

## ВОЗДЕЙСТВИЕ ЖИДКОФАЗНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ОБРАБОТОК НА СТРУКТУРУ И ГИДРОФИЛЬНОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Л.В. Табулина, И.В. Комиссаров, Т.Г. Русальская, Б.Г. Шулицкий, Ю.П. Шаман, М.И. Базарова

Людмила Васильевна Табулина\*, Иван Владимирович Комиссаров, Тамара Георгиевна Русальская, Борис Георгиевич Шулицкий

НИЛ 4.6, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, П. Бровки, 6, Минск, Республика Беларусь, 220013

E-mail: tabulina\_ludmila@rambler.ru\*, komissarov@bsuir.by, rusalskaya@bsuir.by, shulitski@bsuir.by

Юрий Петрович Шаман, Марина Игоревна Базарова

НПК Технологический центр, пл. Шокина, д. 1, стр.7, к. 7237, Москва, Зеленоград, Российская Федерация, 124498

E-mail: yu.shaman@tcen.ru

*Углеродные нанотрубки (УНТ) были синтезированы методом газофазного химического осаждения (CVD-методом) с применением метана в качестве углеводородного реагента и с использованием катализатора из оксида железа, нанесенного на мелкодисперсный оксид алюминия, а также этого же катализатора с добавкой оксида молибдена, нанесенного на мелкодисперсный оксид магния. Синтезированные материалы обрабатывали концентрированной азотной кислотой (HNO<sub>3</sub>) или смесью концентрированных азотной и серной кислот (HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) в объемном соотношении 2:1, при температуре 110-120 °С в течение 1 ч. Часть их до окислительных жидкофазных кислотных обработок подвергали воздействию пероксида водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) в течение 1-2 ч при температуре 100-110 °С. Структурные особенности, элементные составы синтезированных УНТ, исследованы до и после жидкофазных окислительных обработок такими методами, как просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, рентгеновская энерго-дисперсионная спектроскопия, рентгенофазовый анализ. В работе изучена способность УНТ, прошедших обработку в разных окислительных средах, образовывать устойчивые концентрированные водные суспензии. Установлено, что исходная дефектность молекул УНТ существенно влияет на гидрофильные свойства окисленных модификаций УНТ. Это обуславливает их разную способность к образованию концентрированных, устойчивых водных суспензий, предопределяет выбор комбинаций окисляющих жидкофазных обработок, наиболее способствующих этому. Выявлено, что HNO<sub>3</sub> и смесь HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при использованных температурных условиях обработок и длительности не оказывают сильного деструктивного воздействия на структуру УНТ. Окислительное влияние этих реагентов на молекулы данного материала проявляется, в основном, в дефектных местах. Более эффективной очистке УНТ от каталитических компонентов синтеза способствует HNO<sub>3</sub>, но для образования устойчивых водных суспензий из молекул этого материала необходимо использовать обработку смесью HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, и это не зависит от особенностей синтеза УНТ.*

**Ключевые слова:** многостенные углеродные нанотрубки, жидкофазная окислительная обработка, гидрофильность углеродных нанотрубок

## INFLUENCE OF LIQUID-PHASE OXIDATIVE TREATMENTS ON STRUCTURE AND HYDROPHILITY OF CARBON NANOTUBES

L.V. Tabulina, I.V. Komissarov, T.G. Rusalskaya, B.G. Shulitsky, Yu.P. Shaman, M.I. Bazarova

Lyudmila V. Tabulina\*, Ivan V. Komissarov, Tamara G. Rusalskaya, Boris G. Shulitsky

NIL 4.6, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovka, 6, Minsk, 220013, Republic of Belarus

E-mail: tabulina\_ludmila@rambler.ru\*, komissarov@bsuir.by, rusalskaya@bsuir.by, shulitski@bsuir.by

Yuri P. Shaman, Marina I. Bazarova

NPK Technology Center, Shokina sq, h. 1, b.7, k. 7237, Moscow, Zelenograd, 124498, Russia

