

**Для цитирования:**

Хабибуллина И.А., Ситников Н.Н., Казаков В.А., Сигалаев С.К. Синхронный термический анализ и спектроскопия комбинационного рассеяния света как взаимодополняющие методы диагностики аллотропных форм углерода. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 34–39.

**For citation:**

Khabibullina I.A., Sitnikov N.N., Kazakov V.A., Sigalaeв S.K. Simultaneous thermal analysis and raman spectroscopy as complementary methods of diagnostics of carbon allotropic forms. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 34–39.

УДК 539.2:546.26

**И.А. Хабибуллина, Н.Н. Ситников, В.А. Казаков, С.К. Сигалаев**

Ирина Александровна Хабибуллина (✉), Николай Николаевич Ситников, Валерий Алексеевич Казаков, Сергей Константинович Сигалаев

Исследовательский центр им. М.В. Келдыша, ул. Онежская, 8, Москва, 125438, Российская Федерация  
E-mail: nanocentre@kerc.msk.ru (✉), irinahabi89@gmail.com

**СИНХРОННЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА КАК ВЗАИМОДОПОЛНЯЮЩИЕ МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ АЛЛОТРОПНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА**

*Работа посвящена выявлению отличительных характеристик аллотропных форм углерода, которые обеспечили бы их идентификацию из смесей. Предложен комплексный анализ методами: синхронного термического анализа с изучением состава выделившихся газов и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Показано, что исследования углеродных структур и их смесей заявленными методами хорошо согласуются и взаимодополняют друг друга.*

**Ключевые слова:** аллотропные модификации углерода, синхронный термический анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния света, углеродные нанотрубки, оценка чистоты, характеристика свойств

**I.A. Khabibullina, N.N. Sitnikov, V.A. Kazakov, S.K. Sigalaeв**

Irina A. Khabibullina (✉), Nikolai N. Sitnikov, Valery A. Kazakov, Sergey K. Sigalaeв

Keldysh Research Center, Onezhskaya str., 8, Moscow, 125438, Russia

E-mail: nanocentre@kerc.msk.ru (✉), irinahabi89@gmail.com

**SIMULTANEOUS THERMAL ANALYSIS AND RAMAN SPECTROSCOPY AS COMPLEMENTARY METHODS OF DIAGNOSTICS OF CARBON ALLOTROPIC FORMS**

*Work is devoted to detection of distinctive characteristics of allotropic forms of carbon which would provide their identification from mixes. The complex analysis is offered by methods: the synchronous thermal analysis with studying of composition of the emitted gases and Raman spectroscopy. It was shown that researches of carbon structures and their mixes by the declared methods agree well and complement each other.*

**Key words:** carbon allotropic modifications, synchronous thermal analysis, Raman spectroscopy, carbon nanotubes, purity assessment, properties characterization

## ВВЕДЕНИЕ

Углерод является одним из наиболее распространенных элементов на земле и является составной частью всех органических соединений и всех живых организмов. Углерод существует во множестве аллотропных модификаций, каждая из которых характеризуется определенной энергией связи, строением и физико-химическими свойствами. Аллотропные модификации подразделяют на структурированные формы, такие как алмаз ( $sp^3$  гибридизация орбиталей), графит ( $sp^2$ ), фуллерены ( $sp^2$ ), нанотрубки ( $sp^2$ ), карбин ( $sp^1$ ), и аморфные – уголь, сажа [1].

