

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ СУЛЬФАТА ЦИНКА В ПРИСУТСТВИИ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**Е.С. Вавилов, А.И. Бирюков, И.Н. Ковалев, А.В. Толчев**

Евгений Сергеевич Вавилов *, Игорь Николаевич Ковалев

Кафедра химии твердого тела и нанопроцессов, Химический факультет, Челябинский государственный университет, ул. Молодогвардейцев, 70б, Челябинск, Российская Федерация, 454021

E-mail: prozerber@mail.ru*, ink1@list.ru

Александр Игоревич Бирюков

Кафедра аналитической и физической химии, Химический факультет, Челябинский государственный университет, ул. Молодогвардейцев, 70б, Челябинск, Российская Федерация, 454001

E-mail: st4857@yandex.ru

Александр Васильевич Толчев

Кафедра вычислительной химии и химической технологии, Химический факультет, Челябинский государственный университет, ул. Молодогвардейцев, 70б, Челябинск, Российская Федерация, 454021

E-mail: avtolchev@csu.ru

Методом пиролиза углеводородов при избыточном давлении аргона в реакционной системе получены многослойные углеродные нанотрубки. С помощью растровой электронной микроскопии исследована морфология синтезированных материалов. Полученные нанотрубки подвергали модификации, для чего их обрабатывали растворами различных реагентов: гидроксида натрия (10 масс. %), азотной (40 масс. %) и хлорной кислот (40 масс. %), а также хлороформом. Образец помещали в раствор реагента объемом 10 мл и выдерживали в течение 24 ч. Электрофизические исследования дисперсий многослойных углеродных нанотрубок с добавками сульфата цинка проводили с помощью импедансметра Z - 1500J в диапазоне частот 10 Гц – 2 МГц. Обнаружено влияние углеродных наноматериалов на электрофизические свойства цинкового электролита. Исследовано изменение удельной электрической проводимости растворов сульфата цинка при добавлении многослойных углеродных нанотрубок с различной морфологией и модификацией поверхности. При помощи метода импедансной спектроскопии изучены электрофизические свойства цинкового электролита с добавками углеродных нанотрубок при различной концентрации компонентов и рН среды, полученного по оригинальной методике. Показано, что электронная проводимость растет с увеличением концентрации нанотрубок, но нивелируется с увеличением концентрации сульфата цинка. Кроме того, введение многослойных углеродных нанотрубок в раствор изменяет вид эквивалентной схемы и ее элементы. Сделан вывод о том, что введение многослойных углеродных нанотрубок однозначно влияет на электрофизические свойства растворов сульфата цинка. На основании полученных данных предложена схема взаимодействия электролита с углеродными нанотрубками.

Ключевые слова: сульфат цинка, многослойные углеродные нанотрубки, импедансная спектроскопия, растровая электронная микроскопия, морфология

ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF ZINC SULFATE SOLUTIONS IN PRESENCE OF WATER DISPERSION OF MULTI-LAYERED CARBON NANOTUBES

E.S. Vavilov, A.I. Biryukov, I.N. Kovalev, A.V. Tolchev

Evgeniy S. Vavilov *, Igor N. Kovalev

Department of Chemistry of Solids and Nano-Processes, Chemistry Department, Chelyabinsk State University, Molodogvardeitsev st., 70B, Chelyabinsk, 454001, Russia
E-mail: prozerber@mail.ru*, ink1@list.ru

Alexandr I. Biryukov

Department of Analytical and Physical Chemistry, Chemistry Department, Chelyabinsk State University, Molodogvardeitsev st., 70B, Chelyabinsk, 454001, Russia
E-mail: st4857@yandex.ru

Alexandr V. Tolchev

Department of Computational Chemistry and Chemical Technology, Chemistry Department, Chelyabinsk State University, Molodogvardeitsev st., 70B, Chelyabinsk, 454001, Russia
E-mail: avtolchev@csu.ru