E-mail: yu.shaman@tcen.ru

*Carbon nanotubes (CNTs) were synthesized by gas phase chemical deposition (CVD) using methane as a hydrocarbon reagent and using a catalyst of iron oxide deposited on fine aluminum oxide, as well as the same catalyst with the addition of molybdenum oxide deposited on fine magnesium oxide. The synthesized materials were treated with concentrated nitric acid (HNO<sub>3</sub>) or a mixture of concentrated nitric and sulfuric acids (HNO<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in a volume ratio of 2: 1, at a temperature of 110-120 ° C for 1 h. Some of them were subjected to peroxide action (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) before oxidative acid treatments for 1-2 h at a temperature of 100-110 ° C. Structural features, elemental compositions of synthesized CNTs were investigated before and after liquid-phase oxidative treatments by methods such as transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, X-ray energy dispersive spectroscopy, X-ray phase analysis. In this work, the ability of CNTs that were undergone treatment in various oxidizing environments to form stable concentrated aqueous suspensions was studied. It was established that the initial defectivity of the CNT molecules significantly affects the hydrophilic properties of oxidized CNT modifications. This causes their different ability to form concentrated, stable aqueous suspensions, predetermines the choice of combinations of oxidizing liquid-phase treatments that most contributing to this. It was revealed that HNO<sub>3</sub> and HNO<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mixture at the used temperature conditions of treatments and their duration do not have a strong destructive effect on the structure of CNT. The oxidative effect of these reagents on the molecules of this material is manifested mainly in defective places. The cleaning of the catalytic components of the synthesis from the catalytic components contributes to the more efficient purification of HNO<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with the formation of stable aqueous suspensions from the molecules of this material, and this does not depend on the characteristics of the synthesis of the CNTs.*

**Key words:** multi-walled carbon nanotubes, liquid-phase oxidative treatment, carbon nanotubes hydrophilicity

**Для цитирования:**

Табулина Л.В., Комиссаров И.В., Русальская Т.Г., Шулицкий Б.Г., Шаман Ю.П., Базарова М.И. Воздействие жидкофазных окислительных обработок на структуру и гидрофильность углеродных нанотрубок. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 11. С. 133–137

**For citation:**

Tabulina L.V., Komissarov I.V., Rusalskaya T.G., Shulitsky B.G., Shaman Yu.P., Bazarova M.I. Influence of liquid-phase oxidative treatments on structure and hydrophilicity of carbon nanotubes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 11. P. 133–137

## ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки (УНТ) благодаря своим уникальным свойствам чрезвычайно перспективны для изготовления приборов в нанoeлектронике [1-3]. Однако их использованию в этой области препятствует то обстоятельство, что после синтеза УНТ обладают гидрофобными свойствами и объединены в плотные жгуты, состоящие из молекул разной длины, диаметра, загрязненных побочными продуктами синтеза, каталитическими примесями и их карбидными производными. Вследствие этого, значимость процессов очистки и формирования гидрофильных групп на поверхности УНТ, придающих им способность к образованию устойчивых суспензий в воде, соизмерима со способом синтеза этого материала [4]. Очистку синтезированных УНТ от примесей, как правило, осуществляют при помощи таких реагентов, как пероксид водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) [5, 6], азотная кислота (HNO<sub>3</sub>) [7-9] и ее смесь с серной кислотой

(HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [10-14]. Процессы с их участием выполняют в определенных температурных и временных условиях, сочетая с ультразвуковым методом воздействия. В работе [6] описаны методы очистки УНТ при помощи HNO<sub>3</sub>, в сочетании с предварительными обработками H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и соляной кислотой (HCl), но не исследовано их влияние на структуру этого материала. Вследствие этого, в настоящей работе изучены особенности воздействия обработок, использующих HNO<sub>3</sub> или смесь HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в сочетании с обработкой раствором H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> или без нее, на структуру, чистоту и гидрофильность УНТ.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе были использованы УНТ, синтезированные газовой фазой химическим методом с применением метана в качестве углеводородного реагента и использованием катализатора на основе оксида железа, нанесенного на мелкодисперсный оксид алюминия (УНТ-А), а также этого же катализатора с добавкой оксида молибдена, нанесенного на мелкодисперсный оксид магния (УНТ-М)

