

Нанотехнології в енергетиці

УДК 620.22:621.3.049.7

Вавриш А.С., аспірант,
Марчук Ю.В., канд. техн. наук, **Праженнік Ю.Г.**
Інститут газу НАН України, Київ
вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: antonina.v@gmail.com

Методи дослідження будови та чистоти вуглецевих нанотрубок (Огляд)

Протягом декількох останніх десятиліть вуглецеві нанотрубки поступово стають важливим індустріальним матеріалом. Недостатність та несистематичність інформації щодо методів дослідження чистоти та будови вуглецевих нанотрубок призводить до неможливості співставлення результатів, отриманих різними авторами. Ця стаття є оглядом наукової літератури з єдиною метою — розглянути та підсумувати такі існуючі методи, як скануюча електронна мікроскопія, просвічуюча електронна мікроскопія, спектроскопія комбінаційного розсіювання світла, термогравіметричні методи аналізу, а також адсорбції газу для вивчення поверхні. Зроблено огляд існуючих дефектів у графеновому шарі та нанотрубках. *Бібл. 72, рис. 3.*

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, дефекти, методи дослідження.

1. Введення

У 1991 р. в журналі Nature вийшла стаття Ідзіма, де він розповідав про структурну морфологію багатостінних вуглецевих нанотрубок, які виявив за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії з високою роздільною здатністю та дифракцією електронів [1]. Ця стаття стала відправною точкою для багатьох вчених, які вбачали перспективу у використанні вуглецевих нанотрубок (ВНТ) у промисловості та техніці. Без сумнівів, чистота та однорідність отриманих зразків були одним із важливих питань, що перешкодою виникли на шляху до широкого використання цього матеріалу. І досі дослідники задаються питанням, як швидко та якісно визначити кількість нанотрубок у купі сажі, відрізнити одностінні та багатостінні трубки чи нанотрубки від нановоло-

кон? Адже подібна інформація дуже важлива для технічних характеристик матеріалу.

Отримані Ідзімою нанотрубки були зроблені при екстремально високих температурах (близько 3500 °С) з використанням дугового розряду між графітовими електродами [1]. Також використовують значно нижчі температури (близько 700–950 °С), при цьому застосовують катализатори для хімічного осадження з парової фази (CVD, Chemical Vapor Deposition). Цей метод був розроблений у 1970-х рр. [2]. При будь-якому методі отримання масив вуглецевого матеріалу, крім самих нанотрубок з різними характеристиками, нараховує велику кількість домішок (аморфний вуглець, наночастинки графіту, частинки катализаторів та ін). Тому розробка міжнародних стандартів для технічних характеристик вуглецевих нанотрубок, а

також методи оцінки цих показників є дуже важливими.

Національне космічне агентство Америки (NASA) разом з Національним інститутом стандартів та технології США (NIST, National Institute of Standards and Technology) розробили інструкцію щодо методів дослідження одностінних ВНТ [3]. Спираючися на цю інструкцію, вважаємо, що інтерес становлять такі характеристики та вимірювання: 1) типи вуглецевих нанотрубок (одностінні чи багатостінні, концентричні циліндри чи складені чашечки, кількість стінок); 2) конфігурація кінців нанотрубок (закриті, відкриті, капсульовані каталізатором); 3) опис будь-якої розгалуженості; 4) ширина та діаметр внутрішньої стінки чи трубки (середня та діапазон); 5) морфологія нанотрубки уздовж довгої осі (прямі, вигнуті, зв'язані у пучки чи агломерати); 6) перевага гексагональної орієнтації масиву в середині трубок вздовж їх осей; 7) розмір частинок каталізатора, що використовувався у виробництві; 8) молекулярна вага (середня та діапазон); 9) властивості частинок: форма, розмір (середня та розподіл), вага, площа поверхні (середня та розподіл), співвідношення розподілу поверхня/об'єм, агрегація/агломерація; 10) структурні дефекти.

2. Відбір та підготовка зразків до аналізу

Вперше вуглецеві нанотрубки були виявлені як побічний продукт природних та промислових процесів [4]. Наприклад, багатостінні ВНТ були знайдені на лісових попелищах та при приготуванні їжі в домашніх умовах на пропані чи при спалюванні природного газу в печах [5, 6].

Отримання відтворюваних та статистично достовірних зразків нараховує багато труднощів. З точки зору лабораторних досліджень та промислового використання відбір проб залежить від призначення досліджуваного матеріалу. Так само, як ні один метод дослідження не характеризує ВНТ повністю, жодна з форм підготовки зразків не підходить для будь-яких методів дослідження. Вуглецеві трубки, як правило, гідрофобні. Таким чином, вони не легко диспергуються у воді. Використання ультразвуку дає результат, але без додавання поверхнево-активних речовин (ПАР) нанотрубки випадають із водної суспензії протягом декількох хвилин. Використання органічних розчинників (наприклад, ацетон, толуол, хлороформ, метанол та етанол) останнім часом стало більш поширеним. Для спектроскопії замість дисперсії в кюветі зразки ВНТ можуть бути

розсіяні за допомогою аерографу [7] на прозорий слайд. Леткі розчинники випаровуються, а в разі використання ПАР, залишок слід розглядати з урахуванням властивостей останніх. Плівки нанотрубок можуть бути отримані з розчину на целюлоїдних чи тефлонових фільтрах [7]. Подібні плівки добре вивчені за допомогою спектроскопії комбінаційного розсіювання світла та скануючої електронної мікроскопії.

У роботі [8] досліджено поведінку седиментації в рамках центрифугування ВНТ-вмісного матеріалу. Отримані дані корелювалися з оптичною спектроскопією. Подібні результати наведені для ультрафіолетової та видимої областей спектра поглинання [9]. До початку ультразвукової обробки нанотрубки існують у вигляді агрегатів та пучків у суспензії, і в такому вигляді не спостерігається ніяких виняткових властивостей в ультрафіолетовому та видимому спектрі світла. З використанням енергії ультразвуку вдається подолати вандервальсові сили між сусідніми трубками, що призводить до розпльовування агрегатів та збільшення дисперсії, а на спектрах можна спостерігати появу p -плазмового піку. Інфрачервона спектроскопія, як правило, здійснюється на нанотрубках, змішаних з бромідом калію або пресованих у гранули чи таблетки. Небажаними є залишки води чи наявність карбоксильних функціональних груп.

У роботі [10] описано нагрівання пресованих зразків протягом 24 год за температури, близької до температури кипіння води. Вважалося, що О-Н-коливання відбуваються у молекулах води, а не у функціональних групах, можливо, присутніх і в нанотрубках. Підготовка зразків для термічних методів аналізу потребує 3–10 мг сухого порошку для одного виміру [11]. Метод Капловичової [12], так званий метод реплік, призначений забезпечити кращу репрезентативність отриманого сирого матеріалу. Найбільш поширеним є ультразвуковий метод, де зразок ВНТ зіскрябують в органічний розчинник (етанол, метанол чи ацетон), обробляють ультразвуком та висаджують на вуглецеву чи мідну сітку.

3. Розмір та форма вуглецевих нанотрубок

Серед найбільш поширених інструментів для характеристики морфології та розмірів отриманих вуглецевих нанотрубок скануюча електронна мікроскопія (SEM) є найпопулярнішим, оскільки вона дозволяє безпосередньо бачити досліджувані зразки. Саме завдяки просвічуючій електронній мікроскопії стало

можливим відкриття вуглецевих нанотрубок. У скануючій електронній мікроскопії (СЕМ, scanning electron microscopy (SEM)) зображення формується вторинними чи відбитими від поверхні досліджуваного зразка електронами, а у просвічуючій (ПЕМ, transmission electron microscopy (TEM)) — електронами, що пройшли крізь зразок. Ці властивості визначають можливість даних видів електронної мікроскопії. Якщо мірою СЕМ є аналогом традиційної оптичної мікроскопії, тільки з більш високою роздільною здатністю. Цей метод дослідження дає змогу отримати зображення та оцінити такі зовнішні характеристики ВНТ чи матеріалів на їх основі, як морфологія, зовнішні розміри, присутність домішок іншої алотропної форми вуглецю та ін. Режим сканування дає змогу отримати зображення поверхні певної ділянки досліджуваного зразка. Більшість інструментів СЕМ здатні показати структури більше ніж 5 нм у діаметрі, а найскладніші можуть досягати точки роздільності менш ніж 1 нм (наприклад, мікроскоп польової емісії з монохроматором).

3.1. Чистота вуглецевих нанотрубок. Методом кількісного визначення відсоткового вмісту небажаних домішок на одиницю площі в межах вибірки зображень СЕМ можна оцінити ступінь чистоти (наприклад, 90 % трубчастого матеріалу, 5 % сферичних та 5 % нерегулярних об'єктів). У цілому для стандартних характеристик роблять запис зображень при додаткових збільшенні у 20, 500, 2500, 5000, 15000 та 50000 разів. Таким чином можна оцінити морфологію зразка в цілому. Наприклад, на збільшенні у 20 та 50 разів можна встановити загальний вигляд досліджуваного зразка: чи складається він з трубчастих пучків, заплутаних трубчастих об'єктів, круглих агломератів, суміші трубок та інших частинок неправильної форми тощо. При збільшенні у 2500 та 5000 разів можна дати кількісну оцінку загальної поверхні, зайнятої трубчастими об'єктами, для того, щоб визначити ступінь чистоти порошкового зразку. Щоб отримати найточніший морфологічний опис, потрібно проаналізувати хоча б п'ять СЕМ-зображень з різним збільшенням.

3.2. Діаметр та довжина вуглецевих нанотрубок. Діаметри багатостінних нанотрубок можуть бути приблизно оцінені з СЕМ-зображень, записаних при розширенні більше ніж у 20000 разів. Репрезентативні середні значення та розподіл діаметрів можуть бути отримані з декількох незалежних СЕМ-зображень. Нижня межа дозволу СЕМ для багатостінних нанотрубок знаходиться в діапазоні 1–20 нм, тому оцінка діаметру трубок та їх роз-

поділу потребує підтвердження за допомогою інших методів дослідження.

