

УДК 544.1:54.057:54.058

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК (ОБЗОР)

Е.А. Ковальская*, Н.Т. Картель, Г.П. Приходько, Ю.И. Семенцов

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

Обсуждены физико-химические основы методов очистки углеродных нанотрубок. Установлено, что наличие углеродных или металлических примесей в структуре углеродных нанотрубок зависит от метода синтеза и экспериментальных условий, а также от свойств исходного сырья. Приведены примеры очистки углеродных нанотрубок в зависимости от способа синтеза и типов примесей в их графеновом остове. Описаны возможные методы контроля степени очистки углеродных нанотрубок.

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки (УНТ), а также их физико-химические свойства (механические, электрофизические, магнитные, транспортные) интенсивно изучаются в разных странах мира. Разработка эффективных технологий получения УНТ открывает перспективы их использования в водородной энергетике – создание водород-аккумулирующих материалов и электродов топливных элементов. В катализе УНТ используют как носители катализаторов, в наноэлектронике – для создания одномерных проводников, наноразмерных транзисторов, холодных эмиттеров электронов и суперконденсаторов, в технике – как добавка к полимерным и неорганическим композитам для повышения механической прочности, электропроводности и термостойкости, в медицине – для лечения раковых больных и центральной нервной системы, проведения терапии при начальной стадии болезни Паркинсона, для формирования костной ткани и т. д.

Среди многочисленных методов синтеза углеродных нанотрубок выделяют три основные группы [1] – возгонка и десублимация графита, разложение или хлорирование карбидов и разложение или пиролиз углеродсодержащих газов.

Возгонка-десублимация графита осуществляется электродуговым способом, лучевым нагреванием, лазерно-термическим способом, нагреванием электронным или ионным пучком, возгонкой в плазме и резистивным нагреванием.

Для получения УНТ дуговым испарением необходимо учитывать ряд факторов, которые влияют на их выход и качество. Наиболее важным из них является давление гелия в испарительной камере, что было продемонстрировано Эбессоном и Аджайном [2]. Авторы наблюдали поразительное возрастание числа нанотрубок с увеличением давления. Установлено, что давление в 6.7×10^4 Па есть оптимум давления гелия для получения УНТ. Немаловажным фактором в этом методе синтеза является также ток [3, 4]. При значительной силе тока происходит образование твердого спеченного материала с небольшим количеством отдельных нанотрубок, что требует удерживания более низких значений силы тока. Также показано, что для получения УНТ высокого качества эффективным является охлаждение электродов и камеры. Использование *концентраторов солнечных лучей* для получения УНТ отмечено в [1]. Исследования были проведены во Франции на установке, которая достигала в фокусе температуры ~ 2700 °С. Испарение смеси графитового порошка с катализаторами приводило к получению УНТ; их форма и количество примесей зависели от типа катализатора и давления газа. Например, в присутствии кобальта в сажином осадке были обнаружены одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) диаметром 1–2 нм, а в паутинообразном осадке – сростки УНТ диаметром более 20 нм без примеси аморфного углерода. В 1995 году группа ученых США

* контактный автор evgeniya1209@ukr.net

впервые использовала *лазерно-термический* метод возгонки графита для синтеза УНТ. Графитовую мишень нагревали в печи сопротивления до 1200 °С в токе инертного газа и одновременно облучали импульсным лазером. В результате образовывался горячий светящийся факел, окруженный более холодным газовым потоком, что создавало условия для быстрого охлаждения паров и образования нанотрубок. На выход и форму УНТ влияет легирование мишени металлами, которое позволяет получать сростки однородных ОУНТ хорошего качества и с высоким выходом. На распределение по диаметрам в пользу более тонких ОУНТ влияет увеличение мощности в импульсе. Процесс, в основе которого лежит конденсация углеродного пара в отсутствие электрического поля (*нагревание электронным или ионным пучком*), позволяет получать УНТ. Российские исследователи в 1992 году, используя электронный пучок для испарения графита в высоком вакууме (13×10^{-5} Па), получили многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) [5]. Метод имеет крайне малую производительность и ограниченное применение в крупномасштабных производствах. С помощью плазмотронов, созданных в Бельгии для синтеза фуллеренов, удается получать ОУНТ и МУНТ. Ученые Гавайского университета методом *резистивного нагревания* углеродной фольги, при котором пар осаждался на свежесколотый высокоориентированный пиролитический графит в вакууме (13×10^{-7} Па), получили ОУНТ и МУНТ [6, 7].

Разложению и хлорированию карбидов посвящены единичные публикации. Хотя эти процессы могут применяться для получения специфических материалов, однако перспективы их использования для синтеза УНТ в макроколичествах ограничены. Во время дугового синтеза отмечали [8], что частицы катализаторов – карбиды вначале покрываются оболочкой из графитовых слоев, которые являются источником роста УНТ. Образование пересыщенных растворов углерода в металле или карбиде сопровождается выделением углерода из этих растворов и «корневым» ростом нанотрубок. Нагревание карбонитрида кремния в атмосфере N_2 (1400 °С) и в токе N_2 (1850 °С) приводит к образованию МУНТ диаметром 10–25 нм и до 1 мкм длиной [9]. Возгонка кремния при лазерной абляции α -SiC позволяет получать УНТ на поверхности крем-

ния [10]. Нагревание в вакууме порошкообразного карбида кремния (1600–1700 °С) позволяет получать УНТ, ориентированные перпендикулярно поверхности порошка на относительно большой площади всего за 10–15 минут [11]. При нагревании монокристаллического карбида кремния при 1700 °С и давлении 1.3×10^{-2} Па (размер пластины – $3 \times 5 \times 0.34$ мм) получают УНТ весьма правильной ориентации [12]. Известны работы [13–15], в которых описано получение небольших количеств УНТ в сплавах Fe-Ni и Fe-Ni-Co, содержащих углерод, а также в твердых растворах, включающих Fe_3C .

В настоящее время широко применяемыми методами синтеза наноуглеродных материалов являются различные варианты плазменных технологий и химического осаждения из газовой фазы [16–18]. Наиболее перспективным методом синтеза УНТ является каталитический пиролиз разнообразных углеродсодержащих соединений. Он позволяет получать значительные количества УНТ и проводить синтез на катализаторах, нанесенных на разные подложки. Важной проблемой при каталитическом синтезе УНТ является их получение с высокой селективностью, желаемой структурой и необходимыми физико-химическими характеристиками. Активно проводится поиск принципиально новых методов. Предложен способ получения УНТ путем каталитической графитизации при 600–800 °С аморфного углерода, образующегося при пиролизе поливинилового спирта [19]. Получены УНТ [20] электрохимическим синтезом из ацетилен, растворенного в жидком аммиаке; каталитическим диспропорционированием субоксида углерода при 180 °С [21], электролизом в расплаве хлорида натрия с графитовыми электродами [22], нагреванием карбонила железа в автоклаве при 500 °С [23], из углеродных наночастиц путем перестройки их структуры в среде сильных кислот [24], восстановлением углекислого газа литием [25], с той же целью были проведены эксперименты по сжиганию алюминиевой пудры в среде углекислого газа [26]. Интересным является идея использования для синтеза УНТ экзотермического процесса, который не требовал бы подвода энергии извне. В работе [27] предложен процесс получения УНТ, основанный на реакции ацетиленида лития с галогенсодержащими органическими соедине-

ниями, в частности, с гексахлорэтаном. При этом образуется хлорид лития и углерод. Реакция сильно экзотермична, максимальная расчетная температура достигает 2000 °С. Для образования УНТ необходимо введение в реакционную смесь катализатора – хлорида кобальта. В продуктах реакции присутствуют различные наночастицы, в том числе УНТ. Описанный процесс требует применения дорогостоящих реагентов, при увеличении масштаба он экологически небезопасен и трудно контролируем.

Ни одним из перечисленных методов невозможно получить абсолютно чистые углеродные нанотрубки. Как правило, их выделяют в виде сростков, состоящих из УНТ разной длины, закрытых с одного конца «шапочками» и загрязненных примесями (фуллерены, аморфный углерод, графитизированные частицы, частицы катализатора). Для детального исследования свойств УНТ и их практического применения необходимо иметь индивидуальные, однородные, не содержащие примесей УНТ с открытыми концами. Поэтому значимость процессов очистки и раскрытия УНТ соизмерима со способом их синтеза.

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Способы очистки УНТ можно разделить на физические, химические и комбинированные [28]. К физическим (неразрушающим) методам относят экстрагирование, флокуляцию и селективное осаждение, микрофильтрацию с перекрестным током, вытеснительную хроматографию, электрофорез, селективное взаимодействие с органическими полимерами. Физические методы позволяют отделять УНТ от различных примесей, а также разделять их по диаметру и длине. Эти методы не требуют окисления, что предотвращает разрушение УНТ, но являются сложными, отнимающими много времени и неэффективными. Химические методы, как правило, являются разрушающими, в них используют химические реакции (окислительные и восстановительные). Для окисления используют растворы окислителей, газообразные реагенты, для восстановления – водород. Они позволяют эффективно удалять аморфный углерод и металлические частицы, получать УНТ высокой чистоты, но в малых количествах, а также влияют на структуру нанотрубок. Сочетание физических и хими-

ческих методов позволяет выделить еще один вид очистки – комбинированный, его называют пошаговой очисткой [29], обеспечивающей получение значительных количеств УНТ высокого качества.

Физическая очистка

Перед физической очисткой необходимо изучение морфологии и свойств УНТ, таких как соотношение сторон, размер, растворимость, гравитация, магнетизм. Определение различий исследуемых объектов позволяет отделять УНТ от примесей при использовании фильтрации, центрифугирования, хроматографии, электрофореза, высокотемпературного отжига, солубилизации УНТ функциональными группами, сепарации УНТ, лазерной очистки. Для таких методов характерно, что очистка осуществляется в свежеприготовленных растворах с хорошей дисперсностью. При этом используют поверхностно-активные вещества и/или ультразвуковую (УЗ) обработку.

Фильтрация. Разделение путем фильтрации основано на различиях в физическом размере, пропорции и растворимости однослойных УНТ, углеродных наносфер, частиц металла и полиароматических углей или фуллеренов. Частицы малых размеров или растворенные в растворах объекты легко отфильтровываются. Фуллерены растворимы в некоторых органических растворителях (CS₂, толуол), следовательно, примеси могут быть легко удалены погружением образца в указанные органические растворы с последующей их фильтрацией.

Недостаток данного метода состоит в том, что УНТ или крупные частицы, нанесенные на фильтр, часто блокируют фильтр – делают фильтрацию неэффективной.

Важным моментом фильтрации является предотвращение осаждения и агрегации УНТ. Предложен способ очистки нанотрубок из жгутов методом микрофильтрации [30]. Описана техника использования катионного сурфактанта для приготовления суспензии из нанотрубок и сопровождающего вещества в растворе, а затем высаживания нанотрубок на мембрану. При этом требуется многократная фильтрация, что делает процедуру медленной и неэффективной. Улучшенный метод описан в работе [31], где использовали обработку ультразвуком. Таким путем можно было очищать до 150 мг сажи в течение 3–6 часов с

получением образца, содержащего более 90 % ОУНТ.

В работе [32] описан способ фильтрации МУНТ из водного раствора с додецилсульфатом натрия, который достигал состояния стабилизированной коллоидной суспензии, с помощью УЗ обработки. При этом удавалось извлечь наночастицы, а также получить разделение УНТ по длине.

Разработан процесс очистки индивидуальных углеродных наносфер, металлических наночастиц, полиароматических углеродов и фуллеренов, состоящий из фильтрации и микрофильтрации под избыточным давлением (≈ 2 атм) азота N_2 [30]. Для более высокой степени очистки УНТ от углеродных наносфер и металлических наночастиц микрофильтрацию проводили трижды.

Описан процесс последовательного исключения различных примесей [33, 34]. Первый шаг – промывка необработанной сажи дистиллированной водой в течение 12 часов с последующей фильтрацией и просушкой. Эта процедура позволяла удалить графитовые частицы и аморфный углерод, фуллерены вымывали толуолом в аппарате Сокслета, металлические наночастицы удаляли путем нагревания сажи до $470^\circ C$ на воздухе в течение 20 минут. Оставшуюся сажу подвергали воздействию хлорной кислоты для растворения оставшихся металлических частиц. В результате большая часть загрязнений была удалена.

Преимуществом фильтрации является то, что физико-химическое взаимодействие углеродных продуктов с амфифильными молекулами и фильтрующей мембраной не разрушает структуру УНТ. Фильтрация зависит от качества исследуемого образца, отнимает много времени, а удаление аморфного углерода и сферических частиц малорезультативно.

Центрифугирование. Центрифугирование как процесс основано на действии силы тяжести на частицы во взвешенном состоянии. С его помощью можно разделять аморфный углерод и углеродные наночастицы, что обусловлено различной устойчивостью в дисперсии [35, 36]. Скорость центрифугирования 4000 об/мин позволяет отделять аморфный углерод от ОУНТ и углеродных наночастиц, которые находятся в осадке. При 40000 об/мин отделяют углеродные наночастицы, а ОУНТ остаются во взвешенном состоянии водной среды. Эффективность центрифугирования продемонстрирована на

рис. 1. Недостатком данного процесса является необходимость предварительной обработки УНТ, которая способствует формированию функциональных групп на их поверхности.

