

ИССЛЕДОВАНИЕ ФТОРИРОВАННЫХ ДВУСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

А.Р. Караева, М.А. Хасков, Д.Ж. Куржумбаев, Б.А. Кульницкий, В.З. Мордкович

Аида Разимовна Караева (ORCID 0000-0002-9728-354X) *, Максим Александрович Хасков (ORCID 0000-0003-1254-6054), Борис Арнольдович Кульницкий (ORCID 0000-0001-5482-3123), Владимир Зальманович Мордкович (ORCID 0000-0002-9553-7657)

Государственный научный центр Российской Федерации, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Центральная ул., 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840
E-mail: karaevaar@tisnum.ru*, khaskov@tisnum.ru, boris@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru,

Дидар Жаксылыкович Куржумбаев (ORCID 0000-0002-5379-7346)

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская область, Российская Федерация, 141701
E-mail: kurzhumbaev.dzh@phystech.edu

Представлены экспериментальные результаты исследования фторированных образцов сверхдлинных двустенных углеродных нанотрубок длиной не менее 1000 мкм. Степень фторирования не превышала 27 ат.%. Показано, что процесс фторирования образцов двустенных углеродных нанотрубок деформирует внешнюю поверхность стенки нанотрубки и практически не разрушает ее внутреннюю концентрическую структуру, при этом диаметр фторированной нанотрубки увеличивается в 1,5-2 раза. Показано, что на фторированных образцах, предварительно термохимическим способом очищенных от частиц железа и других форм углерода, появляется много посечённых/порезанных кончиков нанотрубок. Изучено влияние фторирования на электрические свойства исходного и очищенных образцов двустенных углеродных нанотрубок. Выявлено, что с ростом температуры от 80 до 300 К у нефторированных и фторированных очищенных образцов нанотрубок удельное сопротивление уменьшается, что соответствует полупроводниковому характеру проводимости. Также выявлено, что при фторировании образца исходных двустенных нанотрубок (ДУНТ) наблюдается изменение характера проводимости с полупроводникового на металлический. С ростом температуры от 80 до 300 К сопротивление нефторированного образца исходных ДУНТ снизилось на 45%, в то время как сопротивление фторированного – выросло на 11%. Несмотря на снижение электропроводности в результате фторирования очищенных образцов, все образцы остались проводниками, что предположительно свидетельствует о частичном фторировании внешней стенки ДУНТ с сохранением структуры внутренней стенки. Таким образом, фторирование двустенных углеродных нанотрубок с хорошо выровненной и концентрической структурой приводит к образованию фторуглеродных наноструктур, которые могут выступить перспективными материалами для создания электронных наноприборов.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, ДУНТ, фторирование, электронная микроскопия, катодные материалы

INVESTIGATION OF FLUORINATED DOUBLE-WALL CARBON NANOTUBES

A.R. Karaeva, M.A. Khaskov, D.Zh. Kurzhumbaev, B.A. Kulnitskiy, V.Z. Mordkovich

Aida R. Karaeva (ORCID 0000-0002-9728-354X) *, Maxim A. Khaskov (ORCID 0000-0003-1254-6054), Boris A. Kulnitskiy (ORCID 0000-0001-5482-3123), Vladimir Z. Mordkovich (ORCID 0000-0002-9553-7657)

National Research Center of Russian Federation, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials (TISNCM), Tsentralnaya st., 7a, Troitsk, Moscow, 108840, Russia
E-mail: karaevaar@tisnum.ru*, khaskov@tisnum.ru, boris@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

Didar Zh. Kurzhumbaev (ORCID 0000-0002-5379-7346)

Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Institutskiy per., 9, Dolgoprudny, Moscow Reg., 141701, Russia

E-mail: kurzhumbaev.dzh@phystech.edu

Experimental results of investigation of the original and fluorinated ultra-long double-walled carbon nanotubes (DWCNTs) with a length of at least 1000 μm are presented. The degree of fluorination did not exceed 27 at.%. It has been shown that the process of fluorination of samples of double-walled carbon nanotubes deforms the outer surface of the nanotube wall although does not destroy its internal concentric structure, while the diameter of the fluorinated nanotube increases by 1.5-2 times. In addition, the fluorinated samples, which were thermochemically purified from iron particles and other forms of carbon before fluorination, demonstrated many split/cut ends of nanotubes. The effect of fluorination on the electrical properties of initial and purified samples of double-walled carbon nanotubes was studied. It was revealed that with an increase in temperature from 80 to 300 K for non-fluorinated and fluorinated purified nanotube samples, the resistivity decreases, which corresponds to the semiconductor nature of the conductivity. It was also revealed that when a sample of initial DWNT is fluorinated, a change in the nature of conductivity from semiconductor to metallic is observed. With an increase in temperature from 80 to 300 K, the resistance of the non-fluorinated sample of the original DWNTs decreased by 45%, while the resistance of the fluorinated sample increased by 11%. Despite the decrease in electrical conductivity as a result of fluorination of the purified samples, all samples remained conductors, which presumably indicates partial fluorination of the outer wall of the DWNTs while maintaining the structure of the inner wall. Thus, fluorination of double-walled carbon nanotubes with a well-aligned and concentric structure leads to the formation of fluorocarbon nanostructures, which can be promising materials for electronic nanodevices.

Key words: carbon nanotubes, DWCNTs, fluorination, electron microscopy, cathode materials

Для цитирования:

Караева А.Р., Хасков М.А., Куржумбаев Д.Ж., Кульницкий Б.А., Мордкович В.З. Исследование фторированных двустенных углеродных нанотрубок. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 10. С. 38–48. DOI: 10.6060/ivkkt.20246710.4y.

For citation:

Karaeva A.R., Khaskov M.A., Kurzhumbaev D.Zh., Kulnitskiy B.A., Mordkovich V.Z. Investigation of fluorinated double-wall carbon nanotubes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 10. P. 38–48. DOI: 10.6060/ivkkt.20246710.4y.

ВВЕДЕНИЕ

Функционализированные углеродные нанотрубки (УНТ) играют важную роль для создания на их основе композиционных материалов широкого спектра применения [1-6]. Особый интерес вызывают УНТ, ковалентно-функционализированные фтором для использования в электронных устройствах [7-14]. Атомы фтора оказывают сильное влияние на плотность носителей заряда из-за своей высокой электроотрицательности [9, 10, 15, 16]. Известно, что степень фторирования графеновой стенки нанотрубки оказывает влияние на подвижность носителей заряда (чем больше степень фторирования, тем выше подвижность носителей заряда), а следовательно, и на электрофизические

свойства нанотрубок. Степень фторирования нанотрубок зависит не только от условий фторирования, но также от условий получения, обработки УНТ, остаточного содержания катализатора в нанотрубке и др. [12, 17].