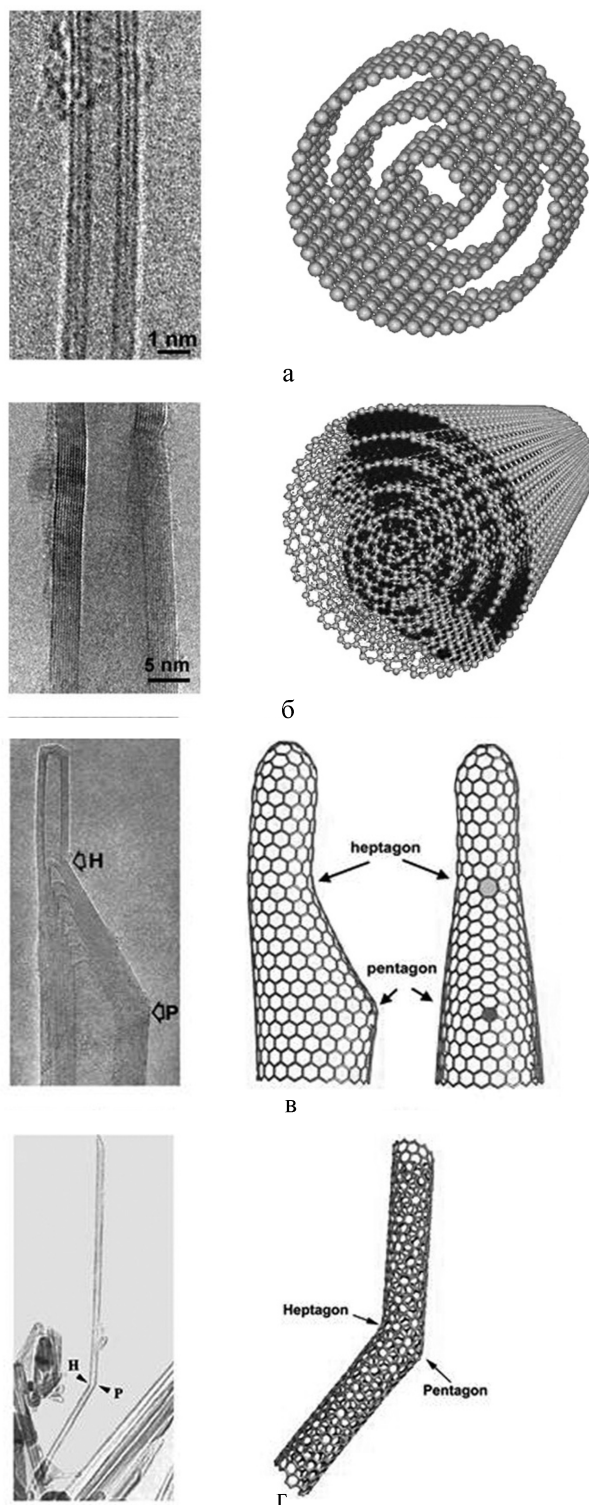


Рис.1. Будова вуглецевих нанотрубок: а — тристінна; б — багатостінна; в — загострена; г — зігнута.

Для того, щоб описати внутрішню морфологію багатостінних вуглецевих трубок потрібно використовувати просвічуючу електронну мікроскопію (ПЕМ, transmission electron microscopy (TEM)) та просвічуючу мікроскопію з високою роздільною здатністю (HRTEM, high-resolution transmission electron microscopy).

Як вже було відмічено, у ПЕМ зображення формується за рахунок електронів, що пройшли крізь зразок (рис.1). Це забезпечує можливість візуалізувати внутрішню будову ВНТ та отримати інформацію, наприклад, щодо кількості шарів, міжшарової дистанції, дефектів, наявності вуглецевих домішок у внутрішньому каналі та міжшаровому просторі. Довжина трубок може бути оцінена, якщо вони прямі, помітні та легко розрізняються. Тим не менш, якщо трубки заплутані, можна додатково підготувати зразок (наприклад, збільшити дисперсію) та провести повторний аналіз. Правильна інтерпретація знімків ПЕМ потребує високої кваліфікації та хорошого знання досліджуваного об'єкту, оскільки такі знімки є плоскими двовимірними зображеннями.

3.3. Безлад та кристалічність. Просвічуюча мікроскопія з високою роздільною здатністю є допоміжним інструментом, який може бути використаний в конкретних випадках для визначення розташування трубчастих структур (наприклад, концентричні трубки чи вкладені скручені листки графену типу ялинки тощо). Також важливо визначити різницю між нанотрубками та нановолокнами.

У [13] було запропоновано називати нанотрубками повністю порожнисту структуру без будь-яких перешкод, а будь-які трубчасті конструкції з частковою (наприклад, бамбукоподібні [14], телескопічні [15]) або повною обструкцією внутрішньої порожнини [16] називати нановолокнами. Структура ялиночка [17] складається зі згорнутих графенових стрічок, що утворюють спіралі, закручені конуси, залишаючи порожнистий сердечник, який, згідно з визначенням, належить до трубок, а не до волокон. Нарешті ПЕМ з високою роздільною здатністю може бути дуже корисним інструментом для визначення ступеня кристалічності ВНТ матеріалів та наявності аморфного вуглецю, покриваючого зовнішні шари нанотрубок [18]. Ступінь кристалічності може бути встановлений шляхом перерахунку швидкого перетворення Фур'є (FFT, fast Fourier transform) одного сегмента трубки під ПЕМ з високою роздільною здатністю: якщо FFT складається з вузьких піків, матеріал має високу

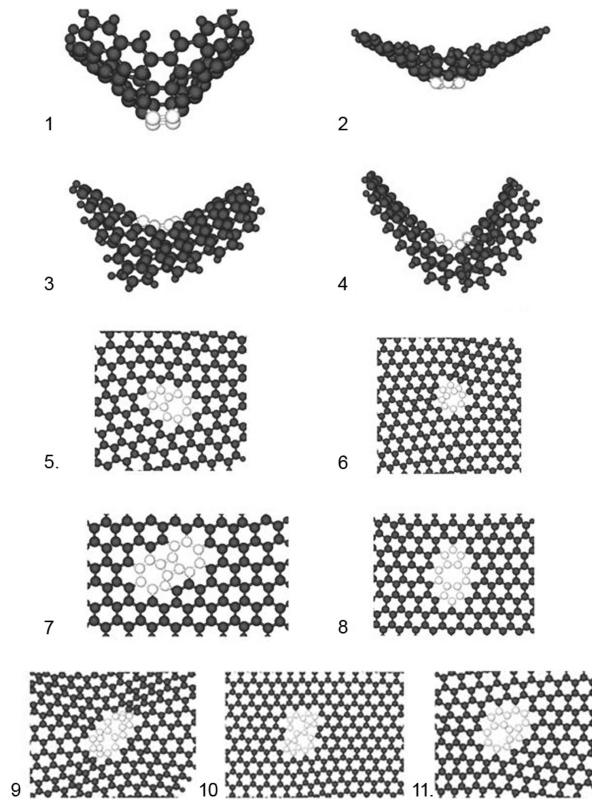


Рис.2. Фрагменти графенового шару, що містять дефекти. Прості: 1 – чотирикутник; 2 – п'ятикутник; 3 – семикутник; 4 – восьмикутник. Комбіновані топологічні: 5 – парні 5–7; 6 – 4–8; комбіновані 7 – 7–4–7; 8 – 5–8–5; 9 – 4–8–8–4; 10 – 5–7–7–5; 11 – 4–8–7–5.

кристалічність; якщо з широких – матеріал не є висококристалічним.

3.4. Дефекти. Дефекти мають надзвичайно важливе значення при визначенні фізико-хімічних властивостей кристалів та наноструктур, у тому числі вуглецевих нанотрубок. Зокрема, дефекти можуть впливати на морфологію та функціональність ВНТ. На жаль, надзвичайно важко точно та кількісно визначити тип дефектів, що містяться в графенових шарах. До теперішнього часу дослідники та вчені змогли відрізнити їх більш-менш систематично. Звичайно, завданням на майбутнє буде використання дефектів для розробки нових типів ВНТ, що матимуть властивості для виявлення тих чи інших молекул або полімерних ланцюгів.

У цілому дефекти вуглецевої структури можна розділити на дві групи. До першої відносяться дефекти, пов'язані з присутністю обірваних міжатомних зв'язків; вони характеризуються порушенням відносного розташування атомів вже в першій координаційній сфері. Дефекти цієї групи можуть бути точкові (ва-

кансії, вбудовані атоми), лінійні (дислокації) чи поверхневі (міжкристалічні кордони, поверхня кристалів). Присутність дефектів такого типу має сильний вплив на властивості кристалів. Дефекти другої групи пов'язані з порушенням тільки дальнього порядку розположення атомів у кристалічних структурах: це дефекти упаковки шарів та топографічні дефекти в багатшарових структурах. Дефекти упаковки, пов'язані зі зміною порядку положення шарів, є причиною політипізму, але мало впливають на властивості. Топологічні дефекти шарів, навпаки, можуть сильно змінити ці властивості та є причиною формування структур, цілковито відмінних від бездефектних структур.

3.4.1. Структурні дефекти. Структурні дефекти є недоліками, які суттєво спотворюють кривизну ВНТ. Основою каркасних вуглецевих нанотрубок є графеновий шар, побудований з атомів вуглецю, кожний з яких знаходиться у стані sp^2 -гібридизації, зв'язаний сильними ковалентними зв'язками з трьома сусідніми атомами, в результаті чого атоми розташовані у вершинах правильних шестикутників. Формування каркасних вуглецевих наноструктур з фрагментів графенового шару є наслідком додавання в ці шари топографічних дефектів, тобто перебудови шару так, що, крім шестикутників, у його структурі з'являються чотири-, п'яти-, семи- та восьмикутники (рис.2). Присутність у графенових шарах топологічних дефектів доведено експериментально [19, 20]. Такі дефекти можуть з'являтися у стадії росту чи очистки наноматеріалів, у результаті іонного бомбардування та інших методів впливу.

