

ВЛИЯНИЕ ЖИДКОФАЗНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ОБРАБОТОК НА ЧИСТОТУ, ГИДРОФИЛЬНОСТЬ, СТРУКТУРУ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ИХ МАССИВОВ

© В. А. Лабунов¹, Л. В. Табулина^{1*}, И. В. Комиссаров^{1**}, Т. Г. Русальская¹,
И. А. Кашко¹, Б. Г. Шулицкий¹, Ю. П. Шаман², Е. П. Кицюк²,
А. В. Сыса², А. А. Полохин², А. А. Павлов³

¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013, Республика Беларусь, г. Минск, ул. П. Бровки, д. 6

² Научно-производственный комплекс «Технологический центр»,
124498, г. Москва, Зеленоград, пл. Шокина, д. 1, стр. 7, комн. 7237

³ Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 32А
E-mail: *tabulina_ludmila@rambler.ru; **komissarov@bsuir.by

Поступила в Редакцию 30 мая 2018 г.

После доработки 18 января 2020 г.

Принята к публикации 8 февраля 2020 г.

При помощи комплекса физико-химических методов выявлено, что обработки водным раствором пероксида водорода (с последующей обработкой соляной кислотой) и смесью концентрированных азотной и серной кислот одностенных углеродных нанотрубок, синтезированных электродуговым методом, вызывают уменьшение содержания неорганических примесей в массе финишных материалов; наиболее эффективна кислотная окисляющая смесь, обработка которой способствует разрыхлению жгутов из молекул одностенных углеродных нанотрубок на составляющие и образованию из них устойчивых концентрированных суспензий в воде и смеси изопропилового спирта с водой. Обе использованные жидкофазные окислительные обработки приводят к увеличению электропроводности массивов из исследованных материалов и не оказывают выраженного селективного воздействия на одностенные углеродные нанотрубки в зависимости от электронных проводящих свойств молекул этого материала.

Ключевые слова: одностенные углеродные нанотрубки; жидкофазные окислительные обработки; гидрофильность углеродных нанотрубок

DOI: 10.31857/S0044461820050084

Благодаря уникальным физико-химическим свойствам углеродные нанотрубки (УНТ) (в частности, одностенные углеродные нанотрубки, ОУНТ) являются перспективным материалом, использующимся в биофизике, физике и химии композиционных материалов [1–4]. Равномерное распределение молекул ОУНТ в объеме композиционных материалов способствует образованию прочных ван-дер-ваальсовых связей между поверхностями молекул нанотрубок и структурными звеньями композиционного материала.

Однако невозможно синтезировать ОУНТ, не загрязненные примесями и обладающие способностью диспергироваться с образованием устойчивых суспензий в растворителях, как правило полярных. В процессе синтеза ОУНТ образуются молекулы с разной длиной и диаметром, которые объединены в плотные жгуты, загрязненные фуллеренами, аморфным углеродом, частицами катализатора и его карбидными производными. Для образования устойчивых суспензий ОУНТ в полярных растворителях используют большие количества поверхностно-активных

веществ (ПАВ), которые увеличивают количество примесей в композиционных материалах с ОУНТ. Однако для практического применения и реализации уникальных физико-химических свойств ОУНТ в композиционных материалах необходимо иметь индивидуальные молекулы этого вещества, не загрязненные примесями. Вследствие этого исследование методов очистки и формирования структурных групп на поверхности молекул ОУНТ, придающих им необходимую для диспергирования в полярных растворителях агрегативную устойчивость, имеет большую значимость [5, 6].

Уникальным свойством ОУНТ является влияние геометрических особенностей структуры молекул этого материала (хиральности) на их электронные свойства [1]. В зависимости от хиральности молекулы ОУНТ могут иметь металлический или полупроводниковый тип проводимости. После синтеза массив с ОУНТ состоит из разных по электронным характеристикам молекул этого вещества. Для их селективного разделения по типу проводимости могут быть использованы различные методы [7–11]. Самым простым и экономичным из них является жидкофазное окисление с использованием пероксида водорода и смеси концентрированных азотной и серной кислот. Упомянутые реагенты по-разному воздействуют на молекулы ОУНТ в зависимости от типа электронной проводимости последних [9–11]. Эти же окислители используют для очистки молекул ОУНТ от адсорбированных на их поверхности примесей и преобразования в модификации, способные образовывать устойчивые суспензии в полярных растворителях [12].

Цель работы — изучение влияния жидкофазных окислительных обработок на очистку ОУНТ от неорганических примесей, окислительное модифицирование их молекул кислородсодержащими структурными группами для получения суспензий в полярных растворителях, селективность воздействия на молекулы этого материала в зависимости от типа проявляемой электронной проводимости, а также электропроводность их массивов.

Экспериментальная часть

В работе использован материал, состоящий из очищенных ОУНТ, синтезированных по электродуговой технологии в Институте проблем химической физики РАН, г. Черноголовка. Согласно данным производителя, содержание ОУНТ в массе исходного вещества составляет не менее 80%. Этот материал включает также и каталитические примеси в виде

карбидных производных размером менее 100 нм, их количество составляет ≈ 1 мас%. Диаметр молекул ОУНТ в использованном веществе находится в интервале 1.32–1.65 нм (средний диаметр 1.50 нм), длина — 0.50–1.50 мкм, молекулы объединены в жгуты, имеющие среднюю длину 1–10 мкм и поперечный размер — 6–7 нм.

Для жидкофазных окислительных обработок исходного материала с ОУНТ использованы: водный раствор пероксида водорода (H_2O_2) концентрацией $8.8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и смесь концентрированных азотной и серной кислот ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) концентрациями 14.5 и $17.9 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ соответственно. После обработки исходного материала в растворе H_2O_2 для очистки полученного вещества от каталитических примесей (оксидных производных каталитических металлов) использована концентрированная соляная кислота (HCl) концентрацией $11.3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Все использованные в настоящей работе реагенты имели классификацию х.ч.

Для проведения жидкофазной окислительной обработки в водном растворе H_2O_2 исходный материал предварительно диспергировали в растворе этого же окисляющего реагента (при соотношении 75 мл водного раствора H_2O_2 на 10 мг ОУНТ) при ультразвуковом воздействии (УЗ-воздействии) на приготовленную взвесь с интенсивностью $30 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ в течение 15 мин при 0°C . Полученную дисперсию обрабатывали при температуре $100 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 1 ч [12], используя обратный холодильник, затем разбавляли ее водой в объемном соотношении 1:5. Выпавший осадок выделяли центрифугированием с частотой $8000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ (центробежная сила — 4293 g) и сушили при $120 \pm 10^\circ\text{C}$ в термостате до постоянной массы. Полученное вещество обрабатывали соляной кислотой в течение ≈ 8 ч (при соотношении 10 мл кислоты на 1 мг выделенного осадка). Осадок с ОУНТ декантировали, промывали дистиллированной водой, контролируя pH до величины 5. До значения pH 3 для быстрого формирования осадка водную взвесь нагревали до $\approx 50^\circ\text{C}$. После этого осадок отделяли от водной взвеси центрифугированием (4293 g) до значения pH 5 и высушивали в термостате при $120 \pm 10^\circ\text{C}$ до постоянной массы [12].