Фторирование УНТ [8, 17, 18] приводит к присоединению фтора к базальным стенкам углеродных нанотрубок. При этом атомы фтора образуют с атомами углерода ковалентную химическую связь без существенного изменения трубчатой структуры углеродных нанотрубок [12, 17]. В статьях [17, 19], вследствие фторирования, отмечается лишь увеличение диаметра нанотрубки и утолщение фторированных областей структуры вдоль длины нанотрубки. Следует также отметить, что в зависимости от условий фторирования

атомы фтора могут присоединяться к паре или к нескольким соседним атомам углерода, образуя области (C-C-F), (C-F_n), (C-F) на внешней поверхности графеновой стенки [20].

Среди разнообразных структурных форм УНТ для фторирования большой интерес представляют двустенные углеродные нанотрубки [20-22]. Внутренняя стенка ДУНТ после процессов фторирования и дефторирования остается неповрежденной, в то время как внешняя стенка частично разрушается [19, 20].

В настоящей работе впервые исследовали свойства фторированных сверхдлинных двустенных углеродных нанотрубок, методика получения которых и другие характеристики описаны нами в более ранних работах [23, 24]. Стоит отметить, что для предотвращения интенсивного фторирования с использованием газообразного фтора или фтороводорода [20] и уменьшения образования дефектов в структуре сверхдлинных нанотрубок, в данной работе использовали мягкое фторирование с применением трехфтористого брома. Можно предположить, что внедрение атомов фтора в структуру сверхдлинных ДУНТ с сохранением трубчатой структуры внутреннего углеродного каркаса УНТ приведет к существенному изменению электропроводящих свойств материала, что определит возможность его использования в нанoeлектронике.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования выбраны образцы сверхдлинных ДУНТ, которые были получены при температуре 1100-1150 °С методом каталитического химического осаждения из газовой фазы в присутствии железосодержащего летучего катализатора и серосодержащего активатора роста нанотрубок в потоке водорода [23, 25].

Фторированию подвергали сверхдлинные двустенные углеродные нанотрубки диаметром 1,5-4 нм, длиной не менее 1000 мкм. Для фторирования использовали один образец исходного ДУНТ и два образца ДУНТ, которые предварительно подвергали термохимической очистке. Термохимическая очистка состояла из двух стадий – термообработки и деметаллизации. Термообработку образцов проводили при температуре 400 °С в течение 3 ч в атмосфере воздуха. Деметаллизацию образцов проводили в условиях мягкого и жесткого режимов, соответственно в разбавленной 18%-соляной кислоте при температуре 80 °С (ДУНТ1) и в 37%-соляной кислоте (ХЧ) при кипячении (ДУНТ2). В табл. 1 представлены образцы, подготовленные

для фторирования – исходного неочищенного образца (ДУНТисх.), очищенных образцов и условия их деметаллизации.

Таблица 1
Образцы ДУНТ для фторирования и условия их деметаллизации

Table 1. DWNT samples for fluorination and the demetallization conditions

Маркировка	Условия деметаллизации
ДУНТисх.	Исходный неочищенный
ДУНТ1	Очищенный в разбавленной 18%-HCl при T = 80 °C (мягкий режим)
ДУНТ2	Очищенный в концентрированной 37%-HCl при T = 100 °C (жесткий режим)

Исходный и очищенные образцы фторировали с использованием трехфтористого брома (ХЧ) в качестве фторирующего агента [26-30]. Процесс фторирования проводили при комнатной температуре в течение 24 ч в тефлоновом реакторе. Остатки трехфтористого брома удаляли продувкой газообразным азотом.

Исследование и анализ структурных, химических, электрофизических характеристик образцов ДУНТ проводили с использованием термогравиметрического анализа (ТГА), низкотемпературного сорбционного анализа (азотная порометрия), растровой (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Измерения удельного сопротивления образцов проводили с использованием четырехзондового метода.

Массовое содержание остаточного железосодержащего катализатора в образцах ДУНТ определяли с помощью термогравиметрических измерений на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F1.

Удельную поверхность образцов ДУНТ получали методом БЭТ по сорбционным данным при 77 К с использованием прибора Nova Touch LX2 (Quantachrome Instruments).

Морфологические особенности образцов ДУНТ исследовали с помощью растрового электронного микроскопа высокого разрешения JSM-7600F (Jeol), который оснащен энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) с системой микроанализа химических элементов INCA Energy 350/ X-MAX 50 (Oxford Instruments) и позволяет провести рентгеноспектральный элементный анализ образцов локально и/или по заданной площади.

Исследование структурных особенностей образцов ДУНТ проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2010,

который оборудован приставкой энергодисперсионной спектроскопии и приставкой для получения спектров характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ).

Для измерения электрофизических параметров образцов ДУНТ использовали автоматизированную установку LakeShore HMS 7707 с криостатом. Диапазон температур: 80-300 К, погрешность измерения температуры $\pm 0,5$ К. Сопротивление каждого образца измеряли стандартным четырех-зондовым методом при силе тока 10 мА. Геометрические параметры образцов фиксировали с помощью оптического микроскопа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Массовое содержание железных частиц катализатора, определенное методом ТГА, удельная адсорбционная поверхность по БЭТ и визуальная оценка других форм углерода по РЭМ-изображениям в исходном и очищенных образцах ДУНТ представлены в табл. 2. Видно, что по сравнению с исходным образцом, у очищенных образцов высокая

удельная адсорбционная поверхность, низкое массовое содержание железа и меньшее количество других форм углерода. На рис. 1 представлены РЭМ-изображения образцов ДУНТисх., ДУНТ1 и ДУНТ2. У образца ДУНТ2, после термохимической обработки, других форм углерода по сравнению с ДУНТисх. и ДУНТ1 практически не наблюдаются.

Таблица 2

Характеристики исходного и очищенных образцов
Table 1. Characteristics of the initial and purified samples

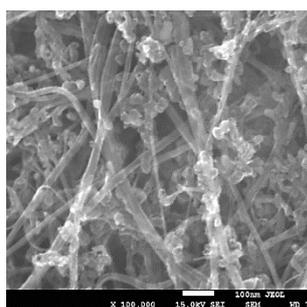
Образцы	Fe, мас. %	Суд. ¹ , м ² /г	Другие формы углерода ²
ДУНТисх.	11,5	210,6	много
ДУНТ1	0,9	288,5	мало
ДУНТ2	1,6	340,4	почти нет

Примечания: ¹ -удельная поверхность по БЭТ

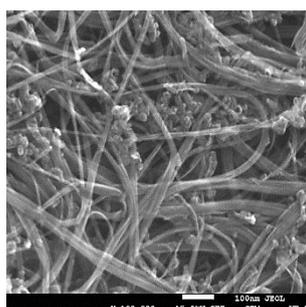
²- визуальная оценка количества других форм углерода по микрофотографиям, полученным методом РЭМ

Notes: ¹-BET specific surface area

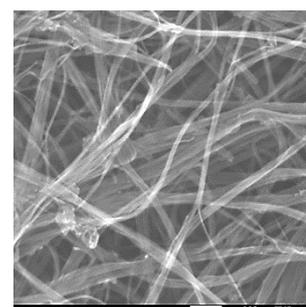
² -visual assessment of the amount of other forms of carbon from SEM micrographs



ДУНТисх.