[15]. Некоторую часть массы синтезированных материалов подвергали обработке в  $H_2O_2$  при температуре 100-110 °С в течение 1-2 ч [10]. Обработки материалов УНТ-А и УНТ-М такими реагентами, как  $HNO_3$  или смесь  $HNO_3/H_2SO_4$  (в объемном соотношении 2:1) проводили при температуре 110-120 °С в течение 1 ч. Для материалов УНТ-А и УНТ-М условия обработки с участием окислительных реагентов идентичны, но для УНТ-М были использованы для очистки от каталитических примесей обработки в концентрированной соляной кислоте (HCl) при комнатной температуре в течение  $\approx$  8 ч до и после использования  $H_2O_2$ . Для УНТ-А необходимость обработки в HCl после применения  $H_2O_2$  отсутствовала. В настоящей работе изучены воздействия жидкофазных окислительных обработок на способность УНТ-А и УНТ-М образовывать устойчивые водные суспензии. Суспензии получали диспергированием окисленных УНТ при помощи ультразвукового воздействия на их взвеси в воде при интенсивности 16 Вт·см<sup>-1</sup>. Их исходная концентрация составляла 1,5 мг·мл<sup>-1</sup>. Приготовленные суспензии подвергали центрифугированию при 4293 g, учитывая радиус центрифуги R = 6,5 см. Образующиеся осадки сушили при 120 °С. По разнице масс веществ в исходной взвеси и осадков, отделенных при помощи центрифугирования из суспензий, определяли концентрации УНТ в водных суспензиях, устойчивых при хранении.

Структурные особенности материалов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEOL 100 CX, спектров комбинационного рассеяния света (спектры КР) с длиной волны ( $\lambda$ ) 532 нм на спектрометре LabRAM HR Evolution. Их элементные составы изучены методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (РЭДС) на Hitachi (Japan) в 3-х местах массивов УНТ, размещенных на кремниевой подложке. При этом выявлено, что данные ПЭМ, РЭДС, спектры КР для УНТ-М идентичны представленным в работе [6]. Вследствие этого, в настоящей работе приведены данные физико-химических исследований, в основном, для материалов УНТ-А. Их структурные особенности исследованы также и методом рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 Advance Bruker AXS, используя  $Cu K_{\alpha}$ -излучение. Кроме того, для исследованных материалов рассчитана величина  $L_a$ , характеризующая длину бездефектных участков в структуре молекул УНТ [16,17]. Ее рассчитывали по данным спектров КР:  $L_a(\text{нм}) = (2,4 \cdot 10^{-10}) \cdot \lambda_{\text{лазера}}^4 \cdot (I_G/I_D)$  [17].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены данные, характеризующие влияние жидкофазных окислительных обработок на способность окисленных модификаций материалов УНТ-М и УНТ-А образовывать устойчивые водные суспензии. Анализ данных табл. 1 свидетельствует о том, что способствуют образованию концентрированных водных суспензий обработки УНТ-А и УНТ-М в растворе  $H_2O_2$  в течение 2 ч, а потом смесью  $HNO_3/H_2SO_4$ , но у УНТ-А, в отличие от УНТ-М, высокие гидрофильные свойства возникают и после обработки этого материала только смесью  $HNO_3/H_2SO_4$ . В работе [4] отмечено, что после обработки УНТ смесью  $HNO_3/H_2SO_4$  (в объемном соотношении 1:3) на поверхности их стенок образуются карбоксильные (-COOH) и сульфатные (-OSO<sub>3</sub>H) группы, которые дают в воде ионы -COO<sup>-</sup> и [-OSO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, что придает УНТ гидрофильные свойства и способствует образованию из молекул этого материала концентрированных водных суспензий. Данные табл. 1 показывают, что подобные свойства приобретают материалы с УНТ и после обработки смесью  $HNO_3/H_2SO_4$  в объемном соотношении 2:1. Однако универсальностью воздействия на структуру УНТ такая обработка не обладает, ибо для УНТ-М ее необходимо сочетать с предварительной обработкой  $H_2O_2$  в течение 2 ч.

**Таблица 1**  
**Концентрация УНТ в водных суспензиях (C, мг·мл<sup>-1</sup>)**  
**Table 1. Concentration of CNT in aqueous suspensions (C, mg·ml<sup>-1</sup>)**

Материал	Вид обработки				
	$H_2O_2$ (1ч), $HNO_3$	$H_2O_2$ (2ч), $HNO_3$	$H_2O_2$ (2ч), $HNO_3/H_2SO_4$	$HNO_3$	$HNO_3/H_2SO_4$
УНТ-А	0	0	1,29±0,03	0	1,16±0,03
УНТ-М	0	0	1,07±0,03	0	0

На рис. 1 представлены снимки ПЭМ материалов УНТ-А: исходного (после обработки HCl) и после окислительных кислотных воздействий в сочетании с обработками  $H_2O_2$  (2 ч). Снимок исходного материала иллюстрирует, что в его составе фиксируются немногочисленные крупные конгломераты компонентов каталитической фазы и аморфного углерода, которые на снимках окисленных модификаций УНТ почти отсутствуют. Диаметр молекул УНТ на снимках всех УНТ находится в интервале (5-10) нм, в основном 5 нм, но у УНТ, обработанных  $H_2O_2$  (2 ч), а затем  $HNO_3$  или в смеси  $HNO_3/H_2SO_4$ , их концы открыты (рис.1 а-в). В последнем случае на стенках некоторых УНТ видны разрывы (рис. 1 в).