Multi-layered carbon nanotubes were synthesized via hydrocarbons pyrolysis method in the presence of argon overpressure in the reaction system. With the use of the scanning electron microscope method, a morphology of the obtained materials were investigated. Synthesized nanotubes were modified by treating with solutions of various reagents: sodium hydroxide (10 mass. %), azotic (40 mass. %) and perchloric (40 mass. %) acids, chloroform. The sample was placed in the reagent solution with the volume of 10 ml and exposed for 24 h. Electrophysical investigation of multi-layered carbon nanotubes dispersions with zinc sulfate additions was carried with the use of the impedance meter Z - 1500J in a range of frequencies of 10 Hz - 2 MHz. It was found that the carbon nanomaterials effect on the electrophysical properties of zinc electrolyte. A change in electrical conductivity of zinc sulfate solutions with the addition of multi-layered carbon nanotubes with various morphology and surface modifications was studied. With the use of impedance spectroscopy method, there were examined the electrophysical properties of zinc electrolyte with additions of carbon nanotubes in the presence of various components concentration and pH level of the environment, that was obtained via the original technique. It is shown that electron conduction increases with the rise of nanotubes concentration, but substantially levels with the rise of zinc sulfate concentration. Moreover, insertion of multi-layered carbon nanotubes in the solution changes a state of equivalent circuit and its elements. It is concluded that insert of multi-layered carbon nanotubes has unambiguous impact on the electrophysical properties of zinc sulfate solutions. Based on the obtained data, a scheme of electrolyte and nanotubes interaction is offered.

Key words: zinc sulfate, multi-layered carbon nanotubes (MLCN), impedance spectroscopy method, scanning electron microscope method, morphology

Для цитирования:

Вавилов Е.С., Бирюков А.И., Ковалев И.Н., Толчев А.В. Электрофизические свойства растворов сульфата цинка в присутствии водных дисперсий многослойных углеродных нанотрубок. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 12. С. 115–121

For citation:

Vavilov E.S., Biryukov A.I., Kovalev I.N., Tolchev A.V. Electrophysical properties of zinc sulfate solutions in presence of water dispersion of multi-layered carbon nanotubes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 12. P. 115–121

ВВЕДЕНИЕ

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), благодаря своим уникальным электрофизическим свойствам, могут найти свое практи-

ческое применение в сфере микроэлектроники и микросенсорики [1-6]. Активно исследуется влияние МУНТ на свойства композитных материалов и различных растворов. С их помощью получают

вещества с необычными оптическими, электрохимическими, магнитными и каталитическими свойствами, а также с улучшенными эксплуатационными характеристиками [7-9]. МУНТ можно использовать в качестве добавок в электролиты для создания композитных электрохимических защитных покрытий при омеднении, никелировании и оцинковке [10-12]. Такие добавки улучшают механические характеристики конечного изделия за счет армирования покрытия при относительно небольшом количестве введенных МУНТ (~ 0,1 % масс), а также изменяют морфологию поверхности.

В отличие от механических и электрофизических свойств углеродных нанотрубок [13-15], свойства их водных дисперсий мало изучены. В данной работе представлены результаты исследования влияния МУНТ на электрофизические свойства растворов сульфата цинка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение углеродных нанотрубок осуществляли методом пиролиза толуола, для этого использовали установку, описанную в работе [16]. Используемый реагент нагревали до температуры кипения $\sim 110 \pm 1$ °С для переноса паров реагента с током инертного газа. В предварительной зоне нагрева выдерживали температуру $\sim 200 \pm 1$ °С, тем самым исключая преждевременную конденсацию углеводорода. В реакционную зону помещали никелевый катализатор и нагревали ее до температуры 800 ± 5 °С. Через реакционную трубку на протяжении всего процесса пропускали газообразный аргон с избыточным давлением 0,3 атм.

Морфологию полученных углеродных нанотрубок исследовали с помощью электронного сканирующего микроскопа "JEOL" JSM – 7001F. Фазовый анализ и идентификацию МУНТ производили с помощью дифрактометра ДРОН-3 с использованием $K\alpha$ излучения меди на основе методических указаний [17].