Викривлення графенового шару, зумовлене топологічними дефектами, може бути позитивним чи негативним. Викривлення шару чотири- чи п'ятикутником (тобто топологічними дефектами 4 та 5 відповідно) прийнято називати позитивними. Деформації шару топологічними дефектами, число сторін у якого більше шести, вважається негативними [21, 22]. Топологічні дефекти можуть бути простими чи комбінованими. Прості дефекти — це окремі n -кутники (де $n = 3, 4, 5, 7, 8...$), що містяться у графеновому шарі. Комбіновані дефекти складаються з двох чи більшої кількості простих дефектів. Різниця між простими та комбінованими дефектами є в тому, що прості дефекти спричиняють деформацію усього шару, а комбіновані, складені з простих, спричиняють кривизну протилежних знаків, можуть призводити до локального спотворення структури. Локальне спотворення графенового шару можуть

визивати тільки комбіновані дефекти, параметр R для яких рівний нулю [23]. Найбільш вивченими та найпоширенішими з комбінованих дефектів є дефект 5–7. За допомогою такого дефекту можна з'єднувати нанотрубки різної хіральності та діаметру. Подібні з'єднання становлять інтерес як гетеропереходи в наноелектроніці.

3.4.2. Прокручування зв'язків. Прокручування зв'язків з'являється внаслідок ізомеризації та відбувається на поверхні трубок. Воно призводить до локального спотворення графенового шару. Значна увага в дослідженнях приділяється дефекту Стоуна-Вельса (див. рис.2) — комбінованому дефекту 5–7–7–5, завдяки якому можлива пластична деформація нанотрубок [24–26]. При обертанні зв'язків вуглець — вуглець у чотирьох сусідніх шестикутників утворюються два п'ятикутники та два семикутники, так звані Thrower-Stone-Wales (TSW-type) дефекти [27, 28]. Peter Thrower [27] був першим, хто передбачив наявність одинарних чи подвійних пар 5–7 кілець у графеновому шарі. Stone та Wales першими пояснили та обґрунтували 90-градусні ротації в фулерепах. Декілька років тому співробітники Каліфорнійського університету (Zettl Research Group) змогли безпосередньо спостерігати 5–7 та TSW-типу дефекти в ізольованих графенових поверхнях з використанням скануючої електронної мікроскопії [29].

3.4.3. Легуючі дефекти. Легуючі дефекти виникають при заміщенні атомів вуглецю у графеновому шарі ВНТ. Наприклад, було доведено, що атоми азоту та бору можуть бути введені у структуру ВНТ. У обох випадках хімічна реакційна здатність поверхні трубки зростає: у першому випадку через те, що азот має на один електрон більше, ніж вуглець, у другому — тому, що бор має на один електрон менше, ніж вуглець. Таким чином, ці типи дефектів можуть бути використані для налаштування типу провідності у нанотрубках, починаючи від n -типу провідності (легування азотом) до p -типу провідності (легування бором). Недавні дослідження показали, що такі елементи, як фосфор, сірка, кремній, а також такі спарені легуючі елементи, як фосфор-азот, можуть бути введені в гексагональну решітку та багатостінні вуглецеві нанотрубки [30, 31].

3.4.4. Інші дефекти вуглецевої структури. Інші, не sp^2 -гібридизовані, дефекти можуть бути присутні у ВНТ та обумовлені наявністю високої реакційної здатності атомів вуглецю. Це обірвані зв'язки, вуглецеві ланцюги, міжвузлові вільні атоми, що були за-

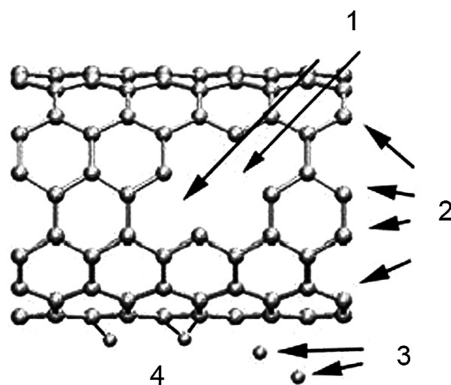


Рис.3. Інші топологічні вуглецеві дефекти, не sp^2 -гібридизація: 1 – вакансії; 2 – ребра або обірваний край; 3 – міжвузлові атоми; 4 – адатоми.

хоплені графеновими шарами, відкриті краї нанотрубки, ребра, адатоми та вакансії та ін. Ці дефекти, як правило, спостерігаються за допомогою мікроскопів з високою роздільною здатністю (рис.3).

4. Спектральні методи

Випромінювання, поглинання, розсіювання або рефракція електромагнітного випромінювання може розглядатися як аналітичний сигнал, що несе інформацію про якісний та кількісний склад речовини або про його структуру. Частота (довжина хвилі) випромінювання визначається складом досліджуваної речовини, а інтенсивність випромінювання пропорційна числу частинок, що викликали його появу, тобто кількості речовини або компонента суміші. Кожен з аналітичних методів зазвичай використовує не повний спектр, що охоплює діапазон довжини хвиль від рентгенівських випромінювань до радіохвиль, а лише його частину. Спектральні методи зазвичай розрізняють по діапазону довжини хвиль спектра, що є робочим для даного методу. Методи, які працюють в УФ, видимому та ІЧ діапазоні, називають оптичними. Вони найбільше застосовуються в спектральних методах внаслідок порівняльної простоти обладнання для отримання та реєстрації спектра. Спектри оптичного діапазону є результатом зміни енергії атомів або молекул.

4.1. Раман-спектри. Раманівська спектроскопія є одним із видів коливальної спектроскопії та завдяки своїм властивостям дуже широко використовується при дослідженні вуглецевих нанотрубок та інших алотропних форм вуглецю. Даний метод дослідження базується на так званому ефекті Рамана. Його зміст полягає у тому, що при опроміненні зразку монохроматичним світлом виникає й пружне, й непружне розсіювання падаючих променів. Пружне розсіювання має ту ж саму довжину хвилі

(лінія Релея), що й падаюче на об'єкт випромінювання. Непружне має незначні зсуви (червоний чи блакитний) відносно падаючого випромінювання (стоксова чи антистоксова лінії). Напрямок та величини цих зсувів характеризують процеси, що проходять в опроміненному зразку на атомному рівні. Раманівський спектр ВНТ має ряд характерних областей. Положення смуг на шкалі частот раманівських зсувів, їх ширина та відносна інтенсивність несуть інформацію про чистоту та про різноманітні властивості досліджуваних трубок.

4.1.1. Радіальна дихаюча мода. Смуга радіальних дихаючих мод знаходиться в області низьких частот спектра та зумовлена радіальними коливаннями атомів вуглецю у стінках нанотрубки. Цей пік відсутній у графіті. Наявність або чітка вираженість цієї смуги є характерною ознакою присутності в досліджуваному зразку одностінних нанотрубок, тому що у багатостінних радіальним коливанням атомів перешкоджають стінки сусідніх трубок. Саме з цієї причини вони дуже незначні, і дана смуга на спектрі або зовсім не видна, або слабо виражена. Частота цієї моди залежить від діаметра нанотрубки та є обернено-пропорційною до нього. Інтенсивність цієї смуги швидко зменшується зі збільшенням діаметра та дорівнює нулю, коли внутрішній діаметр перевищує 2 нм [32, 33].

4.1.2. G-band. Другою характерною особливістю раманівських спектрів ВНТ є наявність у них так званої G-смуги, яка є найбільш сильною за інтенсивністю та знаходиться в області $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$. Дана смуга зумовлена коливаннями сусідніх атомів вуглецю у площині графенового шару – так звані тангенціальні коливання. У залежності від структурної досконалості та величини кривизни даного шару G-смуга може відрізнятися за частотою та формою. У раманівських спектрах чистого графіту, наприклад, G-смуга має вузьку та нероздільну форму. Це наслідок високої симетрії та ненапруженого стану зв'язків між атомами вуглецю у площині графенових шарів даного матеріалу. У стінках одношарових ВНТ атоми вуглецю можуть створювати коливання у різних, енергетично не ідентичних, напрямках. Найбільшу різницю по енергії мають коливання вздовж та впоперек вісі нанотрубок. Хіральність, визначаюча характер електропровідності у ВНТ, також впливає на такі коливання атомів вуглецю у стінках трубок. Тому у спектрах одностінних нанотрубок G-смуга вироджується у декілька смуг, що утворюють дві підгрупи смуг: G^+ та G^- . Подібну картину мож-

на спостерігати її у напівпровідникових нанотрубках, де G-смуга також має дублетну структуру, причому один з піків (G^+) визваний коливаннями атомів вздовж вісі нанотрубки, а інший, слабкіший за інтенсивністю та меншої частоти (G^-), пов'язаний з коливаннями у перпендикулярному вісі напрямку. Зсув вниз по частоті останнього піка пов'язаний з присутністю невеликої кількості низькочастотних фононних мод, що коливаються у перпендикулярних графеновому шару напрямках. У багатостінних ВНТ одночасно відбуваються коливання великої кількості атомів вуглецю, розташованих у стінках трубок різного діаметра з різною кривизною. Це призводить до того, що G-смуга у спектрах таких трубок містить дуже багато близько розташованих мод і тому є нероздільною та схожою по формі на G-смугу в спектрах графіту, лише має більшу ширину. У спектрах металовмісних нанотрубок також спостерігається розщеплення, G-пік ототожнюється з коливаннями перпендикулярно вісі, а коливання уздовж вісі мають дуже низьку частоту, що пов'язано з сильною електронно-фононною взаємодією та аномаліями Кона.

4.1.3. D-band. Смуга розташована у діапазоні $1250\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ раманівських спектрів усіх вуглецевих матеріалів, у тому числі аморфного вуглецю. Інтенсивність даної смуги характеризує дефектність, тобто ступінь порушення симетрії ідеального графітового шару з sp^2 -гібридацією атомів вуглецю. Ці дефекти можуть бути спричинені неідеальністю ґратки нанотрубки, а також присутністю домішок. Саме тому співвідношення інтенсивності смуг D/G характеризує відношення у досліджуваному зразку кількості матеріалів з різновпорядкованою та впорядкованою структурою та може ефективно використовуватися для визначення чистоти ВНТ. Для хороших зразків смуга D на декілька порядків менша, ніж G. Смуга G' , що спостерігається в області $2450\text{--}2650\text{ см}^{-1}$, інтерпретується як перший обертон D-смуги; вона з'являється у високовпорядкованих графітоподібних матеріалах [34]. На відміну від одностінних нанотрубок спектр багатостінних бідніший на піки, оскільки велика кількість шарів не дає можливості розрізнити окремі частини в спектрі, але її у них можна спостерігати G- та D-піки.