В настоящее время из всего многообразия углеродных материалов наибольшее внимание в науке и технике уделяется углеродным нанотрубкам (УНТ). Именно для углеродных нанотрубок идет разработка стандартов различного уровня, нормирующих их характеристики и методы оценки этих характеристик. В Международной организации по стандартизации (ISO, International Organization for Standardization), в частности, разрабатывают международные стандарты на ряд методов, которые могут быть использованы при оценке степени чистоты и свойств УНТ [2] – электронную микроскопию (сканирующую и просвечивающую), спектроскопию комбинационного рассеяния света (КРС), спектроскопию в УФ, видимой и ближней ИК областях спектра и термогравиметрию. Учитывая важность вопросов оценки качества УНТ, один из основных их потребителей – Национальное космическое агентство (NASA) совместно с Национальным институтом стандартов и технологии США (NIST, National Institute of Standards and Technology) разработали руководство по методам измерений одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) [3]. В нем рассматриваются следующие методы: термогравиметрия, спектроскопия ближнего ИК-диапазона, Рамановская спектроскопия, а также оптическая, электронная и зондовая микроскопия. Каждый из перечисленных методов обладает определенными возможностями, преимуществами и недостатками, что необходимо учитывать при выборе метода исследования и оценки полученных результатов в каждом конкретном случае [4].

Для диагностики других разнообразных форм углерода наиболее широко применяется спектроскопия КРС, зарекомендовавшая себя как быстрый и доступный метод. Алмаз, графит, фуллерен, карбин имеют характерные частоты фононных колебаний и потому могут быть легко

идентифицированы с помощью этого метода. Кроме того, благодаря эффекту пространственной локализации фононов в наноструктурированных углеродных материалах из спектров КРС могут быть оценены характерные размеры фрагментов углеродных частиц [5, 6]. Однако данный метод имеет некоторые ограничения, которые не позволяют ему стать универсальным, а именно, спектр многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) не обладает характерными особенностями, позволяющими их однозначно идентифицировать. Такой же спектр могут демонстрировать материалы, содержащие неупорядоченную фазу графита. Также метод КРС не позволяет однозначно судить об однородности исследуемых углеродных материалов из-за многообразия причин повышенной интенсивности D-полосы по сравнению с интенсивностью G-полосы (высокая концентрация дефектных структур, неоднородность, краевые дефекты кристаллов) [5-7]. Таким образом, спектроскопия КРС не дает полной информации, которая необходима для идентификации различных углеродных структур. Заполнить образовавшийся пробел может комплексный подход к исследованию углеродных материалов, включающий сопоставление результатов, полученных различными методами.

Настоящая работа посвящена выявлению отличительных характеристик аллотропных форм углерода, которые обеспечили бы их идентификацию, а также проведение качественного анализа их смесей.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для реализации поставленной цели в рамках данной работы было решено проводить исследование аллотропных форм углерода методами спектроскопии КРС и синхронным термическим анализом (СТА), одновременно с которым проводился анализ изотопного состава газов, выделившихся при окислении углеродных материалов.

В качестве объектов исследования были выбраны следующие материалы:

1. ОУНТ TUBALL™ ( $d_{cp} \approx 1,5$  нм, содержащие ОУНТ  $\geq 75\%$ , металлических примесей  $< 15\%$ , аморфного углерода  $< 1\%$ ), компания OCSiAl, г. Новосибирск, Россия;
2. МУНТ ( $d_{cp} \approx 80$  нм.), Showa Denko, Япония;
3. МУНТ ( $d_{cp} \approx 20-40$  нм, чистота  $\geq 95\%$ , аморфный углерод  $< 3\%$ ), MWNTs-2040, Shenzhen Nanotech Port Co (NTP), Китай;
4. Углеродное волокно из пека, АО НИИ «Графит», г. Москва, Россия;

5. Графит мелкозернистый (МПГ-7), АО НИИ «Графит», г. Москва, Россия;

6. Аморфный углерод (получен сжиганием метана в условиях недостатка кислорода с последующим осаждением продуктов горения на лабораторном стекле), ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», г. Москва, Россия;

7. Наноалмазы ( $d_{ср} < 80$  нм), ДНА-СТП, «Алмазный центр», г. Санкт-Петербург, Россия;

8. Фуллерен  $C_{60}$  (получен многоступенчатой экстракцией бензолом из сажи, образовавшейся при испарении графита в электрической дуге), ИПХФ РАН, г. Черноголовка, Россия;

9. Смесь углеродных структур, приготовленная на основе вышеперечисленных образцов: ОУНТ и МУНТ, наноалмазы. Компоненты смеси были выбраны с учетом возможности идентификации их из смеси.