Все МУНТ отмывали от катализатора 15% раствором соляной кислоты. Полученные углеродные нанотрубки обрабатывали по специально разработанной методике. Навеску МУНТ массой 0,1 г помещали в 200 мл дистиллированной воды. Полученную смесь обрабатывали ультразвуком при помощи диспергатора «Ultrasonic Disintegrator type UD-20 Automatic» в течение 10 мин. В результате ультразвуковой обработки получают устойчивые в течение 1 сут. суспензии МУНТ с равномерным распределением частиц по объему жидкости. Водную дисперсию углеродных нанотрубок центрифугировали, жидкую фазу, не со-

державшую трубок, декантировали. Осадок МУНТ сушили при 110 °С и обрабатывали растворами различных реагентов: гидроксида натрия (10 масс. %), азотной (40 масс. %) и хлорной кислот (40 масс. %), а также хлороформом. По данным исследований [18-20], обработка используемыми реагентами должны приводить к модификации поверхности и образованию активных карбоксильных, карбонильных и гидроксильных групп. Образец помещали в раствор реагента объемом 10 мл и выдерживали полученную смесь в течение 24 ч. После обработки МУНТ отмывали дистиллированной водой.

Для приготовления растворов сульфата цинка использовали реактив квалификации «х.ч.». В растворах различной концентрации $ZnSO_4$ диспергировали навески МУНТ. Для приготовления устойчивых дисперсий МУНТ полученные растворы кратно разбавляли водой. Влияние МУНТ на электрофизические свойства растворов сульфатов цинка исследовали с помощью импедансметра Z - 1500J в диапазоне частот 10 Гц – 2 МГц. Измерения проводили при температуре 20 ± 2 °С.

Для оценки влияния МУНТ на электрофизические характеристики осуществляли съемку спектров импеданса для дисперсий в интервале добавок МУНТ от 3,125 до 100 мг/л в дистиллированной воде и в растворах $ZnSO_4$ концентрацией от 0,006 до 0,1 моль/л, соответственно, при различных значениях pH среды. Измерение проводили в специально изготовленной цилиндрической стеклянной ячейке с графитовыми электродами.

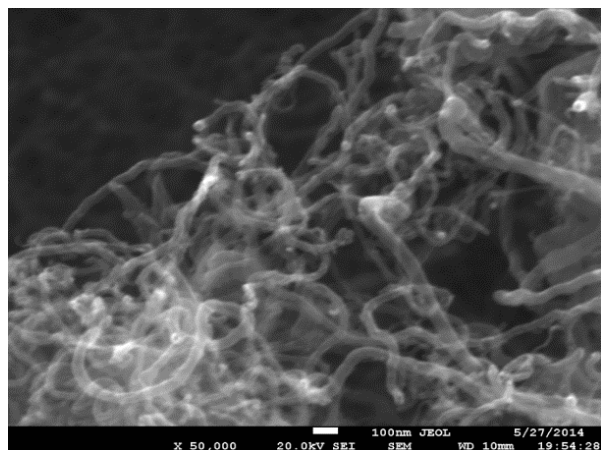
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 а представлено электронно-микроскопическое изображение углеродных нанотрубок при увеличении в 50000 раз. МУНТ, полученные по описанной методике, представляют собой изогнутые волокна с гладкой поверхностью размерами от 300 нм до 1 мкм в длину и от 30 до 150 нм в диаметре. Большинство трубок переплетаются между собой, образуя объемную сетку.

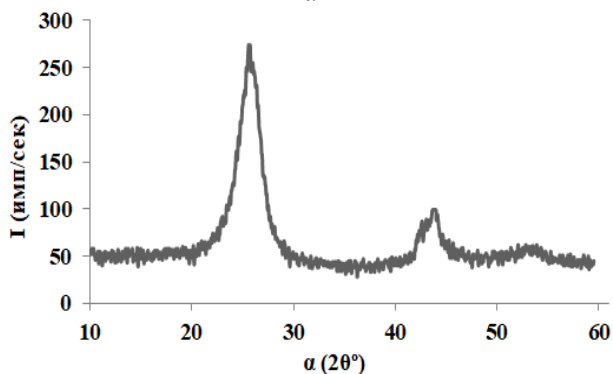
На рис. 1 б приведена рентгенограмма полученных УНТ. По представленным данным видно, что присутствует ярко выраженный пик ($d_{cp} = 3,45$ Å), отвечающий межслоевой дифракции на «пачках» графеновых слоев, что указывает на многослойную морфологию исследуемых УНТ.