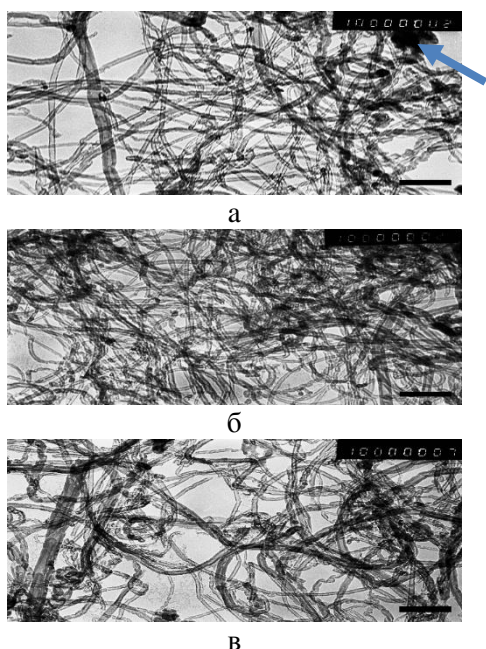


Рис. 1. Снимки материала УНТ-А: а) исходного; б) после  $H_2O_2(2ч)$ ,  $HNO_3$ ; в) после  $H_2O_2(2ч)$ ,  $HNO_3/H_2SO_4$ ; шкала 100 нм  
 Fig. 1. Images of material CNT-A: a) raw; b) after  $H_2O_2(2h)$ ,  $HNO_3$ ; c) after  $H_2O_2(2h)$ ,  $HNO_3/H_2SO_4$ ; scale is 100 nm

Расчетные данные, выполненные по спектрам КР для исходных УНТ-А и их окисленных модификаций, а также элементный состав этих материалов представлены в табл. 2. У массива исходных молекул УНТ-А значение  $L_a = 17,7$  нм, которое почти не изменилось после обработок в растворе  $HNO_3$  и смеси  $HNO_3/H_2SO_4$  (табл. 2.). В противовес этому, у массива исходных молекул УНТ-М  $L_a = 67,3$  нм. После окислительных обработок значения  $L_a$  возрастают: после воздействий  $H_2O_2(2ч)$  и  $HNO_3$   $L_a = 230$  нм, после  $H_2O_2(2ч)$  и смеси  $HNO_3/H_2SO_4$  – 186,6 нм. Это свидетельствует о том, что при окислительных обработках с участием  $HNO_3$  и смеси  $HNO_3/H_2SO_4$  в массиве УНТ-М в наибольшей степени подвергаются деструкции углеродные фракции, имеющие высокую плотность дефектных поверхностных состояний (аморфный углерод, УНТ с высокой кривизной стенок).

Анализ данных табл. 2 свидетельствует также и о том, что очистка УНТ-А от каталитических примесей более эффективно осуществляется при обработке этого материала раствором  $HNO_3$  (табл. 2, данные РЭДС). Это соответствует данным, представленным в работе [6] для УНТ-М.

Таблица 2

Дефектное состояние УНТ-А и их элементный состав  
 Table 2. The defective state of CNT-A and its elemental composition

Обработка	Структурные особенности				Состав, масс.% $\pm 0,2$ (данные РЭДС)					
	$I_G$	$I_D$	$I_G/I_D$	$L_a$	C	O	Al	Fe	N	S
Исходный материал	185	202	0,92	17,7	96,6	1,4	0,8	1,2	0	0
$HNO_3$	1127	1281	0,88	16,8	94,9	4,7	0	0,2	0,2	0
$HNO_3/H_2SO_4$	388	452	0,85	16,5	91,9	6,6	0,5	0,5	0,2	0,3

Дифрактограммы исходных УНТ-А и после их обработки смесью  $HNO_3/H_2SO_4$  представлены на рис. 2. Их сопоставление свидетельствует об уменьшении полуширины рефлекса 002 для окисленного материала [18]. Это указывает на увеличение среднего значения размеров кристаллитов в этом кристаллографическом направлении (толщина стенок УНТ) [19, 20]. Интенсивность пика 002 на дифрактограмме исходного материала (рис. 2, кр. 1) значительно ниже, чем для его окисленной модификации (рис. 2, кр. 2), что, вероятно, обусловлено удалением из исходных УНТ-А, после их обработки смесью  $HNO_3/H_2SO_4$ , молекул с диаметром меньше 5 нм, с высокой структурной дефектностью. Это согласуется с данными, характеризующими изменения значений  $L_a$  для материалов УНТ-А и УНТ-М.