4.1.4. Використання G' -band для встановлення чистоти. Типові підходи до використання спектроскопії для оцінки чистоти покладалися на співставлення інтенсивності (I) піків D- та G-смуги. На жаль, інтерпретація даних I_D/I_G не є легкою справою через вплив

домішок вуглецю на ці інтенсивності. У роботі [35] використовується G' -смуга як більш точна альтернатива для визначення якості багатостінних ВНТ та їх чистоти. Причина цього ефекту полягає у тому, що його інтенсивність особливо чутлива до чистоти зразка.

4.2. Оптична адсорбційна спектроскопія. Оптичні властивості ВНТ визначаються їх унікальними електронними властивостями. Шар графену має 2D-розмірність, утворена з нього нанотрубка є вже одномірною структурою. Будова енергетичних зон таких одномірних матеріалів має особливості, так звані сингулярності Ван-Хова. Суть їх полягає в тому, що внаслідок просторових обмежень, що накладаються на хвильову функцію в радіальному напрямку, густина енергетичних станів нанотрубки близько рівня Фермі вироджується з цілісного спектра у набір піків, дзеркально розташованих відносно один одного. Оптичне збудження може викликати електронні переходи між цими енергетичними рівнями, що призводить до появи максимумів у спектрі оптичного поглинання. Енергетичне положення максимумів густини електронних станів залежить від діаметра та хіральності ВНТ, а такі характеристики максимумів, як амплітуда, напівширина та рівень базової лінії, визначають у досліджуваному зразку кількісний вміст нанотрубок з конкретними властивостями та інших вуглецевих домішок. Саме тому огляд оптичних спектрів поглинання в ближньому УФ- та ІЧ-діапазоні спектра за спеціальним алгоритмом дає змогу визначити кількісний вміст трубок у зразку та характеристики цих трубок.

Оптична адсорбційна спектроскопія є високочутливим та універсальним методом дослідження вуглецевих наноматеріалів, тому що дає змогу вивчати їх властивості у твердому стані та у розчинах. Традиційна ІЧ-спектроскопія середнього діапазону ($2,5\text{--}50\text{ мкм}$) також використовується при дослідженні ВНТ, але не так часто. Дослідження в цьому діапазоні проводять, наприклад, для експериментальної перевірки теоретичних розрахунків, вивчення процесів модифікації поверхні нанотрубок різними атомами, молекулами, функціональними групами та для вивчення хімічного складу продуктів, що утворюються в реакціях за участю нанотрубок. Особливості досліджень ВНТ у середньому ІЧ-діапазоні полягають у тому, що ВНТ не мають постійних статичних дипольних моментів, і смуги поглинання зумовлюються наведеними динамічними дипольними моментами, які є досить слабкими. Крім того, об'єкт дуже чутлива до присутності у зразках

функціональних груп та зв'язків з неуглецевими атомами, які мають сильні полоси, наприклад, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{CH}$ та ін. Такі смуги з ІЧ-спектру ВНТ, як показують дослідження, можуть зникнути лише після високотемпературної обробки зразка у вакуумі [36].

Основні висновки, які можна зробити з аналізу публікацій [36–39] стосовно досліджень ВНТ у середньому ІЧ-діапазоні, є такими: теоретично передбачено та експериментально виявлено у ВНТ близько десятка активних коливальних мод, які є чутливими до хіральності та довжини трубок. Найбільш сильними з них є моди в області близько 860 , 1575 см^{-1} . Встановлено, що ці моди не залежать від діаметра нанотрубок. Експериментально спостережувані різними авторами частоти мають деякий розтяг, який може бути з різних причин, та його величина у цілому не перевищує $\pm 10 \text{ см}^{-1}$. Смуга 860 см^{-1} належить до радіальних коливань та спостерігається у спектрах одношарових ВНТ. Смуга 1575 см^{-1} належить до тангенціальних коливань атомів вуглецю та спостерігається у спектрах усіх ВНТ.

Одним з напрямків подальшого розвитку оптично-спектрографічних методів дослідження ВНТ у всіх діапазонах довжини хвиль є інтерференційна спектроскопія з перетворенням Фур'є. Цей метод спектроскопії у порівнянні зі звичайною (дисперсійною) спектроскопією має такі переваги: можливість реєстрації спектрів у всьому оптичному діапазоні довжини хвиль, високу чутливість та роздільну здатність, покращене співвідношення сигнал/шум та ін. [40–42].

4.3. Фотолюмінісценсія. У вуглецевих нанотрубках існує фотолюмінісценсія, на її основі останнім часом активно розробляються методи спектрального аналізу. Дане явище має місце тільки у напівпровідникових нанотрубках, тому що в них існує заборонена зона між валентною зоною та зоною провідності. У металовмісних нанотрубках ці зони з'єднуються. Згідно одному з законів молекулярної фотохімії, так званому правилу Каші, випромінювання фотонів може відбуватися за рахунок переходу електронів на незбуджений рівень енергії тільки з найнижчого збудженого рівня. Енергія цього переходу залежить від хіральності нанотрубок. Саме тому за спектром фотолюмінісценсії можна ефективно визначити, з якими індексами хіральності трубки є у досліджуваному зразку. Смуга цього переходу знаходиться у близькому ІЧ-діапазоні, а сам спектр дуже схожий на ІЧ-спектр [43].

5. Поверхня

Багато унікальних явищ, пов'язаних з ВНТ, можна віднести до взаємодій, які відбуваються на поверхні. Наприклад, спупінь дисперсії нанотрубок у композиційному матеріалі базується на взаємодії їх поверхні з навколишнім матеріалом чи розчином. Токсичність, адсорбція газів та каталітична активність також дуже залежать від поверхні. Ефективність модифікації нанотрубок, у тому числі їх очищення, функціоналізація, зв'язування у пучки, дуже змінюють площу поверхні зразків нанотрубок. Характеристика поверхневої площі допомагає з'ясувати ці взаємодії. Визначення поверхневої площі нанотрубок зазвичай базується на адсорбції газу.

Існує декілька моделей для розрахунку. Рівняння Ленгмюра можна використовувати тільки при адсорбції речовини моношаром. Такі умови виконуються при хемосорбції, фізичній адсорбції при невисокому тиску та температурі вище критичної та часто при адсорбції з розчинів. У більшості випадків реальна поверхня твердого тіла зовсім неоднорідна енергетично; адсорбція, як правило, не є локалізованою; адсорбовані молекули майже завжди взаємодіють між собою; стехіометрія може порушуватися, внаслідок чого адсорбція не буде обмежена лише моношаром. Тому реальні ізотерми адсорбції завжди відмінні від ізотерми Ленгмюра.

БЕТ модель (BET, Brunauer-Emmett-Teller) була розроблена у 1938 р. Вона застосовується до ізотермічної адсорбції азоту при 77 K (температура рідкого азоту) [44], розширює теорію адсорбції Ленгмюра для опису багатошарової адсорбції азоту на поверхні матеріалу. Теорія БЕТ зберігає увялення про динамічний характер адсорбції, але при цьому остання є полішаровою. Молекули першого шару адсорбуються на поверхню адсорбента у результаті взаємодії адсорбат-адсорбент. Кожна адсорбована молекула першого адсорбційного шару, в свою чергу, може бути центром адсорбції молекул другого шару й так далі. Повний опис теорії БЕТ та його висновок можна знайти у [45, 46]. Азот найчастіше використовується як адсорбат для площі поверхні. Як альтернативу використовують гази з меншим діаметром молекул або такі специфічні адсорбати, як аргон, вуглекислий газ, гелій, водень. Це забезпечує отримання більш точних даних. Але вимірювання площі поверхні має бути виконане при температурі кипіння адсорбенту. Тому використання інших газів часто є більш складним у порівнянні з використанням азоту.

Модель БЕТ має ряд критичних зауважень. Теорія основана на допущенні, що вимірювана поверхня є однорідною. Проте для ВНТ адсорбційні місця не є однаковими через комплектації чи агрегації або дефекти. Також теорія БЕТ не точно описує взаємодію адсорбованих молекул, а значення площі поперечного перерізу молекул адсорбату може бути змінене через адсорбат-адсорбат або адсорбат-адсорбент взаємодію. Для матеріалів з мікропорами заповнення відбувається при низьких тисках до повного охоплення моношару, отже площа поверхні може бути переоцінена. Проте, якщо азот не може отримати доступ до пор ультрамікропористих матеріалів, площа поверхні може бути недооцінена. Але незважаючи на всі свої недоліки, модель БЕТ залишається стандартним методом для визначення площі поверхні для ВНТ.

У роботі [47] відмічено, що площа поверхні ВНТ дуже залежить від кількості стінок у нанотрубках. Експериментально виміряні поверхневі ділянки виготовлених сирих нанотрубок зазвичай знаходяться у межах від приблизно 10 до 500 м²/г. Активация та хімічна обробка, які використовуються для очистки, можуть призвести до відкриття блокованих кінців, що дозволяє отримати доступ до внутрішньої поверхні, таким чином збільшуючи загальне значення поверхневої площі. Подібну роботу було описано у [48–52], що призвело до збільшення поверхневої площі до 50–380 % після відкриття кінців нанотрубок. Вимірювання адсорбції азоту може бути використане для отримання характеристики розподілу пор за розмірами [53].

6. Щільність

Щільність таких пористих матеріалів, як вуглецеві нанотрубки, має кілька значень, що базуються на визначенні об'єму матеріалу. Перше визначення щільності, об'ємна щільність, враховує масу на одиницю об'єму матеріалу, який для ВНТ враховує об'єм пор, порожнин та об'єм між пучками та залежить від конфігурації та агрегації нанотрубок. Друга щільність, скелетна щільність, враховує об'єм матеріалу, який виключає об'єм пор. Цю щільність ще називають істинною чи реальною, тому що вона є властивістю матеріалу. Щільність упаковки є третім типом та визначається у перерахунку на обсяг контейнера, у який вміщується матеріал. Щільність упаковки не є властивістю матеріалу, але може бути важливим показником для споживачів та виробників.