Результаты измерения электрофизических характеристик электролитов с добавками МУНТ представлены в табл. 1 и на рис. 2, 3. Добавление в растворы сульфата цинка модифицированных МУНТ увеличивают удельную электрическую

проводимость (УЭП) растворов (табл. 1). Увеличение УЭП по сравнению с добавками необработанных МУНТ составило в среднем 27%. Стоит отметить, что различия в обработке МУНТ не оказывают существенного влияния на электропроводность растворов, изменяя ее не более чем на 8%. Таким образом, применяемые способы модификации поверхности не приводят к существенным изменениям электрофизических свойств МУНТ.



а



б

Рис. 1. (а) Электронно-микроскопическое изображение; (б) рентгенограмма полученных углеродных нанотрубок
Fig. 1. (a) SEM image (a); (б) X-ray pattern of synthesized carbon nanotubes

Таблица

УЭП (мСм/см) растворов ZnSO₄ с добавками МУНТ при обработке различными химическими реагентами
Table. Specific conductivity (mSm/sm) of ZnSO₄ solutions with additions of multi-layered carbon nanotubes after processing by various chemical reagents

С (ZnSO ₄) моль/л	ZnSO ₄ без МУНТ	МУНТ без обработки	Обработка МУНТ			
			HNO ₃	CHCl ₃	NaOH	HClO ₄
0	0,33	0,34	0,11	0,41	0,3	0,34
0,01	1,42	1,92	1,86	1,75	1,7	1,74
0,05	4,98	7,3	6,76	6,58	6,4	6,38
0,1	8,37	11,99	11,43	11,42	11,2	11,01

На рис. 2 и 3 представлены годографы импеданса исследуемого электролита с добавками МУНТ при различных значениях pH среды.

Анализ годографов импеданса дисперсий МУНТ в воде показывает, что присутствие нанотрубок в дистиллированной воде изменяет характер кривых (рис. 2). Годограф импеданса дистиллированной воды соответствует элементу активного сопротивления. Годографы, полученные с добавлением МУНТ, описывают эквивалентную схему с параллельным соединением активного сопротивления и емкости частиц МУНТ, в свою очередь последовательно соединенным с емкостью электродов. При увеличении концентрации трубок до 12,5 мг/л наблюдается рост действительной части сопротивления и практически незначительные изменения в мнимой части. Начиная с концентрации нанотрубок, равной 25 мг/л (рис. 2 (вставка)), удельное сопротивление падает, при этом уменьшается емкость. Уменьшение электропроводности водных дисперсий при концентрации МУНТ до 12,5 мг/л объясняется, по-видимому, адсорбцией на поверхности трубок ионов, растворенных в воде. Увеличение концентрации МУНТ увеличивает вклад электронной проводимости и, как следствие, увеличивает среднюю электропроводность системы.

При введении в полученные дисперсии МУНТ сульфата цинка (рис. 3) характер годографов меняется. Емкостная составляющая проводимости наблюдается для образцов с концентрациями ZnSO₄ до 0,006 моль/л, а далее происходит изменение только активной составляющей общего импеданса. При увеличении концентрации МУНТ и сульфата цинка, вклад трубок в общий импеданс нивелируется.

На рис. 3 (вставка) представлены годографы импеданса исследуемых электролитов при постоянной концентрации ZnSO₄ (0,05 моль/л) и МУНТ (100 мг/л), но при различных значениях pH среды в интервале от 1,0 до 11,0. Полученные данные указывают на то, что исследуемый электролит не меняет характер годографа в зависимости от значения pH, при этом изменения действительной части сопротивления лежат пределах от 50 до 350 Ом, то есть незначительны по сравнению с изменением сопротивления на порядок при изменении концентрации сульфата цинка.

