

УДК 06.54.31

ФУЛЛЕРЕНОВАЯ САЖА ЭЛЕКТРОДУГОВОГО СИНТЕЗА

Е. А. Грузинская^{1,2}, В. А. Кескинов^{1,3}, М. В. Кескинова¹, К. Н. Семенов^{1,2}, Н. А. Чарыков^{1,3}

¹ЗАО «Инновации Ленинградских институтов и предприятий», Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет), Санкт-Петербург, Россия

keskinov@mail.ru

В кратком тематическом обзоре представлены характеристики фуллереновой сажи электродугового синтеза — содержание фуллеренов в саже и фракционный состав фуллеренов в саже. Показано, что указанные характеристики фуллереновой сажи напрямую зависят от того, какие растворители фуллеренов используются при проведении анализа фуллереносодержащих проб.

Ключевые слова: наночастицы, фуллерены, фуллереновая (фуллереносодержащая) сажа, электродуговой синтез.

1. Введение

Открытие фуллеренов в 1985 году вызвало огромный интерес в научном сообществе, и с этого момента эти углеродные наночастицы привлекают к себе все большее и большее внимание. Основой для получения фуллеренов являются высокотемпературные пары углерода. В 1990 году В. Кретчмер и Д. Хаффман с соавторами разработали метод получения граммовых количеств фуллеренов путём сжигания графитовых электродов при электрическом нагреве в атмосфере гелия при низком давлении [1]. Следующим шагом стало использование электрической дуги [2].

До настоящего времени электродуговой метод остается самым востребованным, т.к. остается единственным методом получения фуллеренов в количествах, достаточных для практических нужд и, кроме того, позволяет получать фуллерены, не содержащие кислород, в отличие, например, от метода сжигания углеводородов. В процессе эрозии графитового анода под воздействием высокой температуры чистый углерод испаряется в атмосфере инертного газа с образованием сажи и фуллеренов, которые вместе конденсируются на охлаждаемых стенках камеры. Попадание в зону синтеза химически активных газов (кислород, азот, водород), а также недостаточное охлаждение, тормозят процесс образования фуллеренов. В работе [3] был выявлен факт постоянства относительного содержания фуллеренов C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{84} в продуктах при широком диапазоне изменений условий электродугового синтеза, когда суммарный выход фуллеренов меняется более чем в 10 раз. Еще в 1993 году в статье [4] было отмечено, что содержание кластеров углерода в саже, полученной сжиганием графитовых электродов в электрической дуге в атмосфере гелия, может колебаться в диапазоне от 3 до 44%.

Задачей большого количества исследований являлось определение оптимальных параметров электродугового метода для получения максимального выхода фуллеренов. В этом обзоре мы упомянем лишь некоторые российские разработки.

С точки зрения авторов [5], совершенствование дугового метода, не изменяя его принципиального содержания, заключается в оптимизации межэлектродного расстояния,

давления и рода буферного газа, диаметра охлаждаемого сборника сажи, силы разрядного тока, некоторого изменения диаметра электродов, конструкции их подачи и охлаждения, придания им вращения и т.д.

В работе [6] было изучено влияние параметров процесса электродугового испарения графита (давление гелия, плотность тока, скорость испарения графита) на выход фуллеренов C_{60} и C_{70} . Установлены параметры процесса (230 А/см², 75 тор, 340 мг/мин), при которых достигается максимальный выход фуллеренов C_{60} и C_{70} 24 масс %.