Щільність вуглецевих нанотрубок зазвичай вимірюється за допомогою газової пікнометрії.

При цьому зразок відомої маси поміщається у камеру під тиск. Потім відкривають клапан між камерою зі зразком та еталонною камерою. Далі порівнюють значення тиску, що спостерігається в контрольній комірці, коли вона є порожня. Об'ємна та скелетна щільність можуть бути виміряні з використанням цього методу. Для вимірювання об'ємної щільності як адсорбат використовуються молекули, що не можуть проникати у пори матеріалу. Дані гелевої пікнометрії дають уявлення про скелетну щільність ВНТ. Як альтернатива скелетна щільність також може бути врахована на основі міжатомних відстаней у межах елементарної комірки, яка вимірюється за допомогою даних рентгеноструктурного аналізу.

Перше експериментальне дослідження для багатостінних ВНТ було зроблено у роботі [54]. Вимірювання виконували на трубках, які мали приблизно однакову довжину та діаметр, використовуючи аналізатор диференціальної рухливості з мас-детектором. Значення щільності було отримане як відношення вимірюваної маси до об'єму, і, як вказано у статті, становило 1,74 г/см³. Об'ємна щільність від комерційних постачальників варіюється у широких межах: від найнижчої 0,03 г/см³ до найвищої 0,22 г/см³ [55]; скелетна щільність є зазвичай близько 2,1 г/см³. У роботі [56] було показано, що вага та щільність вуглецевих нанотрубок варіюються у дуже широких межах залежно від кількості стінок, внутрішнього та зовнішнього діаметра.

7. Термічні методи аналізу та чистота

Термічні методи аналізу часто використовуються для оцінки термічної стабільності, чистоти, структурної досконалості та однорідності зразків вуглецевих нанотрубок. Зазвичай це термогравіметрія (ТГ), диференціальна термогравіметрія (ДТГ) та диференціальний термічний аналіз (ДТА). На відміну від інших методів термічний аналіз виконується з використанням великої кількості досліджуваного матеріалу (від декількох мікрограмів до десятків грамів.) Найчастіше при термічних дослідженнях зразків ВНТ отримують ТГ-криві (криві залежності відносної зміни маси зразка від температури нагріву) та ДТГ-криві (криві швидкості зміни маси зразка від температури нагріву). Термічні дослідження зазвичай виконують у кисневмісному середовищі (повітря, суміш інертний газ + кисень) чи інертному середовищі (аргон, гелій).

Важливими параметрами на кривій втрати ваги є температура ініціювання, температура

окислення та залишкова маса. Температурою ініціювання вважається температура, при якій матеріал починає розкладатися. Температурою окислення є точка найбільшої втрати маси, що ідентифікується як пік з похідної втрати ваги від функції температури. Температура окислення часто визначається як параметр термічної стабільності матеріалу. Залишкова маса у ТГА вуглецевих нанотрубок відноситься до металічних каталізаторів, що використовувалися при виробництві нанотрубок, або окислів каталізаторів. Залишкова маса може варіюватися від близько 0 до 50 % у залежності від якості та гомогенності матеріалу. Якість матеріалу в залежності від залишкової маси визначають за складом попелу згідно стандартів.

Використання термічних методів у процесах очистки та оцінки чистоти ВНТ базується на різній термічній стабільності форм вуглецю та металевих домішок при їх нагріванні в окислюючому середовищі. Частинки аморфного вуглецю, а також ряд інших вуглецевих структур внаслідок великої кількості структурних дефектів та ненасичених хімічних зв'язків окислюються у різних середовищах більш активно у порівнянні з самими нанотрубками, оскільки останні є висококристалічними [57]. Термічна стабільність безпосередньо належить до ароматичних зв'язків у структурі ВНТ, але також може залежати від кількості стінок у трубках, присутності частинок каталізаторів чи інших домішок, дефектів у стінках та ін.

При окисленні вуглецевих матеріалів у кисневмісних середовищах утворюються леткі гази CO та CO₂. Це призводить до зменшення маси зразка, що фіксується на ТГ- та ДТГ-кривих. Саме ці криві часто надають інформацію про чистоту матеріалу через мультиплетність та ширину піків. На основі експериментальних даних було встановлено, що на термограмах вихідного матеріалу існує як мінімум три характерні ділянки та відповідаючі їм максимуми. Відомо, що аморфний вуглець розкладається при самих низьких температурах (200–300 °C), тому перший пік інтерпретується саме як процес окислення часток аморфного вуглецю [58, 59]. Далі йде менший за величиною пік, який може накладатися на перший, — це окислюються одностінні ВНТ (350–500 °C), потім багатостінні ВНТ та кристалічні вуглецеві частинки, хоч температурний діапазон для різних форм вуглецю не був добре встановлений. Порівняльний аналіз багатьох публікацій показує суттєву відмінність результатів термогравіметричних досліджень багатостінних ВНТ від матеріалу до матеріалу, але, як правило, температура окислення знаходиться у діапазоні

400–650 °C. Спостережувану різницю експериментальних результатів за термогравіметричним методом дослідження ВНТ можна пояснити великим різноманіттям матеріалів, які містять у собі нанотрубки, та характеристиками самих нанотрубок, що були отримані різними способами. Суттєвий вплив на отримані результати також надають методики та особливості виконання термогравіметричних досліджень, наприклад, швидкість нагріву, склад середовища, методика вимірювання температури та ін. Це слід враховувати при порівняльному аналізі результатів, а також використанні методу термогравіметрії для оцінки чистоти ВНТ та їх якості.

Багато досліджень багатостінних ВНТ було проведено для того, щоб показати різницю у матеріалі після відпалу [60–62], окислення, очистки [61, 63–65] та ультразвукового гранування [66]. У цілому відпал покращує відсоток кристалічності та міцність багатостінних ВНТ, спостерігається підвищення температури, при якій відбувається окислення. Також після термічної обробки на повітрі у вуглецевому матеріалі значно зменшується кількість домішок і, як наслідок, відносна доля ВНТ зростає у порівнянні з їх вмістом у вихідному матеріалі. Будь-яка зміна нанотрубок, спричинена функціоналізацією поверхні або операціями, що призводять до збільшення дефектів у матеріалі, знижує температуру окислення. Вплив розміру також був широко досліджений для багатостінних вуглецевих нанотрубок. Ефект впливу діаметра багатостінних ВНТ на окислення наводиться у роботі [67], де йдеться про те, що трубки з вузькими діаметрами починають розкладатися при більш низьких температурах, ніж трубки з великими діаметрами. Довжина також може впливати на температуру окислення. Було встановлено, що температура окислення змінюється в область нижчих температур, якщо довжина та діаметр трубок зменшуються [68].

Слід чекати кореляції між природою каталізатора (елемент, розмір) та присутністю його у нанотрубках. Згідно [69], не всі частинки каталізаторів капсулюють кінці нанотрубок. Для тих, що вбудовуються, відношення графітових шарів до діаметру каталізатора складає приблизно 1 : 0,25 нм [70]. Присутність частинок каталізаторів у зразках багатостінних ВНТ може відігравати значну роль у ТГА, що наведено у багатьох опублікованих роботах, орієнтованих на концентрацію-композицію каталізатора та на покращення якості нанотрубок. Наприклад, у роботі [71] наведені дані щодо залізного каталізатора, що корелюються з даними ТГА та підтверджують збільшення температури окислення. Зроблено припущення, що пониження реактивності нанотрубок з більшим

вмістом заліза можливе через втрати каталітично активних ділянок, що призводить до підвищення температури окислення, а також що дефекти у нанотрубках можуть бути місцями підвищеної реактивності. У роботі [72] досліджений вплив розміру каталізатора на температуру окислення та ініціації. Було встановлено, що середній діаметр ВНТ збільшується з розміром каталізатора. При нагрівання ВНТ відбуваються структурні зміни, які є придатними для вивчення механізмів розкладання.

Висновки

Просвічуюча електронна мікроскопія залишається найбільш важливим інструментом для характеристики структурних властивостей вуглецевих нанотрубок. Фактично це єдиний спосіб встановити кількість стінок у трубці, тобто єдиний спосіб довести існування багатостінних вуглецевих нанотрубок у зразку. За допомогою скануючої електронної мікроскопії можна досить приблизно оцінити діаметр нанотрубки, але зробити висновок про наявність багатостінних трубок, а не вуглецевого волокна чи одностінних трубок, з цих даних не можна. Проте для промисловості просвічуюча та скануюча мікроскопія не є дуже практичною через неможливість розглядати матеріал у великому об'ємі та встановити його чистоту у масиві. Інші методи можуть надати відповідну інформацію. Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла та термогравіметрія дають уявлення про чистоту після того, як встановлено наявність трубок у зразку. Деякі автори вивчали вплив дефектів на поведінку спектрів комбінаційного розсіювання, що вказує на велике значення спектроскопії світла у рутинній оцінці, а також про необхідність цього дослідження для повноцінної характеристики. Щільність та площа є кількісними показниками, що впливають на фундаментальні питання для прийняття технічних та економічних рішень. У цілому найкращим способом характеристики ВНТ-вмісних зразків є комбінація з декількох методів. Таким чином буде досягнуто контроль якості для масового виробництва. Очевидна необхідність еталонних зразків. Великий комерційний інтерес та зростання виробництва стимулюють та спонукають до продовження досліджень.