Полученный материал диспергировали в растворе, содержащем $2.8 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ додецилсульфата натрия (ПАВ) в этиловом спирте (при соотношении 5 мл раствора на 1 мг исходного материала с ОУНТ), при ультразвуковом воздействии с интенсивностью $30 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ в течение 15 мин при 0°C . Полученную дисперсию подвергали сушке в термостате при $120 \pm 10^\circ\text{C}$ до постоянной массы. К полученному

веществу добавляли водный раствор ПАВ концентрацией $3.5 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ (при соотношении 5 мл раствора на 1 мг исходного материала с ОУНТ), взвесь суспендировали при УЗ-воздействии и подвергали сушке при $120 \pm 10^\circ\text{C}$ до постоянной массы выделяемого осадка. Полученное вещество обрабатывали смесью $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (в объемном соотношении 2:1), на 1 мг исходного материала с ОУНТ использовали 10 мл кислотной смеси. Обработку проводили при температуре $115 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 1 ч, используя обратный холодильник. Полученную взвесь разбавляли дистиллированной водой (соотношение 1:2, об.). Отделенный осадок промывали дистиллированной водой до значения pH 5 (до pH 3, используя процесс декантации, после этого — центрифугированием с центробежной силой 4293 g).

Характеристики всех использованных в настоящей работе материалов изучали при помощи просвечивающей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения света. Элементные составы исследованных материалов изучены по данным рентгеновских энергодисперсионных спектров. Влияние предпринятых химических обработок на электропроводящие свойства исследованных массивов с ОУНТ изучали, измеряя их вольт-амперные характеристики.

Снимки просвечивающей электронной микроскопии получены на электронном микроскопе JEOL 100 CX [степень увеличения $(14\text{--}27) \cdot 10^4$]. Спектры комбинационного рассеяния света (спектры КР) измеряли на спектрометре LabRAM HR Evolution (Horiba) при длинах волн лазерного излучения 488, 514 и 633 нм. Мощность лазера составляла 10% от максимальной, что определялось стремлением оптимизировать соотношения сигнал/шум и устранить эффект нагрева. Спектры записывали в 10 точках массивов образцов, размещенных на кремниевой подложке, затем проводили их усреднение. Спектры инфракрасного поглощения света (ИК-спектры) исследованных материалов получали на приборе Specord-75 IR в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ в таблетках с KBr. Следует отметить, что ИК-спектры всех изученных материалов имели большую фоновую составляющую.

Для проведения электрохимических экспериментов исследуемые вещества диспергировали в изопропиловом спирте (концентрация $1\text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$) при УЗ-воздействии, полученные дисперсии объемом 2 мл наносили на встречно-штыревые структуры гребенчатого типа. Образцы сушили при $50 \pm 5^\circ\text{C}$. Встречно-штыревые структуры готовили из никелевых пленок толщиной 250 нм, сформированных магнетронным распылением методом фотолитографии на стеклян-

ной подложке. Расстояние между никелевыми штырями составляло 50 мкм, длина штырей — 1 см, длина средней линии штыревой структуры — 70 см.

Электрохимические измерения проводили при развертке потенциала от -5 до $+5$ В. Предварительно были получены вольт-амперные зависимости исходных ОУНТ в воздушной атмосфере, а также в вакууме при давлениях 1.5 и $5 \cdot 10^{-4}$ Па при комнатной температуре. Так как зависимости величин тока от потенциала ($I-U$), записанные при значениях давления 1.5 и $5 \cdot 10^{-4}$ Па, идентичны, все вольт-амперные измерения проводили в вакууме при давлении 1.5 Па.

Значения тока (I) при величинах потенциала $U \geq \pm 2.5$ В, на вольт-амперной зависимости исходного материала, полученной в воздушной атмосфере, в 3 раза ниже, чем при $U = 2.5$ В. Причиной этого, вероятно, является уменьшение количества контактов между углеродными жгутами в исходном материале, вызванное разрушением концов молекул ОУНТ в воздушной атмосфере вследствие электрохимического их окисления [4].

Элементные анализы исследованных материалов выполнены методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии на приборе Bruker QUANTAX 200 в трех точках массивов образцов, как описано в работе [13].

Для оценки способности исследованных материалов диспергироваться в полярных растворителях готовили их дисперсии в воде, изопропиловом спирте, водном растворе изопропилового спирта с концентрацией ОУНТ $1\text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ при УЗ-воздействии с интенсивностью $30\text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ в течение 15 мин в ванне при 0°C . Количество веществ, отделяющихся в виде осадков из приготовленных суспензий, определяли гравиметрическим методом через 15 мин после их получения, через 1 ч и неделю. Осадок отделяли на центрифуге.

Обсуждение результатов

Электронные снимки исследованных материалов иллюстрируют, что молекулы ОУНТ в исходном материале объединены в плотные жгуты, на поверхности которых не фиксируются крупные агрегированные примеси (рис. 1, а). После жидкофазных окислительных обработок этого материала в растворе H_2O_2 и смесью $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ молекулы ОУНТ в полученных веществах находятся в разрыхленных состояниях (рис. 1, б, в). В наибольшей степени это свойственно массиву ОУНТ, полученному после кислотной окислительной обработки. В этом случае в образующихся после сушки конгломератах видны отдельные молекулы ОУНТ (рис. 1, в).

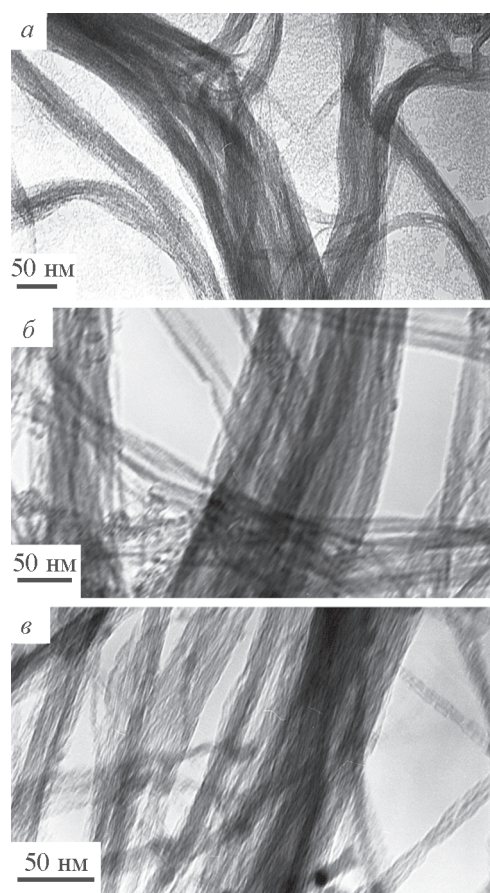


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки исследованных материалов: *а* — исходного, *б* — обработанного раствором H_2O_2 ; *в* — обработанного смесью $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$.

После жидкофазных окислительных обработок в массиве исходных ОУНТ произошли существенные количественные и качественные изменения их элементного состава: увеличилось содержание атомов кислорода и снизилось количество неорганических примесей. Это хорошо иллюстрируют данные рент-

геновской энергодисперсионной спектроскопии материала, подвергнутого обработке смесью $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, после которой не только снижается содержание неорганических примесей в массе финишного материала, но они и более однородно распределены (табл. 1). Сопоставление значений величин атомных соотношений углерода и кислорода (C/O) у исследованных материалов свидетельствует о том, что после обработки ОУНТ в растворе H_2O_2 и смесью $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ значения этих характеристик снизились относительно исходного материала примерно в 1.5 и 2 раза соответственно, т. е. окислительные обработки привели к увеличению содержания кислородсодержащих групп в массивах с ОУНТ.