ДУНТ1



ДУНТ2

Рис. 1. РЭМ-изображения образцов: исходного – ДУНТисх., очищенного в мягких условиях – ДУНТ1, очищенного в жестких условиях – ДУНТ2

Fig. 1. SEM images of: the initial sample – DWNTinit., a sample purified under mild conditions - DWNT1, a sample purified under harsh conditions - DWNT2

Таблица 3

Рентгеноспектральный элементный анализ содержания железа и фтора (ат.%) во фторированных образцах

Table 3. X-ray spectral elemental analysis of iron and fluorine content (at.%) in fluorinated samples

Фторированные образцы	Содержание, ат. %	
	железа	фтора
ДУНТисх.+F	2,2	27,0
ДУНТ1+F	0,1	25,4
ДУНТ2+F	-	24,0

В табл. 3 представлены результаты рентгеноспектрального анализа элементного состава фторированных ДУНТ. Из данных таблицы видно, что все образцы с низкой степенью фторирования не

выше 27 ат.%. Такая степень фторирования показывает, что в ДУНТ фторированию подвергается, вероятно, только внешняя поверхность стенки нанотрубки [19]. Наличие фтора в образцах фторированных нанотрубок качественно подтверждено с помощью СХПЭЭ.

Исследование структурной поверхности образцов методом РЭМ показало морфологические особенности исходного и очищенных образцов до и после фторирования. На фторированных образцах ДУНТ1+F и ДУНТ2+F появляется много посеченных/порезанных кончиков нанотрубок. Исходный образец ДУНТисх. существенно отличается от образцов после термохимической обработки более неупорядоченной и менее плотной структурой,

наличием таких примесей, как другие формы углерода. Тогда как образцы после термохимической обработки ДУНТ1 и ДУНТ2 отличаются более упорядоченной, гладкой структурой, нанотрубки плотно стягиваются в пучки, а содержание других форм углерода уменьшается, а для образца ДУНТ2 и вовсе исчезает. Очевидно, что такие отличительные признаки будут влиять на электрофизические свойства ДУНТ, степень фторирования и на электронную структуру нанотрубок [31].

Исследование внутренней структуры исходного образца ДУНТ, образцов после термохимической обработки и фторированных образцов методом ПЭМ показали отличающиеся структурные особенности для всех фторированных образцов нанотрубок. На рис. 2, в качестве примера, представлены ПЭМ-изображения образцов ДУНТ2 и ДУНТ2+F.

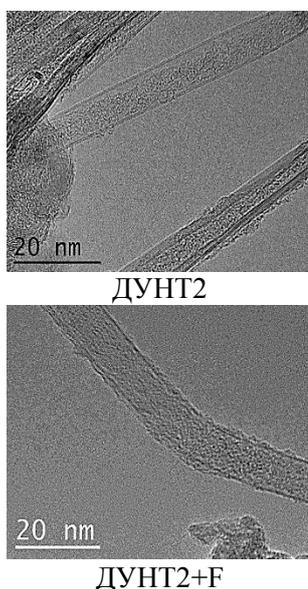


Рис. 2. ПЭМ-изображения образцов до фторирования - ДУНТ2 и после фторирования - ДУНТ2+F
Fig. 2. TEM images of samples before fluorination - DWNT2 and after fluorination - DWNT2+F

После фторирования ДУНТ внешняя стенка нанотрубок становится неровной, местами деформированной и может прерываться, но при этом сохраняется протяженная трубчатая структура углеродного каркаса. В процессе фторирования внешняя поверхность стенки ДУНТ химически модифицируется за счет активирования поверхностных атомов углерода фтором, без разрушения структуры нанотрубки. В работах [17, 22] показано, что трубчатая структура сохраняется при соотношении числа атомов F/C = 0,5 и менее, при этом атомы фтора могут располагаться не только на поверхности нанотрубок [22], но и внутри [32].

Сравнительный анализ данных ПЭМ, полученных для исходного, очищенных и фторированных образцов ДУНТ, выявил увеличение диаметра стенки нанотрубок в 1,5-2 раза, что, несомненно, связано с присоединением атомов фтора. Атомы фтора, внедрившиеся во внешнюю стенку ДУНТ в процессе фторирования, могут деформировать ее или разрывать С-С связи, что хорошо видно на микрофотографиях (рис. 2).

Таким образом, несмотря на деформацию внешней поверхности нанотрубок, фторирование сверхдлинных ДУНТ практически не разрушает концентрическую структуру нанотрубок, и при этом внутренний диаметр нанотрубки существенно увеличивается.

На схеме показано модельное представление фторирования внешней стенки ДУНТ.

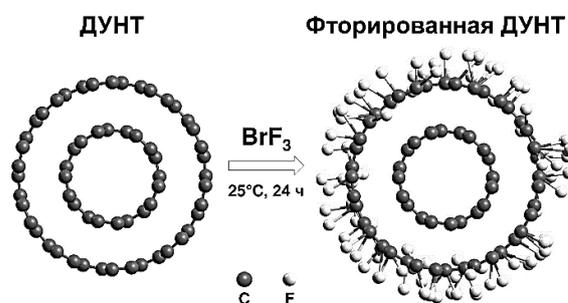


Схема. Присоединение атомов фтора к внешней стенке ДУНТ
Scheme. Attachment of fluorine atoms to the outer wall of DWNTs

Ниже представлены графики температурных зависимостей удельного сопротивления (рис. 3) фторированных и не фторированных ДУНТ.

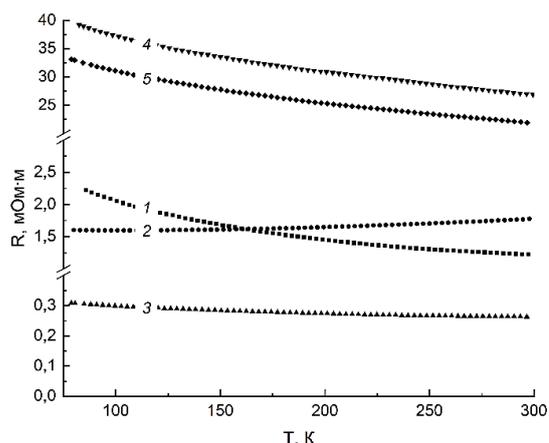


Рис. 3. Температурная зависимость удельного сопротивления образцов: (1) ДУНТисх., (2) ДУНТисх.+F, (3) ДУНТ1, (4) ДУНТ1+F, (5) ДУНТ2+F
Fig. 3. Temperature dependence of resistivity of samples: (1) pristine DWNTs, (2) pristine DWNTs+F, (3) DWCNTs1, (4) DWCNTs1+F, (5) DWCNTs2+F

Минимальное удельное сопротивление в исследуемом интервале температур показал предварительно очищенный и нефторированный образец ДУНТ1. Самое большое сопротивление наблюдали для фторированных образцов ДУНТ1+F и ДУНТ2+F. Стоит отметить, что образцы ДУНТ1+F и ДУНТ2+F, отличающиеся способом термохимической обработки (мягкая и жесткая очистка), показали практически равнозначное снижение электропроводности после фторирования. Величина удельного сопротивления данных образцов в среднем на два порядка выше по сравнению с очищенным нефторированным образцом ДУНТ1 во всем температурном диапазоне. В частности, при температуре 300 К значение сопротивления составило 0,26 мОм·м для образца ДУНТ1 и 26,89 мОм·м для ДУНТ1+F. Общей особенностью очищенных образцов, как фторированных, так и нефторированных, является уменьшение сопротивления с ростом температуры от 80 до 300 К.