Список літератури

1. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. — 1991. — Vol. 354, iss. 6348. — P. 56–58.
2. Oberlin A., Endo M., Koyama T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition // *Journal Cryst Growth*. — 1976. — Vol. 32, № 3. — P. 335–349.
3. Freiman S., Hooker S., Migler K. Measurement Issues in Single Wall Carbon Nanotubes NIST Recommended Practice Guide, Special Publication 960-19 // NIST Materials Science and Engineering Laboratory and Sivaram Arepalli NASA-DSC. — 2008. — P. 78.
4. Бондаренко Б.И., Святенко А.М., Савенко Л.В. Науглероживание железорудных материалов при восстановлении в кипящем слое конвертированным газом // *Использование природного газа в промышленности*. — Киев : Наук. думка, 1969. — С. 3–7.
5. Murr L.E., Guerrero P.A. Carbon nanotubes in wood soot // *Atmospheric Science Letters*. — 2006. — Vol. 7, № 4. — P. 93–95.
6. Bang J.J., Guerrero P.A., Lopez D.A. et al. Carbon nanotubes and other natural gas combustion streams // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. — 2004. — Vol. 4. — P. 1354–1358.
7. Dillon A.C., Gennett T., Jones K.M. et al. A simple and complete purification of singlewalled carbon nanotubes materials // *Advanced Materials*. — 1999. — Vol. 11, № 16. — P. 1354–1358.
8. Krause B., Petzold G., Pegel S., Potschke P. Correlation of carbon nanotube dispersability in aqueous surfactant solutions and polymers // *Carbon*. — 2009. — Vol. 47, № 3. — P. 602–612.
9. Grossod N., Regev O., Loos J. et al. Time-dependent study of the exfoliation process of carbon nanotubes in aqueous dispersions by using UV-visible spectroscopy // *Analytical Chemistry*. — 2005. — Vol. 77, № 16. — P. 5135–5139.
10. Osswald S., Havel M., Gogotsi Y. Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman Spectroscopy // *Journal of Raman Spectroscopy*. — 2007. — Vol. 38, № 6. — P. 728–736.
11. Mansfield E., Kar A., Hooker S. Applications of TGA in quality control of SWCNT's // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. — 2010. — Vol. 393, № 3. — P. 1071–1077.
12. Caplovicova M., Danis T., Buc D. et al. An alternative approach to carbon nanotube sample preparation for TEM investigation // *Ultramicroscopy*. — 2007. — Vol. 107, № 8. — P. 692–697.
13. Lehman J.H., Terrones M., Mansfield E. et al. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes // *Carbon*. — 2011. — Vol. 49. — P. 2581–2602.
14. Dawei Gao, Weiwei Liu, Li Hou. Observation of the growth of carbon nanotubes prepared at low temperature // *Crystal Research and Technology*. — 2008. — Vol. 43, № 9. — P. 949–952.
15. Cumings J., Goldhaber-Gordon D., Zettl A. Electron Microscopy of the operation of nanoscale devices // *Material Research Society Symposium Proceedings*. — 2005. — Vol. 839. — P. 7.1.1–7.1.12.
16. Zhou D., Chow L. Complex structure of carbon nanotubes and their implications for formation mechanism // *Journal of Applied Physics*. — 2003. — Vol. 93, № 12. — P. 9972–9976.

17. Zhang L., Chen L., Wells T., El-Gomati M. Bamboo and herringbone shape carbon nanotubes and carbon nanofibres synthesized in direct current-plasma enhanced chemical vapor deposition // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. — 2009. — Vol. 9, № 7. — P. 4502–4506.
18. Endo M., Takeuchi K., Hiraoka T. et al. Stacking nature of grapheme layers in carbon nanotubes and nanofibres // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 1997. — Vol. 58, № 11. — P. 1707–1712.
19. Hashimoto A. Direct evidence for atomic defects in grapheme layers // *Nature*. — 2004. — Vol. 430. — P. 870–873.
20. Ge M., Sattler K. Observation of fullerene cones // *Chemical Physics Letters*. — 1994. — Vol. 220. — P. 192–196.
21. Cataldo F. The impact of fullerene-like concept in carbon black science // *Carbon*. — 2002. — Vol. 40. — P. 870–873.
22. Tamura R., Akagi K., Tsukada M. Electronic properties of polygonal defects in graphitic carbon sheets // *Physical Review*. — 1997. — Vol. B56. — P. 1404–1411.
23. Беленков Е.А., Зинатулина Ю.А. Топологические дефекты графеновых слоев // *Вестн. Челябин. гос. ун-та*. — 2008. — № 25. — С. 32–38.
24. Yakobson B.I., Avouris P. Mechanical properties of carbon nanotubes // *Topics Appl. Phys.* — 2001. — Vol. 80. — P. 287–327.
25. Zhou T. Long-range interaction between Stone-Wales defects in zigzag single-walled carbon nanotubes // *Physical Review*. B. — 2005. — Vol. 72. — P. 193407.
26. Li L., Reich S., Robertson J. Defects energies of graphite: density-functional calculations // *Physical Review*. — 2005. — Vol. B72. — P. 184109.
27. Thrower P.A. The study of defects in graphite by transmission electron spectroscopy // *Chemistry and Physics of Carbon*. — 1969. — Vol. 5. — P. 217–319.
28. Stone A.J., Wales D.J. Theoretical studies of icosahedral C₆₀ and some related species // *Chemical Physics Letters*. — 1986. — Vol. 128, № 5–6. — P. 501–503.
29. Girit C.O., Meyer J.C., Erni R. et al. Graphene at the edge: stability and dynamics // *Science*. — 2009. — Vol. 323, № 5922. — P. 1705–1708.
30. Cruz-Silva E., Cullen D.A., Gu L. et al. Heterodoped nanotubes: theory, synthesis and characterization of phosphorus-nitrogen doped multiwalled carbon nanotubes // *AGS Nano*. — 2008. — Vol. 2(3). — P. 441–448.
31. Romo-Herrera J.M., Cullen D.A., Cruz-Silva E. et al. The role of sulfur in the synthesis of novel carbon morphologies : From covalent Y-junctions to sea-urchin-like structures // *Advanced Functional Materials*. — 2009. — Vol. 430 (7002). — P. 870–879.
32. Benoit J.P., Buisson J.P., Chauvet O. et al. Low-frequency Raman studies of multiwalled carbon nanotubes : Experiments and theory // *Physical Review*. B. — 2002. — Vol. 66, № 7. — P. 073417-1-4.
33. Lefrant S. Raman and SERS studies of carbon nanotubes systems // *Current Applied Physics*. — 2002. — Vol. 2 (6). — P. 479–482.
34. Jorio A., Satio R., Dresselhaus M.S., Dresselhaus M. Raman spectroscopy in grapheme related system // *Wiley-VCH*. — 2011. — P. 329.
35. DiLeo R.A., Landi B.J., Raffaele R.P. Purity assessment of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy // *Journal of Applied Physics*. — 2007. — Vol. 101, № 6. — P. 064301-1-5.
36. Kim U.J., Liu X.M., Furtado C.A. et al. Infrared-Active Vibrational Modes of Single-Walled Carbon Nanotubes // *Physical Review Letters*. — 2005. — Vol. 95, № 15. — P. 157402-4.
37. Belin T., Epron F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review // *Materials Science and Engineering*. B. — 2005. — Vol. 409, № 2. — P. 46–99.
38. Bantignies J.-L., Sauvajol J.-L., Rahmani A. et al. Infrared-active photons in carbon nanotubes // *Physical Review*. B. — 2006. — Vol. 74, № 19. — P. 195425-5.
39. Sbai K., Rahmani A., Chadli H et al. Infrared Spectroscopy of Single-Walled Carbon Nanotubes // *Journal of Physical Chemistry*. B. — 2006. — Vol. 110, № 25. — P. 12388–12393.
40. Mirsa A., Tyagi P.K., Rai P. et al. FTIR spectroscopy of multiwalled carbon nanotubes: a simple approach to study the nitrogen doping // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. — 2007. — Vol. 7, № 6. — P. 1820–1823.
41. Montesal I., Mucoz E., Benito A.M. et al. FTIR and Thermogravimetric analyses of biotin-functionalized single-walled carbon nanotubes // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. — 2007. — Vol. 7, № 10. — P. 3473–3476.
42. Korlacki R., Steiner M., Huniong Q. Optical fourier transform spectroscopy of single-walled carbon nanotubes and single molecules // *Chemical Physics*. — 2007. — Vol. 8, № 7. — P. 1049–1055.
43. Nanotechnologies — Characterization of single-wall carbon nanotubes using near infrared photoluminescence spectroscopy. Reference number of document: ISO/CD TS 10867. — Electronic resource: http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=46245.
44. Brunauer A.S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // *Journal of American Chemistry Society*. — 1938. — Vol. 60, № 2. — P. 309–319.
45. Do D.D. Adsorption analysis : Equilibria and kinetics. — London : Imperial College Press, 1998.
46. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. Adsorption by powders and porous solids, principles, methodology and applications. — London : Academic Press, 1999.
47. Peigney A., Laurent C., Flahaut E. et al. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes // *Carbon*. — 2001. — Vol. 39. — P. 507–514.