Структура образцов изучалась с помощью растрового электронного микроскопа FEI Quanta 600 FEG и спектрометра комбинационного рассеяния света Horiba Jobin Yvon T64000 ( $\lambda = 514$  нм, диапазон частот колебаний от 100 до 3500  $см^{-1}$ , мощность излучения лазера – 1 мВт).

Анализ характерных температур тепловых эффектов и изменения массы изучаемых материалов был проведен на установке STA 449 F1 Jupiter с квадрупольным масс-спектрометром MS 403C Aeolos (температурный диапазон от 50 до 1000 °С, скорость нагрева – 5 °С/мин, навеска образца – 1-4 мг, рабочая среда – поток воздуха 70 мл/мин, поток аргона 30 мл/мин, тигли из оксида алюминия с крышками, в которых сделаны дополнительные отверстия для выхода продуктов окисления [8, 9]).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термические методы анализа часто используются для оценки термической стабильности, чистоты, структурного совершенства и однородности образцов с УНТ. При выполнении СТА образцов получают кривые термогравиметрии (ТГ) и кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На рис. 1 и 3 температурный диапазон показан начиная с 300 °С, т.к. ниже данной температуры на кривых не отражалось никаких существенных изменений. Для удобства рассмотрения кривые ТГ разнесены по оси «У».

Проведенные исследования СТА (рис. 1а, б) и КРС (рис. 2) показали, что наибольшую устойчивость к температурному воздействию продемонстрировал образец 4 – углеродное волокно (рис. 1, ТГ и ДСК кр. 4), процесс горения которого

в кислородосодержащей атмосфере начинается при 768 °С (таблица). Немного менее устойчивым при тех же условиях оказался графит –  $T_{\text{начала окисл}} = 737$  °С (рис. 1, ТГ и ДСК кр. 5). В спектрах КРС графита и углеродного волокна (рис. 2, спектры 5, 4, соответственно) G-полоса имеет узкую и неразделенную форму. Данная полоса (1500-1600  $см^{-1}$ ) обусловлена колебаниями атомов углерода в плоскости графенового слоя, поэтому на ее форму оказывает влияние степень структурного несовершенства данного слоя. Следовательно, правильная форма G-полосы является следствием высокой симметрии и ненапряженного состояния связей между атомами углерода в плоских графеновых слоях данных материалов, что и обуславливает их термическую стабильность. За степень симметрии графитового слоя с  $sp^2$ -гибридизацией атомов углерода в спектрах КРС отвечает D-полоса (1250-1450  $см^{-1}$ ). Чем больше интенсивность данной полосы, тем больше дефектность графитового слоя [4]. Поскольку интенсивность D-полосы исследуемого образца графита существенно больше, чем D-полосы образца углеродного волокна, то, следовательно, графит содержит больше структурных дефектов, чем углеродное волокно, и поэтому он обладает меньшей устойчивостью к температурному воздействию, а также менее однородной структурой, что уширяет температурный диапазон процесса его горения. В таблице представлены характеристические температуры ТГ и ДСК кривых исследуемых образцов.