Принципиально другой результат был выявлен для исходного образца ДУНТисх. Во-первых, фторирование исходного образца ДУНТисх. практически не оказало никакого влияния на величину удельного сопротивления. В исследуемом интервале температур удельное сопротивление исходных образцов, как фторированных ДУНТисх.+F, так и не фторированных ДУНТисх., составило 1,23–2,22 мОм·м. Во-вторых, фторирование исходного образца вызвало изменение в характере проводимости. С ростом температуры от 80 до 300 К сопротивление исходного образца ДУНТисх. снизилось на 45%, в то время как сопротивление фторированного образца ДУНТисх.+F выросло на 11%. Следуя традиционной классификации проводящих материалов по температурной зависимости сопротивления, образец ДУНТисх.+F в диапазоне от 80 до 300 К можно отнести к материалам с металлическим характером проводимости, а все остальные образцы – к материалам с полупроводниковым характером проводимости.

Для более наглядного разделения образцов по характеру их проводимости удобно использовать графическое представление температурной зависимости сопротивления, нормированного на сопротивление при температуре 300 К. На рис. 4 представлено изменение относительного сопротивления образцов в диапазоне от 80 до 300 К (значение единицы соответствует сопротивлению образцов при 300 К). При таком предоставлении экспериментальных данных, тенденция изменения сопротивления от температуры соответствует ре-

зультатам, полученным для нанотрубок, синтезированных при различных условиях [33].

При интерпретации данных, полученных при измерении температурной зависимости сопротивления фторированных и нефторированных ДУНТ, следует учесть, что представленные зависимости характеризуют не сопротивление единичных нанотрубок, а параметры их массива. Единичные исходные ДУНТ имеют двустенную структуру и, соответственно, при внешнем диаметре более 2,6 нм должны обладать металлической проводимостью без запрещенной зоны [31, 34]. Однако, протекание тока в массиве ДУНТ неизбежно сопряжено с наличием потенциальных барьеров, преодоление которых происходит с ростом температуры.

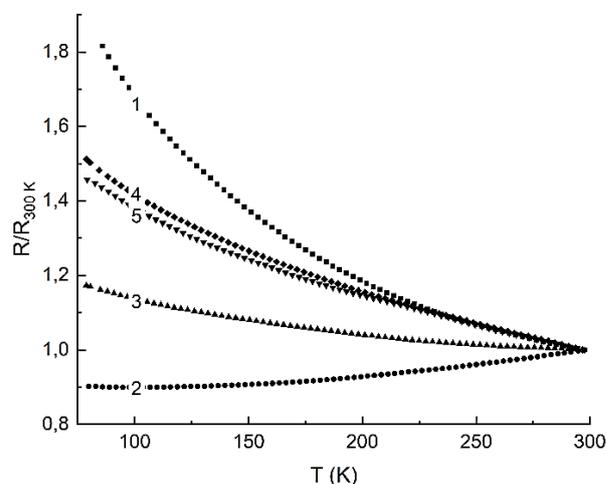


Рис 4. Температурная зависимость сопротивления образцов, нормированного на сопротивление при 300 К: (1) ДУНТисх., (2) ДУНТисх.+F, (3) ДУНТ1, (4) ДУНТ1+F, (5) ДУНТ2+F
Fig 4. Temperature dependence of sample resistance normalized to resistance at 300 K: (1) pristine DWNTs, (2) pristine DWCNTs+F, (3) DWCNTs1, (4) DWCNTs1+F, (5) DWCNTs2+F

Возникновение металлического характера проводимости в образце ДУНТисх.+F, по всей видимости, связано с тем, что исходный образец ДУНТисх. отличается от очищенных образцов менее плотной структурой и большим количеством других форм углерода. Такая структура способствует снижению вероятности взаимодействия атомов фтора с атомами стенок исходных ДУНТ, что в конечном итоге сохраняет их проводящие свойства. При этом в результате фторирования, по данным ЭДС и ТГА, наблюдается снижение количества остаточного железа, что может привести к улучшению электрического контакта между отдельными нанотрубками. У очищенных образцов

ДУНТ1 и ДУНТ2 структура, наоборот, более упорядоченная и плотная, а примеси практически отсутствуют. Соответственно, при фторировании очищенных ДУНТ атомы фтора воздействуют преимущественно на внешние стенки нанотрубок, разрушая их и ухудшая проводящие свойства.

Также известно, что после термохимической обработки [35, 36] исчезают дефектные слои нанотрубок, поэтому фторирование очищенных ДУНТ преимущественно затрагивает нанотрубки с более совершенной структурой и, соответственно, с более высокими проводящими свойствами. Кроме того, после термохимической обработки на поверхности нанотрубок образуются такие кислородсодержащие функциональные группы [37], как гидроксильные, карбонильные, карбоксильные, лактонные ($-\text{OH}$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{O}-\text{C}-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$) и др., т. е. изменяется элементный состав поверхности нанотрубок [38, 39]. В процессе внедрения фтора в графеновую структуру внешней стенки ДУНТ могут происходить изменения на атомном и электронном уровне. На поверхности графенового слоя внешней стенки ДУНТ, образованной sp^2 -гибризованными атомами углерода, легко протекает реакция присоединения фтора, образуются области (C-C-F), (C-F_n), (C-F) и могут разрушаться углерод-углеродные связи.

Вышеизложенные отличительные признаки, в т.ч. изменение элементного состава поверхности внешней стенки нанотрубок, являются вероятными причинами, влияющими и на процесс присоединения фтора, и на результаты электрофизических измерений. Возможно поэтому результаты измерений удельного сопротивления и электропроводности исходных фторированных образцов (ДУНТисх.+F) сильно отличаются от аналогичных результатов для очищенных термохимическим способом образцов (ДУНТ1 и ДУНТ2) и фторированных (ДУНТ1 + F, ДУНТ2 + F), в т.ч. от исходного образца (ДУНТисх.).

Тем не менее, несмотря на снижение электропроводности в результате фторирования ДУНТ, предварительно очищенных термохимическим способом, образцы сверхдлинных ДУНТ все равно обладают проводящими свойствами, что подтверждает наше предположение о частичном фторировании нанотрубки с сохранением структуры внутренней трубки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнительные исследования исходных и фторированных образцов сверхдлинных ДУНТ,

проведенные различными инструментальными методами, показали структурные и физико-химические изменения поверхности фторированных образцов в сравнении с исходным и очищенными образцами.