На основании данных, полученных при исследовании электрофизических свойств электролитов с добавками МУНТ, можно предположить, что изменение УЭП и характер годографов импеданса обусловлены взаимодействием поверхности МУНТ с ионами цинка.

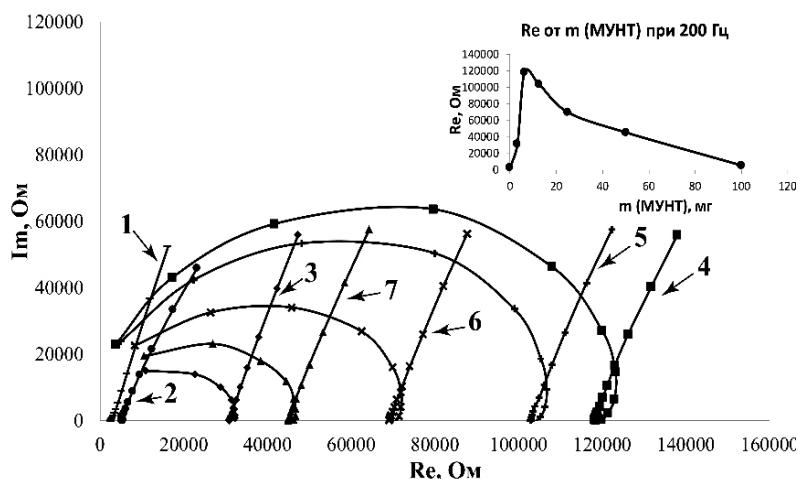


Рис. 2. Годограф импеданса водных дисперсий МУНТ при различной массе добавки нанотрубок (мг/л) 1 – дистиллированная вода, 2 – 3,125; 3 – 6,25; 4 – 12,5; 5 – 25; 6 – 50; 7 – 100
 Fig. 2. Impedance hodograph of multi-layered carbon nanotubes (MLCN) water dispersions with various mass of nanotubes additions (mg/l): 1 – distilled water, 2 – 3.125; 3 – 6.25; 4 – 12.5; 5 – 25; 6 – 50; 7 – 100