В работе [7] описана схема улучшенной установки с использованием электрической дуги в атмосфере гелия для получения фуллеренсодержащей сажи с повышенным содержанием фуллеренов. Установлено, что температура охлаждающей поверхности оказывает большое влияние на выход фуллеренов из сажи. Вместо воды камера охлаждалась жидким азотом, что позволило увеличить выход фуллеренов в 1,4 раза. Выявлено, что выход фуллеренов можно значительно увеличить, если понизить температуру верхних слоев сажи, которые в наибольшей степени подвергаются нагреву за счет излучения дуги. Например, роль теневого экрана может выполнять медная водоохлаждаемая спираль, которая охватывает дугу со всех сторон, захватывая анод и катод. Общий выход фуллеренов C_{60} и C_{70} в установке с охлаждаемой медной спиралью достигает 25%. По мнению автора, представленные технологические данные, не проясняя механизма формирования фуллеренов, являются очень ценными с точки зрения повышения содержания фуллеренов в саже.

Авторы статьи [8], усовершенствовав геометрию электродов и изменив поток газа и электрическую схему питания дугового разряда, создали установку со 100% выходом фуллеренов. Снятая со стен камеры фуллереновая сажа быстро и полностью растворялась в бензоле. С точки зрения авторов такой эффект получен в результате совмещения в разрядном устройстве турбулентного потока газа с полым электродом. После предварительной откачки в камеру (70×150 мм) подавали рабочий газ (He, Ar) под давлением 1,2 атм. Дуговой разряд включали на 5 и 7 минут при величине тока дуги 70 А с расходом газа 0,31 л/мин, напряжение на разряде поддерживали на уровне 19–22 В. Величина депозита уменьшилась в 5–6 раз. Масс-спектры продуктов синтеза содержали линии фуллеренов C_{60} , C_{70} и серии C_{74+2n} , где $n = 0–40$.

С точки зрения авторов [9], электрическая дуга, горящая между графитовыми электродами в атмосфере гелия при давлении 200 тор — это наиболее эффективный способ получения граммовых количеств фуллеренов в лабораторных условиях.

Содержание фуллеренов в фуллереновой саже, производимой на действующих в настоящее время установках электродугового синтеза, согласно литературным данным, приведенным ниже, составляет или 10% или более 7%. В частности, в соответствии с комплексной технологией получения фуллеренов, конечными продуктами которой являются фуллерен C_{60} с чистотой 99,5%, фуллерен C_{70} с чистотой 98% и концентрат высших фуллеренов [10], в результате электродугового испарения графита (плотность тока — 300 А/см², оптимальная скорость испарения графита ~ 75 г/час, расчетное количество электродов ~ 58 кг, суммарное время испарения электродов — более 770 рабочих часов, выход фуллеренсодержащей сажи ~ 40% от веса испаренного графита) получают фуллеренсодержащую сажу с содержанием в ней фуллеренов ~ 10%.

В таблице 1 представлены взятые из различных литературных источников характеристики фуллереновой сажи, получаемой по методу электродугового синтеза: содержание фуллеренов в саже и фракционный состав фуллеренов. В цитируемых источниках присутствует информация и о составе фуллеренов в фуллереновой саже, и о составе экстракта из фуллереновой сажи. Источники, в которых говорится именно о составе экстракта из фуллереновой сажи, отмечены звездочкой.

ТАБЛИЦА 1. Характеристики фуллереновой сажи, получаемой по методу электродугового синтеза