В работах [5–11] установлено, что следствием воздействия смеси $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ является образование на поверхности молекул ОУНТ большого количества таких групп, как $-\text{COOH}$ (карбоксильных), $=\text{CO}$ (карбонильных), $-\text{CONH}_2$ (альдегидных), $-\text{OH}$ (гидроксильных), но преимущественно карбоксильных. Именно они способствуют формированию прочных ковалентных связей молекул ОУНТ с полимерной матрицей композиционных материалов вследствие высокой их концентрации и способности индуцировать на своей поверхности отрицательный электрокинетический заряд при диспергировании в полярных растворителях [14].

Наиболее устойчивые суспензии в воде образуют ОУНТ, которые были подвергнуты обработке смесью $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (табл. 1). Из этого материала в изопропиловом спирте получена быстро расслаивающаяся суспензия (длительность ее хранения не превышает 1 ч). Добавка воды значительно повышает устойчивость и достигаемую концентрацию спиртовой суспензии, полученной из массива ОУНТ, обработанных смесью $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (табл. 1). Из ОУНТ, подвергнутых обработке в растворе H_2O_2 , наиболее

Таблица 1

Элементный состав материалов с одностенными углеродными нанотрубками до и после использованных жидкофазных окислительных обработок

Материал, вид обработки	Содержание элементов, мас%					Атомное отношение C/O
	C	O	Ti	Ni	S	
Исходный материал	88.60 ± 0.50	10.50 ± 0.40	0.25 ± 0.00	0.47 ± 0.10	0.17 ± 0.10	11.20 ± 0.40
Обработка раствором H_2O_2 с последующей обработкой HCl	84.50 ± 0.25	15.00 ± 0.20	0.05 ± 0.00	0.14 ± 0.06	0.00	7.50 ± 0.10
Обработка смесью $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$	77.70 ± 0.10	21.90 ± 0.10	0.00	0.10 ± 0.00	0.11 ± 0.01	4.97 ± 0.01

Таблица 2

Характеристики суспензий, полученных в полярных растворителях из исследованных материалов

Растворитель	Материал с одностенными углеродными нанотрубками, вид обработки, срок хранения суспензии, ее концентрация, мг·мл ⁻¹								
	исходный			обработанный раствором H ₂ O ₂			обработанный смесью HNO ₃ /H ₂ SO ₄		
	15 мин	1 ч	неделя	15 мин	1 ч	неделя	15 мин	1 ч	неделя
Вода	0.00	0.00	0.00	0.40	0.10	0.00	1.00	1.00	1.00
Изопропиловый спирт	0.10	0.05	0.00	0.60	0.10	0.00	0.35	0.10	0.00
Изопропиловый спирт/вода (9:1, об.)	0.05	0.00	0.00	0.50	0.05	0.00	0.70	0.30	0.30

концентрированная суспензия образуется в изопропиловом спирте, но ее концентрация быстро снижается при хранении (в 6 раз после хранения в течение 1 ч) (табл. 1, 2). Добавка воды в спиртовой растворитель не повышает ни концентрацию, ни устойчивость суспензии, полученной из ОУНТ, подвергнутых обработке в растворе H₂O₂ (табл. 1–3). Вышесказанное свидетельствует о разных гидрофильных свойствах ОУНТ, подвергнутых окислительным жидкофазным обработкам в растворах H₂O₂ и HNO₃/H₂SO₄. В последнем случае гидрофильные свойства ОУНТ выражены сильнее, вероятно, вследствие формирования на поверхности этих молекул большего количества групп –COOH, способных в воде, характеризующейся высокой диэлектрической проницаемостью, диссоциировать на ионы –COO⁻ и H⁺ [16].

ИК-спектр исходных ОУНТ в области 400–1000 см⁻¹ содержит большое количество полос поглощения, которые характеризуются высокой диффузностью, но максимумы их четко выражены (рис. 2, спектр 1). Эти полосы относятся к валентным колебаниям связей Me–O и деформационным колебаниям связей с атомами углерода в разных углеродных структурах, в том числе и связям C–H [15, 16].

Полоса поглощения при 801 см⁻¹ соответствует деформационным колебаниям связей C=C в молекулах ОУНТ [17]. Она является неинтенсивной и диффузной, что может быть вызвано разбросом молекул ОУНТ по длине и их структурной дефектностью, проявляющейся в их извилистости (рис. 1, а). О структурной дефектности исходных молекул ОУНТ свидетельствует и отсутствие четко выраженной полосы поглощения в области 1570–1630 см⁻¹, принадлежащей валентным колебаниям связей C=C в ароматических соединениях, а также наличие большого количества полос поглощения в области 1000–2000 см⁻¹, относящихся к деформационным и валентным колебаниям связей с атомами углерода в разных груп-

пировках: не только ароматических, но и с атомами кислорода, водорода и образованными между ними внутримолекулярными связями [18–21]. Полосы при 1091, 1166 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям связей C–O–C, полоса при 1455 см⁻¹ — сопряженным связям C=C в ОУНТ [22]. В области 2000–4000 см⁻¹ присутствие широкой, слабоинтенсивной полосы при 2044 см⁻¹ и узкой, интенсивной — при 3437 см⁻¹ соответственно обусловлено валентными асимметричными и симметричными колебаниями OH-групп в молекулах воды, находящейся в жгутах исходных ОУНТ [23]. В этой же области могут присутствовать и полосы поглощения валентных колебаний связей

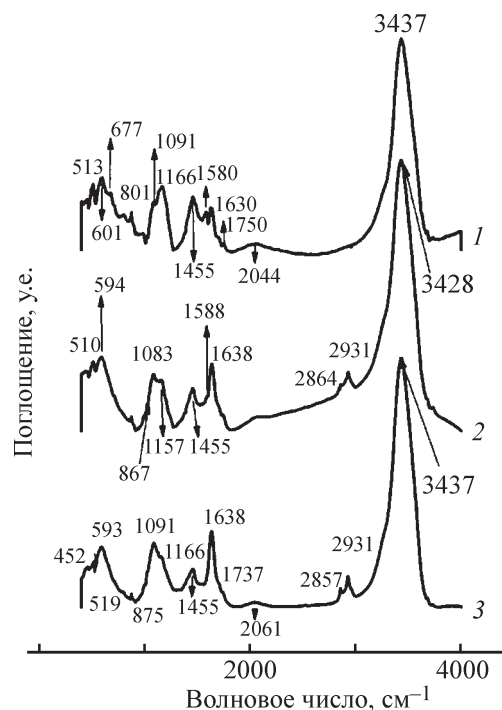


Рис. 2. ИК-спектры исследованных материалов: а — исходного, б — обработанного раствором H₂O₂, в — обработанного смесью HNO₃/H₂SO₄.

C–H, которые, согласно данным работы [24], образуются между молекулами ОУНТ и водой, адсорбированной на поверхности молекул ОУНТ.