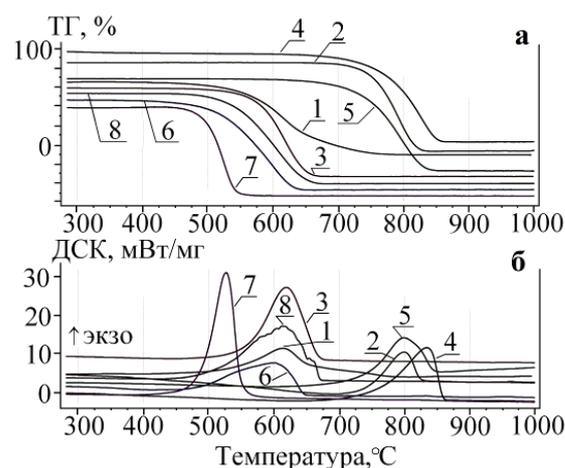


Рис. 1. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) исследуемых углеродных материалов: 1 – ОУНТ, 2 – МУНТ (Showa Denko), 3 – МУНТ (NTP), 4 – углеродное волокно, 5 – графит (МПГ-7), 6 – аморфный углерод, 7 – наноалмазы, 8 – фуллерен  $C_{60}$   
 Fig. 1. TG-DSC curves of the investigated carbon materials: 1 – SWCNT, 2 – MWCNT (Showa Denko), 3 – MWCNT (NTP), 4 – carbon fiber, 5 – graphite, 6 – amorphous carbon, 7 – nanodiamonds, 8 – fullerene  $C_{60}$

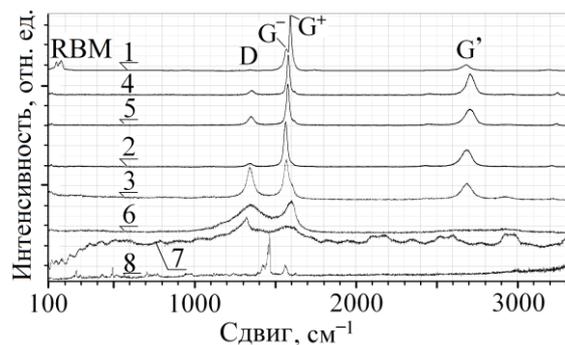


Рис. 2. Спектры КРС исследуемых углеродных материалов: 1-8

Fig. 2. Raman spectra of the investigated carbon materials: 1-8

Таблица

Характеристические температуры ТГ и ДСК исследуемых углеродных материалов  
Table. Characteristic temperatures of TG and DSC of the investigated carbon materials

Образец	Температура, °С			Потеря массы, %
	начала окисл.	конца окисл.	max ДСК-пика	
ОУНТ, TUBALL	554	680	615	85
МУНТ, Showa Denko	752	816	800	97,16
МУНТ, NTP	574	648	619	97,58
Наноалмазы	496	541	527	96,40
Фуллерен C <sub>60</sub>	537	648	611	99,07
Аморфный углерод	518	629	599	98,66
Графит	737	829	799	100
Углеродное волокно	768	850	834	99,86

Так же как графит и углеродное волокно, высокой устойчивостью к температурному воздействию обладает образец 2 (рис. 1, ТГ и ДСК кр. 2) – МУНТ (Showa Denko). У них, как и у образца графита, наиболее интенсивно процесс окисления протекает при 800 °С. ДСК-пик довольно узкий, что так же, как и резкий характер уменьшения массы навески на кривой ТГ, свидетельствует в пользу однородности состава и упорядоченной структуры материала образца МУНТ. Данный вывод подтверждается тем, что КРС-спектр МУНТ (Showa Denko) характеризуется малой интенсивностью D-полосы (рис. 2, спектр 2). В многостенных УНТ одновременно осуществляются колебания большого количества атомов углерода, находящихся в стенках с разным диаметром и кривизной. Это приводит к тому, что G-полоса в спектрах КРС таких трубок содержит

очень много близко расположенных мод и поэтому является уширенной и похожей по форме на G-полосу в спектрах графита, но имеет большую ширину (рис. 2, спектры 2, 3) [4].

В отличие от МУНТ (Showa Denko) в Рамановском спектре МУНТ (NTP) наблюдаются широкие G- и D-полосы, практически одинаковые по интенсивности, что говорит о большом содержании фазы с разупорядоченной структурой (рис. 2, спектр 3). Например, такой, как у аморфного углерода (рис. 2, спектр 6), спектр КРС которого отличается очень широкой D-полосой. Из-за дефектности своей структуры МУНТ (NTP) менее устойчивы к температурному воздействию (рис. 1, ТГ и ДСК кр. 3), чем МУНТ (Showa Denko). Начало процесса их окисления (574 °С) и максимум пика тепловыделения (619 °С) при тех же условиях сдвинуты на величину 180 °С в низкотемпературную область по сравнению с МУНТ (Showa Denko), т.е. ближе к характеристическим температурам аморфного углерода –  $T_{\text{начала окисл}} \approx 518$  °С,  $T_{\text{max ДСК-пика}} \approx 600$  °С, который из-за дефектности своей структуры имеет размытые границы процесса окисления и широкий ДСК-пик.