№ п/п	Заявитель, страна	Содержание фуллеренов в саже, %	Фракционный состав фуллеренов, отн. масс. %	Источник
1	МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия	10	нет данных	[9]
2	Петербургский институт ядерной физики РАН, Россия	10	нет данных	[10]
3	Sigma-Aldrich, США	более 7	76 C ₆₀ , 22 C ₇₀ , остаток — высшие фуллерены	[11]
4	MER Corporation, США	более 7	75 C ₆₀ , 22 C ₇₀ , 3 — высшие фуллерены	[12]*
5	The Hong Kong University of Science and Technology, Китай	нет данных	65–85 C ₆₀ , 10–30 C ₇₀ , остаток — высшие фуллерены	[13]
6	Rosseter Holdings Limited, Кипр	нет данных	80–90 C ₆₀ , 10–15 C ₇₀ и не более 3–4 высших фуллеренов	[14]
7	Institut de Physique et Chimie des Materiaux de Strasbourg, Франция	нет данных	73 C ₆₀ , 23 C ₇₀ , 3–4 — высшие фуллерены	[15]
8	НеоТекПродакт, Россия	более 7	75±5 C ₆₀ , 25±5 C ₇₀ , 1–3 — высшие фуллерены	[16]*
9	Университет водных коммуникаций, НПО «ВМППАВТО», Россия	10	65 C ₆₀ , 32–33 C ₇₀ и 2–3 — высшие фуллерены	[17]
10	ЗАО «Углеродные технологии и материалы» и другие, Россия	10	14,69 C ₅₀ –C ₅₈ , 63,12 C ₆₀ , 5,88 C ₆₂ –C ₆₈ , 13,2 C ₇₀ , 3,06 C ₇₂ –C ₉₂	[18]
11	Петербургский институт ядерной физики РАН и другие, Россия	нет данных	75–85 C ₆₀ , 15–27 C ₇₀ и 2–4 — высшие фуллерены	[19]
12	Петербургский институт ядерной физики РАН и другие, Россия	нет данных	62–88 C ₆₀ , 10–35 C ₇₀ , включая их оксидные формы, более 1,5 — высшие	[20]*

Содержание высших фуллеренов, согласно данным таблицы, составляют не более 4% от суммарного веса всех фуллеренов. Исключением являются данные [13]: в примере патента указан следующий фракционный состав: 60% C_{60} , 25% C_{70} и 15% — высшие фуллерены, при этом в описании патента фракционный состав обозначен следующим образом: 65–85 C_{60} , 10–30 C_{70} , остаток — высшие фуллерены. Среднее значение соотношения C_{60}/C_{70} в смесях фуллеренов (таблица 1), находится на уровне 3,0–3,8 за исключением смеси, обогащенной по фуллерену C_{60} , для которой $C_{60}/C_{70} = 6,8$ [14] и смеси, обогащенной по фуллерену C_{70} — $C_{60}/C_{70} = 2,0$ [17]. Следует отметить также, что в работе [18] нестандартно указан фракционный состав фуллеренов: 14,69% C_{50} – C_{58} , 63,12% C_{60} , 5,88% C_{62} – C_{68} , 13,2% C_{70} , 3,06% C_{72} – C_{92} . Отличается от всех приведенных в таблице данных также и информация о фракционном составе фуллеренов, изложенная в работе [20]: в патенте имеются сведения о содержании оксидных форм фуллеренов, которые, по мнению авторов неизбежно присутствуют в исходных экстрактах фуллеренов. В примере патента представлен следующий состав экстракта смеси фуллеренов по данным HPLC-анализа: 72,7 C_{60} , 0,5 $C_{60}O$, 24,4 C_{70} , 1,6 $C_{76/78}$, 0,8 C_{84} , $C_{70}O$ — нет, C_{96} — нет.

В приведенных в таблице публикациях в основном отсутствуют сведения о способах определения как содержания фуллеренов в саже, так и фракционного состава фуллеренов в саже. Далее будет показано, что указанные характеристики фуллереновой сажи напрямую зависят от того, какие растворители фуллеренов используются при проведении анализа фуллеренсодержащих проб.