Сопоставление ИК-спектров ОУНТ, подвергнутых обработкам в растворах H_2O_2 и $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, и исходного материала показывает, что количество полос поглощения в области $400\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, где фиксируются полосы поглощения валентных колебаний связей Me–O, снизилось, и они стали более диффузными (рис. 2, спектры 2, 3). Это свидетельствует об уменьшении количества примесей, содержащих ионы металлов, в этих веществах и об их более рассеянном распределении, что соответствует данным табл. 1. В области $1000\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ на ИК-спектрах окисленных модификаций ОУНТ отсутствуют полосы в интервале $1650\text{--}1750\text{ см}^{-1}$, характерные для связей $\text{C}=\text{O}$, присутствующих в карбоксильных и карбонильных группах органических веществ [21]. На ИК-спектре массива с ОУНТ, обработанных смесью $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, полосы при ≈ 2864 и 2931 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями связей C–H [24]. Они являются менее диффузными и более интенсивными по сравнению с формой и интенсивностью этих полос на спектре массива с ОУНТ, обработанных раствором H_2O_2 (рис. 2, спектры 2, 3). Это, вероятно, обусловлено более сильным межмолекулярным взаимодействием между молекулами воды и ОУНТ, обработанных смесью $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$. Это согласуется и с данными табл. 2.

В целом ИК-спектры как исходных ОУНТ, так и ОУНТ, подвергнутых жидкофазным окислительным обработкам в растворах H_2O_2 и $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, характеризуются почти идентичным набором полос, обусловленных деформационными и валентными колебаниями связей с атомами углерода в разных группировках: ароматических, с атомами кислорода, водорода и образованными между ними внутримолекулярными связями (область $1000\text{--}2000\text{ см}^{-1}$). Это свидетельствует о почти идентичной структурной дефектности молекул ОУНТ в исследованных материалах. Протекающие окислительные изменения молекул ОУНТ, приводящие к формированию кислородсодержащих групп на их поверхности, осуществляются в дефектных структурных местах (в местах разрывов C–C-связей), возникших в процессе синтеза исходного материала. Полученный вывод согласуется с данными КР-спектроскопии, представленными ниже.

Данные ИК-спектров исследованных материалов дополняют измерения их вольт-амперных характеристик, иллюстрирующие, что зависимость тока от величины потенциала для массивов исходных ОУНТ,

полученная при комнатной температуре в области $\pm 1\text{ В}$, не является линейной (рис. 3, кривая 1).

Однако после отжига этого же образца при 270°C в вакууме для удаления из его массива адсорбированной воды, вызывающей образование связей C–H на поверхности молекул ОУНТ [24], зависимость ток–потенциал (I – U) имеет линейный характер во всем исследуемом диапазоне значений потенциала (рис. 3, кривая 1'). В сообщении [10] нелинейность зависимости I – U для исходного материала с ОУНТ связывают с тем, что это вещество является смесью полупроводниковых и металлических типов молекул ОУНТ. Однако данные, представленные на рис. 3 (линии 1, 1'), свидетельствуют о том, что барьерные затруднения движения электронов в ОУНТ при низких значениях потенциала вызывает адсорбция молекул воды на поверхности молекул ОУНТ. Влияние адсорбированной воды на развитие зависимости I – U для массивов ОУНТ, как следует из данных вольт-амперных характеристик, не является пренебрежимо малым.

Вольт-амперные зависимости для массивов ОУНТ, подвергнутых окислительным жидкофазным обработкам и отожженных в вакууме при 270°C , являются линейными. Численные значения тока (I) в них выше (рис. 3, линии 2, 3) по сравнению с достигаемыми для исходного материала. В наибольшей степени это проявляется для массива ОУНТ, обработанных смесью $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (рис. 3, линия 3). Из этого следует, что жидкофазные окислительные обработки, способствующие формированию кислородсодержащих групп на поверхности молекул ОУНТ, не только не ока-

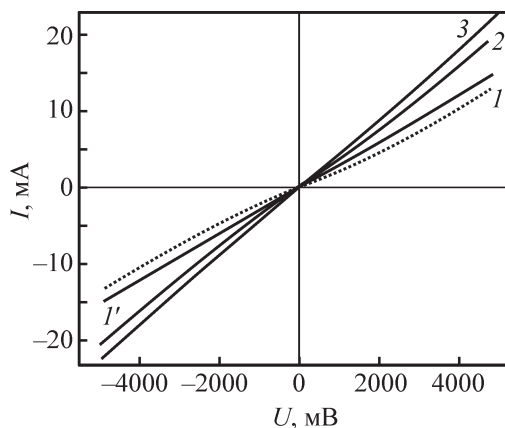


Рис. 3. Зависимость значений тока от величины потенциала для исследованных материалов: 1 — для исходного, при комнатной температуре; 1' — для исходного, после отжига при 270°C ; 2, 3 — после отжига при 270°C , 2 — обработанного раствором H_2O_2 , 3 — обработанного смесью $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$.

зывают негативного воздействия на электропроводность исследуемых массивов вследствие увеличения структурной дефектности молекул ОУНТ (см. данные КР-спектров), но в некоторой степени способствуют увеличению электропроводности массивов окисленных модификаций ОУНТ. Вероятно, это обусловлено повышением концентрации носителей заряда в молекулах ОУНТ из-за переноса заряда в системе кислород–углеродная нанотрубка (см. данные КР-спектров). Однако выполненные в настоящей работе исследования вольт-амперных характеристик материалов, подвергнутых жидкофазным окислительным обработкам в растворе H_2O_2 и смесью $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, не позволяют сделать однозначного вывода о их селективном воздействии на молекулы ОУНТ в зависимости от проявляемой ими электронной проводимости.

Ранее было отмечено, что исходный материал является смесью молекул ОУНТ с полупроводниковым и металлическим типом проводимости, на которые, согласно данным, представленным в работах [9, 11], растворы H_2O_2 и $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ могут воздействовать селективно. Можно предположить, что возрастание проводимости массивов ОУНТ после кислотной окисляющей обработки обусловлено увеличением доли молекул ОУНТ с металлическим типом проводимости. В настоящей работе селективность воздействия используемых реагентов на молекулы ОУНТ по типу их проводимости оценена при помощи спектров КР. Возможность определить тип проводимости молекул этого вещества по спектрам КР обусловлена тем, что квазиодномерность молекул ОУНТ определяет уникальность их зонной структуры ванн Хофа (van Hove singularities), которая формирует ярко выраженный резонансный характер их спектров КР. Характерным для спектров КР ОУНТ является наличие радиальных дыхательных мод в области $100\text{--}300\text{ см}^{-1}$ (RBM область), «расщепление» G-полосы в области $1400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ на составляющие G^+ и G^- , а также форма G-полосы в виде резонансного распределения Брейта–Вигнера–Фано (BWF) для молекул ОУНТ с металлическим типом проводимости. Вышеперечисленное позволяет определить радиус молекул ОУНТ, а также тип их электронной проводимости, используя диаграммы Катауры [25]. Их анализ позволяет выделить в RBM-области участки спектра, соответствующие молекулам ОУНТ с полупроводниковым (S) и металлическим (M) типом проводимости. В соответствии с диаграммой, представленной в работе [25], на спектрах КР исследованных материалов выделены участки для молекул ОУНТ, различающихся типом проводимости. При расчетах значений

диаметров молекул ОУНТ использована связь между величиной этого параметра и частотой дыхательной моды в области RBM, которая представлена соотношением, где значение коэффициента A , приводимое в литературных источниках, может быть разным, что обусловлено зависимостью частоты дыхательных мод от среды, в которой находятся ОУНТ [26–31]. Для определения значений диаметров молекул ОУНТ использовано уравнение [26]

$$\omega_{\text{RBM}} = \frac{227}{d_t} \sqrt{1 + C_e d_t^2}, \quad (1)$$

где ω_{RBM} — частота дыхательной моды (см^{-1}); d — диаметр ОУНТ (нм); C_e — эмпирический коэффициент, который может изменяться от 0.05 до 0.07 в зависимости от окружающей среды для ОУНТ.