48. Lucio D., Laurent D., Roger G. et al. KOH activated carbon multiwall nanotubes // *Carbon: Science and Technology*. — 2009. — Vol. 3. — P. 120–124.
49. Frackowiak E., Delpeux S., Jurewicz K. et al. Enhanced capacitance of carbon nanotubes through chemical activation // *Chemical Physics Letters*. — 2002. — Vol. 361. — P. 35–41.
50. Raymundo-Pinero E., Azais P., Cacciaguerra T. et al. High surface area carbon nanotubes prepared by chemical activation // *Carbon*. — 2002. — Vol. 40. — P. 1614–1617.
51. Raymundo-Pinero E., Azais P., Cacciaguerra T. et al. KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organization // *Carbon*. — 2005. — Vol. 43. — P. 786–795.
52. Jurewicz K., Babel K., Pietrzak R. et al. Capacitance properties of multi-walled carbon nanotubes modified by activation and ammoxidation // *Carbon*. — 2006. — Vol. 44. — P. 2368–2375.
53. Li Z., Pan Z., Dai S. Nitrogen adsorption characterization of aligned multiwalled carbon nanotubes and their acid modification // *Journal of Colloid Interface Science*. — 2004. — Vol. 277. — P. 35–42.
54. Kim S.H., Mulholland G.W., Zachariah M.R. Density measurement of size selected multiwalled carbon by mobility-mass characterization // *Carbon*. — 2009. — Vol. 47. — P. 1297–1302.
55. Available from: www.swentnano.com
56. Laurent Ch., Flahaut E., Peigney A. The weight and density of carbon nanotubes versus the number of walls and diameter // *Carbon*. — 2010. — Vol. 48, iss. 10. — P. 2994–2996.
57. Pang L.S.K., Saxby J.D., Chatfield S.P. Thermogravimetric analysis of carbon nanotubes and nanoparticles // *Journal of Physical Chemistry*. — 1993. — Vol. 97, № 1. — P. 6941–6942.
58. Lima A., Musumed A., Liu H.-W. et al. Purity evaluation and influence of carbon nanotube on carbon nanotube/graphite thermal stability // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. — 2009. — Vol. 97, № 1. — P. 257–263.
59. Dunens O.M., MacKenzie K.J., Harris A.T. Synthesis of multiwalled carbon nanotubes on fly ash derived catalysts // *Environmental Science and Technology*. — 2009. — Vol. 43, № 20. — P. 7889–7894.
60. Kowalska E., Kowalczyk P., Radomska J., Czerwosz E., Wronka H., Bystrzejewski M. Influence of high vacuum annealing treatment on some properties of carbon nanotubes // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. — 2006. — Vol. 86, № 1. — P. 115–119.
61. Huang W., Wang Y., Luo G., Wei F. 99.9% purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high-temperature annealing // *Carbon*. — 2003. — Vol. 41, № 13. — P. 2585–2890.
62. Lin W., Moon K.-S., Zhang S. et al. Microwave makes carbon nanotubes less defective // *ACS Nano*. — 2010. — Vol. 4, № 3. — P. 1716–1722.
63. Born D., Andrews R., Jacques D. et al. Thermogravimetric analysis of the oxidation of multiwalled carbon nanotubes: Evidence for the role of defect sites in carbon nanotube chemistry // *Nano Letters*. — 2002. — Vol. 2, № 6. — P. 615–619.
64. Feng Y., Zhang H., Hou Y. et al. Room temperature purification of few-walled carbon nanotubes with high yield // *ACS Nano*. — 2008. — Vol. 2, № 8. — P. 1634–1638.
65. Trigueiro J.P.C., Sivla G.G., Lavall R.L. et al. Purity evaluation of carbon nanotube materials by thermogravimetric, TEM and SEM methods // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. — 2007. — Vol. 7, № 10. — P. 3477–3486.
66. Peng L., Tingrui W. Ultrasonic-assisted chemical oxidative cutting of multiwalled carbon nanotubes with ammonium persulfate in neutral media // *Applied Physics. A: Materials Science and Processing*. — 2009. — Vol. 97, № 4. — P. 771–775.
67. Kim D.Y., Yang C.-M., Park Y.S. et al. Characterization of thin multi-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic chemical vapor deposition // *Chemical Physics Letters*. — 2005. — Vol. 413, № 1–3. — P. 135–141.
68. Don-Young K., Young Soo Y., Soon-Min K., Hyoung-Joon J. Preparation of aspect ratio-controlled carbon nanotubes // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. — 2009. — Vol. 510. — P. 79–86.
69. Moodley P., Loos J., Niemantsverdriet J.W., Thune P.C. Is there a correlation between catalyst particle size and CNT diameter? // *Carbon*. — 2009. — Vol. 47, № 8. — P. 2002–2013.
70. Ding F., Rosen A., Campbell E.E.B. et al. Graphitic encapsulation of catalyst particles in carbon nanotube production // *The Journal of Physical Chemistry. B*. — 2006. — Vol. 110, № 15. — P. 7666–7670.
71. McKee G.S.B., Deck C.P., Vecchio K.S. Dimensional control of multi-walled carbon nanotubes in floating-catalyst CVD synthesized // *Carbon*. — 2009. — Vol. 47, № 8. — P. 2085–2094.
72. Zhang H., Chen Y., Zeng G. et al. The thermal properties of controllable diameter carbon nanotubes synthesized by using AB5 alloy of micrometer magnitude as catalyst // *Materials Science and Engineering. A*. — 2007. — Vol. 464, № 1–2. — P. 17–22.

**Вавриш А.С., аспирант,
Марчук Ю.В., канд. техн. наук, Праженник Ю.Г.
Институт газа НАН Украины, Киев**
ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: antonina.v@gmail.com

Методы исследования строения и чистоты углеродных нанотрубок (Обзор)

На протяжении нескольких последних десятилетий углеродные нанотрубки постепенно становятся важным промышленным материалом. Недостаточность и несистематичность информации касательно методов исследования чистоты и структуры углеродных нанотрубок приводит к невозможности сопоставления результатов, полученных разными авторами. Эта статья представляет собой обзор научной литературы с единственной целью — рассмотреть и обобщить такие существующие методы, как сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, термогравиметрические методы анализа, а также адсорбции газа для изучения поверхности. Сделан обзор существующих дефектов в графеновых слоях и нанотрубках. *Библ. 72, рис. 3.*

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, дефекты, методы исследования.

**Vavrysh A.S., PhD Student,
Marchujk Yu.V., Candidate of Technical Sciences, Prazhennik Yu.G.
The Gas Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev**
39, Degtyarivska Str., 03113 Kiev, Ukraine, e-mail: antonina.v@gmail.com

Methods of Studying the Structure and Purity of the Carbon Nanotubes (Review)

During the last several decades carbon nanotubes have gradually become an important industrial material. Insufficiency and no systematic information on research methods and purity of structure leads to the impossibility of comparing the results obtained by different authors. This article is a review of the scientific literature on the only goal to review and summarize existing methods such as scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, Raman, thermogravimetric analysis and study of the adsorption of gas to the surface. The review of existing defects in graphene layers and nanotubes has also been made in this article. *Bibl. 72, Fig. 3.*

Key words: carbon nanotubes, research methods, defects.

References

1. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 1991, 354, iss. 6348, pp. 56–58.
2. Oberlin A., Endo M., Koyama T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition, *Journal Cryst Growth*, 1976, 32 (3), pp. 335–349.
3. Freiman S., Hooker S., Migler K. Measurement Issues in Single Wall Carbon Nanotubes NIST Recommended Practice Guide, Special Publication 960-19, *NIST Materials Science and Engineering Laboratory and Sivaram Arepalli NASA-DSC*, 2008, p. 78.
4. Bondarenko B.I., Sytyatenco A.M., Savenko L.V. [Carbonization iron-ore materials in restoring the converted gas in a fluidized bed : Use of natural gas in an industry], Kiev : Naukova dumka, 1969, pp. 1–5. (Rus.)
5. Murr L.E., Guerrero P.A. Carbon nanotubes in wood soot, *Atmospheric Science Letters*, 2006, 7 (4), pp. 93–95.
6. Bang J.J., Guerrero P.A., Lopez D.A., Murr L.E., Esquivel E.V. Carbon nanotubes and other natural gas combustion streams, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2004, 4, pp. 1354–1358.
7. Dillon A.C., Gennett T., Jones K.M., Alleman J.L., Parilla P.A., Heben M.J. A simple and complete purification of singlewalled carbon nanotubes materials, *Advanced Materials*, 1999, 11 (16), pp. 1354–1358.

8. Krause B., Petzold G., Pegel S., Potschke P. Correlation of carbon nanotube dispersability in aqueous surfactant solutions and polymers, *Carbon*, 2009, 47 (3), pp. 602–612.
9. Grossod N., Regev O., Loos J., Meuldijk J., Koning C. Time-dependent study of the exfoliation process of carbon nanotubes in aqueous dispersions by using UV-visible spectroscopy, *Analytical Chemistry*, 2005, 77 (16), pp. 5135–5139.
10. Osswald S., Havel M., Gogotsi Y. Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman Spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2007, 38 (6), pp. 728–736.
11. Mansfield E., Kar A., Hooker S. Applications of TGA in quality control of SWCNT's, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, 393 (3), pp. 1071–1077.
12. Caplovicova M., Danis T., Buc D., Caplovac L., Janik J., Bello I. An alternative approach to carbon nanotube sample preparation for TEM investigation, *Ultramicroscopy*, 2007, 107 (8), pp. 692–697.
13. Lehman J.H., Terrones M., Mansfield E., Hurdt K.E., Meunier V. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes, *Carbon*, 2011, 49, pp. 2581–2602.
14. Dawei Gao, Weiwei Liu, Li Hou. Observation of the growth of carbon nanotubes prepared at low temperature, *Crystal Research and Technology*, 2008, 43 (9), pp. 949–952.
15. Cumings J., Goldhaber-Gordon D., Zettl A. Electron Microscopy of the operation of nanoscale devices, *Material Research Society Symposium Proceedings*, 2005, 839, pp. 7.1.1–7.1.12.
16. Zhou D., Chow L. Complex structure of carbon nanotubes and their implications for formation mechanism, *Journal of Applied Physics*, 2003, 93 (12), pp. 9972–9976.
17. Zhang L., Chen L., Wells T., El-Gomati M. Bamboo and herringbone shape carbon nanotubes and carbon nanofibres synthesized in direct current-plasma enhanced chemical vapor deposition, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2009, 9 (7), pp. 4502–4506.
18. Endo M., Takeuchi K., Hiraoka T., Furuta T., Kasai T., Sun X. Stacking nature of grapheme layers in carbon nanotubes and nanofibres, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1997, 58 (11), pp. 1707–1712.
19. Hashimoto A. Direct evidence for atomic defects in grapheme layers, *Nature*, 2004, 430, pp. 870–873.
20. Ge M., Sattler K. Observation of fullerene cones // *Chemical Physics Letters*, 1994, 220, p. 192–196.
21. Cataldo F. The impact of fullerene-like concept in carbon black science, *Carbon*, 2002, 430, pp. 870–873.
22. Tamura R., Akagi K., Tsukada M. Electronic properties of polygonal defects in graphitic carbon sheets, *Physical Review*, 1997, B56, pp. 1404–1411.
23. Belenkov E.A., Zinatulina Y.A. [Topological defects in graphene layers], *Bulletin of the Chelyabinsk State University*, 2008, (25), pp. 32–38. (Rus.)
24. Yakobson B.I., Avouris P. Mechanical properties of carbon nanotubes, *Topics Appl. Phys*, 2001, 80, pp. 287–327.
25. Zhou T. Long-range interaction between Stone-Wales defects in zigzag single-walled carbon nanotubes, *Physical Review B*, 2005, 72, pp. 193407.
26. Li L., Reich S., Robertson J. Defects energies of graphite: density-functional calculations, *Physical Review*, 2005, B72, pp. 184109.
27. Thrower P.A. The study of defects in graphite by transmission electron spectroscopy, *Chemistry and Physics of Carbon*, 1969, 5, pp. 217–319.
28. Stone A.J., Wales D.J. Theoretical studies of icosahedral C₆₀ and some related species, *Chemical Physics Letters*, 1986, 128 (5–6), pp. 501–503.
29. Girit C.O., Meyer J.C., Erni R., Rossell M.D., Kisielowski C., Yang L. Graphene at the edge: stability and dynamics, *Science*, 2009, 323(5922), pp. 1705–1708.
30. Cruz-Silva E., Cullen D.A., Gu L., Romo-Herrera J.M., Munoz-Sandoval E., Lopez-Urias F. Heterodoped nanotubes: theory, synthesis and characterization of phosphorus-nitrogen doped multiwalled carbon nanotubes, *AGS Nano*, 2008, 2 (3), p. 441–448.
31. Romo-Herrera J.M., Cullen D.A., Cruz-Silva E., Ramirez D., Sumpter B.G., Meunier V. The role of sulfur in the synthesis of novel carbon morphologies: from covalent Y-junctions to sea-urchin-like structures, *Advanced Functional Materials*, 2009, 430 (7002), pp. 870–879.
32. Benoit J.P., Buisson J.P., Chauvet O., Gordon C., Lefrant S. Low-frequency Raman studies of multiwalled carbon nanotubes: experiments and theory, *Physical Review B*, 2002, 66 (7), pp. 073417-1-4.
33. Lefrant S. Raman and SERS studies of carbon nanotubes systems, *Current Applied Physics*, 2002, 2 (6), pp. 479–482.
34. Jorio A., Satio R., Dresselhaus M.S., Dresselhaus M. Raman spectroscopy in grapheme related system, *Willey-VCH*, 2011, p. 329.
35. DiLeo R.A., Landi B.J., Raffaele R.P. Purity assessment of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy, *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(6), p. 064301-1-5.
36. Kim U.J., Liu X.M., Furtado C.A. et al. Infrared-Active Vibrational Modes of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters*, 2005, 95 (15), pp. 157402-4.
37. Belin T., Epron F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review, *Materials Science and Engineering B*, 2005, 409 (2), pp. 46–99.
38. Bantignies J.-L., Sauvajol J.-L., Rahmani A. et al. Infrared-active photons in carbon nanotubes, *Physical Review B*, 2006, 74 (19), p. 195425-5.
39. Sbai K., Rahmani A., Chadli H et al. Infrared Spectroscopy of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Jour-*