В ходе исследований показано, что процесс фторирования образцов сверхдлинных ДУНТ, несмотря на деформацию внешней поверхности стенки нанотрубки, практически не разрушает ее внутреннюю трубчатую структуру. Наблюдающееся увеличение диаметра фторированной нанотрубки в 1,5-2 раза не нарушает трубчатую структуру нанотрубки. У очищенных фторированных образцов ДУНТ появляется много посеченных кончиков в сравнении с исходными фторированными образцами.

Выявлено, что с ростом температуры от 80 до 300 К у фторированных и нефторированных образцов очищенных ДУНТ уменьшается удельное сопротивление. Показано, что процесс фторирования не меняет полупроводникового характера проводимости данных образцов. Фторирование исходного образца ДУНТисх., напротив, вызвало изменение в характере проводимости. С ростом температуры от 80 до 300 К сопротивление нефторированного образца ДУНТисх. снизилось на 45%, в то время как сопротивление фторированного образца ДУНТисх.+F в том же температурном диапазоне выросло на 11%, что соответствует металлическому характеру проводимости. Несмотря на снижение электропроводности в результате фторирования очищенных образцов нанотрубок, все образцы показали проводящие свойства, что указывает на сохранение структуры внутренней трубки ДУНТ после фторирования.

Проведенные исследования показали, что фторирование двустенных углеродных нанотрубок приводит к образованию фторуглеродных наноструктур с хорошо выровненной и концентрической структурой, которые могут быть перспективными материалами для создания наноразмерных электронных устройств.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Настоящая работа выполнена при инструментальной поддержке Центра коллективного пользования "Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов" ФГБНУ ТИСНУМ.

Мы благодарим профессора, д. ф.-м. н. А. В. Окотруба (Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск) за предо-

ставление фторированных образцов ДУНТ, Приходько Д.Д. за проведение электрофизических исследований образцов (ФГБНУ ТИСЧУМ) и Батовой Н.И. за проведение исследований образцов на растровом электронном микроскопе (ФГБНУ ТИСЧУМ).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The present work was carried out on FSBI TISNCM Shared-Use Equipment Center "Research of

Nanostructured, Carbon and Superhard Materials" equipment.

We thank Professor, Dr. A.V. Okotrub (Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS Novosibirsk) for providing fluorinated DWNT samples, Prikhodko D.D. for electrical physical measurements (FSBI TISNCM) and N.I. Batova for SEM measurements (FSBI TISNCM).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dong L., Lei Sh., Quanbin D.ai, Xuanni L., Rashid M., Zi G., Liming D. Functionalization of carbon nanotubes for multifunctional applications. *J. Trends Chem.* 2024. V. 6. N 4. P. 186-210. DOI: 10.1016/j.trechm.2024.02.002.
2. Rama D., Dhiraj D., Arpan S., Pronobesh Ch. Functionalized carbon nanotubes: synthesis, properties and applications in water purification, drug delivery, and material and biomedical sciences. *J. Nanoscale Adv.* 2021. N 20. (3). P. 5722-5744. DOI: 10.1039/D1NA00293G.
3. Norizan M. N., Moklis M. H., Ngah D., Siti Z., Halim N. A., Samsuri A., Mohamad I. S., Knight V. F., Abdullah N. Carbon nanotubes: functionalisation and their application in chemical sensors. *J. RSC Adv.* 2020. 10 (71). P. 43704–43732. DOI: 10.1039/d0ra09438b.
4. Adamska M., Narkiewicz Ur. Fluorination of Carbon Nanotubes. A Review. *J. Fluorine Chem.* 2017. P. 29. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2017.06.018.
5. Кузнецова Т.С., Бураков А.Е., Пасько Т.В., Буракова И.В., Дьячкова Т.П., Меметова А.Е. Физико-химические и сорбционные свойства нанокompозитного аэрогеля на основе модифицированных углеродных нанотрубок и графена. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 3. С. 66-76. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6726.
6. Орлов В.Ю., Калашян А.Р. Закономерности формирования периферийных групп на поверхности УНТ при взаимодействии с диазосоединениями. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 2. С. 96-101. DOI: 10.6060/ivkkt.20226502.6481.
7. Cong P., Lingchen K., Yu L., Haoyu F., Lidong S., Yiyu F., Wei F. Fluorinated graphene nanoribbons from unzipped single-walled carbon nanotubes for ultrahigh energy density lithium-fluorinated carbon batteries. *J. Sci China Mater.* 2021. 64 (6). P. 1367–1377. DOI: 10.1007/s40843-020-1551-x.
8. Sysoev V.I., Bulavskiy M.O., Pinakov D.V., Chekhova G.N., Asanov I.P., Gevko P.N., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. Chemiresistive Properties of Imprinted Fluorinated Graphene Films. *J. Materials.* 2020. 13 (16). P. 3538. DOI: 10.3390/ma13163538.
9. Li Y., Wu X., Liu C., Wang S., Zhou P., Zhou T., Miao Z., Xing W., Zhuo S., Zhou J. Fluorinated Multi-Walled Carbon Nanotubes as Cathode Materials of Lithium and Sodium Primary Batteries: Effect of Graphitization of Carbon Nanotubes. *J. Mater. Chem. A.* 2019. (7). P. 7128-7137. DOI: 10.1039/C8TA12074A.

REFERENCES

1. Dong L., Lei Sh., Quanbin D.ai, Xuanni L., Rashid M., Zi G., Liming D. Functionalization of carbon nanotubes for multifunctional applications. *J. Trends Chem.* 2024. V. 6. N 4. P. 186-210. DOI: 10.1016/j.trechm.2024.02.002.
2. Rama D., Dhiraj D., Arpan S., Pronobesh Ch. Functionalized carbon nanotubes: synthesis, properties and applications in water purification, drug delivery, and material and biomedical sciences. *J. Nanoscale Adv.* 2021. N 20. (3). P. 5722-5744. DOI: 10.1039/D1NA00293G.
3. Norizan M. N., Moklis M. H., Ngah D., Siti Z., Halim N. A., Samsuri A., Mohamad I. S., Knight V. F., Abdullah N. Carbon nanotubes: functionalisation and their application in chemical sensors. *J. RSC Adv.* 2020. 10 (71). P. 43704–43732. DOI: 10.1039/d0ra09438b.
4. Adamska M., Narkiewicz Ur. Fluorination of Carbon Nanotubes. A Review. *J. Fluorine Chem.* 2017. P. 29. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2017.06.018.
5. Kuznetsova T.S., Burakov A.E., Pasko T.V., Burakova I.V., Dyachkova T.P., Memetova A.E. Physicochemical and sorption properties of nanocomposite aerogel based on modified carbon nanotubes and graphene. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 3. P. 66-76 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6726.
6. Orlov V.Y., Kalashyan A.R. Regularities of formation of peripheral groups on the surface of CNTs during interaction with diazo compounds. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 2. P. 96-101 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226502.6481.
7. Cong P., Lingchen K., Yu L., Haoyu F., Lidong S., Yiyu F., Wei F. Fluorinated graphene nanoribbons from unzipped single-walled carbon nanotubes for ultrahigh energy density lithium-fluorinated carbon batteries. *J. Sci China Mater.* 2021. 64 (6). P. 1367–1377. DOI: 10.1007/s40843-020-1551-x.
8. Sysoev V.I., Bulavskiy M.O., Pinakov D.V., Chekhova G.N., Asanov I.P., Gevko P.N., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. Chemiresistive Properties of Imprinted Fluorinated Graphene Films. *J. Materials.* 2020. 13 (16). P. 3538. DOI: 10.3390/ma13163538.
9. Li Y., Wu X., Liu C., Wang S., Zhou P., Zhou T., Miao Z., Xing W., Zhuo S., Zhou J. Fluorinated Multi-Walled Carbon Nanotubes as Cathode Materials of Lithium and Sodium Primary Batteries: Effect of Graphitization of Carbon Nanotubes. *J. Mater. Chem. A.* 2019. (7). P. 7128-7137. DOI: 10.1039/C8TA12074A.