В RBM-областях спектров КР исследованных материалов, полученных для длины волны возбуждения 488 нм (2.54 эВ), присутствуют полосы рассеяния, принадлежащие ОУНТ как с металлическим (M), так и с полупроводниковым (S) типом проводимости (рис. 4). Спектры КР материалов, подвергнутых жидкофазным обработкам, и спектр КР исходных ОУНТ как в RBM-области, так и в области G-полосы идентичны. Диаметры ОУНТ, рассчитанные по уравнению (1), находятся в интервалах 1.17–1.74 ($C_e = 0.05$) и 1.19–1.80 нм ($C_e = 0.07$). При длине волны возбуждающего излучения 514 нм (2.41 эВ) в RBM-областях спектров КР исследованных материалов все регистрируемые полосы относятся только к S-ОУНТ (рис. 4, б). При этом следует отметить, что на спектре КР образца, подвергнутого кислотной окисляющей обработке, не присутствует полоса при 153 см^{-1} , что свидетельствует об отсутствии в этом образце молекул ОУНТ диаметром 1.57 ($C_e = 0.05$) или 1.61 нм ($C_e = 0.07$).

Наиболее существенные различия между спектрами КР образцов, исходного и подвергнутого обработке кислотной окисляющей смесью, как в области RBM, так и в области G-полосы наблюдаются для длины волны возбуждающего излучения 633 нм (рис. 4, в). В области RBM они проявляются в исчезновении полосы при $\sim 149.6\text{ см}^{-1}$, которая соответствует молекулам S-ОУНТ диаметром 1.613 или 1.656 нм (в зависимости от значений C_e). Для области частот, соответствующих M-ОУНТ, наблюдается исчезновение полос в диапазоне $180\text{--}200\text{ см}^{-1}$ (рис. 4, в, спектры 1 и 3).

Выше было отмечено, что в спектре КР ОУНТ в области G-полосы присутствует компонента G^- , положение и форма линии которой также связаны с

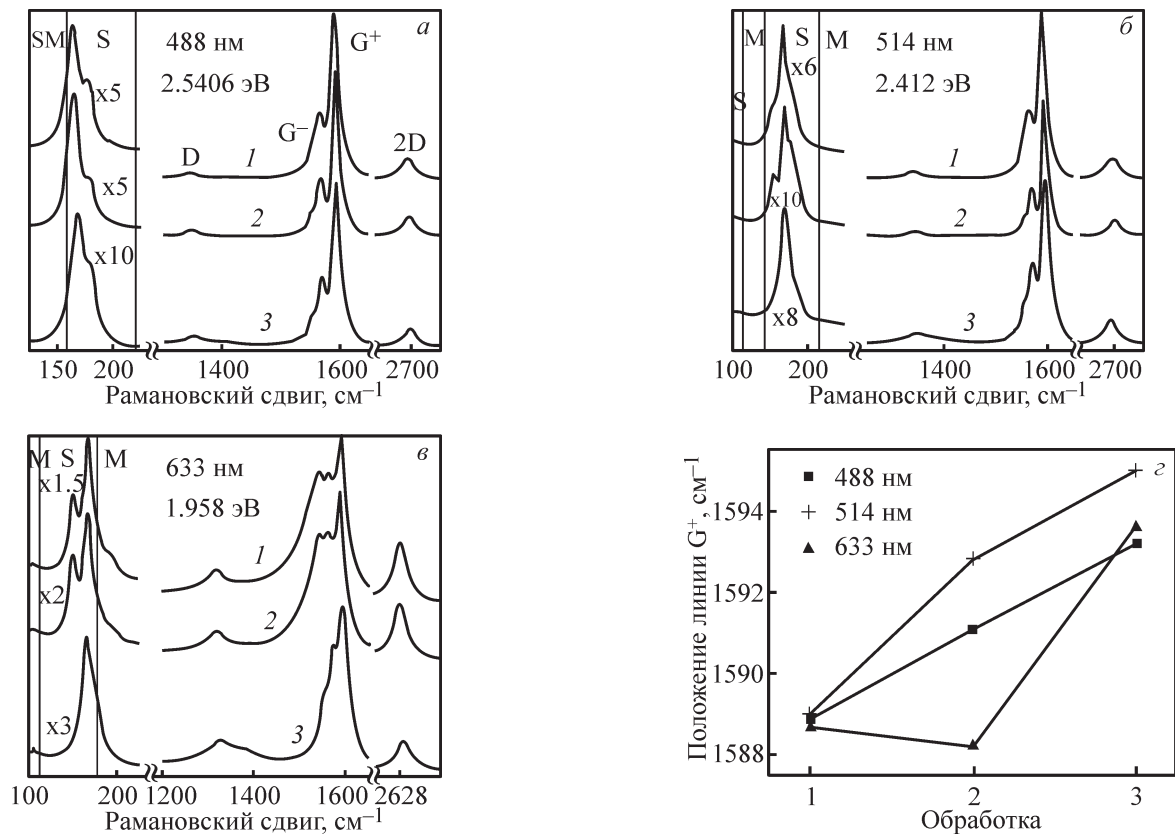


Рис. 4. Спектры КР исследованных материалов: 1 — исходного, 2 — обработанного раствором H₂O₂; 3 — обработанного смесью HNO₃/H₂SO₄, полученные для длин волн возбуждения 488 (а), 514 (б), 633 нм (в); z — положения линии G⁺ для разных стадий обработки.

диаметром и типом проводимости молекул ОУНТ. Наилучшая аппроксимация спектров КР исходных ОУНТ и подвергнутых кислотной окисляющей обработке, полученных при длине волны возбуждающего излучения 633 нм, в диапазоне 1400–1650 см⁻¹ в работе проведена с использованием нескольких лоренцовских и одной BWF-полос (рис. 5, табл. 3). Соответствующие выделенным компонентам диаметры молекул ОУНТ рассчитывали по формуле $\bar{\omega}_G = 1591 - \frac{C}{d_t^2}$ [32], где для их полупроводниковой

и металлической проводимости коэффициенты C равны: $C_S = 47.7 \text{ см}^{-1}$, $C_M = 79.5 \text{ см}^{-1}$. Сопоставление аппроксимированных полос G на спектрах КР исследованных в настоящей работе материалов свидетельствует о значительном уменьшении интенсивности компоненты с типом полосы BWF (металлический тип проводимости) у образца, подвергнутого обработке смесью HNO₃/H₂SO₄, по сравнению с исходными ОУНТ (рис. 5). Это может быть связано как с уменьшением доли молекул нанотрубок с металлическим типом проводимости в

Таблица 3

Данные, полученные при аппроксимации полос G для спектров КР исходных ОУНТ и подвергнутых обработке смесью HNO₃/H₂SO₄ (длина волны возбуждающего излучения 633 нм)

Положение линии, см ⁻¹ , диаметр нанотрубок, нм		Форма линии, тип проводимости
исходный образец	после обработки смесью HNO ₃ /H ₂ SO ₄	
1531, 1.151	1531, 1.151	BWF, металлический
1544, 1.007	—	Лоренц, полупроводниковый
1563, 1.305	1553, 1.12	Лоренц, полупроводниковый
1576, 1.783	1572, 1.584	Лоренц, полупроводниковый