Известно, что фракционный состав экстракта из фуллереновой сажи может варьироваться в некоторых пределах в зависимости от условий электродугового синтеза фуллереновой сажи и способа экстракции фуллереновой смеси из последней [21]. В этой работе представлены результаты исследования процесса экстракции фуллереновой смеси из фуллереновой сажи, полученной методом плазменной эрозии графитовых стержней в атмосфере гелия. Отмечено, что процесс экстракции фуллереновой смеси из фуллереновой сажи зависит от целого ряда внешних факторов: например, от соотношения количеств твердой фазы и растворителя, от температуры и способа перемешивания гетерогенных смесей, от типа растворителя. Были изучены процессы экстракции фуллереновой смеси из фуллереновой сажи различными растворителями. Была определена полнота и эффективность экстракции, а также фракционный состав экстрагированных фуллереновых смесей — т.е. относительное содержание легких (C_{60} , C_{70}) и высших (C_{76} , C_{78} , C_{84} и т.д.) фуллеренов в смеси. Экстракцию вели из 300 мг сажи 30 мл растворителя при 25 °С. Экстракция при таком соотношении фаз естественно не гарантирует полного извлечения фуллеренов из сажи. Тем не менее, было показано, что полнота экстрагирования и фракционный состав фуллереновой смеси зависит от типа растворителя. Фуллеренсодержащие пробы анализировались методами электронной спектrophотометрии, высокоэффективной жидкостной хроматографии высокого разрешения (ВЭЖХ или HPLC — High Performance Liquid Chromatography), а также гравиметрическим методом.

В таблице 2 приведены данные по содержанию фуллеренов в саже по результатам спектrophотометрического, гравиметрического и ВЭЖХ-анализа.

Данные по содержанию фуллеренов в саже, полученные спектrophотометрическим, гравиметрическим и методом ВЭЖХ в целом убедительно согласуются друг с другом, несмотря на то, что первый из них не учитывает содержание высших фуллеренов (C_{76} , C_{78} , C_{84}) в пробе и также, несмотря на то, что спектrophотометрическое определение проводится на длинах волн 335,7 нм и 472,0 нм, а спектrophотометрическое детектирование при ВЭЖХ-хроматографии — на длине волны 254,0 нм, при этом гравиметрическое определение — единственное прямое и, поэтому, вероятно, наиболее точное.

ТАБЛИЦА 2. Содержание фуллеренов в саже по результатам спектрофотометрического, гравиметрического и ВЭЖХ-анализа

№ п/п	Растворитель	Содержание фуллеренов $C_{60}+C_{70}$ в саже по данным спектрофотометрического анализа, масс.%	Суммарное содержание фуллеренов в саже по данным ВЭЖХ-анализа, масс.%	Суммарное содержание фуллеренов в саже по данным гравиметрического анализа, масс.%
1	α -хлорнафталин	14,0	14,7	14,6
2	о-дихлорбензол	8,5	9,0	9,3
3	о-ксилол	7,8	8,0	8,3
4	толуол	5,0	6,0	6,0
5	бензол	5,3	5,3	5,3
6	четырёххлористый углерод	4,6	2,3	4,3
7	н-гексан	0,53	0,47	0,67

В таблице 3 представлены характеристики фуллереновой сажи: суммарное содержание фуллеренов в саже и их фракционный состав, полученные с использованием ВЭЖХ-анализа.

Следует отметить также, что по данным спектрофотометрического анализа содержание легкого фуллерена — C_{60} в смеси $C_{60}+C_{70}$, (отн. масс.%) существенно зависит от применяемого растворителя: α -хлорнафталин — 64; о-дихлорбензол — 75; о-ксилол — 75; толуол — 75; бензол — 71; четырёххлористый углерод — 76; н-гексан — 91.

Таким образом, меняя растворитель, можно получать экстракты фуллеренов, обогащенные теми или иными фуллеренами. Следует отметить также, что сравнение различных

ТАБЛИЦА 3. Суммарное содержание фуллеренов в саже и их фракционный состав по результатам ВЭЖХ-анализа

№ п/п	Растворитель	Суммарное содержание фуллеренов в саже, масс. %	Фракционный состав фуллеренов, отн. масс. %					
			C_{60}	C_{70}	C_{76}	C_{78}	C_{84}	Высшие фуллерены
1	о-дихлорбензол	9,0	74	24	0,83	0,28	0,59	1,9
2	о-ксилол	8,0	76	22	0,65	0,20	0,52	1,5
3	толуол	6,0	75	24	0,38	0,14	0,39	1,0
4	бензол	5,3	78	21	0,34	0,11	0,37	0,9
5	четырёххлористый углерод	2,3	73	25	1,1	0,44	1,1	2,6
6	н-гексан	0,47	90	10	0,00	0,00	0,00	0,0

методов получения фуллереновой сажи по содержанию фуллеренов в саже и по их фракционному составу, будет корректным лишь в том случае, если при анализе фуллереносодержащих фаз используется одна и та же методика, и в частности — один и тот же растворитель фуллеренов.