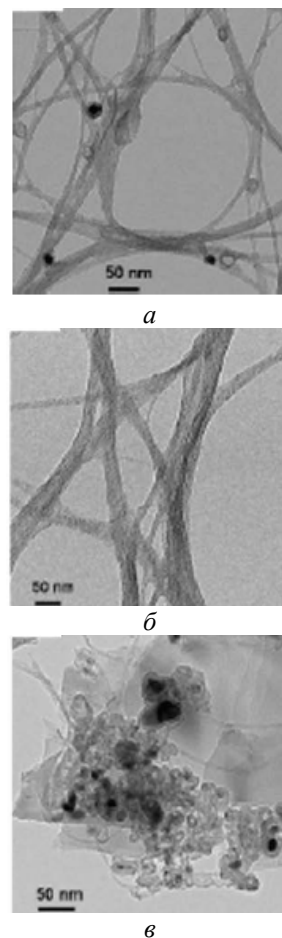


Рис. 1. ТЭМ изображения образцов ОУНТ-СООН с внедренными частицами катализатора (а), образцы очищенных ОУНТ-СООН (б) и углеродные наночастицы (в) [37]

Хроматография. В 1998 году впервые для разделения УНТ был использован метод хроматографии [38–41]. Хроматографические методы позволяют разделять УНТ не только по длине и диаметру, но и по хиральности, а также отделять нанотрубки с металлическими свойствами от нанотрубок с полупроводниковым типом проводимости. Различные молекулы имеют разное время транзита через хроматографическую колонку в зависимости от их размера и формы.

Для отделения ОУНТ с различными электронными свойствами испытано селективное осаждение металлических трубок в растворе октадециламина в тетрагидрофуране

[42]. Описана очистка укороченных ОУНТ в слабощелочном водном растворе, а также их разделение [42]. Использован хроматографический метод для очистки УНТ, обернутых ДНК, а также для сортировки их по длине [43]. Описан метод [41] очистки с помощью хроматографии для МУНТ, и показана его эффективность для ОУНТ.

Электрофорез. Электрофорез обусловлен электростатическими силами, которые возникают в результате применения переменного или постоянного тока между электродами и заряженным телом. Это электрокинетическое явление перемещения частиц дисперсной фазы в жидкой или газообразной среде под действием внешнего электрического поля. Заряженные частицы тянутся вдоль силовых линий поля электрода проводящего противоположный заряд частицы. В том же поле нейтральное тело поляризуется. Электрофорез может быть заметным даже в случае малого значения свободного заряда.

Таким образом, можно очистить УНТ в электрическом поле, используя различные перемещения между УНТ и примесями [44]. Эти перемещения зависят не только от собственных электрических свойств, но и от диаметра и длины УНТ. Этот метод также может быть использован для разделения УНТ по длине, диаметру и проводимости. Впервые использована техника очистки и ориентации УНТ, которые основаны на применении переменного тока в изопропиловом спирте [44–46]. В то же время переменный ток диэлектрофореза дает возможность разделения металлических и полупроводниковых ОУНТ в растворе додецилсульфата натрия [47]. Использован полевой поток для фракционирования отдельной УНТ по длине [48–50]. В сравнении с хроматографией и капиллярным электрофорезом полевой поток фракционирования позволяет выделять УНТ по длине в более широком диапазоне и в больших количествах.

Солюбилизация углеродных нанотрубок функциональными группами. Принцип такого рода очистки основывается на растворении углеродных нанотрубок путем введения функциональных групп на их поверхность. Растворение нанотрубок является немаловажным фактором в использовании иных методов очистки, таких как фильтрация или хроматография. Для восстановления нефункционализированных, но очищенных нанотрубок,

необходимо удалить функциональные группы воздействием высокой температуры или использованием других методов.

Описан [51, 52] одностадийный процесс неразрушающей очистки МУНТ, содержащих сажу, с использованием сопряженного органического полимера (поли (m-фенилен-со-2,5-диоктокси-p-фениленвинилена) (PmPV)) в толуоле. Полимер удаляли фильтрованием через воронку Бюхнера, при этом получали УНТ с чистотой 91%. В работе [53] с помощью ультразвука были очищены ОУНТ, смешанные с 2% монохлорбензолом в растворе полиметилметакрилата. Смесь гомогенизировали и фильтровали, монохлорбензол удаляли выпариванием при 150 °С, полиметилметакрилат удаляли путем сжигания в кислородной атмосфере при 350 °С (давление 2.7×10^4 Па). Растворение УНТ происходило, как описано в работах [54–56] при жидкофазном озонлизе (–78 °С), а также при 1,3-диполь-дипольной реакции циклоприсоединения азометиновых илидов. В работах [57] и [58] обсуждены способы очистки УНТ с помощью РНК и ДНК. УНТ, синтезированные с помощью дугового разряда, обрабатывали ультразвуком в деионизированной воде при 0 °С в течение 30 минут с 0.5 мг/мл общей клеточной РНК. Затем раствор центрифугировали для осаждения нерастворимых частиц. РНК-содержащие УНТ обрабатывали ферментом рибонуклеазой для удаления РНК.

Преимуществом такого метода является то, что он позволяет сохранять поверхностную электронную структуру УНТ. Это свойство имеет фундаментальное значение для использования нанотрубок в качестве биосенсоров. С другой стороны, возможность диспергирования УНТ в растворах позволяет использовать УНТ в качестве нанороботов для терапии (доставка лекарственных препаратов) [59]. Тем не менее, эффективность метода невысока для образцов УНТ, содержащих большое количество ОУНТ.

Высокотемпературный отжиг. Высокотемпературный отжиг УНТ является одним из наиболее эффективных методов удаления металлических частиц [60–67], а также способствует структурной реорганизации неупорядоченных кристаллических слоев [68]. Кроме того, высокие температуры отжига не только увеличивают механическую прочность и термостойкость УНТ, но и оказывают влияние

на их электронные транспортные свойства. Недостаток данного метода заключается в трудоемкости удаления углеродных примесей, особенно после процесса графитизации.

Использование УНТ в качестве биоматериалов требует полного удаления частиц металла и имеет особое значение. Зачастую металлические частицы завернуты в графеновые слои УНТ и это создает трудности при их кислотной отмывке. Известно, что физические свойства углерода и металлов при относительно высоких температурах (> 1400 °С) в инертной атмосфере или вакууме различны. Графит же является стабильным даже при 3000 °С, в то время как металл испаряется при температуре выше, чем его температура плавления. Поэтому высокотемпературный отжиг может способствовать эффективному удалению металлических частиц.

В [63] была впервые предпринята попытка удаления металлических частиц катализатора из ОУНТ нагреванием материала выше температуры кипения металлических частиц. Опубликованы работы по удалению металлических частиц в МУНТ с помощью высокотемпературного отжига [64–66]. Так были получены образцы МУНТ с чистотой 99.9% (при температуре ≥ 1800 °С). Установлено, что температура отжига при > 1400 °С влияет на изменение структуры УНТ, что проявляется в устранении структурных дефектов их поверхности [67], увеличении диаметра [68], превращая ОУНТ в МУНТ [69] или МУНТ в двустенные УНТ (ДУНТ) [68]. В работе [69] проведена очистка МУНТ (синтезированы методом дугового разряда в атмосфере гелия) термическим отжигом, эффективность которой определялась вращением кварцевой трубки, что вызывало селективное окисление нанотрубок. Удалось достичь 99.9% чистоты МУНТ (синтезированы химическим осаждением из газовой фазы) высокотемпературной вакуумной обработкой (при давлении 10 Па и 1500 °С) и увеличения их степени графитизации [65].

Таким образом, метод высокотемпературного отжига может быть использован для удаления остаточных количеств металлических частиц из очищенных УНТ, которые получены другими методами, для достижения металлом свободных УНТ и удаления металлических частиц в свежеприготовленных образцах УНТ, содержащих небольшое количество углеродных примесей.

Сепарация (комбинирование очистки и разделения) углеродных нанотрубок. Удаление инородных материалов (катализатор, аморфный углерод, углеродсодержащие наночастицы) в процессе очистки УНТ, а также одновременная сортировка ОУНТ по длине являются особенно важными факторами для их потенциального применения [42, 43, 48, 70, 71]. Например, для фракционирования УНТ (менее 300 нм) используют хроматографию [42, 43]. Для более длинных УНТ используют такие методы, как капиллярный электрофорез [71] и фракционирование в полевом потоке [48]. В процессах разделения и очистки (сепарации) УНТ такие методы являются простыми и неразрушающими [72]. Они позволяют разделить УНТ по их размерам или электронным свойствам, что дает возможность применять УНТ в аналитической химии, нанотехнологии, полевой наноэлектронике [73, 74]. Общей особенностью этих методов является то, что они требуют высокой дисперсности изолированных УНТ в растворе.

Ученые Корнельского университета из штата Нью-Йорк разработали новую технику сепарации ОУНТ – обработку смеси УНТ тетрафторэтиленом [75]. При контакте с тетрафторэтиленом металлические нанотрубки так реагируют с атомами фтора, что либо приобретают высокое электрическое сопротивление, либо превращаются в нанотрубки полупроводникового типа.

Для измерений свойств нанотрубок было бы весьма полезным иметь образцы, в которых все трубки выровнены в одном направлении. Один из первых методов выравнивания УНТ предложен в 1995 году группой ученых из Швейцарии [76]. Авторы использовали МУНТ, синтезированные методом дугового испарения, очистку от загрязняющего материала осуществляли центрифугированием и фильтрацией. После осаждения МУНТ на пластиковую пленку обнаружили их перпендикулярное расположение относительно пластины. Параллельного расположения УНТ относительно пленки добились ее предварительным натиранием тефлоном или алюминиевой фольгой. Такие пленки использовались для выполнения экспериментов по полевой эмиссии. Другой метод выравнивания заключается во внедрении нанотрубок в полимерную матрицу и последующем выдавливании такой матрицы каким-либо способом так, чтобы нанотрубки

становились выровненными в направлении потока [77]. Добавление УНТ в полимеры позволяет получать композитные материалы с существенно улучшенными свойствами. Однако, УНТ в композитах ориентированы случайным образом и в значительной степени переплетены. Для текстурирования нанотрубок предлагали различные методы, например, механическое вытягивание [78], использование центрифугирования [79], экструзию [80], ориентирование в магнитном поле [81]. Но никто ранее не принимал во внимание, что как на разделение, так и на текстурирование большое влияние должна оказывать вязкость матрицы. Авторы предложили эффективный механический метод одновременного разделения и текстурирования длинных переплетенных нанотрубок в эпоксидной смоле. Композиты из эпоксидной смолы и МУНТ помещали между двумя стальными дисками с постоянным сдвигом со скоростью 0.22 c^{-1} (рис. 2).

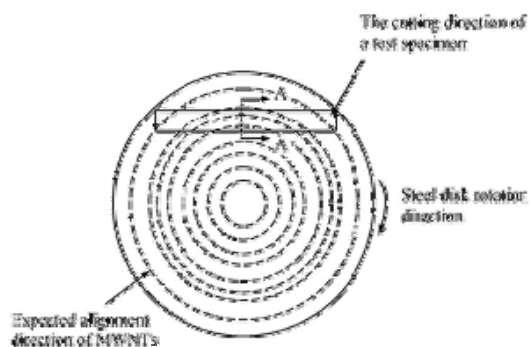


Рис. 2. Схема текстурирования нанотрубок в матрице в результате приложения сдвиговых усилий [82]

На рис. 3 показаны выровненные МУНТ в направлении сдвига, а на рис. 4 – в поперечном сечении.

Для сравнения был исследован такой же композит, но без приложенного сдвига (рис. 4). Видно, что нанотрубки остались переплетенными.

Установлено [82], что для эффективного текстурирования и разделения требуется определенная вязкость матрицы, которая может быть достигнута при добавлении нужного количества отвердителя. Обнаружено, что добавление МУНТ снижает скорость образования поперечных связей в эпоксидной смоле. В работе [83] описан метод, который позволил разрушить все металлические

нанотрубки и при этом оставить неповрежденными полупроводниковые.

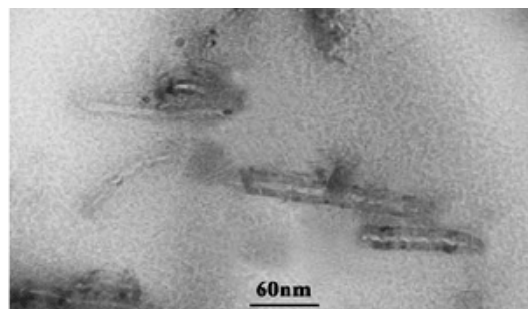


Рис. 3. Нанотрубки, ориентированные в направлении сдвига (слева направо) [82]

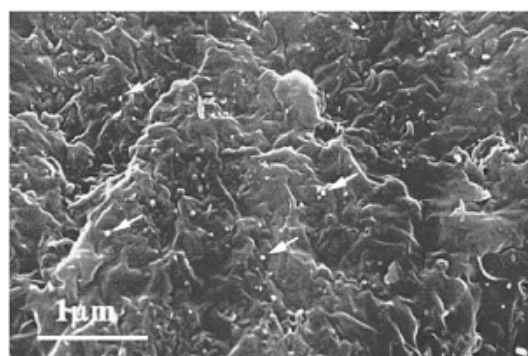


Рис. 4. Поперечное сечение массива ориентированных МУНТ в матрице, разломанные нанотрубки указаны стрелкой [82]

Помимо сепарации на основе проводящих свойств, есть методы, которые позволяют сортировать нанотрубки по их диаметру и размеру. Исследователи Дельфтского и Райс Университетов в конце 1997 года предложили технологию нарезания отдельных ОУНТ необходимой длины [84]. Для этого использовали УНТ, полученные методом лазерного испарения и осажденные на поверхность монокристаллов золота. Авторы обнаружили, что критическим фактором в процессе нарезки является скорее величина напряжения (минимально необходимое напряжение 4 В), чем сила тока. Известно нарезание объемных образцов из ОУНТ [85]. Показано, что наиболее эффективным путем получения образцов коротких УНТ является их ультразвуковая обработка в растворе серной и азотной кислот. Локальное воздействие УЗ вызывает появление разрывов на графеновой поверхности нанотрубок, которые атакуются кислотами и образуют открытые «трубочки».