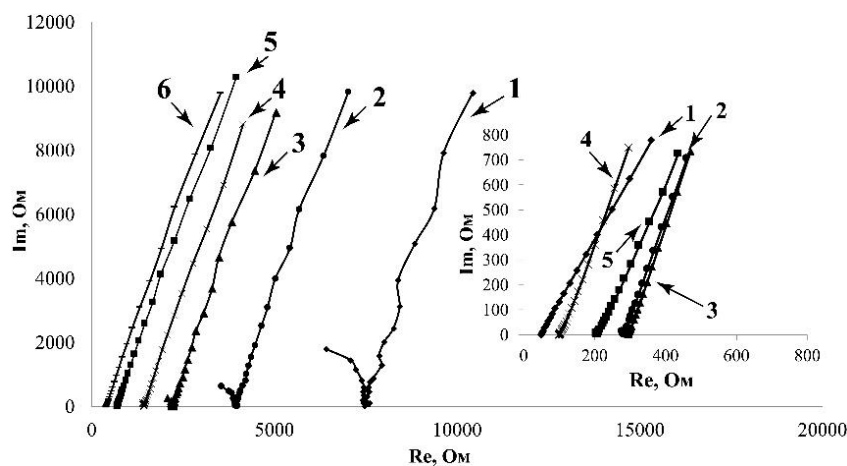


Рис. 3. Годограф импеданса водных дисперсий МУНТ ($m = 100$ мг/л) с различной концентрацией $ZnSO_4$ (моль/л) 1 – 0,001, 2 – 0,003, 3 – 0,006, 4 – 0,012, 5 – 0,025, 6 – 0,050. Вставка: 1 – pH (1), 2 – pH (2,1), 3 – pH (4,5), 4 – pH (6), 5 – pH (11)
 Fig. 3. Impedance hodograph of multi-layered carbon nanotubes (MLCN) water dispersions (at mass = 100 mg/l) with various $ZnSO_4$ concentrations (mole/L): 1 – 0.001, 2 – 0.003, 3 – 0.006, 4 – 0.012, 5 – 0.025, 6 – 0.050. Inset: 1 – pH (1), 2 – pH (2.1), 3 – pH (4.5), 4 – pH (6), 5 – pH (11). Inset: 1 – pH (1), 2 – pH (2.1), 3 – pH (4.5), 4 – pH (6), 5 – pH (11)

Для объяснения механизма влияния углеродных нанотрубок на электрофизические свойства электролитов можно предложить следующий процесс взаимодействия.

При малых концентрациях МУНТ до 12 мг/л происходит сорбция ионов раствора, что уменьшает ионную проводимость. При этом увеличить общую проводимость данные количества МУНТ не позволяют, так как увеличение содержания электронных проводников в системе компенсируется уменьшением концентрации ионов за счет адсорбции на поверхность нанотрубок.

При дальнейшем добавлении МУНТ от 12 до 50 мг/л в электролит происходит увеличение вклада электронной проводимости МУНТ и постепенное снижение сопротивления. Свыше 50 мг/л

происходит увеличение удельной электронной проводимости за счет статистического распределения мелких частиц МУНТ в электролите. На этом этапе достигается порог перколяции, когда количество частиц электронных проводников позволяет обеспечивать непосредственный контакт друг с другом в растворе, выстраивая проводниковые цепочки. Таким образом, электронная проводимость превышает вклад ионной проводимости.

При постоянной концентрации МУНТ 100 мг/л увеличение концентрации ионов цинка приводит к увеличению общей проводимости электролита, при этом вклад ионной проводимости превалирует над электронной.

Схематически данный процесс влияния можно изобразить следующим образом (рис. 4).

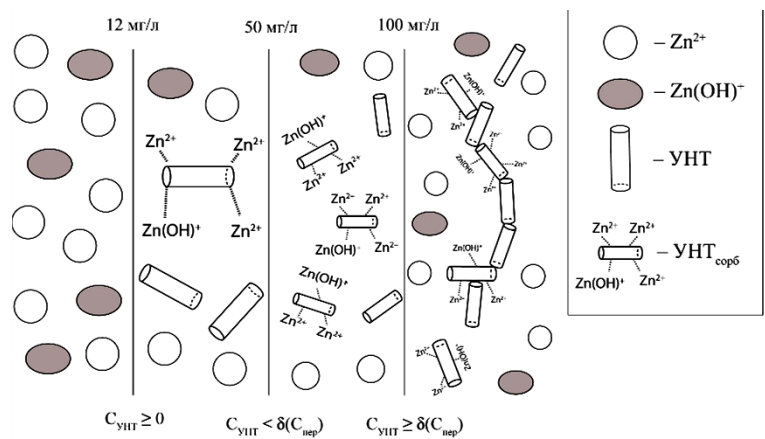


Рис. 4. Модель взаимодействия МУНТ с катионами электролита
 Fig. 4. The model of multi-layered carbon nanotubes and electrolyte cations interaction

ВЫВОДЫ

На основании проведенных измерений можно заключить, что при прочих равных условиях, введение МУНТ как в дистиллированную воду, так и в растворы ZnSO₄ увеличивает удельную электрическую проводимость.

Методом импедансной спектроскопии выявлено влияние многослойных углеродных нанотрубок на удельную электропроводимость и характер эквивалентной схемы ячейки. Показано, что электронная проводимость растет с увеличе-

нием концентрации нанотрубок, но нивелируется с увеличением концентрации сульфата цинка. Введение МУНТ, обработанных различными реагентами, не приводит к значительному изменению удельной электрической проводимости по сравнению с исходными.

По результатам исследования предложен механизм изменения электрофизических свойств электролита, который можно описать поэтапным взаимодействием ионов раствора с поверхностью МУНТ, независимо от ее модификации.