Одностенные УНТ имеют размытые границы начала и конца процесса окисления (рис. 1, ТГ и ДСК кр. 1). Данное явление можно объяснить тем, что имеется разброс в размерах ОУНТ: меньшей температуре окисления соответствуют меньшие по размеру УНТ (и наоборот), при этом ОУНТ, окисляющиеся преимущественно в температурном интервале 460-600 °С, обладают цилиндрической структурой [10]. Разброс в размерах УНТ данного образца также подтверждается наличием в КРС-спектре нескольких RBM-полос (Radial breathing modes), частота которых  $\omega_{\text{RBM}}$  (149-178  $\text{cm}^{-1}$ ) зависит от диаметра нанотрубок. RBM-полоса обусловлена радиальными колебаниями атомов углерода в стенке нанотрубки. По методике, приведенной в [4], определено среднее значение диаметра одностенных УНТ, составившее 1,5 нм, как и заявлено производителем. В стенках ОУНТ атомы углерода могут осуществлять колебания, различающиеся направлением и энергией. Наиболее отличающимися по энергии являются колебания вдоль и поперек оси нанотрубки. Поэтому в спектрах одностенных УНТ G-полоса вырождается в несколько полос, образующих две подгруппы полос –  $G^-$  и  $G^+$  (рис. 2, спектр 1) [4]. В данном образце ОУНТ практически отсутствует фаза с разупорядоченной структурой графитового слоя, т.к. у его КРС-спектра D-полоса имеет очень малую интенсивность. После проведения СТА

остаточная масса образца ОУНТ составила 15%. С помощью сканирующей микроскопии было определено, что данный остаток представляет собой различные по составу оксиды железа.

Самая низкая термическая стабильность из всех исследуемых образцов наблюдается у нанодIAMAZOV (рис. 1, ТГ и ДСК кр. 7). Из-за многочисленных искажений решетки на краю кристаллов алмазов в спектре КРС возникают дополнительные полосы, происходит снижение частоты основной полосы алмаза (с  $1332$  до  $1325$   $\text{см}^{-1}$ ) (рис. 2, спектр 7). Полоса  $\approx 1570$   $\text{см}^{-1}$  указывает на наличие углерода в  $sp^2$ -состоянии, обусловленном поверхностными дефектами [7]. Несмотря на краевые дефекты кристаллов, данный образец нанодIAMAZOVA имеет однородную структуру, о чем позволяет судить резкий спад массы навески на кривой ТГ и узкий ДСК-пик.

По Рамановскому спектру фуллерена  $C_{60}$  (рис. 2, спектр 8), можно дать этому образцу следующие характеристики – основная полоса в спектре расположена на частоте  $1468$   $\text{см}^{-1}$ , что указывает на ее соответствие тангенциальной моде колебания пятигранника молекулы фуллерена, и на то, что  $C_{60}$  состоит в основном из углерода в  $sp^2$ -состоянии. Присутствие в спектре еще нескольких полос ( $495$ ,  $1563$   $\text{см}^{-1}$ ) обусловлено неоднородностью структуры: неэквивалентностью различных атомов углерода и снижением симметрии молекулы [7]. Данное предположение также объясняет наличие широкого расщепленного на несколько пиков ДСК-пика и растянутость процесса окисления (рис. 1, ТГ и ДСК кр. 8).

Процесс горения углеродсодержащих материалов сопровождается реакцией  $C+O_2 \rightarrow CO_2$ , которая характеризует типичную картину газовой выделенной углеродных материалов при их нагреве в кислородсодержащей среде. Также при разложении углеродного материала в процессе горения выделяется атомарный углерод (C). Вода ( $H_2O$ ) выделяется на начальном этапе нагрева, интенсивность ее пика определяется содержанием влаги в образце.