Для сортировки по длине и разделения на фракции пользуются методом фракционирования в полевом потоке.

Лазерная очистка. Постоянно растущая потребность в химически чистых недефектных нанотрубках, которая зачастую осуществляется крайне сложно и дорого, возможно, разрешилась. Ученые из Политехнического Института Вирджинии обнаружили, что луч лазера определенной частоты эффективно и быстро удаляет аморфный углерод (рис. 5), не повреждая при этом сами нанотрубки [86]. Открытие было сделано случайно. Исследователи использовали лазер для калибровки чувствительности покрытых УНТ детекторов. Оказалось, что ультрафиолетовый свет длиной волны 248 нм от эксимерного лазера заставляет слой аморфного углерода отслаиваться от стенок нанотрубки, не нанося при этом ущерба самой УНТ. Это означает, что выход продукта, то есть очищенных УНТ, гораздо выше, чем в химических методах очистки. Кроме того, весь процесс занимает менее трех минут в сравнении с несколькими часами и даже днями в других методах.

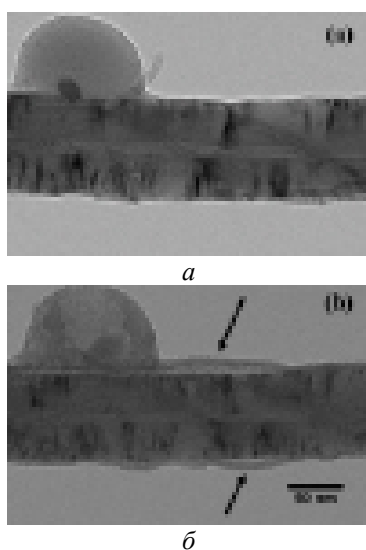


Рис. 5. ПЭМ фотографии электронных изображений углеродных нанотрубок до (а) и после облучения (б) [82]

Природа этого феномена ещё не ясна. Есть предположение, что отделение углеродного слоя связано с π -плазмонным резонансом, вызванным фотонами с длиной волны 248 нм. Другая гипотеза объясняет это явление окислением углерода озоном, формирующимся под действием излучения

эксимерного лазера. Для прояснения механизма учеными планируется провести ряд дополнительных экспериментов, в том числе в бескислородной среде.

Исследованы влияния энергии лазера и скорости перемещения выровненных углеродных нанополенок на их очистку [87]. Очистка была улучшена увеличением плотности мощности лазера при 1.9×10^5 Вт/м² (рис. 6).

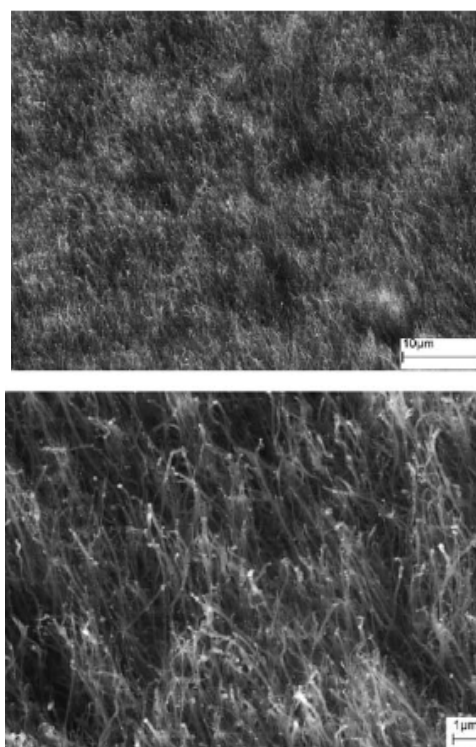


Рис. 6. СЭМ изображения облученных выровненных углеродных нанополенок [86]

Следовательно, физическая очистка позволяет сохранить исходную структуру УНТ без ее разрушения. Некоторые методы, такие как хроматография, электрофорез, позволяют выделять нанотрубки по их длине и проводимости, что дает возможность их использования в нано- и микроэлектронике. Тем не менее, физические методы очистки имеют ряд существенных проблем, связанных с получением чистых УНТ.

Химическая очистка

Химическая очистка УНТ относится к разрушающим методам. При этом используют химические реакции, которые позволяют удалять ненужные примеси. Окислительная активность таких примесей намного выше, чем УНТ, поскольку аморфный углерод и

графитовые частицы начинают реагировать при температуре 350–410 °С [88]. Окисление аморфного углерода связано с присутствующими структурными дефектами, оборванными связями его графеновой поверхности [89, 90]. Температура начала окисления МУНТ, не контактирующих с оксидами металлов-катализаторов, равна 500–510 °С [91], ОУНТ – выше 600 °С [92]. Температура и скорость окисления УНТ зависит от их дефектности, количества слоев, размеров сростков и наличия катализатора [93]. На эффективность окислительной обработки влияет содержание металла в образце, продолжительность окисления, температура и выбор окислителя. Частицы металла выступают катализаторами окисления углерода.

Химическая очистка подразумевает селективное окисление, в котором углеродные примеси окисляются быстрее, чем УНТ. Выделяют газофазное окисление (с использованием воздуха, O_2 , Cl_2 , H_2O и др.), жидкофазное окисление (кислотная обработка, кипячение) и электрохимическое окисление. Ее недостатками является то, что при такой обработке помимо примесей окисляются и сами УНТ (происходит раскрытие концов и нарезание УНТ, повреждение структуры их графеновой поверхности, а также образование поверхностных функциональных кислородсодержащих групп). В результате, очищенные УНТ могут служить в качестве химических реакторов или точкой отсчета для последующих исследований химии поверхности УНТ [94, 95].

Газофазное окисление. Очистка УНТ с помощью газофазного окисления осуществляется окислением углеродных примесей при 225–760 °С в окислительной атмосфере. Как правило, в роли окислителей такого типа очистки выступают воздух [96–101], смесь Cl_2 , H_2O и HCl [102], смесь Ag , O_2 и H_2O [103–106], смесь O_2 , SF_6 и $C_2H_2F_4$ [107], H_2S и O_2 [108] и пара [109], водород [110], CO_2 [111]. Избирательное окисление аморфного углерода, не наносящее ущерба УНТ, достигнуто при использовании газовой смеси H_2S-O_2 в мольном соотношении 1:2 [108]. Сероводород влияет на повышение удаления частиц углерода, а также контролирует скорость окисления углерода. В результате получали ОУНТ чистотой 95 % с выходом 20–50 мас. %. В работах [103, 112] описана роль металлов в окислении углей и их предварительном удалении. Разработан

контролируемый и масштабируемый многоступенчатый метод (HIP_{CO}) удаления металлических частиц катализатора и иных форм углерода из ОУНТ [113]. Впервые сообщено [103] об условиях удаления аморфных или сферических углеродных частиц в присутствии или отсутствии металлического катализатора. Для удаления примесей использовали газовую смесь хлора Cl_2 , воды H_2O и хлорной кислоты HCl . В результате получали 15 % ОУНТ с 90 % чистотой.

Высокие температуры окисления на воздухе оказываются простым и успешным способом очистки МУНТ, полученных дуговым разрядом, которые не содержат металлических частиц и имеют меньшее число дефектов. В работах [69, 97] впервые сообщили об очистке свежеприготовленного образца МУНТ на воздухе при 750 °С в течение 30 мин. После очистки остается ограниченное количество чистых МУНТ (1–2 мас. %), что связано с неравномерным воздействием УНТ и ограниченным селективным окислением УНТ углеродными примесями. Сочетание окисления во влажном воздухе и газофазной обработки азотной кислотой ОУНТ позволяет удалять металлические частицы катализатора и аморфный углерод с наименьшими потерями для ОУНТ [114].

В работе [98] наблюдали рост количества очищенных форм УНТ (до ~35 мас. %) при вращении кварцевой трубки, в которой находился образец. Вращение осуществляли для равномерного воздействия на УНТ и углеродные примеси (при 760 °С в течение 40 мин). Принято во внимание увеличение разницы в стойкости к окислению на воздухе между МУНТ и углеродными примесями, а также графита и интеркалированного графита [99–101]. Введение в графит атомных или молекулярных слоев других химических веществ расширяет интервал углеродной прослойки, которая снижает стойкость к окислению уже интеркалированного графита.

В работе [99] осуществлен комбинированный процесс очистки МУНТ, который состоял из бромирования и последующего селективного окисления на воздухе при 530 °С в течение 3 дней. Установлено, что окисление бромированных образцов происходит легче, а выход очищенных УНТ зависит от скорости потока окислителя и может достигать 50 %.

Проведена очистка газофазным окислением ОУНТ [69, 98–101]. Например, при использовании бромкислородной системы выход для очищенных ОУНТ достигал ~3 мас. % [102], свидетельствуя о том, что большая часть ОУНТ потребляется в процессе. Недостатком этого метода является то, что количество очищенных ОУНТ составляло ~5 мг с каждой порции. Кроме того, реагенты и газы являются токсичными и взрывоопасными, что ограничивает практическое использование данного метода.

Для повышения равномерности потока воздуха и увеличение открытой поверхности сажи в процессе термического окисления на воздухе использовали ОУНТ смешанные с циркониевыми шариками [115]. Выход очищенных образцов составил ~26, а металлических примесей ~7%. Этот метод обеспечивает образование чистых, открытых, без сильных повреждений УНТ [116, 117].

Для масштабной очистки УНТ методом газофазного окисления необходим поиск простых подходов и нетоксичных реагентов для удаления металлических частиц с углеродных слоев и достижение однородного контакта газа-окислителя с УНТ. Кроме того, газофазное окисление в сочетании с другими методами (фильтрация, центрифугирование) способствует дальнейшему повышению эффективности очистки УНТ.

Жидкофазное окисление. Учитывая недостатки газофазного окисления УНТ, которые связаны с удалением металлических частиц, необходима дальнейшая кислотная обработка. Поэтому для одновременного удаления аморфного углерода и металлического катализатора используют жидкофазное окисление – непрерывный процесс, который способствует выведению примесей с перспективой в промышленном применении. Он часто приводит к модифицированию поверхности, что преимущественно происходит на боковых стенках УНТ, а это увеличивает химическую активность и растворимость УНТ в большинстве органических и водных растворителях. Модифицирование поверхности, вызванное таким способом очистки УНТ, является огромным потенциалом для улучшения физических и химических свойств нанотрубок. Фрагментация УНТ, наличие функциональных групп на поверхности значительно увеличивают их дисперсность и расширяют круг применений.

Недостатками жидкофазной очистки являются образование поверхностных функциональных групп, разрушение графеновой структуры УНТ (укорочение и открытие), трудности в получении ОУНТ с высокой чистотой и большим выходом, невозможность удаления крупных частиц графита, потери большого количества ОУНТ малого диаметра.

При правильном выборе окислителя и контроле очищения можно получить большой выход УНТ высокой чистоты. Используют окислители HNO_3 [118–120], H_2O_2 или смеси H_2O_2 и HCl [121–123], смеси H_2SO_4 , HNO_3 , KMnO_4 и NaOH [85, 124–126] и KMnO_4 [124, 127, 128]. Наиболее используемым реагентом для очистки ОУНТ является азотная кислота HNO_3 – мягкий окислитель, способный удалять металлический катализатор и вторичные примеси, являющийся дешевым и нетоксичным веществом.

Вместо азотной кислоты применяют H_3IO_5 и HClO_4 [129] или растворы на основе концентрированной HCl [130]. Помимо перечисленных окислителей были опробованы $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, растворы хлоридов Ru и Os в NaIO_3 и т.д., некоторые окислители оказались более эффективными и селективными (H_2O_2 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) в сравнении с HNO_3 . Другим растворам свойственно проявлять среднюю активность (растворы KMnO_4 , содержащие MnO_2 и CrO_3), третьи – обладали высокой активностью и обеспечивали раскрытие при 100 °С до 80–90% УНТ [131, 132].

Синтезированные методом лазерной абляции ОУНТ очищали УЗ-обработкой в азотной кислоте с последующим кипячением и перемешиванием магнитной мешалкой (при 120–130 °С в течение 4 ч) [116]. Выход составил 30–50 мас. % УНТ, а сумма металлических частиц уменьшилась до 1%. Проблемой данного способа очистки является низкая скорость проникновения во время фильтрации.

Авторы [118] установили систематическую и количественную связь между выходом и чистотой УНТ. Свежеприготовленные образцы ОУНТ кипятили в 3 М азотной кислоте в течение 12, 24 и 48 ч, в 7 М азотной кислоте – 6 и 12 ч, в концентрированной азотной кислоте – 6 и 12 ч. Установили, что чистота и выход ОУНТ зависят от концентрации HNO_3 и времени (3 М HNO_3 в

течение 12 часов и 7 МННО₃ – наиболее эффективны).