ЛИТЕРАТУРА

- Gibson J.A.E. Early nanotubes. *Nature*. 1992. V. 23. P. 359-369. DOI: 10.1038/359369c0.
- Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2006. 293 с.
- Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Университетская книга. 2006. 235 с.
- Мальцева П.П. Наноматериалы, нанотехнологии. Наносистемная техника. Мировые достижения за 2005 г. М.: Техносфера. 2006. 152 с.
- Алымов М.И. Механические свойства наноматериалов. М.: МИФИ. 2004. 32 с.
- Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства. *Усп. физич. наук*. 2002. Т. 172. № 2. С. 386. DOI: 10.3367/UFNr.0172.200204b.0401.
- Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. Функциональные наноматериалы. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2010. 456 с.
- Yao Z., Dekker Z., Yao C., Avouris P. Electrical transport through single-wall carbon nanotubes. Heidelberg: Springer-Verlag. 2001. 448 p.
- Елецкий А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе. *Усп. физич. наук*. 2007. Т. 177. № 3. С. 233-274. DOI: 10.3367/UFNr.0177.200703a.0233.
- Целуйкин В.Н., Корешкова О.Г. Электроосаждение и свойства цинковых композиционных покрытий, модифицированных углеродными нанотрубками. *Конденсир. среды и межфазн. границы*. 2013. Т. 11. № 4. С. 466-469.

REFERENCES

- Gibson J.A.E. Early nanotubes. *Nature*. 1992. V. 23. P. 359-369. DOI: 10.1038/359369c0.
- Dyachkov P.N. Carbon nanotubes: structure, properties, applications. M.: BINOM. Laboratoriya znaniy. 2006. 293 p. (in Russian).
- Rakov E.G. Nanotubes and fullerenes. M.: Universitetskaya kniga. 2006. 235 p. (in Russian).
- Maltseva P.P. Nanomaterials, nanotechnology. Nanosystems engineering. World achievements of 2005. M.: Tekhnosfera. 2006. 152 p. (in Russian).
- Alymov M.I. The mechanical properties of nanomaterials. M.: MIFI. 2004. 32 p. (in Russian).
- Yeletskiy A.V. Carbon nanotubes and their emissive properties. *Uspekhi Fizich. Nauk*. 2002. V. 172. N 2. P. 386 (in Russian). DOI: 10.3367/UFNr.0172.200204b.0401.
- Yeliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. Functional nanomaterials. M.: FIZMATLIT. 2010. 456 p. (in Russian).
- Yao Z., Dekker Z., Yao C., Avouris P. Electrical transport through single-wall carbon nanotubes. Heidelberg: Springer-Verlag. 2001. 448 p.
- Yeletskiy A.V. Mechanical properties of carbon nanostructures and materials on their basis. *Uspekhi Fizich. Nauk*. 2007. V. 177. N 3. P. 233-274 (in Russian). DOI: 10.3367/UFNr.0177.200703a.0233.
- Tseluikun V.N., Koreshkova O.G. Electrodeposition and properties of zinc composition coatings modified by carbon nanotubes. *Kondens. Sredy Mezhfazn. Granitsy*. 2013. V. 11. N 4. P. 466-469 (in Russian).