Для изучения возможности диагностики составных частей смеси из различных аллотропных форм углерода были приготовлены их смеси из равных по массе частей. На рис. 3 приведен анализ смеси углеродных структур, состоящей из ОУНТ, МУНТ (Showa Denko), нанодIAMAZOVA (соотношение: 1:1:1). Наблюдаются четкие ступени на кривой ТГ, а также хорошая отделимость ДСК-пиков исследуемых образцов друг от друга. Это позволяет сделать выводы о термической устой-

чивости каждого из компонентов смеси, что, в свою очередь, связано с упорядоченностью структуры, а по форме кривых потери массы и выделения тепла можно судить об однородности структуры каждого компонента образца.

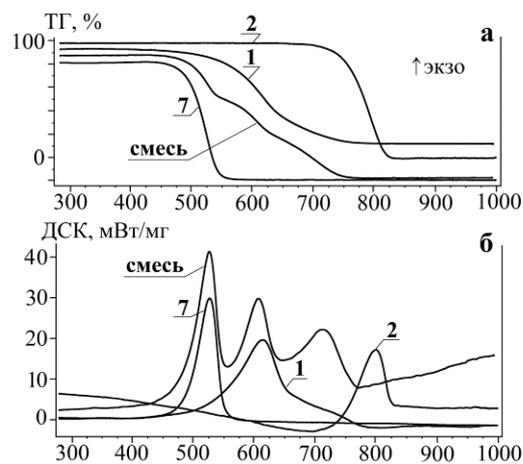


Рис. 3. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) углеродных структур (1 – ОУНТ, 2 – МУНТ (Showa Denko), 7 – нанодIAMAZOVA) и их смеси в соотношении 1:1:1

Fig. 3. Curves TG (a) and DSC (б) of carbon structures (1 – SWCNT, 2 – MWCNT (Showa Denko), 7 – nanodiamonds) and their mixture in the ratio of 1:1:1

Опытным путем, при проведении СТА различных по составу смесей углеродных структур, была установлена закономерность сдвига характеристических температур окисления материалов, более устойчивых к температурному воздействию, в низкотемпературную область. Данный эффект предположительно можно объяснить тем, что термически нестабильные материалы при горении образуют локальные очаги перегрева, что в свою очередь инициирует горение более устойчивых структур. По этой же причине УНТ с примесями аморфного углерода имеют размытые границы температуры окисления, сдвинутые в низкотемпературную область, а также широкий ДСК-пик по сравнению с чистыми УНТ.

## ВЫВОДЫ

Был проведен комплексный анализ характерных температур тепловых эффектов и изменения массы образцов углеродных структур и их смесей в процессе нагрева в кислородсодержащей атмосфере совместно с изучением выделившихся газовых продуктов разложения, который позволил получить информацию об устойчивости исследуемых аллотропных форм углерода к температурному воздействию, сделать вывод об однородности их состава и о наличии структурных

дефектов. Показано, что чем выше температура окисления углеродных материалов, тем более упорядоченную структуру они имеют (графитовое волокно, графит, качественные МУНТ (Showa Denko)). У материалов с более низкой температурной стабильностью присутствуют структурные дефекты, о чем свидетельствует увеличение интенсивности G-полосы в спектрах КРС (МУНТ (NTP), аморфный углерод, наноалмазы). Полученные результаты СТА подтверждают и дополняют спектроскопию КРС, сканирующую и просвечивающую микроскопию, которые не всегда

позволяют сделать вывод о чистоте и однородности состава изучаемых углеродных материалов. Как, например, при исследовании наноалмазов, у которых многочисленные дефекты решетки на краю кристаллов вызывают затруднения в получении качественного КРС-спектра образца и интерпретации пиков. Была продемонстрирована возможность диагностики составных частей смесей из различных углеродных материалов.