Недорогим и мягким окислителем является перекись водорода Н₂О₂. Ее использование не позволяет полностью удалять металлические частицы, поэтому перекись водорода используют вместе с соляной кислотой НСl [119, 120]. Использование такого типа очистки показало, что размер частиц металла влияет на окисление аморфного углерода [121]. В результате взаимодействия УНТ с водной смесью Н₂О₂ и НСl при 40–70 °С в течение 4–8 ч выход очищенных трубок возрос до ~ 50 мас. %, а чистота составляла 98 мас. %. Во время окисления МУНТ перекисью водовода (при 80 °С в течение 40 ч) происходила фрагментация нанотрубок (рис. 7), которая сопровождалась формированием функционального слоя, состоящего из карбонильных и гидроксильных групп [133].

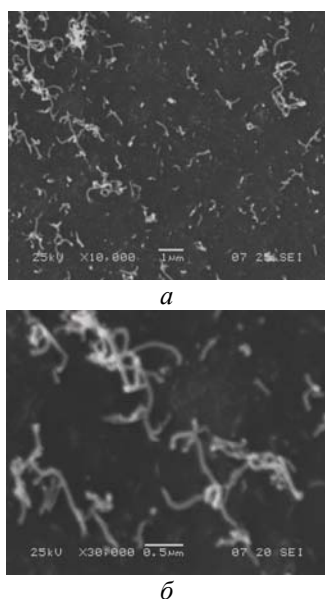


Рис. 7. СЭМ изображения окисленных МУНТ при различном увеличении ($\times 10000$ –*a*, $\times 30000$ –*б*) [134]

Использовано микроволновое облучение в растворе с неорганической кислотой для эффективного удаления металлических частиц [135–140]. Основой данного метода очистки является то, что неорганические кислоты (ННО₃, НСl, Н₂SO₄) в короткий отрезок времени способны быстро поглощать микроволновую энергию и растворять металлы без повреждения структуры стенок УНТ, чего нельзя сказать об удалении углеродных частиц. Для очистки УНТ от различных углеродных примесей, жидких

окислителей используют иные, более сильные окислители, КМnО₄, смесь концентрированных Н₂SO₄/ННО₃ [122, 123]. На (рис. 8) показано, что смесь концентрированных кислот Н₂SO₄/ННО₃ (3:1) является более эффективной в удалении примесей, чем азотная.

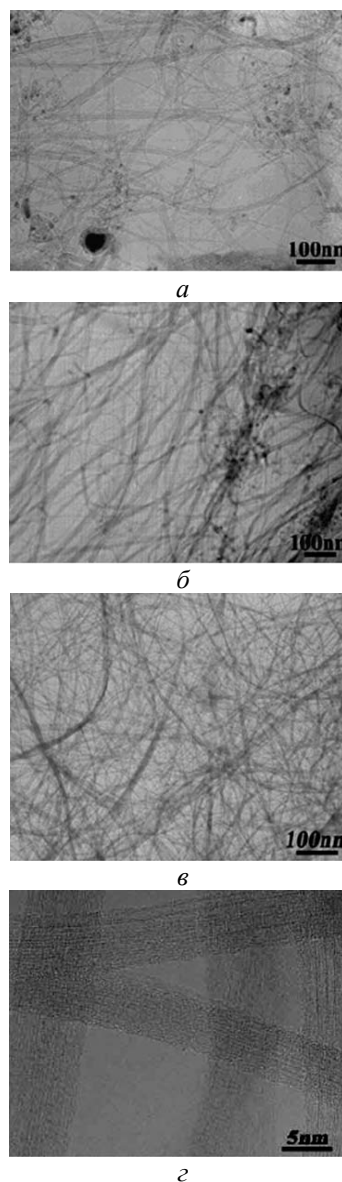


Рис. 8. ПЭМ фотографии электронных изображений очищенных ОУНТ ультразвуком в 6 МННО₃ в течение 4 ч (*a*), кипячением в 6 МННО₃ при 120 °С в течение 4 ч (*б*), кипячением в растворе концентрированных Н₂SO₄/ННО₃ (3 : 1) при 120 °С в течение 2 ч (*в*), кипячением в смеси концентрированных кислот Н₂SO₄/ННО₃ при 120 °С в течение 4 ч (*г*) [85]

При кипячении свежеприготовленных МУНТ в кислой среде КМnО₄ при 80 °С авторы

наблюдали эффективное удаление аморфного углерода [125]. В щелочном растворе влияние KMnO_4 на очистку ОУНТ менее активное, что проявляется в раскрытии меньшего количества УНТ и требует удаления образующегося при окислении MnO_2 [124].

В работе [141] описан простой и легкий в исполнении метод очистки в больших количествах МУНТ. Он позволил удалить примеси металлических частиц катализатора, аморфного углерода и иных форм углеродных частиц обработкой хлорной и аммиачной водой. Кристаллическая структура исследуемых образцов после очистки не изменялась. Проведена полная очистка [142] ОУНТ от металлических частиц катализатора (Ni , Co) с помощью ультразвуковой обработки в присутствии водных растворов плавиковой HF и азотной HNO_3 кислот. Авторами [143] также осуществлена 90 %-ная очистка ОУНТ от частиц катализатора Fe в растворе H_2O_2 в H_2O и O_2 . В работе [144] продемонстрирован простой, недорогой и достаточно эффективный способ очистки ОУНТ (синтезированные методом NiP_{CO}), который состоял из окислительной термической обработки с последующим кислотным рефлюксом (обратный ток жидкости по сравнению с нормальным её движением). Суть процесса состояла в окислении углеродных примесей и металлических частиц катализатора с последующим удалением частиц оксида железа под влиянием кислоты.

Электрохимическое окисление. Независимо от способа очистки (газофазного или жидкофазного окисления) углеродные материалы с меньшим количеством дефектов более стойки к коррозионным процессам при электрохимическом окислении. Этот метод позволяет осуществлять избирательное открытие и очистку от примесей вертикальных массивов УНТ. Его недостатком является то, что чистота полученных образцов во многом зависит от исходных материалов, а количество очищенных образцов не настолько велико, чтобы метод имел высокий практический выход.

Исследовано электрохимическое циклическое вольтамперометрическое окислительное взаимодействие ОУНТ синтезированных методом дугового разряда в растворе KOH [145], которое нуждается в дальнейшей обработке кислотой с целью удаления металлических частиц. Такой способ очистки является по сути комплексным. За счет кислотности раствора

электрохимическое окисление осуществляется легче, образцы МУНТ полностью открываются и очищаются. Для открытия и очистки МУНТ электрохимическое окисление проводили в водном растворе 57 % H_2SO_4 при комнатной температуре [144]. Фотографии электронных изображений (рис. 9) свидетельствуют о том, что УНТ открыты, а захваченные металлы удалены во время электрохимического окисления.

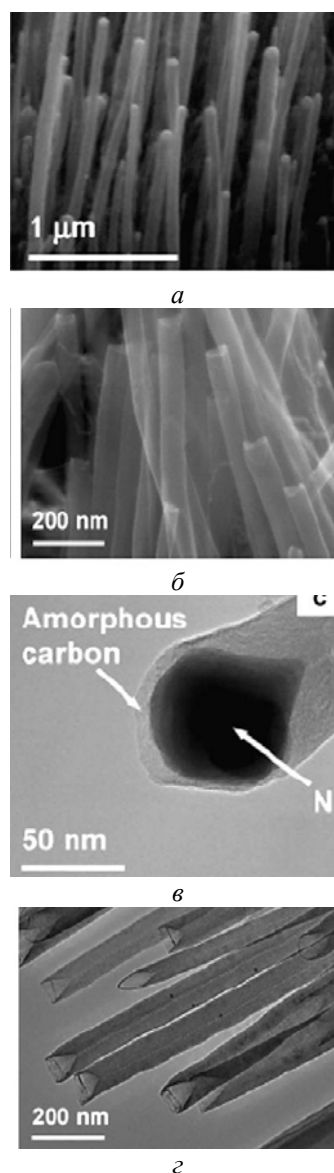


Рис. 9. СЭМ (а, б) и ПЭМ (в, г) изображения массивов МУНТ, выращенных (а, в) и очищенных (б, г) [146]

Результаты индуктивно-связанной плазменной масс-спектрометрии показывают, что 98.8 % Ni было удалено после электрохимического окисления в кислоте. Авторы также исследовали ряд растворов электролитов для

электрохимического открытия УНТ при комнатной температуре и пришли к выводу, что если электрохимическое окисление проводить в нейтральном или основном водном растворе, то существенных изменений в открытии нанотрубок не будет происходить. Для удаления аморфного углерода и металлического катализатора использовали водные растворы общей сильной или средней силы кислоты (5 % H_2SO_4 , 5 % HNO_3 или 25 % HNO_3 + 25 % H_2SO_4 , 5 % H_3PO_4 и 5 % CH_3COOH).

Таким образом, разрушающее действие химической очистки УНТ проявляется в окислении примесей и окислении их самих. УНТ функционализируются, их удается раскрыть и фрагментировать. Кроме того, наблюдается повреждение структуры их графеновой поверхности.

Пошаговая очистка

Для достижения желаемой чистоты УНТ и их высокого выхода необходим комплексный подход, который заключается в пошаговом комбинировании химических и физических методов очистки. К примеру, удаление углеродных примесей с боковых стенок УНТ гидротермально-иницированным динамическим извлечением [33, 34, 147] или ультразвуковой обработкой [148–152] химическим окислением с фильтрацией [153, 154].

Гидротермально-иницированное динамическое извлечение. Метод гидротермально-иницированного динамического извлечения (ГИДИ) состоит в том, что на микроскопическом уровне при столкновении частиц сажи и воды, а также при одновременной термической обработке, происходит измельчение УНТ [155]. При ГИДИ молекулы воды разрывают связь между ОУНТ, аморфным углем и металлическими частицами, а также атакуют графитовые слои нанотрубок, инкапсулированные металлическими частицами. Так удается осуществить очистку практически от всех присутствующих графитовых наночастиц [156].

В работах [138, 139] впервые описан многоступенчатый метод очистки ОУНТ путем комбинирования ГИДИ с другими процессами, когда были получены ОУНТ с чистотой 95 мас. % и выходом около 2 мас. %.

Для удаления графитовых фрагментов, иных форм углеродных включений, а также для раскрытия УНТ использовали многоступенчатый процесс, который включает этапы мокрого помола, ГИДИ, окисления и других методов [140]. По причине высокой температуры окисления при 700 °С выход очищенных УНТ составлял 2 мас. %. Сочетание ультразвуковой обработки, ГИДИ, бромирования, газофазного окисления и кислотной обработки позволяет увеличить выход УНТ от 25 до 50 мас. % [97].

Микрофильтрация в сочетании с окислением. Сочетание микрофильтрации и окисления позволяет очищать ОУНТ (до 90 % чистоты), синтезированные лазерной абляцией, от углеродных наносферических частиц и металлических примесей [34].

Разработана магнитная фильтрация, осуществляемая в магнитном поле для удаления металлических частиц до момента окисления [133]. Благодаря сочетанию химической и магнитной очистки, содержание металлического катализатора было снижено до 0.3 мас. %, открывая новые возможности получения очищенных УНТ с высоким выходом.

Поскольку металлические частицы могут катализировать окисление углерода в присутствии окислителей, то удаление частиц металла необходимо.

Ультразвуковая обработка в сочетании с окислением. Ультразвуковая обработка с использованием растворителей позволяет результативно удалять примеси аморфного углерода со стенок УНТ [157]. Это происходит за счет взаимодействия молекул растворителей с графеновой основой УНТ, что приводит к растворению ненужных примесей. В работе [141] описана многоступенчатая очистка ОУНТ (синтезированные методом дугового разряда), которая состоит в удалении частиц графита (УЗ-обработка), аморфного углерода и частиц металла (замачивание в HCl). Результат показал 41 мас. % выход ОУНТ с 96 % чистотой.

ОУНТ, синтезированные методом химического осаждения из газовой фазы, очищали сначала кислотной обработкой, затем подвергали действию ультразвука с последующим замораживанием в жидком азоте [142]. Результат показал 40 мас. % выход ОУНТ с 95 % чистотой.

Авторы работы [143] предложили очистку ОУНТ (синтезированные методом дугового

разряда) в четыре этапа, которая позволяет получать особо чистые образцы ОУНТ и не влияет на изменение длины УНТ. Известна очистка ОУНТ синтезированных методом химического осаждения из газовой фазы в три этапа [145]. Она включает удаление металлических частиц кипячением в 2.6 М HNO_3 , разрезание ОУНТ УЗ-обработкой в кислой среде ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$), удаление углеродных примесей и «залечивание» дефектов термической обработкой в атмосфере NH_3 . В работе [146] предыдущий метод очистки усовершенствован – вместо HNO_3 , использовали раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{H}_2\text{SO}_4$, а длительность обработки УЗ увеличили до 4–30 часов. Так удавалось контролировать длину ОУНТ.

Описан процесс очистки МУНТ синтезированных методом плавающего катализатора [99]. Он включает в себя ультразвуковую и термическую обработку в горячей воде, бромирование (90 °С в течение 3 часов), окисление (на воздухе при 520 °С в течение 45 мин) и кислотную обработку (HCl). В результате авторам удалось получить 50 % выход и 94 % чистоту МУНТ.

Высокотемпературный отжиг в сочетании с экстрагированием. Удаление металлических включений высокотемпературным отжигом является эффективным методом очистки, но удаление углеродных примесей с последующей химической обработкой вызывает определенные затруднения.

Был предложен метод [158], который состоял в высокотемпературном отжиге образцов МУНТ (2600 °С в течение 60 мин) для удаления металлического катализатора и диспергирования с использованием полимера (основной сополимер – уретан) для удаления углеродных наночастиц. Таким эффективным и неразрушающим методом удастся получать МУНТ с высоким выходом до 90 мас. %. Кроме того, высокая температура позволяет улучшать структуру, механические и электрические свойства нанотрубок, что расширяет сферы их использования.

