Belashev B. Z. On some special features of carbon nanostructure fabrication in argon arc discharge // NATO Security through Science. Series A: Chemistry and Biology. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials / Editors T. N. Veziroglu et al. 2006. P. 745–752.