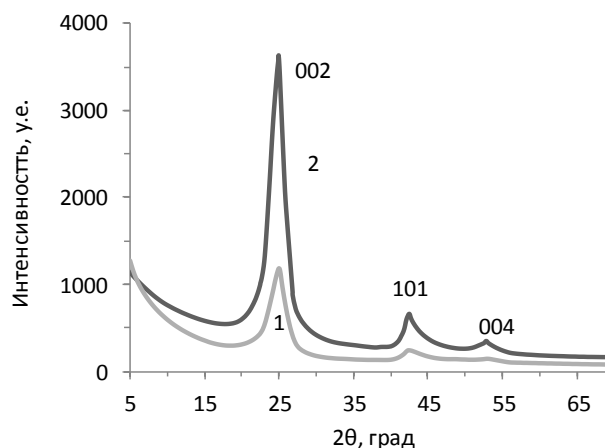


Рис. 2. Рентгенограммы: 1-исходная; 2-после  $HNO_3/H_2SO_4$   
 Fig. 2. X-ray diffraction patterns: 1-raw; 2-after  $HNO_3/H_2SO_4$

### ВЫВОДЫ

Обработки в растворах концентрированной  $HNO_3$  и ее смеси с концентрированной  $H_2SO_4$  в объемном соотношении 2:1, при температуре 114-

115 °С в течение 1 ч очищают УНТ от каталитических компонентов и побочных продуктов синтеза. Наиболее эффективно неорганические примеси из массивов УНТ удаляются в растворе HNO<sub>3</sub>. Деструкции в этих окисляющих средах в основном подвержены молекулы УНТ с диаметром меньше 5 нм, с высокой структурной дефектностью.