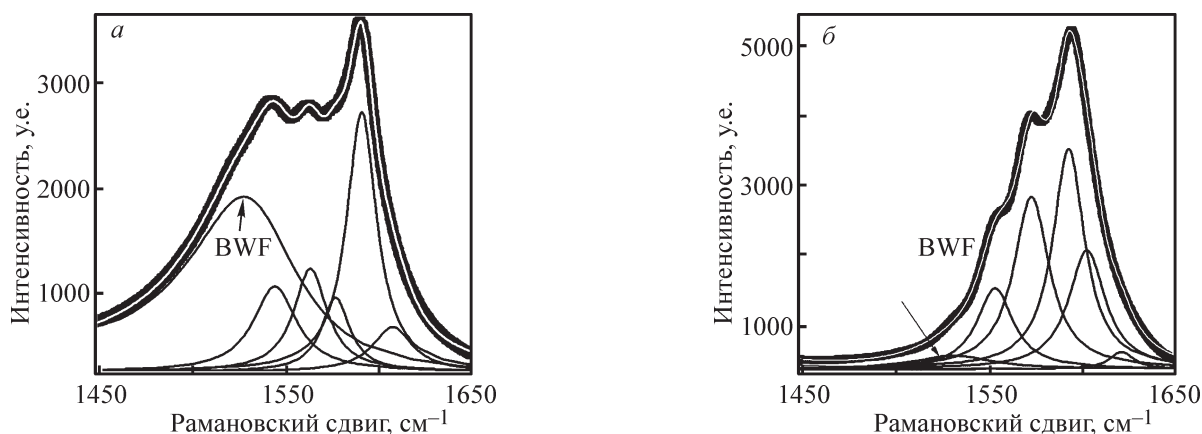


Рис. 5. Результаты аппроксимации линий G⁻ и G⁺ для спектров КР при длине волны возбуждения 633 нм: а — для исходного материала; б — для материала, подвергнутого обработке смесью HNO₃/H₂SO₄.

Компоненты с волновым числом выше 1600 см⁻¹ отнесены к дефектно индуцированным линиям D'.

массиве этого образца, так и с разделением жгутов из них на отдельные составляющие, так как работе [28] отмечено, что образование жгутов из молекул ОУНТ приводит к усилению интенсивности полос на спектрах КР, соответствующих молекулам ОУНТ с металлическим типом проводимости.

Следует отметить отсутствие в спектре КР образца, подвергнутого обработке смесью HNO₃/H₂SO₄, полос 1544 и 1563 см⁻¹, соответствующих ОУНТ с полупроводниковым типом проводимости (табл. 3), а также смещение положения полосы G⁺ в сторону увеличения частоты (рис. 4, з). Такое смещение, вероятно, вызвано эффектом переноса заряда [29], обусловленного формированием групп -COOH на стенках молекул ОУНТ.

В целом данные, полученные из спектров КР материалов, изученных в настоящей работе, свидетельствуют о том, что однозначного вывода о селективном окислении ОУНТ в ряду металл-полупроводник при воздействии на молекулы этого материала таких окисляющих реагентов, как водный раствор H₂O₂ и смесь концентрированных HNO₃/H₂SO₄, сделать нельзя. В данном случае наблюдается исчезновение после обработки смесью HNO₃/H₂SO₄ полупроводниковых молекул ОУНТ с диаметрами 1.01 и 1.61 нм и значительное уменьшение интенсивностей спектральных полос, соответствующих как полупроводниковым, так и металлическим ОУНТ других размеров. Вероятно, селективному воздействию используемых окисляющих реагентов на свойства ОУНТ в ряду металл-полупроводник, которое выявлено в работах [11, 13], препятствует влияние такого фактора, как дефектность молекул ОУНТ, зависящая от особенностей синтеза этого материала, воздей-

ствующая непредсказуемо на электронные свойства ОУНТ. Это отмечено в работе [30], иллюстрируют данные КР-спектров, полученные в настоящей работе (рис. 4, 5, табл. 3), которые согласуются с данными вольт-амперных характеристик исследованных материалов (рис. 3).

Дополнительную информацию о характере воздействия окисляющих обработок на структуру ОУНТ можно получить из анализа изменения D-полос в спектрах КР, характеризующих дефектность аллотропных кристаллических форм графита, которые находятся в области 1200–1450 см⁻¹. Известно, что D-полоса является для графитоподобных структур дисперсионной, причем зависимость положения ее максимума от энергии возбуждения является линейной. Для жгутов ОУНТ эта зависимость имеет вид [31]

$$\omega_D = 1210 + 53E_{\text{laser}},$$

где ω_D — рамановский сдвиг полосы D (см⁻¹), E_{laser} — энергия возбуждения (эВ).

Зависимость частоты D-полосы (положение максимума интенсивности сигнала в диапазоне 1300–1450 см⁻¹) от энергии возбуждения для исследуемых в данной работе исходных ОУНТ представлена на рис. 6, а. Она является линейной и описывается уравнением $\omega_D = 1230 + 45E_{\text{laser}}$, что находится в хорошем соответствии с приведенной выше зависимостью.

D-Полосы как для исходных ОУНТ, так и подвергнутых жидкофазным окислительным обработкам, являются широкими, т. е. имеют многокомпонентный характер (рис. 6). По данным работ [32, 33] многокомпонентный характер D-полос на спектрах КР ОУНТ обусловлен различным типом дефектов, вызванных

окислением молекул этого материала. Формирование кислородсодержащих групп в их структуре является основной причиной появления многочисленных мод в КР-спектре ОУНТ в диапазоне $1320\text{--}1430\text{ см}^{-1}$. У ОУНТ, подвергнутых жидкофазным окислительным обработкам, полосы в области $1320\text{--}1430\text{ см}^{-1}$ являются более интенсивными, чем у исходных ОУНТ, особенно сильно это проявляется для ОУНТ, подвергнутых обработке смесью $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (рис. 6, б–г, полосы 3).

Согласно данным работы [33] более 10 мод разной интенсивности от присутствия кислородсодержащих групп в структуре ОУНТ может быть активировано в исследуемом диапазоне.

Мы оставляем открытым вопрос о соотношении мод, присутствующих в КР-спектрах исследованных в настоящей работе массивов ОУНТ, и мод ОУНТ, в которых кислородсодержащие группы на поверх-

ности молекул этого материала имеют различные конфигурации. Они рассмотрены в работе [33], где расчет мод проводился для ограниченного количества конфигураций кислородсодержащих групп в матрице ОУНТ и рассматривался случай для ОУНТ с одной хиральностью (5.5), а используемая длина волны лазерного возбуждения составляла 1064 нм .