- nal of Physical Chemistry B, 2006, 110 (25), pp.12388–12393.
40. Mirsa A., Tyagi P.K., Rai P. et al. FTIR spectroscopy of multiwalled carbon nanotubes: a simple approach to study the nitrogen doping, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2007, 7 (6), pp. 1820–1823.
 41. Montesal I., Mucoz E., Benito A.M. et al. FTIR and Thermogravimetric analyses of biotin-functionalized single-walled carbon nanotubes, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2007, 7 (10), pp. 3473–3476.
 42. Korlacki R., Steiner M., Huniong Q. Optical fourier transform spectroscopy of single-walled carbon nanotubes and single molecules, *Chemical Physics*, 2007, 8 (7), pp. 1049–1055.
 43. Nanotechnologies – Characterization of single-wall carbon nanotubes using near infrared photoluminescence spectroscopy. Reference number of document: ISO/CD TS 10867. – Electronic resource: http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=46245.
 44. Brunauer A.S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of American Chemisrty Society*, 1938, 60 (2), pp. 309–319.
 45. Do D.D. Adsorption analysis: equilibria and kinetics, London : Imperial College Press, 1998.
 46. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. Adsorption by powders and porous solids, principles, methodology and applications, London: Academic Press, 1999.
 47. Peigney A., Laurent C., Flahaut E., Basca R.R., Rousset A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes, *Carbon*, 2001, 39, pp. 507–514.
 48. Lucio D., Laurent D., Roger G., Yasushi S., Noriko Y. KOH activated carbon multiwall nanotubes, *Carbon: Science and Technology*, 2009, 3, pp. 120–124.
 49. Frackowiak E., Delpeux S., Jurewicz K., Szostak K., Cazorla-Amoros D., Beguin F. Enhanced capacitance of carbon nanotubes through chemical activation, *Chemical Physics Letters*, 2002, 361, pp. 35–41.
 50. Raymundo-Pinero E., Azais P., Cacciaguerra T., Cazorla-Amoroa D., Beguin F. High surface area carbon nanotubes prepared by chemical activation, *Carbon*, 2002, 40, pp. 1614–1617.
 51. Raymundo-Pinero E., Azais P., Cacciaguerra T., Cazorla-Amoroa D., Linares-Solano A., Beguin F. KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organization, *Carbon*, 2005, 43, pp. 786–795.
 52. Jurewicz K., Babel K., Pietrzak R., Delpeux S., Wachowska H. Capacitance properties of multi-walled carbon nanotubes modified by activation and ammoxidation, *Cabon*, 2006, 44, pp. 2368–2375.
 53. Li Z., Pan Z., Dai S. Nitrogen adsorption characterization of aligned multiwalled carbon nanotubes and their acid modification, *Journal of Colloid Interface Science*, 2004, 277, pp. 35–42.
 54. Kim S.H., Mulholland G.W., Zachariah M.R. Density measurement of size selected multiwalled carbon by mobility-mass characterization, *Carbon*, 2009, 47, pp. 1297–1302.
 55. Available from: www.swentnano.com
 56. Laurent Ch., Flahaut E., Peigney A. The weight and density of carbon nanotubes versus the number of walls and diameter, *Carbon*, 2010, 48, iss. 10, pp. 2994–2996.
 57. Pang L.S.K., Saxby J.D., Chatfield S.P. Thermogravimetric analysis of carbon nanotubes and nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97 (1), pp. 6941–6942.
 58. Lima A, Musumed A, Liu H-W, Waclawik E, Silva G. Purity evaluation and influence of carbon nanotube on carbon nanotube/graphite thermal stability, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, 97 (1), pp. 257–263.
 59. Dunens O.M., MacKenzie K.J., Harris A.T. Synthesis of multiwalled carbon nanotubes on fly ash derived catalysts, *Environmental Science and Technology*, 2009, 43 (20), pp. 7889–7894.
 60. Kowalska E., Kowalczyk P., Radomska J., Czerwosz E., Wronka H., Bystrzejewski M. Influence of high vacuum annealing treatment on some properties of carbon nanotubes, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, 86 (1), pp. 115–119.
 61. Huang W., Wang Y., Luo G., Wei F. 99,9% purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high-temperature annealing, *Carbon*, 2003, 41(13), pp. 2585–2890.
 62. Lin W., Moon K.-S., Zhang S., Ding Y., Shang J., Chen M. Microwave makes carbon nanotubes less defective, *ACS Nano*, 2010, 4 (3), pp. 1716–1722.
 63. Born D., Andrews R., Jacques D., Anthony J., Bailin C., Meier M.S. Thermogravimetric analysis of the oxidation of multiwalled carbon nanotubes: evidence for the role of defect sites in carbon nanotube chemistry, *Nano Letters*, 2002, 2 (6), pp. 615–619.
 64. Feng Y., Zhang H., Hou Y., McNicholas T.P., Yuan D., Yang S. Room temperature purification of few-walled carbon nanotubes with high yield, *ACS Nano*, 2008, 2 (8), pp.1634–1638.
 65. Trigueiro J.P.C., Sivla G.G., Lavall R.L., Furtado C.A., Oliveira S., Ferlauto A.S. Purity evaluation of carbon nanotube materials by thermogravimetric, TEM and SEM methods, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2007, 7 (10), pp. 3477–3486.
 66. Peng L., Tingrnei W. Ultrasonic-assisted chemical oxidative cutting of multiwalled carbon nanotubes with ammonium persulfate in neutral media, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2009, 97 (4), pp. 771–775.
 67. Kim D.Y., Yang C.-M., Park Y.S., Kim K.K., Jeong S.Y., Han J.H. Characterization of thin multi-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic chemic vapor deposition, *Chemical Physics Letters*, 2005, 413 (1–3), pp. 135–141.
 68. Don-Young K., Young Soo Y., Soon-Min K., Hyoung-Joon J. Preparation of aspect ratio-controlled carbon nanotubes, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2009, 510, pp. 79–86.

69. Moodley P., Loos J., Niemantsverdriet J.W., Thune P.C. Is there a correlation between catalyst particle size and CNT diameter?, *Carbon*, 2009, 47 (8), pp. 2002–2013.
70. Ding F., Rosen A., Campbell EEB, Falk LKL, Bolton K. Graphitic encapsulation of catalyst particles in carbon nanotube production, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110 (15), pp. 7666–7670.
71. McKee GSB, Deck C.P., Vecchio K.S. Dimensional control of multi-walled carbon nanotubes in floating-catalyst CVD synthesized, *Carbon*, 2009, 47 (8), pp. 2085–2094.
72. Zhang H., Chen Y., Zeng G., Huang H., Xie Z., Jie X. The thermal properties of controllable diameter carbon nanotubes synthesized by using AB5 alloy of micrometer magnitude as catalyst, *Materials Science and Engineering A*, 2007, 464 (1–2), pp. 17–22.

Received March 28, 2016

**Подписывайтесь на журнал
«Энерготехнологии и ресурсосбережение» (индекс 74546)
на 2017 г. по Сводному Каталогу агентства
«УКРИНФОРМНАУКА»**

По вопросам организации подписки обращайтесь по адресам:

в Украине

ООО «Укринформнаука»
Директор «Укринформнаука»
Яцкив Татьяна Михайловна
Тел.: +38 (044) 288-03-46
e-mail: innovation@nas.gov.ua
<http://u-i-n.com.ua>

в России

ООО «Информнаука»
начальник отдела по работе с издателями
Богачева Екатерина Сергеевна
Тел.: +7 (495) 787-38-73
Моб.: +7 (916) 668-26-07
ICQ: 643180321
e-mail: e-bogacheva@viniti.ru
<http://www.informnauka.com>