10. Liu Y., Jiang L., Wang H., Wang H., Jiao W., Chen G., Zhang P., Hui D., Jian X. A brief review for fluorinated carbon: synthesis, properties and applications. *Nanotechnol. Rev.* 2019. 8 (1). P. 573–586. DOI: 10.1515/ntrev-2019-0051.
11. Cui X., Chen J., Wang T., Chen W. Rechargeable Batteries with High Energy Storage Activated by In-situ Induced Fluorination of Carbon Nanotube Cathode. *Sci. Rep.* 2014. V. 4 (1). 5310. DOI: 10.1038/srep05310.
12. Khabashesku V.N. Covalent functionalization of carbon nanotubes: synthesis, properties and applications of fluorinated derivatives. *Russ. Chem. Rev.* 2011. 80 (8). P. 705–725. DOI: 10.1070/rc2011v080n08abeh004232.
13. Min-Jung J., Euigyung J., Young-Seak L. The surface chemical properties of multi-walled carbon nanotubes modified by thermal fluorination for electric double-layer capacitor. *J. Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 347. P. 250-257. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.04.038.
14. Fei W., Siming Zh., Qinyuan J., Xueke W., Baoshun W., Rufan Zh. Advanced functional carbon nanotube fibers from preparation to application. *Cell Rep. Phys. Sci.* 2022. 3. 100989. DOI: 10.1016/j.xcrp.2022.100989.
15. Kolesnik-Gray M., Sysoev V.I., Gollwitzer S., Pinakov D.V., Chekhova G.N., Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Krstić V. Electrical Transport in Devices Based on Edge-Fluorinated Graphene. *J. Adv. Electron. Mater.* 2018. P. 1800073. DOI: 10.1002/aelm.201800073.
16. Seongmin H., Seo G.J., Chaehun L., Chung G.M., Young-Seak L. Application of thermally fluorinated multi-wall carbon nanotubes as an additive to an Li₄Ti₅O₁₂ lithium ion battery. *J. Nanomaterials.* 2023. 13(6). P. 995. DOI: 10.3390/nano13060995.
17. Mickelson E.T., Huffman C.B., Rinzler A.G., Smalley R.E., Hauge R.H., Margrave J.L. Fluorination of single-wall carbon nanotubes. *J. Chem. Phys. Lett.* 1998. 296 (1-2). P. 188–194. DOI: 10.1016/s0009-2614(98)01026-4.
18. Lee K.K., Li Y. Fluorination of single-walled carbon nanotubes via CHF₃ plasma. IEEE-2012 (COMMAD) – Melbourne. Australia. P. 175-176. DOI: 10.1109/com-mad.2012.6472417.
19. Kang J.H., Takhar D., Kuznetsov O.V., Khabashesku V.N., Kelly K.F. Fluorination and defluorination of carbon nanotubes: a nanoscale perspective. *J. Chem. Phys. Lett.* 2012. 534. P. 43-47. DOI: 10.1016/j.cplett.2012.03.026.
20. Fedoseeva Y.V., Dubois M., Flahaut E., Vilkov O.Y., Chuvilin A., Asanov I.P., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. Effect of hydrogen fluoride addition and synthesis temperature on the structure of double-walled carbon nanotubes fluorinated by molecular fluorine. *J. Phys. Status Solidi (B): Basic Solid State Phys.* 2018. V. 255. N 1. P. 1700261. DOI: 10.1002/pssb.201700261.
21. Bulusheva L.G., Fedoseeva Y.V., Flahaut E., Rio J., Ewels Ch.P., Koroteev V.O., Van L.G., Vyalikh D.V., Okotrub A.V. Effect of the fluorination technique on the surface-fluorination patterning of double-walled carbon nanotubes. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2017. (8). P. 1688–1698. DOI: 10.3762/bjnano.8.169.
22. Muramatsu H., Kim Y. A., Hayashi T., Endo M., Yonemoto A., Arikai H., Okino F., Touhara H. Fluorination of double-walled carbon nanotubes. *J. Chem. Commun.* 2005. 15. P. 2002–2004. DOI: 10.1039/b416393a.
10. Liu Y., Jiang L., Wang H., Wang H., Jiao W., Chen G., Zhang P., Hui D., Jian X. A brief review for fluorinated carbon: synthesis, properties and applications. *Nanotechnol. Rev.* 2019. 8 (1). P. 573–586. DOI: 10.1515/ntrev-2019-0051.
11. Cui X., Chen J., Wang T., Chen W. Rechargeable Batteries with High Energy Storage Activated by In-situ Induced Fluorination of Carbon Nanotube Cathode. *Sci. Rep.* 2014. V. 4 (1). 5310. DOI: 10.1038/srep05310.
12. Khabashesku V.N. Covalent functionalization of carbon nanotubes: synthesis, properties and applications of fluorinated derivatives. *Russ. Chem. Rev.* 2011. 80 (8). P. 705–725. DOI: 10.1070/rc2011v080n08abeh004232.
13. Min-Jung J., Euigyung J., Young-Seak L. The surface chemical properties of multi-walled carbon nanotubes modified by thermal fluorination for electric double-layer capacitor. *J. Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 347. P. 250-257. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.04.038.
14. Fei W., Siming Zh., Qinyuan J., Xueke W., Baoshun W., Rufan Zh. Advanced functional carbon nanotube fibers from preparation to application. *Cell Rep. Phys. Sci.* 2022. 3. 100989. DOI: 10.1016/j.xcrp.2022.100989.
15. Kolesnik-Gray M., Sysoev V.I., Gollwitzer S., Pinakov D.V., Chekhova G.N., Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Krstić V. Electrical Transport in Devices Based on Edge-Fluorinated Graphene. *J. Adv. Electron. Mater.* 2018. P. 1800073. DOI: 10.1002/aelm.201800073.
16. Seongmin H., Seo G.J., Chaehun L., Chung G.M., Young-Seak L. Application of thermally fluorinated multi-wall carbon nanotubes as an additive to an Li₄Ti₅O₁₂ lithium ion battery. *J. Nanomaterials.* 2023. 13(6). P. 995. DOI: 10.3390/nano13060995.
17. Mickelson E.T., Huffman C.B., Rinzler A.G., Smalley R.E., Hauge R.H., Margrave J.L. Fluorination of single-wall carbon nanotubes. *J. Chem. Phys. Lett.* 1998. 296 (1-2). P. 188–194. DOI: 10.1016/s0009-2614(98)01026-4.
18. Lee K.K., Li Y. Fluorination of single-walled carbon nanotubes via CHF₃ plasma. IEEE-2012 (COMMAD) – Melbourne. Australia. P. 175-176. DOI: 10.1109/com-mad.2012.6472417.
19. Kang J.H., Takhar D., Kuznetsov O.V., Khabashesku V.N., Kelly K.F. Fluorination and defluorination of carbon nanotubes: a nanoscale perspective. *J. Chem. Phys. Lett.* 2012. 534. P. 43-47. DOI: 10.1016/j.cplett.2012.03.026.
20. Fedoseeva Y.V., Dubois M., Flahaut E., Vilkov O.Y., Chuvilin A., Asanov I.P., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. Effect of hydrogen fluoride addition and synthesis temperature on the structure of double-walled carbon nanotubes fluorinated by molecular fluorine. *J. Phys. Status Solidi (B): Basic Solid State Phys.* 2018. V. 255. N 1. P. 1700261. DOI: 10.1002/pssb.201700261.
21. Bulusheva L.G., Fedoseeva Y.V., Flahaut E., Rio J., Ewels Ch.P., Koroteev V.O., Van L.G., Vyalikh D.V., Okotrub A.V. Effect of the fluorination technique on the surface-fluorination patterning of double-walled carbon nanotubes. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2017. (8). P. 1688–1698. DOI: 10.3762/bjnano.8.169.
22. Muramatsu H., Kim Y. A., Hayashi T., Endo M., Yonemoto A., Arikai H., Okino F., Touhara H. Fluorination of double-walled carbon nanotubes. *J. Chem. Commun.* 2005. 15. P. 2002–2004. DOI: 10.1039/b416393a.