*Авторы выражают благодарность А.С. Лобачу (ИПХФ РАН) за предоставление образцов для исследования и научную консультацию.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Угай Я.А.** Неорганическая химия. М.: Выш. шк. 1989. 463 с.
2. International Organization for Standardization. TC 229 – Nanotechnologies. Standards and projects under the direct responsibility of TC 229 Secretariat.
3. Measurement Issues in Single Wall Carbon Nanotubes NIST Recommended Practice Guide, Special Publication 960-19, Edited by: S. Freiman, S. Hooker, K. Migler, NIST Materials Science and Engineering Laboratory and Sivaram Arepalli NASA – DSC, 2008.
4. **Удовицкий В.Г.** Методы оценки чистоты и характеристики свойств углеродных нанотрубок. *Физич. инж. пов-ти.* 2009. Т. 7. № 4. С. 351-373.
5. **Тимофеев О., Чеченин Н.** Комбинационное рассеяние УНТ, полученных различными методами. Труды XII Межвузовской научной школы молодых специалистов Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине. Москва 21-22 ноября 2011. М.: НИИЯФ МГУ. 2011. С. 118-123.
6. **Costa S., Borowiak-Palen E.** Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy centre of knowledge based nanomaterials and technologies. *Materials Science-Poland.* 2008. V. 26. N 2.
7. **Тихомиров С., Кимстач Т.** Спектроскопия комбинационного рассеяния – перспективный метод исследования углеродных наноматериалов. *Аналитика.* 2011. № 1. С. 28-32.
8. **Arepalli S., Nikolaev P.** Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality. *Carbon.* 2004. 42. P. 1783-1791.
9. Thermogravimetric Analysis of Single-Wall Carbon Nanotubes, Lyndon B. Johnson Space Center, Houston, Texas. MSC-23507-1. NASA Tech Briefs, April 2010. References
10. **Егоров А.В.** Просвечивающая электронная микроскопия в комплексном исследовании наноструктурированных углеродных материалов. Дис. ... к.х.н. М.: МГУ. 2014. 195 с.

#### REFERENCES

1. **Ugai Ya.A.** Inorganic Chemistry. M.: Vysh. shk. 1989. 463 p. (in Russian).
2. International Organization for Standardization. TC 229 – Nanotechnologies. Standards and projects under the direct responsibility of TC 229 Secretariat.
3. Measurement Issues in Single Wall Carbon Nanotubes NIST Recommended Practice Guide, Special Publication 960-19, Edited by: S. Freiman, S. Hooker, K. Migler, NIST Materials Science and Engineering Laboratory and Sivaram Arepalli NASA – DSC, 2008.
4. **Udovitskiy V.G.** Methods of an assessment of purity and characterization of properties of carbon nanotubes. *Fizich. Ing. Pov-ti.* 2009. V. 7. N 4. P. 351-373 (in Russian).
5. **Timofeev O., Chechenin N.** Combinational dispersion of UNT received by various methods. Works XII of Interuniversity Scii. School of young specialists Concentrated energy fluxes for space equipment, electronics, ecology and medicine. Moscow. November 21-22. 2011. M.: NIYAF of MSU. 2011. P. 118-123 (in Russian).
6. **Costa S., Borowiak-Palen E.** Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy centre of knowledge based nanomaterials and technologies. *Materials Science-Poland.* 2008. V. 26. N 2.
7. **Tikhomirov S., Kimstach T.** Spectroscopy of combinational dispersion – a perspective method for study of carbon nanomaterials. *Analytika.* 2011. N 1. P. 28-32 (in Russian)
8. **Arepalli S., Nikolaev P.** Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality. *Carbon.* 2004. 42. P. 1783-1791.
9. Thermogravimetric Analysis of Single-Wall Carbon Nanotubes, Lyndon B. Johnson Space Center, Houston, Texas. MSC-23507-1. NASA Tech Briefs, April 2010.
10. **Egorov A.V.** The transmission electronic microscopy in complex research of the nanostructured carbon materials. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. M.: Lomonosov Moscow State University. 2014. 195 p.

*Поступила в редакцию 21.06.2016  
Принята к опубликованию 18.07.2016*

*Received 21.06.2016  
Accepted 18.07.2016*