Для анализа фуллереносодержащих фаз в ЗАО «Инновации Ленинградских институтов и предприятий» (ЗАО ИЛИП) используют три метода: гравиметрический, электронной спектрофотометрии и высокоэффективной жидкостной хроматографии высокого разрешения (ВЭЖХ).

2. Гравиметрический метод

Гравиметрическим методом определяют исключительно суммарную массу экстрагированных фуллеренов. Растворы экстрагированной смеси фуллеренов заданного объема (обычно $10,00 \pm 0,02$ см³) помещаются в заранее взвешенные бюксы, упариваются досуха и выдерживаются в течение 2 часов при температуре 150 ± 5 °С и остаточном давлении $P \leq 0,01$ мм.рт.ст. Затем бюксы снова взвешивают, и по оставшейся массе рассчитывают суммарное содержание фуллеренов в саже. Растворитель подбирают из условий высокой растворимости в нем фуллеренов, относительно невысоких температур кипения и наименьшей токсичности. Обычно это одно из ароматических соединений (толуол, один из ксилолов (о-, м-, п-) или галогенбензолов). В ЗАО ИЛИП используют о-ксилол.

3. Спектрофотометрический метод

Измерения проводят на двухлучевом спектрофотометре SPECORD M-40 при длинах волн 335,7 и 472,0 нм. Точность фиксации длины волны λ составляет $\pm 0,5$ нм, фотометрическая точность при ширине спектрофотометрической кюветы 1 см составляет $\pm 0,005$ отн.ед. Перед анализом растворы многократно разбавляются растворителем. В качестве раствора сравнения всегда выступает чистый растворитель. Расчет концентраций проводят на основании эмпирических формул, которые были получены для растворов смесей фуллеренов в работе [22]:

$$C(C_{60}) = 13,1[D_{335,7} - 1,81D_{472,0}], \quad (1)$$

$$C(C_{70}) = 42,5[D_{472,0} - 0,0081D_{335,7}], \quad (2)$$

где: $C(C_i)$ — концентрация фуллерена C_i в растворе в мг/л, D_i — оптическая плотность раствора на длине волны $\lambda = i$ нм при ширине спектрофотометрической кюветы 1 см, концентрацией высших фуллеренов C_i ($i \geq 76$) в растворе в данных определениях пренебрегали. Суммарная ошибка в определении концентраций легких фуллеренов C_i ($i = 60, 70$) в растворе составляла не более 5 отн. %.

В настоящее время при определении содержания фуллеренов C_{60} и C_{70} в фуллереновой саже спектрофотометрическим методом в качестве растворителя используют о-ксилол. Как правило, соотношение сажа: растворитель берется в пределах 150–200 мг сажи/100 мл о-ксилола, время насыщения ~ 60 минут, температура — комнатная. В таких условиях можно быть уверенным в практически полном экстрагировании смеси легких и высших фуллеренов из сажи. Экзотические формы фуллеренов типа олигомеров, эпоксидов при этом целиком не экстрагируются.

4. Метод жидкостной хроматографии

В настоящее время определение концентраций фуллеренов в растворах смеси фуллеренов методом жидкостной хроматографии проводят на жидкостном хроматографе

Shimadzu LC-20 со спектрофотометрическим детектором с рабочим диапазоном 190–360 нм. Детектирование проводят на двух длинах волн 300 и 315 нм, размеры колонки 4,6 мм × 250 мм, в качестве растворителя фуллеренов используют толуол. Методом ВЭЖХ определяют как концентрации легких, так и концентрации высших фуллеренов.