Гидрофильность молекул УНТ, позволяющая получать из них концентрированные, устойчивые водные суспензии, достигается после обработки этого материала только смесью концентрированных HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Komatsu N., Wang F.** Comprehensive review on separation methods and techniques for single-walled carbon nanotubes. *Materials*. 2010. V. 3. P. 3818-3844. DOI: 10.3390/ma3073818.
2. **Heng Chen, Liuyang Zhang, Matthew Becton, Hong Nie, Jinbao Chen, Xiangjiao Wang.** Molecular dynamics study of a CNT-buckyba-enabled energy absorption system. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. P. 17311-17321. DOI: 10.1039/c5cp01969a.
3. **Arafat Shabaneh, Saad Girei, Punitha Arasu, Mohd Mahdi, Suraya Rashid, Suriati Paiman, Mohd Yaacob.** Dynamic response of tapered optical multimode fiber coated with carbon nanotubes for ethanol sensing application. *Sensors*. 2015. V. 15. P. 10452-10464. DOI: 10.3390/s150510452.
4. **Hou P.-X., Liu C., Cheng H.-M.** Purification of carbon nanotubes. *Carbon*. 2008. V. 46. P. 2003-2025. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.09.009.
5. **Miyata Y., Maniva Y., Kataura H.** Selective oxidation of semiconducting single-wall carbon nanotubes by hydrogen peroxide. *J. Phys. Chem. B. Lett.* 2006. V. 110. P. 25-29. DOI: 10.1021/jp055692y.
6. **Shulitskii B.G., Tabulina L.B., Rusalskaya T.G., Shaman Yu.P., Komissarov I.V., Karoza A.G.** Effect of the multi-stage chemical treatment of carbon nanotubes on their purity and quality of walls. *Rus. J. Phys. Chem. A*. 2012. V. 86. N 10. P. 1595-1601. DOI: 10.1134/S0036024412100238.
7. **Datsyuk V., Kalyva M., Papagelis K., Parthenios J., Tasis D., Siokou A., Kalitsis I., Galiotis C.** Chemical oxidation of multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*. 2008. V. 46. P. 833-840. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.02.012.
8. **Mazov I., Kuznetsov V.L., Simonova I.A., Stadnichenko A.I., Ishchenko A.V., Romanenko A.I., Tkachev E.N., Anikeeva O.B.** Oxidation behavior of multiwall carbon nanotubes with different diameters and morphology. *Appl. Surf. Sci.* 2012. V. 258. P. 6272 – 6280. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.03.021.
9. **Liu C.-H., Zhang H.-L.** Chemical approaches towards single-species single-walled carbon nanotubes. *Nanoscale*. 2010. V. 2. P. 1901-1918. DOI: 10.1039/c0nr00306a.
10. **Bergeret C., Cousseau J., Fernandes V., Mevellec J.-Y., Lefrant S.** Spectroscopic evidence of carbon nanotubes metallic character loss induced by covalent functionalization via nitric acid purification. *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112. P. 16411-16416. DOI: 10.1021/jp806602t.
11. **Yang C.-M., Park J.S., An K.H., Lim S.C., Seo K., Kim B., Park K.A., Han S., Park C.Y., Lee Y.H.** Selective removal of metallic single-walled carbon nanotubes with small diameters by using nitric and sulfuric acids. *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. P. 19242-19248. DOI: 10.1021/jp053245c.
12. **Liang F., Beach J.M., Rai P.K., Guo W., Hauge R.H., Pasquali M., Smalley R.E., Billups W.E.** Highly exfoliated water-soluble single-walled carbon nanotubes. *Chem. Mater.* 2006. V. 18. P. 1520-1524. DOI: 10.1021/cm0526967.
13. **Alvarez N.T., Kittrell C., Schmidt H.K., Hauge R.H., Engel P.S., Tour J.M.** Selective photochemical functionalization of surfactant-dispersed single wall carbon nanotubes in water. *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 14227-14233. DOI: 10.1021/ja804164y.
14. **Maeda Y., Kimura S., Kanda M., Hirashima Y., Hasegawa T., Lian Y., Nakahodo T., Tsuchiya T., Akasaka T., Lu J., Zhang X., Gao Z., Yu Y., Nagase S., Kazaoui S., Minami N., Shimizu T., Tokumoto H., Saito R.** Large-scale separation of metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 10287-10290. DOI: 10.1021/ja051774o.
15. **Labunov V.A., Shulitski B.G., Shaman Yu.P., Komissarov I., Batura M.P., Basaev A.S., Tay B. K., Shakuzadeh M.** Growth of few wall carbon nanotubes with narrow diameter distribution over Fe-Mo-MgO catalyst by methane / acetylene catalytic decomposition. Proceedings of the 4th IEEE International NanoElectronics Conference. 2011. P. 1-2. DOI: 10.1109/INEC.2011.5991634.
16. **Kastner J., Pichler, T., Kuzmany H., Curran S., Blau W., Weldon D.N., Delamesiere M., Draper S., Zandbergen H.** Resonance Raman and infrared spectroscopy of carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* 1994. V. 221. P. 53-58. DOI: 10.1016/0009-2614(94)87015-2.
17. **Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Cancado L. G., Jorio A., Saito R.** Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem Phys.* 2007. V. 9. P. 1276-1291. DOI: 10.1039/b613962k.
18. **Singh Dilip. K., Iyer P.K., Giri P.K.** Diameter dependence of interwall separation and strain in multiwalled carbon nanotubes probed by X-ray diffraction and Raman scattering studies. *Diamond and Related Materials*. 2010. V. 19. P. 1281-1288. DOI: 10.1016/j.diamond.2010.06.003.
19. **Forden S., Howard C.A., Heenan R.K., Skipper N.T., Shaffer M.S.P.** Scalable method for the reductive dissolution, purification, and separation of single-walled carbon nanotubes. *ACS NANO*. 2012. V. 6. P. 54-62. DOI:10.1021/nn2041494.
20. **Jorio A., Santos A.P., Ribeiro H.B., Fantini C., Souza M., Vieira J.P.M., Furtado C.A., Jiang J., Balzano L., Resasco D.E., Pimenta M.A.** Quantifying carbon-nanotube species with resonance Raman scattering. *Phys. Rev. B*. 2005. V. 72. P. 075207-1-5. DOI: 10.1103/Phys.RevB.72.75207.

Поступила в редакцию 14.01.2019  
Принята к опубликованию 07.10.2019

Received 14.01.2019  
Accepted 07.10.2019