Предложен метод трехступенчатой очистки ОУНТ, который состоит в кислотном рефлюксе (3 М HNO_3 в течение 45 ч), окислении на воздухе (при 300 °С, 1 ч) и, наконец, отжиге в атмосфере аргона [159]. В результате удалено 88 % примесей при разрушении 50 % углеродного материала.

Использование ультразвуковой обработки в сочетании с ультрацентрифугированием позволяет получать отдельные формы ОУНТ высокой чистоты [157]. Причем степень чистоты можно управлять путем изменения скорости центрифугирования.

Следовательно, пошаговая очистка УНТ позволяет эффективно удалять как углеродные, так и металлические примеси. В зависимости от ожидаемого результата, а также от свойств исходных реагентов приходится комбинировать методы очистки, результатом чего могут быть фрагментация, функционализация и дефункционализация графенового остова УНТ.

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ СТЕПЕНИ ОЧИСТКИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

В настоящее время разрабатываются стандарты различного уровня, нормирующие характеристики УНТ и методы их оценки. В Международной организации по стандартизации (ISO, International Organization for Standardization) разрабатываются, в частности, международные стандарты на ряд методов, которые могут быть использованы при оценке чистоты и характеристики свойств УНТ – электронную микроскопию (сканирующую и просвечивающую), спектроскопию комбинационного рассеивания света (КРС), ультрафиолетовую в видимой области (УФ-ВИД) и ближнюю инфракрасную спектроскопию (ИК), термогравиметрию [160]. Учитывая важность оценки качества УНТ, один из основных их потребителей – Национальное космическое агентство (NASA) совместно с Национальным институтом стандартов и технологии США (NIST, National Institute of Standards and Technology) разработали руководство по методам измерений однослойных УНТ [161]. В нем рассматриваются термогравиметрия, спектроскопия ближнего ИК-диапазона, КРС, а также оптическая, электронная и зондовая микроскопия. Каждый из перечисленных методов обладает определенными возможностями, преимуществами и недостатками, что необходимо учитывать при выборе метода исследования и оценке полученных результатов в каждом конкретном случае.

Электронная микроскопия. Электронная микроскопия (ЭМ) является одним из главных методов изучения наноматериалов, позволяющим видеть исследуемые объекты непосредственно. Открытие УНТ стало возможным именно благодаря применению просвечивающей

электронной микроскопии (ПЭМ) для исследования углеродных наноструктур. В сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изображение формируется вторичными или отраженными от исследуемого объекта электронами, а в ПЭМ – электронами, прошедшими сквозь образец. Эти особенности определяют и возможности данных видов ЭМ при исследовании нанотрубок.

СЭМ в определенной мере является аналогом традиционной оптической микроскопии, только с более высоким разрешением. Она позволяет получить изображение и оценить внешние характеристики УНТ и материалов на их основе – морфологию, наружные размеры, наличие в исследуемом образце, кроме самих нанотрубок, также различных примесей. Режим сканирования дает возможность получить изображение определенного участка поверхности исследуемого образца.

Современные электронные микроскопы, как правило, имеют в своем составе энергодисперсионные анализаторы. Путем анализа испускаемого поверхностными атомами образца характеристического рентгеновского излучения они позволяют получать информацию об элементном составе наблюдаемого в микроскопе объекта. Поэтому ЭМ с энергодисперсионными анализаторами является информативным методом оценки чистоты УНТ, а также может эффективно применяться при решении других задач по изучению УНТ и материалов на их основе.

В ПЭМ изображение исследуемого объекта формируется электронами, прошедшими сквозь него. Это обеспечивает возможность визуализировать внутреннее строение УНТ и получать информацию, например, о количестве слоев, межслоевых расстояниях, дефектности, наличии неуглеродных примесей во внутреннем канале и межслоевом пространстве УНТ. Расшифровка картины микродифракции позволяет получить сведения, в частности, о степени структурного совершенства УНТ, величине межслоевого расстояния в них, кристаллической структуре примесей и т.п.

Преимуществом этих методов является хорошая наглядность получаемых результатов. Однако, данные методы обладают и существенным недостатком, который состоит в том, что в электронной микроскопии, в частности, в ПЭМ, исследованию подвергается малое количество вещества, массой $\sim 10^{-12}$ г

[162]. Имея даже подробную и наглядную информацию о таком количестве вещества, нельзя сделать корректные выводы о свойствах всего образца, масса которого составляет хотя бы несколько граммов. Поэтому с целью получения репрезентативных характеристик УНТ ЭМ должна применяться в комплексе с другими методами исследования.

Сканирующая зондовая микроскопия. Различные методы сканирующей зондовой микроскопии, в особенности сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), также используются при изучении УНТ и материалов на их основе. Выбирая определенный режим работы и размеры области сканирования, этими методами можно получать компьютерное изображение рельефа относительно большой площади образца при низком разрешении отдельных элементов, а также малой площади при высоком разрешении, позволяющем идентифицировать отдельные атомы. В работе [163] предложен метод очистки однослойных УНТ, включающий три этапа: обработку в азотной кислоте, центрифугирование и колоночную хроматографию с использованием полимера (полиакрилата натрия) в качестве неподвижной фазы. Для оценки эффективности предложенного метода очистки авторы использовали АСМ.

СТМ высокого разрешения позволяет видеть расположение отдельных атомов углерода в нанотрубке и оценить их ориентацию относительно ее оси. Поэтому, данный метод можно использовать для определения одной из главных характеристик УНТ – хиральности, от которой зависят их электронные свойства.

Авторы [164] с помощью ПЭМ экспериментально показали, что СТМ-изображение многослойных УНТ, заполненных железом, существенно отличается от СТМ-изображения незаполненных УНТ. В [165] СТМ успешно использовали для изучения процесса модифицирования поверхности нанотрубок различными функциональными группами.

Методы сканирующей зондовой микроскопии еще не получили широкого распространения и используются, в основном, в хорошо оснащенных лабораториях для целей тонких исследований. Как и методы ЭМ, они позволяют исследовать незначительное количество материала и поэтому при характеристике свойств УНТ также должны

использоваться в комплексе с другими методами.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) является одним из видов колебательной спектроскопии и благодаря своим широким возможностям очень часто используется при исследовании как УНТ, так и других аллотропных модификаций углерода. Он основывается на эффекте Рамана, поэтому второе название метода – рамановская спектроскопия. Суть его состоит в том, что при облучении исследуемого объекта монохроматическим оптическим излучением происходит как упругое, так и неупругое рассеяние падающих лучей. Упруго рассеянное излучение имеет ту же длину волны (линия Рэлея), что и падающее на объект излучение. Неупруго рассеянное излучение имеет незначительные частотные сдвиги (красный или голубой) относительно частоты падающего излучения (стоксова и антистоксова линия). Направление и величина этих сдвигов, которые записываются на спектре, характеризуют процессы, происходящие в облучаемом образце на атомном уровне. Рамановский спектр УНТ имеет ряд характерных областей. Положение полос на шкале частот рамановских сдвигов, их ширина и относительная интенсивность несут информацию, как о чистоте, так и о различных свойствах исследуемых нанотрубок.

КРС на сегодняшний день является одним из самых чувствительных и информативных методов исследования материалов, в частности, углеродных. При исследовании УНТ данный метод позволяет определять как чистоту нанотрубок, так и другие их характеристики – однослойность или многослойность, диаметр, хиральность, тип проводимости, дефектность стенок, наличие чужеродных атомов в стенках, заполнение внутренних полостей и многое другое [166]. Метод КРС постоянно совершенствуется, появляются новые его разновидности. Поэтому возможности данного метода в исследовании материалов также постоянно расширяются.

Оптическая абсорбционная спектроскопия. Оценка чистоты и свойств УНТ методом абсорбционной спектроскопии касается, в основном, УФ-, видимого и ближнего ИК-диапазонов длин волн. Обработка оптических спектров поглощения в УФ видимом и ближнем ИК диапазонах спектра по специальному

алгоритму позволяет определять как количественное содержание нанотрубок в образце, так и их характеристики. Оптическая абсорбционная спектроскопия является высокочувствительным и универсальным методом исследования углеродных наноматериалов, позволяя изучать их свойства как в твердотельном состоянии, так и в растворах.

Инфракрасная спектроскопия. Традиционную ИК-спектроскопию среднего диапазона (~2.5–50 мкм) также используют при исследовании УНТ, но значительно реже и преимущественно в научных исследованиях. Исследования в этом диапазоне проводятся, например, с целью экспериментальной проверки теоретических расчетов, изучения процессов модифицирования поверхности нанотрубок различными атомами, молекулами, функциональными группами или изучения химического состава продуктов, образующихся в реакциях с участием нанотрубок. Особенности исследования УНТ в среднем ИК-диапазоне состоят в том, что УНТ не обладают постоянным статическим дипольным моментом, и полосы поглощения обуславливаются наведенными динамическими дипольными моментами, которые являются довольно слабыми. Кроме того, область «отпечатков пальцев» очень чувствительна к наличию в исследуемом образце различных функциональных групп и связей с неуглеродными атомами, которые имеют сильные полосы, например, –COOH, –OH, C–O–C, C=O, –CN и другие. Такие полосы из ИК-спектра УНТ, как показывают исследования, исчезают только после высокотемпературной обработки образцов в высоком вакууме [167].

Одним из направлений дальнейшего развития оптико-спектроскопических методов исследования УНТ во всех диапазонах длин волн является интерференционная спектроскопия с преобразованием Фурье, так называемая Фурье-спектроскопия. Этот метод по сравнению с обычной (дисперсионной) спектроскопией обладает рядом существенных преимуществ – возможностью регистрации спектра во всем оптическом диапазоне длин волн, высокой чувствительностью и разрешением по длинам волн, высоким отношением сигнал-шум. Наиболее активно методы Фурье-спектроскопии используются для проведения исследований в ИК-области, где их преимущества могут быть реализованы в

полной мере. Метод Фурье-спектроскопии в ИК-диапазоне наиболее часто и эффективно используется для исследования поверхностного модифицирования УНТ [168].

Спектроскопия фотолюминесценции. В УНТ существует явление фотолюминесценции (флуоресценции) и на его основе в последнее время активно разрабатываются методы их спектрального анализа. Данное явление имеет место только в полупроводниковых нанотрубках, так как в них существует запрещенная зона между валентной зоной и зоной проводимости. В металлических нанотрубках эти зоны смыкаются.

Явление фотолюминесценции УНТ может быть использовано для их обнаружения и приблизительной оценки количественного содержания в различных образцах, например, в биообъектах и объектах окружающей среды. При этом существенным является то, что спектр фотолюминесценции УНТ не перекрывается со спектрами излучения органических молекул, в среде которых они могут находиться. Это важно при изучении возможностей практического применения УНТ в биологии и медицине, а также контроле загрязнения окружающей среды.

Недавно для ознакомления и обсуждения специалистами комитетом 229 ISO был опубликован проект стандарта TS 10867, касающийся использования фотолюминесцентной спектроскопии для характеристики УНТ [169]. В нем прописана методика использования данного метода для решения двух задач – определения индексов хиральности исследуемых полупроводниковых нанотрубок и оценки их количественного содержания в образцах.

Термические методы анализа. Термические методы анализа часто используются для оценки термической стабильности, чистоты, структурного совершенства и однородности образцов с УНТ. Они обычно включают термогравиметрию (ТГ), дифференциальную термогравиметрию (ДТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА). В отличие от рассмотренных выше методов ЭМ, оптической абсорбционной и КРС, термический анализ выполняется с использованием достаточно большого (макроскопического) количества исследуемого материала – от долей грамма до нескольких граммов. Чаще всего при выполнении термических исследований образцов, содержащих УНТ,

получают ТГ-кривые (зависимость относительного изменения массы образца от температуры нагрева) и ДТГ-кривые (зависимость скорости изменения массы образца от температуры нагрева). Термические исследования обычно выполняют в кислородсодержащей среде (воздух, смесь инертный газ + кислород) или инертной среде (аргон, гелий).

Применение термических методов в процессах очистки и оценки чистоты УНТ основано на различной термической стабильности разных форм углерода и металлических примесей при их нагревании в окислительной среде. Частицы аморфного углерода, а также ряд других углеродных наноструктур, являющихся примесями, вследствие большого количества дефектов и ненасыщенных химических связей окисляются в различных окислительных средах более активно по сравнению с самими УНТ. Окисление углеродных материалов в кислородсодержащих средах приводит к образованию улетучивающихся газообразных СО и СО₂, приводя к уменьшению массы образца, фиксируемой на ТГ- и ДТГ-кривых.

Дифракционные методы. Дифракционные методы могут использовать явление дифракции различных видов излучений – рентгеновского, электронного, нейтронного и пр. Наиболее часто при исследовании УНТ, как и других твердотельных структур, используется рентгеновская дифрактометрия. Она является методом неразрушающего контроля, который позволяет получить статистическую оценку характеристик образца макроскопических размеров. Рентгеновские дифрактограммы, полученные от многослойных УНТ, похожи на дифрактограммы графита, однако имеют некоторые особенности. Метод рентгеновской дифрактометрии используется для оценки степени упорядочения (структурного совершенства) массивов УНТ (жгутов, волокон, нитей, пленок и пр.), а также наличия в образцах металлических примесей [170].