Отметим, что на спектрах КР D-полосы, соответствующие исследованным в настоящей работе материалам, свидетельствуют о значительном увеличении интенсивности компонент, которые, согласно данным работы [33], возникают за счет увеличения количества кислородсодержащих групп в структуре молекул ОУНТ, подвергнутых окислительной жидкофазной обработке в смеси $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$. К таким группам могут относиться группы $-\text{COOH}$, $-\text{CONH}_2$, а также связи $\text{C}=\text{N}$, образующиеся вследствие возникновения сильных ван-дер-ваальсовых связей между атомами угле-

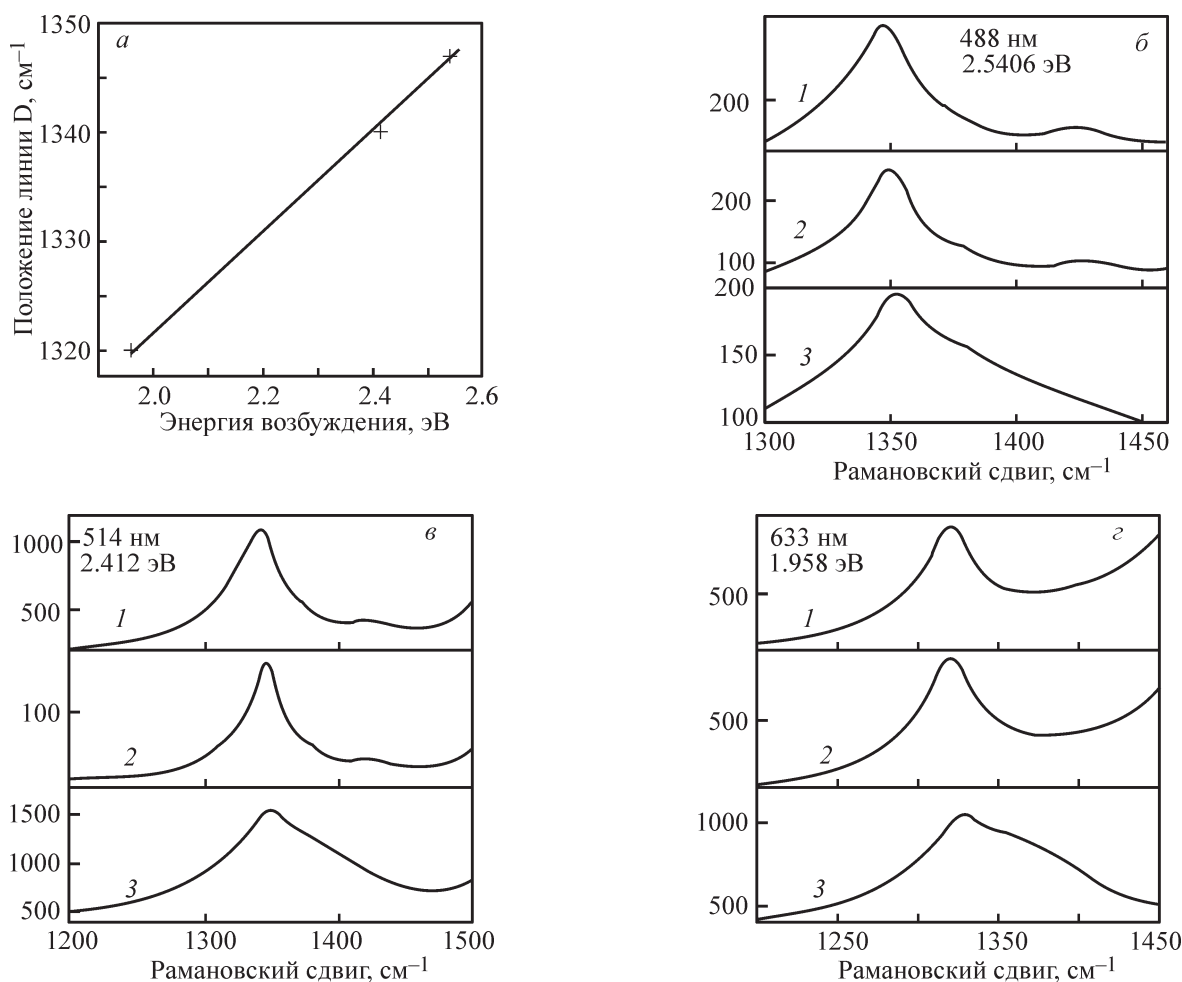


Рис. 6. Зависимости для D-полосы на спектрах КР исследованных материалов: а — зависимость положения максимума D-полосы от энергии возбуждения для исходного образца; участки спектров КР, содержащие D-полосу, полученные при длинах волн возбуждения 488 (б), 514 (г), 633 нм (з).

1 — исходный образец, 2 — после обработки раствором H_2O_2 , 3 — после обработки смесью $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$.

рода в структуре молекул ОУНТ и молекулами воды, адсорбированными на поверхности молекул этого материала, что иллюстрируют ИК-спектры ОУНТ, а также данные, характеризующие влияние жидкофазных окислительных обработок на гидрофильность молекул этого материала (рис. 2, табл. 2). Однако из этого не следует, что возникновение этих групп обусловлено деструктивным воздействием раствора $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ на структуру ОУНТ (в использованных в настоящей работе условиях обработки).

Выводы

Жгуты из молекул одностенных углеродных нанотрубок, образующиеся при синтезе, разъединяются на молекулярные составляющие только при воздействии на исходный материал смеси $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ в объемном соотношении 2:1 при температуре $115 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 1 ч вследствие формирования карбоксильных групп в дефектных местах на поверхности молекул этого материала. Это также способствует и образованию из молекул одностенных углеродных нанотрубок концентрированных и устойчивых водных и водно-спиртовых суспензий.

Очистка молекул одностенных углеродных нанотрубок от сопутствующих органических и неорганических примесей при их синтезе наиболее эффективно осуществляется при жидкофазной обработке исходного материала смесью $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$.

Адсорбированная вода в массивах одностенных нанотрубок способствует образованию в них электрического барьера для носителей заряда.

Жидкофазные окисляющие обработки одностенных нанотрубок как посредством H_2O_2 , так и смесью $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, осуществляемые в температурном интервале $110\text{--}120^\circ\text{C}$ в течение 1 ч, повышают электропроводность их массивов, но не оказывают существенного деструктивного воздействия на структуру молекул, селективное их разрушение в зависимости от типа проводимости.

Финансирование работы

Исследования, выполненные авторами из учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», выполнены при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, договор № ФПЛШГ-009.

Исследования, выполненные авторами из Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Научно-производственный комплекс

«Технологический центр», выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на 2019 год (проект № 0N59-2019-0017).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Лабунов Владимир Архипович, д.т.н., академик НАН Беларуси и иностранный член Российской АН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3494-4881>

Табулина Людмила Васильевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0667-6987>

Комиссаров Иван Владимирович, к.ф.-м.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0587-7122>

Русальская Тамара Георгиевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1451-8153>

Кашко Иван Анатольевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4582-5685>

Шулицкий Борис Георгиевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7141-564X>

Шаман Юрий Петрович, к.ф.-м.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7577-4746>

Сыса Артем Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5010-7071>

Кицюк Евгений Павлович, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4166-8408>

Полохин Александр Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0065-2407>

Павлов Александр Александрович, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5789-6619>

Список литературы

- [1] Булярский С. В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение. Ульяновск, 2011. С. 51–240.
- [2] Niyogi S., Boukhalfa S., Chikkannavar S. B., McDonald J., Heben M. J., Doorn S. K. Selective aggregation of single-walled carbon nanotubes via salt addition // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 1898–1899. <https://doi.org/10.1021/ja068321j>
- [3] Fedotov P. V., Tonkikh A. A., Eremina V. A., Obratsova E. D. Optical properties of hybrid materials based on separated metallic or semiconducting single-wall carbon nanotubes filled with CuCl. The Sixteen International Conference on the Science and Application of Nanotubes. Books of abstracts of NT 15, Nagoya, Japan, 2015. P.195.