11. **Столяров Р.А., Ткачев А.Г.** Медное гальванохимическое покрытие, модифицированное многостенными углеродными нанотрубками. *Вестн. ТГУ*. 2010. Т. 15. № 5. С. 1481-1482.
12. **Головин Ю.И., Ткачев А.Г.** Модифицирование никелевых покрытий углеродными нанотрубками разными методиками. *Вестн. ТГУ*. 2009. Т. 14. № 3. С. 218-220.
13. **Глухова О.Е., Торгашов Г.В., Буянова З.И.** Синтез и теоретическое исследование упругих и электростатических свойств бамбукоподобных углеродных нанотрубок. *Нано- и микросистемная техника*. 2008. № 10. С. 12-16.
14. **Иванченко Г.С., Лебедев Н.Г.** Проводимость углеродных нанотрубок, обусловленная миграцией протонов по их поверхности. *Физика твердого тела*. 2009. Т. 51. № 11. С. 2281-2286.
15. **Гец А.В., Крайнов В.П.** Проводимость одностенных углеродных нанотрубок. *Журн. экспериментал. и теоретич. физики*. 2016. Т. 150. № 6. С. 1246-1251. DOI: 10.7868/S0044451016120191.
16. **Вавилов. Е.С., Ковалев И.Н.** Влияние условий синтеза на морфологию получаемых углеродных материалов. *Бутлеров. сообщ.* 2015. Т. 44. № 12. С. 196-198.
17. **Викторов В.В., Белая Е.А., Ковалев И.Н.** Физические методы исследования в химии твердого тела. Челябинск: ЮУрГГПУ. 2017. 148 с.
18. **Rosca I.D., Watari F., Uo M., Akasaka T.** Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes by Nitric Acid. *Carbon*. 2005. V. 43. P. 3124-3131. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.06.019.
19. **Glebova N.V., Nechitailov A.A.** Functionalization of the Surface of Multiwalled Carbon Nanotubes. *Techn. Phys. Lett.* 2010. V. 36. N 10. P. 878-881.
20. **Hernad K.I., Siska A., Thiên-Nga L.** Reactivity of Different Kinds of Carbon During Oxidative Purification of Catalytically Prepared Carbon Nanotubes. *Solid State Ionics*. 2001. V. 141-142. P. 203-209. DOI: 10.1016/S0167-2738(01)00789-5.
11. **Stolyarov R.A., Tkachev A.G.** The copper galvanic coating modified by multiwall carbon nanotubes. *Vest. TGU*. 2010. V. 15. N 5. P. 1481-1482 (in Russian).
12. **Golovin Yu.I., Tkachev A.G.** Modifying of nickel coverings with carbon nano-tubes using different techniques. *Vest. TGU*. 2009. V. 14. N 3. P. 218-220 (in Russian).
13. **Glukhova O.E., Torgashov G.V., Buyanova Z.I.** Synthesis and research of properties of a bamboo-like carbon nanotube. *Nano-Microsistemnaya Tekhnika*. 2008. N 10. P. 12-16 (in Russian).
14. **Ivanchenko G.S., Lebedev N.G.** Electrical conduction of carbon nanotubes due to the migration of protons over their surface. *Fizika Tverdogo Tela*. 2009. V. 51. N 11. P. 2281-2286 (in Russian).
15. **Gets A.V., Krainov V.P.** Conductivity of single-walled carbon nanotubes. *Zhurn. Eksp. Teoret. Fiziki*. 2016. V. 150. N 6. P. 1246-1251 (in Russian). DOI: 10.7868/S0044451016120191.
16. **Vavilov E.S., Kovalev I.N.** Effect of synthesis condition on the morphology of obtained carbon materials. *Butlerov Soobshch.* 2015. V. 44. N 12. P. 196-198 (in Russian).
17. **Viktorov V.V., Belaya E.A., Kovalev I.N.** Physical methods of studying in chemistry of solids. Chelyabinsk: YuURTUGGPU 2017. 148 p. (in Russian).
18. **Rosca I.D., Watari F., Uo M., Akasaka T.** Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes by Nitric Acid. *Carbon*. 2005. V. 43. P. 3124-3131. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.06.019.
19. **Glebova N.V., Nechitailov A.A.** Functionalization of the Surface of Multiwalled Carbon Nanotubes. *Techn. Phys. Lett.* 2010. V. 36. N 10. P. 878-881.
20. **Hernad K.I., Siska A., Thiên-Nga L.** Reactivity of Different Kinds of Carbon During Oxidative Purification of Catalytically Prepared Carbon Nanotubes. *Solid State Ionics*. 2001. V. 141-142. P. 203-209. DOI: 10.1016/S0167-2738(01)00789-5.

Поступила в редакцию 08.11.2017

Принята к опубликованию 16.10.2018

Received 08.11.2017

Accepted 16.10.2018