23. Karaeva A.R., Khaskov M.A., Mitberg E.B., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Ivanov L.A., Denisov V.N., Kirichenko A.N., Mordkovich V.Z. Longer Carbon Nanotubes by Controlled Catalytic Growth in the Presence of Water Vapor. *J. Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.* 2012. 20. P. 411–418. DOI: 10.1080/1536383X.2012.655229.
24. Karaeva A.R., Kazennov N.V., Zhukova E.A., Mordkovich V.Z. Carbon nanotubes by continuous growth, pulling and harvesting into big spools. *Mater. Today: Proc.* 2018. V. 5. N 12. P. 25951–25955. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.08.010.
25. Mordkovich V.Z., Kazennov N.V., Ermolaev V.S., Zhukova E.A., Karaeva A.R. Scaled-up process for producing longer carbon nanotubes and carbon cotton by macro-spools. *J. Diam. Related Mater.* 2018. V. 83. 2018. P. 15–20. DOI: 10.1016/j.diamond.2018.01.017.
26. Kobeleva E.S., Uvarov M.N., Kravets N.V., Ponomarev S.A., Gurova O.A., Okotrub A.V., Kazantzev M.S., Degtyarenko K.M., Kulik L.V. Fluorinated carbon nanotubes as nonvolatile additive to the active layer of polymer/fullerene solar cells. *J. Fullerenes, Nanotubes Carbon Nanostruct.* 2023. V. 31. N 5. P. 464–473. DOI: 10.1080/1536383X.2023.2179618.
27. Sysoev V.I., Gurova O.A., Fedoseeva Y.V., Gusel'nikov A.V., Makarova A.A., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. Tuning humidity sensing properties via grafting fluorine and nitrogen-containing species on single-walled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* 2023. V. 25. N 29. P. 19976–19985. DOI: 10.1039/d3cp01550e.
28. Gurova O.A., Sysoev V.I., Lobiak E.V., Makarova A.A., Asanov I.P., Okotrub A.V., Kulik L.V., Bulusheva L.G. Enhancement of volumetric capacitance of binder-free single-walled carbon nanotube film via fluorination. *J. Nanomaterials.* 2021. 11(5). P. 1135. DOI: 10.3390/nano11051135.
29. Chekhova G., Pinakov D., Shubin Y., Fadeeva V., Tikhova V., Okotrub A., Bulusheva L. Room temperature synthesis of fluorinated graphite intercalation compounds with low fluorine loading of host matrix. *J. Fluor. Chem.* 2020. 232. P. 109482. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2020.109482.
30. Vyalikh A., Bulusheva L., Chekhova G.N., Pinakov D., Okotrub A.V., Scheler U. Fluorine patterning in room-temperature fluorinated graphite determined by solid-state NMR and DFT. *J. Phys. Chem. C.* 2013. 117 (15). P. 7940–7948. DOI: 10.1021/jp4028029.
31. Liang S.D. Intrinsic properties of electronic structure in commensurate double-wall carbon nanotubes. *J. Phys. B. Condens Matter.* 2004. V. 352(1–4). P. 305–311. DOI: 10.1016/j.physb.2004.08.002.
32. Dementjev A.P., Eletsii A.V., Maslakov K.I., Rakov E.G., Sukhoverhov V.F., Naumkin A.V. Fluorination of Carbon Nanostructures and Their Comparative Investigation by XPS and XAES Spectroscopy. *J. Fullerenes, Nanotubes Carbon Nanostruct.* 2006. V. 14. N 2-3. P. 287–296. DOI: 10.1080/15363830600663990.
33. Lekawa-Raus A., Walczak K., Kozłowski G., Wozniak M., Hopkins S.C., Koziol K.K. Resistance–temperature dependence in carbon nanotube fibres. *J. Carbon.* 2015. 84. P. 118–123. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.11.062.
34. Soto M., Vajtai R., Ajayan P.M., Barrera E.V. Carbon nanotube conditioning part 1—effect of interwall interaction on the electronic band gap of double-walled carbon nanotubes. *J. Nanotechnol.* 2018. 29 (4). 045701. DOI: 10.1088/1361-6528/aa9f05.
23. Karaeva A.R., Khaskov M.A., Mitberg E.B., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Ivanov L.A., Denisov V.N., Kirichenko A.N., Mordkovich V.Z. Longer Carbon Nanotubes by Controlled Catalytic Growth in the Presence of Water Vapor. *J. Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.* 2012. 20. P. 411–418. DOI: 10.1080/1536383X.2012.655229.
24. Karaeva A.R., Kazennov N.V., Zhukova E.A., Mordkovich V.Z. Carbon nanotubes by continuous growth, pulling and harvesting into big spools. *Mater. Today: Proc.* 2018. V. 5. N 12. P. 25951–25955. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.08.010.
25. Mordkovich V.Z., Kazennov N.V., Ermolaev V.S., Zhukova E.A., Karaeva A.R. Scaled-up process for producing longer carbon nanotubes and carbon cotton by macro-spools. *J. Diam. Related Mater.* 2018. V. 83. 2018. P. 15–20. DOI: 10.1016/j.diamond.2018.01.017.
26. Kobeleva E.S., Uvarov M.N., Kravets N.V., Ponomarev S.A., Gurova O.A., Okotrub A.V., Kazantzev M.S., Degtyarenko K.M., Kulik L.V. Fluorinated carbon nanotubes as nonvolatile additive to the active layer of polymer/fullerene solar cells. *J. Fullerenes, Nanotubes Carbon Nanostruct.* 2023. V. 31. N 5. P. 464–473. DOI: 10.1080/1536383X.2023.2179618.
27. Sysoev V.I., Gurova O.A., Fedoseeva Y.V., Gusel'nikov A.V., Makarova A.A., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. Tuning humidity sensing properties via grafting fluorine and nitrogen-containing species on single-walled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* 2023. V. 25. N 29. P. 19976–19985. DOI: 10.1039/d3cp01550e.
28. Gurova O.A., Sysoev V.I., Lobiak E.V., Makarova A.A., Asanov I.P., Okotrub A.V., Kulik L.V., Bulusheva L.G. Enhancement of volumetric capacitance of binder-free single-walled carbon nanotube film via fluorination. *J. Nanomaterials.* 2021. 11(5). P. 1135. DOI: 10.3390/nano11051135.
29. Chekhova G., Pinakov D., Shubin Y., Fadeeva V., Tikhova V., Okotrub A., Bulusheva L. Room temperature synthesis of fluorinated graphite intercalation compounds with low fluorine loading of host matrix. *J. Fluor. Chem.* 2020. 232. P. 109482. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2020.109482.
30. Vyalikh A., Bulusheva L., Chekhova G.N., Pinakov D., Okotrub A.V., Scheler U. Fluorine patterning in room-temperature fluorinated graphite determined by solid-state NMR and DFT. *J. Phys. Chem. C.* 2013. 117 (15). P. 7940–7948. DOI: 10.1021/jp4028029.
31. Liang S.D. Intrinsic properties of electronic structure in commensurate double-wall carbon nanotubes. *J. Phys. B. Condens Matter.* 2004. V. 352(1–4). P. 305–311. DOI: 10.1016/j.physb.2004.08.002.
32. Dementjev A.P., Eletsii A.V., Maslakov K.I., Rakov E.G., Sukhoverhov V.F., Naumkin A.V. Fluorination of Carbon Nanostructures and Their Comparative Investigation by XPS and XAES Spectroscopy. *J. Fullerenes, Nanotubes Carbon Nanostruct.* 2006. V. 14. N 2-3. P. 287–296. DOI: 10.1080/15363830600663990.
33. Lekawa-Raus A., Walczak K., Kozłowski G., Wozniak M., Hopkins S.C., Koziol K.K. Resistance–temperature dependence in carbon nanotube fibres. *J. Carbon.* 2015. 84. P. 118–123. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.11.062.
34. Soto M., Vajtai R., Ajayan P.M., Barrera E.V. Carbon nanotube conditioning part 1—effect of interwall interaction on the electronic band gap of double-walled carbon nanotubes. *J. Nanotechnol.* 2018. 29 (4). 045701. DOI: 10.1088/1361-6528/aa9f05.