Дифракция электронов в основном применяется совместно с исследованием УНТ методом просвечивающей ЭМ. Для этого используются остросфокусированные электронные пучки с диаметром пятна микрометровых или даже нанометровых размеров, т.е. изучению подвергается сравнительно небольшое количество материала, облучаемого электронным

лучом. Метод электронной дифракции чаще всего применяют для определения электронных свойств однослойных и многослойных нанотрубок, т.е. их хиральности и диаметра. Примеси, содержащиеся в УНТ, которые обладают упорядоченной кристаллической структурой и способны образовывать дифракционные рефлексы, также могут быть определены данным методом.

Ядерный магнитный резонанс. Явление ядерного магнитного резонанса (ЯМР) основано на резонансном поглощении ядрами атомов электромагнитной энергии, которое обусловлено их магнетизмом. Поглощаемая энергия расходуется на переориентацию в магнитном поле магнитных моментов ядер.

Магнитные примеси каталитических металлов, содержащиеся в УНТ после их синтеза, также являются существенной помехой при исследовании свойств самих нанотрубок в магнитном поле. В то же время интенсивность сигнала от таких примесей дает информацию о степени загрязнения ими нанотрубок. Метод ЯМР является информативным при исследовании процессов сорбции нанотрубками газов и их модифицирования различными соединениями, содержащими атомы с ненулевым магнитным моментом.

Теоретически и экспериментально установлено [171] различие в величинах химических сдвигов, обусловленных атомами ^{13}C , находящимися в стенках нанотрубок, а также в закрывающих их «шапочках» или каких-либо дефектах. Это дает возможность получать информацию о том, какие УНТ находятся в исследованном массиве – с закрытыми или открытыми концами и о степени их дефектности.

Электронный парамагнитный резонанс. Явление электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), как и ЯМР, основано на резонансном поглощении в магнитном поле энергии электромагнитного излучения, но не ядрами атомов (как в ЯМР), а электронами исследуемого образца. Магнитные свойства электронов в атомах обусловлены их орбитальным движением вокруг ядра (орбитальный механический момент), а также существованием собственного магнитного момента электрона (спина).

В сигнал ЭПР от УНТ могут давать вклад спины электронов проводимости, а также электронов, локализованных на дефектах

нанотрубок. Эта особенность дает возможность использовать данный метод для изучения электронной структуры нанотрубок, а также дефектности их структуры. Из результатов, полученных данным методом, можно получить информацию, например, об эффективности выбранного метода очистки УНТ, т.е. об относительном содержании в образце других углеродных примесей, электронных свойствах нанотрубок и родственных углеродных структур, дефектности структуры нанотрубок и влияния на нее различных воздействий, процессе адсорбции на УНТ водорода и других газов.

Однако экспериментальное наблюдение, запись сигнала ЭПР в различных нанотрубках и правильная его интерпретация является делом сложным, требующим опыта и тщательного учета многих факторов, касающихся как подготовки образцов для измерений, так и методики проведения самих измерений. К этому следует добавить, что при наличии в образце даже небольшого количества ферромагнитных примесей, что бывает довольно часто, относительно слабый ЭПР-сигнал от нанотрубок может накладываться на интенсивный сигнал ферромагнитного резонанса, который возникает в указанных примесях. Поэтому метод ЭПР сейчас используется, в основном, в тонких научных исследованиях, однако он постоянно совершенствуется и со временем может войти в широкую практику при контроле чистоты и характеристики свойств УНТ.

Подытоживая, отметим, что широкому применению УНТ на сегодня препятствуют две существенные проблемы – их высокая цена и зачастую низкое качество реализуемых нанотрубок. Еще не создана строгая система международных стандартов качества УНТ и методов его оценки. Поэтому исследователи, работающие с УНТ, должны иметь четкое представление о существующих методах оценки чистоты и характеристики свойств УНТ, с которыми они работают.

ВЫВОДЫ

Большинство синтезированных УНТ содержит определенное количество примесей. Необходимость в получении равномерных, бездефектных, с высокой чистотой и выходом, низкой себестоимостью образцов УНТ требует эффективного сочетания различных физико-химических методов очистки УНТ, разработки

новых методов очистки, позволяющих регулировать и контролировать процесс очистки, особенности структуры УНТ и их сортировку по длине либо диаметрам, а также масштабированного процесса очистки УНТ.

Физическая очистка эффективна в удалении частично изолированных углеродных или металлических примесей, в то время как аморфные и сферические частицы включаются в стенки УНТ, а металлические частицы инкапсулируются в УНТ и там остаются. Газофазное окисление эффективно для удаления аморфного и других форм углерода. Такой способ очистки УНТ также позволяет удалять металлические примеси, но не полностью. Жидкофазное окисление позволяет осуществлять одновременную очистку УНТ от углеродных и металлических примесей. Характерно то, что во время жидкофазного окисления очищенные УНТ всегда повреждены, фрагментированы, а их концы открыты. В свою очередь, комбинирование физических и химических методов очистки УНТ позволяет продуктивно удалять как углеродные, так и металлические примеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 1. – С. 41–59.
2. Bonard J.-M., Stora T., Salvetat J.-P. et al. Purification and size-selection of carbon nanotubes // *Advanced Materials*. – 1997. – V. 9, N 10. – P. 827–831.
3. Ebbesen T.W., Hiura H., Fujita J. et al. Patterns in the bulk growth of carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* – 1993. – V. 209, N 1–2. – P. 83–90.
4. Taylor G.H., Fitzgerald J.D., Pahg L., Wilson M.A. Cathode deposits in fullerene formation – microstructural evidence for independent pathways of pyrolytic carbon and nanobody formation // *J. Cryst. Growth*. – 1994. – V. 135. – P. 157–164.
5. Kosakovskaja Z.Ja, Chernozatonskii L.A., Fedorov E.A. Nanofilament carbon structures // *JETP Letters*. – 1992. – V. 56. – P. 26–30.
6. Ge M., Sattler K. Vapor-condensation generation and STM analysis of fullerene tubes // *Science*. – 1993. – V. 260, N 5107. – P. 515–518.
7. Ge M., Sattler K. Scanning tunneling microscopy of single-shell nanotubes of carbon // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – V. 65, N 18. – P. 2284–2286.
8. Zhou D., Seraphin S., Wang S. Single walled carbon nanotubes growing radially from YC₂ particles // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – V. 65, N 12. – P. 1593–1595.
9. Li Y.L., Yu Y.D., Liang Y. A novel method for synthesis of carbon nanotubes: Low temperature solid pyrolysis // *J. Mater. Res.* – 1997. – V. 12. – P. 1678–1680.
10. Kusunoki M., Rokkaku M., Suzuki T. Epitaxial carbon nanotube fil self organised by sublimation decomposition of silicon carbide // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – V. 71. – P. 2620–2622.
11. Takikava H., Miyano R., Yatsuki M., Sakakibara T. Carbon nanotubes on SiC powder surface grown by a vacuum heating process // *Jpn. J. Appl. Phys. A*. – 1998. – V. 37, N 2. – P. 187–189.
12. Kusunoki M., Shibata J., Rokkaku M., Hirayama T. Aligned carbon nanotube film self-organized on a SiC wafer // *Jpn. J. Appl. Phys. A*. – 1998. – V. 37. – P. L605–L606.
13. Val'chuk V.P., Ormont A.B., Chernozatonskii L.A. Carbon with tubelene-like nearest atomic order in inclusions of iron-nickel-carbon alloys // *Phys. Lett. A*. – 1995. – V. 200, N 2. – P. 171–176.
14. Chernozatonskii L.A., Val'chuk V.P., Kiselev N.A. et al. Synthesis and structure investigations of alloys with fullerene and nanotube inclusions // *Carbon*. – 1997. – V. 35, N 6. – P. 749–753.
15. Laurent Ch., Peigney A., Rousset A. Synthesis of carbon nanotube–Fe–Al₂O₃ nanocomposite powders by selective reduction of different Al_{1.8}Fe_{0.2}O₃ solid solutions // *J. Mater. Chem.* – 1998. – V. 8. – P. 1263–1272.
16. Шнак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л. Кластерные и наноструктурные материалы Т. 1. – Киев: Академперіодика, 2001. – 589 с.
17. Inagaki M., Kaneko K., Nishizawa T. Nanocarbons – recent research in Japan // *Carbon*. – 2004. – V. 42. – P. 1401–1417.
18. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // Успехи физических наук. – 2002. – Т. 172, № 4. – С. 401–438.
19. Krivoruchko O.P., Maksimova N.I., Zaikovskii V.I., Salanov A.N. Study of multiwalled graphite nanotubes and filaments formation from carbonized products of polyvinyl alcohol via catalytic graphitization at 600–800°C in nitrogen atmosphere // *Carbon*. – 2000. – V. 38. – P. 1075–1082.
20. Matveev A.T., Golberg D., Novikov V.P. et al. Synthesis of carbon nanotubes below room temperature // *Carbon*. – 2001. – V. 39. – P. 155–158.
21. Shao M., Wang D., Yu G. et al. The synthesis of carbon nanotubes at low temperature via carbon suboxide disproportionation // *Carbon*. – 2004. – V. 42. – P. 183–185.
22. Kinloch I.A., Chen G.Z., Howes J. et al. Electrolytic, TEM and Raman studies on the production of carbon nanotubes in molten NaCl // *Carbon*. – 2003. – V. 41. – P. 1127–1141.

23. Liu J., Shao M., Xie Q. et al. Single-source precursor route to carbon nanotubes at mild temperature // *Carbon*. – 2003. – V. 41. – P. 2101–2104.
24. Patent Application 20030141179 A1. United States. Method for manufacturing carbon nanotubes. / Yu S.-G., Yi W.-K., Lee J.-H. et al. – January 30, 2003. Intern'l Class C01B 003/00.
25. Lou Z., Chen Q., Wang W., Zhang Y. Synthesis of carbon nanotubes by reduction of carbon dioxide with metallic lithium // *Carbon*. – 2003. – V. 41. – P. 3063–3074.
26. Семенов Ю.И., Мележик А.В., Приходько Г.П и др. Синтез, структура, физико-химические свойства нанотрубок углеродных материалов / Под ред. А.П. Шпака, П.П. Горбика.– Киев: Наук. думка, 2007. – Т. 2. – 438 с.
27. Patent Application 6479028. United States Rapid synthesis of carbon nanotubes and carbon encapsulated metal nanoparticles by a displacement reaction. / Kaner R.B., O'Loughlin J.L., Kiang Ch.-H., Wallace Ch.H. – November 12, 2002. Intern'l Class C01B/3100.
28. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: Учебн. пособие. – Москва: Университетская книга, Логос, 2006. – 376 с.
29. Hou P.-X., Liu Ch., Cheng H.-M. Purification of carbon nanotubes // *Carbon*. – 2008. – V. 46. – P. 2003–2025.
30. Bando S., Rao A.M., Williams K.A. et al. Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration // *J. Phys. Chem. B*. – 1997. – V. 101, N 44. – P. 8839–8842.
31. Shelimov K.B., Esenaliev R.O., Rinzler A.G. et al. Purification of single-wall nanotubes by ultrasonically assisted filtration // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – V. 282. – P. 429–434.
32. Bonard J.M., Stora T., Salvetat J.P. et al. Purification and size-selection of carbon nanotubes // *Adv. Mater.* – 1997. – V. 9, N 10. – P. 827–831.
33. Tohji K., Goto T., Takahashi H. et al. Purifying single-walled nanotubes // *Nature*. – 1996. – V. 383. – P. 679–680.
34. Tohji K., Takahashi H., Shinoda Y. et al. Purification procedure for single-walled nanotubes // *J. Phys. Chem. B*. – 1997. – V. 101. – P. 1974–1978.
35. Sun X., Zaric S., Daranciang D. et al. Optical properties of ultrashort semiconducting single-walled carbon nanotube capsules down to sub-10 nm // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 6551–6555.
36. Fagan J.A., Becker M.L., Chun J., Hobbie E.K. Length fractionation of carbon nanotubes using centrifugation // *Adv. Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 1609–1613.
37. Yu A.P., Bekyarova E., Itkis M.E. et al. Application of centrifugation to the large-scale purification of electric arc-produced single-walled carbon nanotubes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128, N 30. – P. 9902–9908.
38. Duesberg G.S., Muster J., Krstic V. et al. Chromatographic size separation of single-wall carbon nanotubes // *Appl. Phys.* – 1998. – V. 67. – P. 117–119.
39. Holzinger M., Hirsch A., Bernier P. et al. A new purification method for single-wall carbon nanotubes // *Appl. Phys. A*. – 2000. – V. 70, N 5. – P. 599–602.
40. Niyogi S., Hu H., Hamon M.A. et al. Chromatographic purification of soluble single-walled carbon nanotubes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123, N 4. – P. 733–734.
41. Zhao B., Hu H., Niyogi S. et al. Chromatographic purification and properties of soluble single-walled carbon nanotubes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123, N 47. – P. 11673–11677.
42. Yang Y.L., Xie L.M., Chen Z. et al. Purification and length separation of single-walled carbon nanotubes using chromatographic method // *Synthetic. Met.* – 2005. – V. 155, N 3. – P. 455–460.
43. Huang X.Y., Mclean R.S., Zheng M. High-resolution length sorting and purification of DNA-wrapped carbon nanotubes by size-exclusion chromatography // *Anal. Chem.* – 2005. – V. 77, N 19. – P. 6225–6228.
44. Shim H.C., Lee H.W., Yeom S. et al. Purification of carbon nanotubes through an electric field near the arranged microelectrodes // *Nanotechnology*. – 2007. – V. 18, N 11. – P. 115602–115608.
45. Yamamoto K., Akita S., Nakayama Y. Orientation and purification of carbon nanotubes using ac electrophoresis // *Appl. Phys.* – 1998. – V. 31, N 8. – P. 34–36.
46. Yamamoto K., Akita S., Nakayama Y. Orientation of carbon nanotubes using electrophoresis // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1996. – V. 35. – P. 917–918.
47. Krupke R., Henrich F., von Lohneysen H., Kappes M.M. Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes // *Science*. – 2003. – V. 301, N 5631. – P. 344–347.
48. Chun J., Fagan J.A., Hobbie E.K., Bauer B.J. Size separation of single-wall carbon nanotubes by flow-field flow fractionation // *Anal. Chem.* – 2008. – V. 80, N 7. – P. 2514–2523.
49. Chen B.L., Selegue J.P. Separation and characterization of single-walled and multiwalled carbon nanotubes by using flow field-flow fractionation // *Anal. Chem.* – 2002. – V. 74, N 18. – P. 4774–4780.
50. Liu X., Spencer J.L., Kaiser A.B., Arnold W.M. Selective purification of carbon nanotubes by dielectrophoresis within a large array // *Current Applied Physics*. – 2006. – V. 6. – P. 427–431.