В дополнение к информации, приведенной в таблице 1, следует сказать, что технологический цикл ЗАО ИЛИП позволяет получать в настоящее время фуллереновую сажу с содержанием фуллеренов в пределах 10–12% и экстракт фуллеренов следующего состава: 55–80% C₆₀, 25–45% C₇₀, 1–3% высших фуллеренов [23]. Фуллереновую сажу получают методом плазменной эрозии графитовых стержней в атмосфере гелия по технологии, являющейся модификацией метода Кретчмера. Технология защищена несколькими патентами [24–28].

Литература

- [1] Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. Solid C₆₀: a new form of carbon // Nature (London). — 1990. — V. 347. — P. 354–358.
- [2] Smalley R.E., Haufler R.E. Electric arc process for making fullerenes // Патент США № 5227038. — William Marsh Rice University. — МПК C01B 31/02, C01B 031/00, № 07/771,741, заявл. 04.10.1991; опубл. 13.07.1993.
- [3] Рябенко А. Г. Механизмы образования и взаимодействия углеродных нанокластеров // Дис. докт. физ.-мат. наук. — Черноголовка, 2009. — 208 с.
- [4] Соколов В.И., Станкевич И.В. Фуллерены — новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства // Успехи химии. — 1993. — Т. 62, № 5. — С. 455–473.
- [5] Сысун В.И. Фуллерены. Синтез, методы получения // НОЦ «Плазма». — Петрозаводск. — 2002. — URL: <http://plasma.karelia.ru/>
- [6] Фурсиков П.В. Исследование фуллереносодержащих продуктов электродугового испарения графита // Дис. канд. хим. наук. — Черноголовка, 2002. — 150 с.
- [7] Тихомирова Г.В. Углеродные наноматериалы. — Екатеринбург: Уральский федеральный университет, Институт естественных наук, 2011. — 70 с.
- [8] Касумов М.М., Покропивный В.В. Повышение выхода фуллеренов в дуговом разряде под действием потока газа в полом электроде // Журнал технической физики. — 2007. — Т. 77, Вып. 7. — С. 136–138.
- [9] Сидоров Л.Н., Юровская М.А. и др. Фуллерены: Учебное пособие. — М.: Издательство «Экзамен», 2005. — 688 с.
- [10] Лаборатория нейтронных физико-химических исследований // URL: www.rusnor.org/upload/My/konf3/lebedev.ppt
- [11] Sigma-Aldrich. 572497 Aldrich. Fullerene soot (as produced) // URL: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/572497?lang=en&ion=RU>
- [12] MER Fullerene Products. Item: Fullerene Soot. — Materials and Electrochemical Research (MER) Corporation. — // URL: www.mercorp.com/fullbro.pdf
- [13] Ng Ka Ming. Separation of fullerene C₆₀ and C₇₀ using crystallization // Патент США № 7875086. — The Hong Kong University of Science and Technology. — МПК B01D 9/00, № 11/652,475; заявл. 12.01.2007, опубл. 25.01.2011.
- [14] Ryzhkov V.A. Method and device for producing higher fullerenes and nanotubes // Патент США № 6884405. — Rosseter Holdings Limited. — МПК C01B 31/00, C01B 31/02, D01F 009/12, № 09/961,528; заявл. 24.09.2001; опубл. 26.04.2005.
- [15] Gallani Jean-Louis. (Endo)fullerenes: from production to isolation // Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg. — 2011. — URL: www-ipcms.u-strasbg.fr/spip.php?article2166
- [16] Прайс лист на фуллерены. ООО Научно-производственная компания НеоТекПродакт // URL: www.neotechproduct.ru/about_us
- [17] Цветков Ю.Н., Патраков В.С. Влияние фуллереновой сажи и дисульфида молибдена на трибологические характеристики пластичной смазки ЦИАТИМ-201 // Трение, износ, смазка. — 2008. — Т. 10, № 1. — С. 4–14.
- [18] Игуменова Т.И., Попов Г.В., Герасимов В.И. Особенности влияния фуллереновой сажи на свойства эластомеров // RUSNANOTECH 09. Углеродные наноматериалы: наноалмазы, углеродные нанотрубки, фуллерены, графен. Стендовые доклады. URL:

- http://rusnanotech09.rusnanoforum.ru/Public/LargeDocs/theses/rus/poster/09/Igumenova_TI_GOU_VPO_VGTA_Osobennosti_vliyaniya.pdf
- [19] Трунов В. А., Лебедев В. Т. и др. Некоторые возможности нейтронных методов в исследовании материалов и компонентов устройств, применяемых в водородной энергетике // Кристаллография. — 2007. — Т. 52, № 3. — С. 536–544.
- [20] Седов В.П., Колесник С.Г. Способ получения фуллерена C_{70} // Патент РФ № 2455230. — ПИЯФ РАН. — МПК⁷ C01B31/02, № 2010134077/05, заявл. 13.08.2010, опубл. 10.07.2012, Бюл. № 19.
- [21] Цветкова Л.В., Кескинов В.А., Чарыков Н.А. и др. Экстракция фуллереновой смеси из фуллереновой сажи органическими растворителями // Журнал общей химии. — 2011. — № 5. — С. 832–839.
- [22] Ponomarev N., Yudovich M.E., et al. Some features of analysis of solutions of fullerenes C_{60} and C_{70} by their absorption spectra // Opt. a. Spectr. — 2000. — V. 88, № 2. — P. 195–197.
- [23] Фуллерены. ЗАО ИЛИП // URL: www.ilip.ru
- [24] Abduguev R.M., Alekhin O.S., Gerasimov V.I., Losev G.M., Nekrasov K.V., Nikonov Yu.A., Soroka A.I., Charykov N.A. Fullerene-containing carbon black manufacture method // WO2005070826 (A1), МПК C01B31/02, C09C1/48, № PCT/RU2005/000025; заявл. 21.01.2005; опубл. 04.08.2005.
- [25] Abduguev R.M., Alekhin O.S., Gerasimov V.I., Losev G.M., Nekrasov K.V., Nikonov Yu.A., Charykov N.A. Device for producing a fullerene-containing black // WO2005087662 (A1), МПК C01B31/02, № PCT/RU2005/000119; заявл. 11.03.2005; опубл. 22.09.2005.
- [26] Абдугуев Р.М., Алехин О.С., Герасимов В.И., Лосев Г.М., Некрасов К.В., Никонов Ю.А., Сорока А.И., Чарыков Н.А. Способ получения фуллеренсодержащей сажи // Патент РФ № 2256608. — ООО НПП «Энергосберегающие технологии». — МПК⁷ C01B31/02, № 2004102068/15; заявл. 23.01.2004; опубл. 20.07.2005; Бюл. № 20.
- [27] Абдугуев Р.М., Алехин О.С., Герасимов В.И., Лосев Г.М., Некрасов К.В., Никонов Ю.А., Чарыков Н.А. Установка для получения фуллеренсодержащей сажи (варианты) // Патент на полезную модель РФ № 39129. — ООО НПП «Энергосберегающие технологии». — МПК⁷ C01B31/02, № 2004108308/22, заявл. 18.03.2004, опубл. 20.07.2004.
- [28] Намазбаев В.И., Неймарк М.С., Чарыков Н.А. Способ получения фуллеренсодержащей сажи и устройство для реализации этого способа // Патент РФ № 2418741. — ЗАО ИЛИП. — МПК C01B31/02, B82B3/00, № 2009117493/05; заявл. 29.04.2009; опубл. 20.05.2011; Бюл. № 14.