35. Агеева Е.А., Жукова Е.А., Караева А.Р., Мордкович В.З. Изменение физических свойств сверхдлинных углеродных нанотрубок в результате их очистки различными методами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 74-79. DOI: 10.6060/tcct.20165909.1y.
36. Rasheed A., Howe J.Y., Dadmun M.D., Britt P.F. The efficiency of the oxidation of carbon nanofibers with various oxidizing agents. *J. Carbon*. 2007. V. 45. P. 1072-1080. DOI: 10.1016/j.carbon.2006.12.010.
37. Караева А.Р., Жукова Е.А., Урванов С.А., Сенатулин Б.Р., Скрылева Е.А., Мордкович В.З. Модификация поверхности двустенных углеродных нанотрубок фуллереном C60. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 12-20. DOI: 10.6060/tcct.20165908.27y.
38. Kuznetsova A., Popova I., Yates J.T., Bronikowski M.J., Huffman C.B., Liu J., Chen J.G. Oxygen-Containing Functional Groups on Single-Wall Carbon Nanotubes: NEXAFS and Vibrational Spectroscopic Studies. *J. Am. Chem. Soc.* 2001. 123. 43. P. 10699–10704. DOI: 10.1021/ja011021b.
39. Щегольков А.В., Буракова Е.А., Дьячкова Т.П., Орлова Н.В., Комаров Ф.Ф., Липкин М.С. Синтез и функционализация углеродных нанотрубок для электродов суперконденсаторов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 7. С. 74-81. DOI: 10.6060/ivkkt.20206307.6239.
35. Ageeva E.A., Zhukova E.A., Karaeva A.R., Mordkovich V.Z. Changes in physical properties of super long carbon nano-tubes after different methods of purification. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2016. V. 59. N 9. P. 74-79 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20165909.1y.
36. Rasheed A., Howe J.Y., Dadmun M.D., Britt P.F. The efficiency of the oxidation of carbon nanofibers with various oxidizing agents. *J. Carbon*. 2007. V. 45. P. 1072-1080. DOI: 10.1016/j.carbon.2006.12.010.
37. Karaeva A.R., Zhukova E.A., Urvanov S.A., Senatulin B.R., Skryleva E.A., Mordkovich V.Z. Modification of surface of double-wall carbon nano tubes by fullerene C60. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2016. V. 59. N 8. P. 12-20. DOI: 10.6060/tcct.20165908.27y.
38. Kuznetsova A., Popova I., Yates J.T., Bronikowski M.J., Huffman C.B., Liu J., Chen J.G. Oxygen-Containing Functional Groups on Single-Wall Carbon Nanotubes: NEXAFS and Vibrational Spectroscopic Studies. *J. Am. Chem. Soc.* 2001. 123. 43. P. 10699–10704. DOI: 10.1021/ja011021b.
39. Shchegolkov A.V., Burakova E.A., Dyachkova T.P., Orlova N.V., Komarov F.F., Lipkin M.S. Synthesis and functionalization of carbon nanotubes for supercapacitor electrodes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 7. P. 74-81 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206307.6239.

Поступила в редакцию 24.04.2024

Принята к опубликованию 09.07.2024

Received 24.04.2024

Accepted 09.07.2024