51. Coleman J.N., Dalton A.B., Curran S. et al. Phase separation of carbon nanotubes and turbostratic graphite using a functional organic polymer // *Adv. Mater.* – 2000. – V. 12, N 3. – P. 213–216.
52. Murphy R., Coleman J.N., Cadek M. et al. High-yield, nondestructive purification and quantification method for multiwalled carbon nanotubes // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106, N 12. – P. 3087–3091.
53. Yudasaka M., Zhang M., Jabs C., Iijima S. Effect of an organic polymer in purification and cutting of single-wall carbon nanotubes // *Appl. Phys. A.* – 2000. – V. 71, N 4. – P. 449–451.
54. Georgakilas V., Voulgaris D., Vazquez E. et al. Purification of HiPco carbon nanotubes via organic functionalization // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124, N 48. – P. 14318–14319.
55. Banerjee S., Wong S.S. Rational sidewall functionalization and purification of single-walled carbon nanotubes by solution-phase ozonolysis // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106, N 47. – P. 12144–12151.
56. Banerjee S., Wong S.S. Demonstration of diameter-selective reactivity in the sidewall ozonation of SWCNTs by resonance Raman spectroscopy // *Nano Lett.* – 2004. – V. 4, N 8. – P. 1445–1450.
57. Jeynes J.C.G., Mendoza E., Chow D.C.S. et al. Generation of chemically unmodified pure single-walled carbon nanotubes by solubilizing with RNA and treatment with ribonuclease // *Adv. Mater.* – 2006. – V. 18, N 12. – P. 1598–1602.
58. Sanchez-Pomales G., Santiago-Rodriguez L., Rivera-Velez N.E., Cabrera C.R. Characterization of the DNA-assisted purification of single-walled carbon nanotubes // *Phys. Status Solidi. A.* – 2007. – V. 204, N 6. – P. 1791–1796.
59. Klumpp C., Kostarelos K., Prato M., Bianco A. Functionalized carbon nanotubes as emerging nanovectors for the delivery of therapeutics // *BBA-Biomembranes.* – 2006. – V. 1758, N 3. – P. 404–412.
60. Lambert J.M., Ajayan P.M., Bernier P., Planeix J.M. Improving conditions towards isolating single-shell carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* – 1994. – V. 226, N 3–4. – P. 364–371.
61. Andrews R., Jacques D., Qian D., Dickey E.C. Purification and structural annealing of multiwalled carbon nanotubes at graphitization temperatures // *Carbon.* – 2001. – V. 39, N 11. – P. 1681–1687.
62. Huang W., Wang Y., Luo G., Wei F. 99.9% purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high-temperature annealing // *Carbon.* – 2003. – V. 41. – P. 2585–2590.
63. Wang Y., Wu J., Wei F. A treatment method to give separated multi-walled carbon nanotubes with high purity, high crystallization and a large aspect ratio // *Carbon.* – 2003. – V. 41, N 15. – P. 2939–2948.
64. Kim Y.A., Muramatsu H., Hayashi T. et al. Thermal stability and structural changes of double-walled carbon nanotubes by heat treatment // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V. 398, N 1–3. – P. 87–92.
65. Yudasaka M., Kataura H., Ichihashi T. Diameter enlargement of HiPco single-wall carbon nanotubes by heat treatment // *Nano Lett.* – 2001. – V. 1, N 9. – P. 487–489.
66. Yudasaka M., Ichihashi T., Kasuya D. et al. Structure changes of single-wall carbon nanotubes and single-wall carbon nanohorns caused by heat treatment // *Carbon.* – 2003. – V. 41, N 6. – P. 1273–1280.
67. Koshio A., Yudasaka M., Iijima S. Disappearance of inner tubes and generation of double-wall carbon nanotubes from highly dense multiwall carbon nanotubes by heat treatment // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111, N 1. – P. 10–12.
68. Kim Y.A., Hayashi T., Osawa K. et al. Annealing effect on disordered multi-wall carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – V. 380, N 3–4. – P. 319–324.
69. Park Y.S., Choi Y.Ch., Kim K.S. et al. High yield purification of multiwalled carbon nanotubes by selective oxidation during thermal annealing // *Carbon.* – 2001. – V. 39. – P. 655–661.
70. Duesberg G.S., Burghard M., Muster J. et al. Separation of carbon nanotubes by size exclusion chromatography // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1998. – V. 435, N 9. – P. 1984–1989.
71. Doorn S.K., Fields R.E., Hu H. et al. High resolution capillary electrophoresis of carbon nanotubes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124, N 12. – P. 3169–3174.
72. Барский Л.А., Плаксин И.Н. Критерии оптимизации разделительных процессов. – Москва: Наука, 1967. – 117 с.
73. Strano M.S., Huffman C.B., Moore V.C. et al. Reversible, band-gap-selective protonation of single-walled carbon nanotubes in solution // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107, N 29. – P. 6979–6985.
74. Heller D.A., Mayrhofer R.M., Baik S. et al. Concomitant length and diameter separation of single-walled carbon nanotubes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126, N 44. – P. 14567–14573.
75. Mandakini Kanungo, Lu Helen, Malliaras George G., Blanchet Graciela B. Suppression of metallic conductivity of single-walled carbon nanotubes by cycloaddition reactions // *Science.* – 2009. – V. 323. – P. 234–237.
76. Heer W.A., Bacsá W.S., Chatelain A. et al. Aligned carbon nanotube films: production and optical and electronic properties // *Science.* – 1995. – V. 268. – P. 845–847.

77. Xiao K.Q., Zhang L.C. Effective separation and alignment of long entangled carbon nanotubes in epoxy // *J. Mat. Sci.* – 2005. – V. 40. – P. 6513–6516.
78. Zin L., Bower C., Zhou O. Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – V. 73, N 9. – P. 1197–1199.
79. Xu X.J., Thwe M.M., Shearwood C., Liao K. Mechanical properties and interfacial characteristics of carbon nanotube reinforced epoxy thin film // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V. 81, N 15. – P. 2833–2835.
80. Cooper CA, Ravich D, Lips D. et al. Distribution and alignment of carbon nanotubes and nanofibrils in a polymer matrix // *Comp Sci Tech.* – 2002. – V. 62. – P. 1105–1112.
81. Kimura T., Ago H., Tobita M. et al. Polymer composites of carbon nanotubes aligned by a magnetic field // *Adv. Mater.* – 2002. – V. 14. – P. 1380–1383.
82. Новый метод сепарации и текстурирования нанотрубок в композитах [Электронный ресурс] / О. Алексеева // Информационный бюлетень ПерсТ. – 2006. – Т. 13, вып. 3. – Режим доступа к журн.: <http://www.ihim.uran.ru/news/news>
83. Collins P.G., Arnold M.S., Avouris P. Nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown // *Science.* – 2001. – V. 292, N 5517. – P. 706–709.
84. Venema L.C., Wildoer J.W.G., Tuinstra H.L. et al. Length control of individual carbon nanotubes by nanostructuring with a scanning tunneling microscope // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – V. 71. – P. 2629–2631.
85. Liu J., Rinzler A.G., Dai H. et al. Fullerene pipes // *Science.* – 1998. – V. 280, N 5367. – P. 1253–1256.
86. Нанометр: Лазерная чистка для нанотрубок; [Электронный ресурс] / Н.В. Ярошинская // *Электрон. дан.* – 2007. – Режим доступа: http://www.nanometer.ru/2007/08/23/laser_3945.html свободный. – Загл. с экрана. – Яз. рус.
87. Bai X., Li D., Du D. et al. Laser irradiation for purification of aligned carbon nanotube films // *Carbon.* – 2004. – V. 42. – P. 2113–2130.
88. Chen X.H., Chen C.S., Chen Q. et al. Non-destructive purification of multi-walled carbon nanotubes produced by catalyzed CVD // *Matter. Lett.* – 2002. – V. 57. – P. 734–738.
89. Chang H.P., Bard A.J. Scanning tunneling microscopy studies of carbon oxygen reactions on highly oriented pyrolytic-graphite // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – V. 113, N 15. – P. 5588–5596.
90. Colbert D.T., Zhang J., Mcclure S.M. et al. Growth and sintering of fullerene nanotubes // *Science.* – 1994. – V. 266, N 5188. – P. 1218–1222.
91. Shi Z., Lian Y., Liao F. et al. Purification of single-wall carbon nanotubes // *Solid State Commun.* – 1999. – V. 112. – P. 35–39.
92. Arepalli S., Nikolaev P., Gorelik O. et al. Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality // *Carbon.* – 2004. – V. 42. – P. 1783–1791.
93. Jeong H.J., Kim K.K., Jeong S.Y. et al. High-yield catalytic synthesis of thin multiwalled carbon nanotubes // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108, N 46. – P. 17695–17698.
94. Banerjee S., Hemraj-Benny T., Wong S.S. Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotube // *Adv. Mater.* – 2005. – V. 17, N 1. – P. 17–29.
95. Niyogi S., Hamon M.A., Hu H. et al. Chemistry of single-walled carbon nanotubes // *Acc. Chem. Res.* – 2002. – V. 35, N 12. – P. 1105–1113.
96. Ajayan P.M., Ebbesen T.W., Ichihashi T. et al. Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling // *Nature.* – 1993. – V. 362, N 6420. – P. 522–525.
97. Ebbesen T.W., Ajayan P.M., Hiura H., Tanigaki K. Purification of nanotubes // *Nature.* – 1994. – V. 367, N 6463. – P. 519–523.
98. Chen Y.J., Green M.L.H., Griffin J.L. et al. Purification and opening of carbon nanotubes via bromination // *Adv. Mater.* – 1996. – V. 8, N 12. – P. 1012–1015.
99. Hou P.X., Bai S., Yang Q.H. et al. Multi-step purification of carbon nanotubes // *Carbon.* – 2002. – V. 40, N 1. – P. 81–85.
100. Ikazaki F., Ohshima S., Uchida K. et al. Chemical purification of carbon nanotubes by use of graphite-intercalation compounds // *Carbon.* – 1994. – V. 32, N 8. – P. 1539–1542.
101. Harutyunyan A.R., Pradhan B.K., Chang J.P. et al. Purification of single-wall carbon nanotubes by selective microwave heating of catalyst particles // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106, N 34. – P. 8671–8675.
102. Zimmerman J.L., Bradley R.K., Huffman C.B. et al. Gas-phase purification of single-wall carbon nanotubes // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12, N 5. – P. 1361–1366.
103. Chiang I.W., Brinson B.E., Smalley R.E. et al. Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105, N 6. – P. 1157–1161.
104. Chiang I.W., Brinson B.E., Huang A.Y. et al. Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes (SWCNTs) obtained from the gas-phase decomposition of CO (HiPco Process) // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105, N 35. – P. 8297–8301.
105. Sen R., Rickard S.M., Itkis M.E., Haddon R.C. Controlled purification of single-walled carbon nanotube films by use of selective oxidation and near-IR spectroscopy // *Chem. Mater.* – 2003. – V. 15, N 22. – P. 4273–4279.