- [4] Макунин А. А., Чеченин Н. Г. Полимер–наноуглеродные композиты для космических технологий. М.: Университетская книга, 2011. С.150.
- [5] Ковальская Е. А., Картель Н. Т., Приходько Г. П., Семенцов Ю. Н. Физико-химические основы методов очистки углеродных нанотрубок // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2012. Т. 3. № 1. С. 20–44.
- [6] Holzinger M., Hirsch A., Bernier P., Duesberg G. S., Burghard M. A new purification method for single-wall carbon nanotubes (SWNTs) // *Appl. Phys. A*. 2000. V. 70. P. 599–602. <https://doi.org/10.1007/s003390051087>
- [7] Heller D. A., Mayrhofer R. M., Baik S., Grinkova Y. V., Usrey M. L., Strano M. S. Concomitant length and diameter separation of single-walled carbon nanotubes // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 14567–14573. <https://doi.org/10.1021/ja046450z>
- [8] Voqqu R., Rao K. V., George S. J., Rao C. N. R. A simple method of separating metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes based on molecular charge transfer // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. P. 5560–5561. <https://doi.org/10.1021/ja100190p>
- [9] Yang Ch.-Mn., Park J. S., An K. H., Chu Lim S., Seo K., Kim B., Park K. A., Han S., Park Ch. 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. <https://doi.org/10.1021/jp053245c>
- [10] Bergeret C., Cousseau J., Fernandez V., Mevellec J.-V., 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. <https://doi.org/10.1021/jp806602t>
- [11] Miyata Ya., Maniwa Ya., Kataura H. Selective oxidation of semiconducting single-wall carbon nanotubes by hydrogen peroxide // *J. Phys. Chem. B. Lett.* 2006. V. 110. P. 25–29. <https://doi.org/10.1021/jp055692y>
- [12] Пат. РБ 20150113 (опубл. 2018). Способ гидрофильной функционализации углеродных нанотрубок.
- [13] Шулицкий Б. Г., Табулина Л. В., Русальская Т. Г., Шаман Ю. П., Комиссаров И. В., Кароза А. Г. Влияние многостадийных химических обработок углеродных нанотрубок на их чистоту и состояние стенок // *ЖФХ*. 2012. Т. 86. № 10. С. 1699–1705. <https://doi.org/10.1134/S0036024412100238>
- [14] Pat. US 8592612B1 (publ. 2013). Water soluble carbon nanotubes.
- [15] Калугина Н. П., Глебовская Е. А., Бабаев Ф. Р. Инфракрасная спектроскопия нефтей и конденсатов. Ашхабад, 1990. С. 4–18.
- [16] Авраменко В. Н., Есельсон М. П., Заика А. А. Инфракрасные спектры пищевых продуктов. М.: Пищ. пром-сть, 1974. С. 6–24.
- [17] Kuhlmann U., Jantoliak H., Pfänder N., Bernier P., Jornet C., Thomsen C. Infrared active phonons in single-walled carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 294. P. 237–240. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00845-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00845-8)
- [18] Bergeret C., Cousseau J., Fernandez 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. <https://doi.org/10.1021/jp806602t>
- [19] 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. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)87015-2](https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)87015-2)
- [20] Bahr Ye. L., Yang Ji., Kosynkin D. V., Bronikowski M. J., Smalley R. E., Tour Ja. M. Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: Abucky-paperelectrode // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. P. 6536–6542. <https://doi.org/10.1021/ja010462s>
- [21] Vesali Naseh M., Khodadadi A. A., Mortazavi Y. J., Alizadeh Sahraei O., Pourfayaz F., Mosadegh Sedghi S. Functionalization of carbon nanotubes using nitric acid oxidation and DBD plasma // *J. Chem. Mol. Eng.* 2009. V. 3. N 1. P. 33–35.
- [22] Mawhinney D. B., Naumenko V., Kuznetsova A., Yates J. T., Liu J., Smalley R. E. Infrared spectral evidence for the etching of carbon nanotubes: Ozone oxidation at 298 K // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 2383–2384. <https://doi.org/10.1021/ja994094s>
- [23] Плюснина И. И. Инфракрасные спектры минералов. М.: МГУ, 1977. С. 18–65.
- [24] Sturgeon R. E., Lam Jo. W., Windust A., Grinberg P., Zeisler R., Oflaz R., Paul R. L., Lang B. E., Fagan J. A., Simard B., Kingston Ch. T. Determination of moisture content of single-wall carbon nanotubes // *Anal. Bioanal. Chem.* 2012. V. 402. P. 429–438. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5509-y>
- [25] Kataura H., Kumazawa Y., Maniwa Y., Umez U., Suzuki S., Ohtsuka Y., Achiba Y. Optical properties of single-wall carbon nanotubes // *Synthetic Metals*. 1999. V. 103. P. 2555–2558. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(98\)00278-1](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)00278-1)
- [26] Araujo P. T., Maciel I. O., Pesce P. B. C., Pimenta M. A., Doorn S. K., Qian H., Hartschuh A., Steiner M., Grigorian L., Hata K., Jorio A. Nature of the constant factor in the relation between radial breathing mode frequency and tube diameter for single-wall carbon nanotubes // *Phys. Rev. B*. 2008. V. 77. N 24. P. 241403. <https://doi.org/10.1103/Phys.Rev.B.77.241403>
- [27] Hartman A. Z., Jouzi M., Barnett R. L., Xu J. M. Theoretical and experimental studies of carbon

- nanotube electromechanical coupling // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 92. N 23. P. 236804.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.236804>
- [28] Jorio A., Souza A. G., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Swan A. K., Ünlü M. S., Goldberg B. B., Pimenta M. A., Hafner J. H., Lieber C. M., Saito R. G-band resonant raman study of 62 isolated single-wall carbon nanotubes // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 65. N 15. P. 155412.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.155412>
- [29] Jiang C., Kempa K., Zhao J., Schlecht U., Kolb U., Basche T., Burghard M., Mews A. Strong enhancement of the Breit-Wigner-Fano Raman line in carbon nanotube bundles caused by plasmon band formation // *Phys. Rev. B.* 2002. N 16. P. 161404-1–161404-4.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.161404>
- [30] Monthieux M., Smith B. W., Burteaux B., Claye A., Fischer J. E., Luzzi D. E. Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: An electron microscopy investigation // *Carbon.* 2001. V. 39. N 8. P. 1251–1272.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00249-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00249-9)
- [31] Pimenta M. A., Hanlon E. B., Marucci A., Corio P., Brown S. D. M., Empedocles S. A., Bawendi M. G., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. The anomalous dispersion of the disorder-induced and the second-order raman bands in carbon nanotubes // *Braz. J. Phys.* 2000. V. 30. P. 423–427.
<http://dx.doi.org/10.1590/S0103-97332000000200026>
- [32] Kang D., Hakamatsuka M., Kojima K., Tachibana M. Influence of heating and laser irradiation on the Raman D band in single-wall carbon nanotubes // *Diam. Relat. Mater.* 2010. V. 19. N 5–6. P. 578–580.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2009.12.008>
- [33] Da Silva A. M., Junqueira G. M. A., Anconi C. P. A., Dos Santos H. F. New insights on chemical oxidation of single-wall carbon nanotubes: a theoretical study // *J. Phys. Chem. C* 2009. V. 113. P. 10079–10084.
<https://doi.org/10.1021/jp811012j>
-