106. Zheng B., Li Y., Liu J. CVD synthesis and purification of single-walled carbon nanotubes on aerogel-supported catalyst // *Appl. Phys. A* – 2002. – V. 74. – P. 345–348.
107. Xu Y.Q., Peng H.Q., Hauge R.H., Smalley R.E. Controlled multistep purification of single-walled carbon nanotubes // *Nano Lett.* – 2005. – V. 5, N 1. – P. 163–168.
108. Jeong T., Kim W.Y., Haha Y.B. A new purification method of single-wall carbon nanotubes using H₂S and O₂ mixture gas // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – V. 344, N 1–2. – P. 18–22.
109. Tobias G., Shao L.D., Salzmann C.G. et al. Purification and opening of carbon nanotubes using steam // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110, N 45. – P. 22318–22322.
110. Tran N., Lambrakos S. Purification and defect elimination of single-walled carbon nanotubes by the thermal reduction technique // *Nanotechnology.* – 2005. – V. 16. – P. 639–646.
111. Smith Jr.M.R., Hedges Sh.W., La Count R. et al. Selective oxidation of single-walled carbon nanotubes using carbon dioxide // *Carbon.* – 2003. – V. 41. – P. 1221–1230.
112. Chiang I.W., Brinson B.E., Huang A.Y. et al. Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes (SWCNTs) obtained from the gas-phase decomposition of CO (HiPco Process) // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105, N 35. – P. 8297–8301.
113. Xu Y.Q., Peng H.Q., Hauge R.H., Smalley R.E. Controlled multistep purification of single-walled carbon nanotubes // *Nano Lett.* – 2005. – V. 5, N 1. – P. 163–168.
114. Rong H., Liu Z., Wu Q., Lee Y.-H. A facile and efficient gas phase process for purifying single-walled carbon nanotubes // *Current Applied Physics.* – 2010. – V. 10. – P. 1231–1235.
115. Tan S.H., Goak J.C., Hong S.C., Lee N. Purification of single-walled carbon nanotubes using a fixed bed reactor packed with zirconia beads // *Carbon.* – 2008. – V. 46, N 2. – P. 245–254.
116. Ugarte D., Chatelain A., de Heer W.A. Nanocapillarity and chemistry in carbon nanotubes // *Science.* – 1996. – V. 274, N 5294. – P. 1897–1899.
117. Sloan J., Wright D.M., Woo H.G. et al. Capillarity and silver nanowire formation observed in single walled carbon nanotubes // *Chem. Comm.* – 1999. – P. 699–700.
118. Dujardin E., Ebbesen T.W., Krishnan A., Treacy M.M.J. Purification of single-shell nanotubes // *Adv. Mater.* – 1998. – V. 10, N 8. – P. 611–613.
119. Rinzler A.G., Liu J., Dai H. et al. Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization // *Appl. Phys. A.* – 1998. – V. 67, N 1. – P. 29–37.
120. Hu H., Zhao B., Itkis M.E., Haddon R.C. Nitric acid purification of single-walled carbon nanotubes // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107, N 50. – P. 13838–13842.
121. Zhao X.L., Ohkohchi M., Inoue S. et al. Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes prepared by electric arc discharge // *Diam. Relat. Mater.* – 2006. – V. 15, N 4–8. – P. 1098–1102.
122. Suzuki T., Suhama K., Zhao X.L. et al. Purification of single-wall carbon nanotubes produced by arc plasma jet method // *Diam. Relat. Mater.* – 2007. – V. 16, N 4–7. – P. 1116–1120.
123. Wang Y.H., Shan H.W., Hauge R.H. et al. A highly selective, one-pot purification method for singlewalled carbon nanotubes // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111, N 6. – P. 1249–1252.
124. Wiltshire J.G., Khlobystov A.N., Li L.J. et al. Comparative studies on acid and thermal based selective purification of HiPCO produced single-walled carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V. 386, N 4–6. – P. 239–243.
125. Li Y., Zhang X.B., Luo J.H. et al. Purification of CVD synthesized single-wall carbon nanotubes by different acid oxidation treatments // *Nanotechnology.* – 2004. – V. 15, N 11. – P. 1645–1649.
126. Zhang J., Zou H.L., Qing Q. et al. Effect of chemical oxidation on the structure of single-walled carbon nanotubes // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107, N 16. – P. 3712–3718.
127. Colomer J.F., Piedigrosso P., Fonseca A., Nagy J.B. Different purification methods of carbon nanotubes produced by catalytic synthesis // *Synthetic. Met.* – 1999. – V. 103, N 1–3. – P. 2482–2483.
128. Hernadi K., Siska A., Thien-Nga L. et al. Reactivity of different kinds of carbon during oxidative purification of catalytically prepared carbon nanotubes // *Solid State Ionics.* – 2001. – V. 141. – P. 203–209.
129. Morishita K., Takarada T. Gasification behavior of carbon nanotubes // *Carbon.* – 1997. – V. 35, N 7. – P. 977–981.
130. Sloan J., Hammer J., Zwiefka-Sibley M., Green M.L.H. The opening and filling of single walled carbon nanotubes // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1998. – P. 347–348.
131. Hwang K.C. Efficient cleavage of carbon graphene layers by oxidants // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1995. – P. 173–174.
132. Hiura H., Ebbesen T.W., Taginaki K. Opening and purification of carbon nanotubes in high yields // *Adv. Mater.* – 1995. – V. 7, N 3. – P. 275–276.
133. Гунько Г.С., Большух Ю.М., Приходько Г.П., Тьортих В.А. Модифікування багаточарових вуглецевих нанотрубок акрилатами // *Сб. Хімія, фізика і технологія поверхності.* – 2009. – Вып. 15. – С. 343–350.

134. *Bolbukh Yu., Gunko G., Prikhod'ko G. et al.* Multi-walled carbon nanotubes modified with biocompatible matter // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2010. – Т. 1, № 4. – С. 426–437.
135. *Chen C.M., Chen M., Leu F.C. et al.* Purification of multi-walled carbon nanotubes by microwave digestion method // *Diam. Relat. Mater.* – 2004. – V. 13, N 4–8. – P. 1182–1186.
136. *Chen C.M., Chen M., Peng Y.W. et al.* Microwave digestion and acidic treatment procedures for the purification of multi-walled carbon nanotubes // *Diam. Relat. Mater.* – 2005. – V. 14, N 3–7. – P. 798–803.
137. *Chen C.M., Chen M., Peng Y.W. et al.* High efficiency microwave digestion purification of multi-walled carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapor deposition // *Thin Solid Films.* – 2006. – V. 498, N 1–2. – P. 202–205.
138. *Ko C.J., Lee C.Y., Ko F.H. et al.* Highly efficient microwave-assisted purification of multiwalled carbon nanotubes // *Microelectron. Eng.* – 2004. – V. 73–74. – P. 570–577.
139. *Ko F.H., Lee C.Y., Ko C.J., Ch T.C.* Purification of multi-walled carbon nanotubes through microwave heating of nitric acid in a closed vessel // *Carbon.* – 2005. – V. 43, N 4. – P. 727–733.
140. *Martinez M.T., Callejas M.A., Benito A.M. et al.* Microwave single walled carbon nanotubes purification // *Chem. Comm.* – 2002. – N 9. – P. 1000–1001.
141. *Yuan J.-M., Chen X.-H., Chen X.-H. et al.* An easy method for purifying multi-walled carbon nanotubes by chlorine oxidation // *Carbon.* – 2008. – V. 46. – P. 1253–1269.
142. *Chattopadhyay D., Galeska I., Papadimitrakopoulos F.* Complete elimination of metal catalysts from single wall carbon nanotubes // *Carbon.* – 2002. – V. 40. – P. 985–988.
143. *Zhao X., Ohkohchi M., Inoue S. et al.* Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes prepared by electric arc discharge // *Diamond and Related Materials.* – 2006. – V. 15. – P. 1098–1102.
144. *Strong K.L., Anderson D.P., Lafdi K., Kuhn J.N.* Purification process for single-wall carbon nanotubes // *Carbon.* – 2003. – V. 41. – P. 1477–1488.
145. *Fang H.T., Liu C.G., Liu C. et al.* Purification of single-wall carbon nanotubes by electrochemical oxidation // *Chem. Mater.* – 2004. – V. 16, N 26. – P. 5744–5750.
146. *Ye X.R., Chen L.H., Wang C. et al.* Electrochemical modification of vertically aligned carbon nanotube arrays // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110, N 26. – P. 12938–12942.
147. *Sato Y., Ogawa T., Motomiya K. et al.* Purification of MWCNTs combining wet grinding, hydrothermal treatment, and oxidation // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105, N 17. – P. 3387–3392.
148. *Hou P.X., Liu C., Tong Y. et al.* Purification of single-walled carbon nanotubes synthesized by the hydrogen arc discharge method // *J. Mater. Res.* – 2001. – V. 16, N 9. – P. 2526–2529.
149. *Li F., Cheng H.M., Xing Y.T. et al.* Purification of singlewalled carbon nanotubes synthesized by the catalytic decomposition of hydrocarbons // *Carbon.* – 2000. – V. 38, N 14. – P. 2041–2045.
150. *Montoro L.A., Rosolen J.M.* A multi-step treatment to effective purification of single-walled carbon nanotubes // *Carbon.* – 2006. – V. 44, N 15. – P. 3293–3301.
151. *Wang Y., Gao L., Sun J. et al.* An integrated route for purification, cutting and dispersion of single-walled carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – V. 432, N 1–3. – P. 205–208.
152. *Liu Y.Q., Gao L., Sun J. et al.* A multi-step strategy for cutting and purification of single-walled carbon nanotubes // *Carbon.* – 2007. – V. 45, N 10. – P. 1972–1978.
153. *Bandow S., Asaka S., Zhao X., Ando Y.* Purification and magnetic properties of carbon nanotubes // *Appl. Phys. A.* – 1998. – V. 67, N 1. – P. 7123–7134.
154. *Kim Y., Luzzi D.E.* Purification of pulsed laser synthesized single wall carbon nanotubes by magnetic filtration // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109, N 35. – P. 16636–16643.
155. *Takahashi H., Goto T., Akiyama K. et al.* A novel extraction method for fullerenes over C-90 in large quantities using hydrothermal treatment // *Mater. Sci. Eng. A.* – 1996. – V. 217. – P. 42–45.
156. *Saito Y.* Nanoparticles and filled nanocapsules // *Carbon.* – 1995. – V. 33, N 7. – P. 979–988.
157. *Nepal D., Kim D.S., Geckeler K.E.* A facile and rapid purification method for single-walled carbon nanotubes // *Carbon.* – 2005. – V. 43, N 3. – P. 660–662.
158. *Zhang H., Sun C.H., Li F. et al.* Purification of multiwalled carbon nanotubes by annealing and extraction based on the difference in van der waals potential // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110, N 19. – P. 9477–9481.
159. *Martinez M.T., Callejas M.A., Benito A.M. et al.* Sensitivity of single wall carbon nanotubes to oxidative processing: structural modification, intercalation and functionalisation // *Carbon.* – 2003. – V. 41. – P. 2247–2256.
160. Nanotechnologies. Characterization of single-wall carbon nanotubes using thermogravimetric analysis (ISO/TS 11308:2011) – International Organization for Standardization. TC 229.
161. *Freiman S., Hooker S., Migler K.* Measurement issues in single wall carbon nanotubes (NIST recommended practice guide, Special publication 960-19). – Science and Engineering Laboratory and Sivaram Arepalli NASA – DSC, 2008. – 78 p.

162. Itkis M.E., Perea D.E., Jung R. Comparison of analytical techniques for purity evaluation of single-walled carbon nanotubes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127, N 10. – P. 3439–3448.
163. Holzinger M., Hirsch A., Bernier P. et al. A new purification method for single-wall carbon nanotubes (SWNTs) // *Appl. Phys. A.* – 2000. – V. 70, N 5. – P. 599–602.
164. Czerw R., Liu J., Carroll D.L. Electronic effects in scanning tunnelling microscopy of metal-filled multiwalled carbon nanotubes // *New J. Phys.* – 2004. – V. 6. – P. 31–38.
165. Zhang J., Zhang L., Khabashesku V.N. et al. Self-assembly of sidewall functionalized singlewalled carbon nanotubes investigated by scanning tunneling microscopy // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112, N 31. – P. 12321–12325.
166. Yanchuk I.B., Koval's'ka E.O., Brichka A.V., Brichka S.Ya. Raman scattering studies of the influence of thermal treatment of multi-walled carbon nanotubes on their structural characteristics // *Ukrainian J. Phys.* – 2009. – V. 54, N 4. – P. 407–412.
167. Kim U.J., Liu X.M., Furtado C.A. et al. Infrared-active vibrational modes of single-walled carbon nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – V. 95, N 15. – P. 157402–157404.
168. Misra A., Tyagi P.K., Rai P. et al. FTIR spectroscopy of multiwalled carbon nanotubes: a simple approach to study the nitrogen doping // *J. Nanosci. Nanotechn.* – 2007. – V. 7, N 6. – P. 1820–1823.
169. Nanotechnologies. Characterization of single-wall carbon nanotubes using thermogravimetric analysis (ISO/TS 10867:2010) – International Organization for Standardization. TC 229.
170. Cao A., Xu C., Liang J. X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – V. 344, N. 1–2. – P. 13–17.
171. Hayashi S., Hoshi F., Ishikura T. et al. ^{13}C NMR study of ^{13}C -enriched single-wall carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of methane // *Carbon.* – 2001. – V. 41, N 15. – P. 3047–3056.

Поступила 04.05.2011, принята 18.01.2012

Фізико-хімічні засади методів очистки вуглецевих нанотрубок (огляд)

Є.О. Ковальська, М.Т. Картель, Г.П. Приходько, Ю.І. Семенцов

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, evgeniya1209@ukr.net*

Обговорено фізико-хімічні основи методів очистки вуглецевих нанотрубок. Встановлено, що присутність вуглецевих або металічних домішок в структурі вуглецевих нанотрубок залежить від методу синтезу та експериментальних умов, а також від властивостей вихідної сировини. Наведено приклади очистки вуглецевих нанотрубок в залежності від способу синтезу та типів домішок в їх графеновому остові. Описано можливі методи контролю ступеня очистки вуглецевих нанотрубок.

Physical and chemical fundamentals of purification methods for carbon nanotubes (review)

E.O. Koval's'ka, M.T. Kartel, G.P. Prikhod'ko, Yu.I. Sementsov

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov str., Kyiv, 03164, Ukraine, evgeniya1209@ukr.net*

The physical and chemical fundamentals of purification methods for carbon nanotubes are discussed. It is established that the presence of carbon or metal impurities in the structure of carbon nanotubes depends on the method of synthesis and the experimental conditions, as well as the properties of the feedstock. The examples of the purification of carbon nanotubes depending on the method of their synthesis and types of impurities in graphene core are given. The possible methods for control the degree of purification of carbon nanotubes are described.