

PACS numbers: 68.35.bp, 81.05.U-, 81.07.Wx, 81.70.Pg, 82.45.Jn, 82.45.Yz, 82.65.+r

## Влияние физико-химических воздействий на свойства углеродных нанотрубок

А. Д. Шевченко, Г. Д. Ильницкая\*, М. А. Маринич\*, И. Н. Зайцева\*

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

*\*Институт сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,  
ул. Автозаводская, 2,  
04074 Киев, Украина*

Рассматриваются свойства углеродных нанотрубок после разных химических обработок. После выполнения химической обработки порошков исходных углеродных нанотрубок снижается содержание примесей в виде несгораемого остатка с 13,5% до 0,77%, что приводит к повышению адсорбционно-структурных характеристик. В результате исследований влияния температурных воздействий на углеродные нанотрубки изучен механизм их окисления кислородом воздуха после различных химических обработок. Показано, что после выполнения модификации поверхности порошков углеродных нанотрубок исходных и после дополнительной обработки ферромагнитными частицами железа на порядок усиливаются их магнитные характеристики. Установлено, что после выполнения модификации поверхности образцов углеродных нанотрубок ферромагнитными частицами железа снижаются их адсорбционно-структурные характеристики.

Розглянуто властивості вуглецевих нанотрубок після різних хімічних оброблень. Після виконання хімічного оброблення порошків вихідних вуглецевих нанотрубок зменшується вміст домішок у вигляді неспалимого залишку з 13,5% до 0,77%, що призводить до підвищення адсорбційно-структурних характеристик. У дослідженні впливу температурних дій на вуглецеві нанотрубки вивчено й механізм їх окиснення киснем повітря після різних хімічних оброблень. Показано, що після модифікації поверхні порошків вуглецевих нанотрубок вихідних і після додаткового хімічного оброблення феромагнітними частинками заліза на порядок посилюються їхні магнітні характеристики. Встановлено, що після модифікації поверхні зразків вуглецевих нанотрубок феромагнітними частинками заліза понижуються їхні адсорбційно-структурні характеристики.

The properties of carbon nanotubes after different chemical treatments are considered. After chemical treatment of powders of initial carbon nanotubes, the content of such an impurity as the unburned rest is decreased from 13.5% to 0.77% that results in increase in adsorption–structural characteristics. As a result of investigations of influence of temperature on carbon nanotubes, the mechanism of their oxidation by oxygen of air after various chemical treatments is investigated. As shown, after modification of a surface of powders of initial carbon nanotubes and nanotubes subjected to additional chemical treatment with ferromagnetic iron particles, their magnetic characteristics increase by a factor of ten. As revealed, after modification of a surface of carbon-nanotube samples with ferromagnetic iron particles, their adsorption–structural characteristics are dropped.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, удельная площадь поверхности, адсорбционно-структурные характеристики, объём и радиус пор, модифицирование поверхности, магнитные характеристики.

*(Получено 22 ноября 2013 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в материаловедении создание наноразмерных материалов является одним из перспективных направлений. В этом быстро развивающемся направлении все более заметную роль играют углеродные наноматериалы. Последнее время в технологиях получения и применения наноматериалов размером от 1 до 100 нм все более заметную роль играют кластеры углерода, самыми многообещающими из которых являются углеродные нанотрубки [1–3].

Углеродные нанотрубки — это большие молекулы, состоящие исключительно из атомов углерода; они являются новой аллотропной формой углерода. Главная особенность этих молекул — это их каркасная форма. Углеродные нанотрубки (УНТ) имеют самую разнообразную форму: могут быть однослойными (ОУНТ) и многослойными (МУНТ), иметь различные размеры, быть прямыми и спиральными.

Установлено, что при синтезе УНТ образуются нитевидные структуры цилиндрической формы как многослойные, так и однослойные с диаметром в 0,8–5,0 нанометров и длиной до нескольких сотен микрометров [4]. Внутри трубок и на внешней поверхности могут содержаться примеси металлов-катализаторов, применяемых в синтезе УНТ, а также примеси аморфного углерода в виде сажи и графитизированных включений, фуллеренов и других наночастиц. При этом, несмотря на кажущуюся хрупкость и даже ажурность, нанотрубки оказались на редкость прочным материалом, как на растяжение, так и на изгиб. Более того, под действием механических напряжений, превышающих критические, нано-

трубки не «рвутся» и не «ломаются», а просто-напросто перестраиваются. При этом нанотрубки имеют целый спектр самых неожиданных электрических, магнитных, оптических свойств. Так, например, в зависимости от конкретной схемы сворачивания графитовой плоскости, нанотрубки могут быть как проводниками, так и полупроводниками. Поэтому нанотрубки могут иметь самые разнообразные области применений. Во-первых, нанотрубки могут быть использованы в качестве микроскопических нитей, стержней, в качестве упрочняющей арматуры. Как показывают результаты экспериментов и численного моделирования, модуль Юнга однослойной нанотрубки достигает величин порядка 1–5 ТПа, что на порядок больше, чем у стали [5–7].

Пустоты внутри нанотрубок (и углеродных каркасных структур вообще) также привлекают внимание. Эксперименты показали, что интеркаляция (т.е. внедрение) атомов различных металлов меняет электрические свойства нанотрубок и может даже превратить изолятор в сверхпроводник. Была помещена внутрь нанотрубки целая цепочка из фуллеренов с уже внедрёнными в них атомами гадолиния. Электрические свойства такой необычной структуры сильно отличались как от свойств простой, полый нанотрубки, так и от свойств нанотрубки с пустыми фуллеренами внутри [8].

В нанотрубки можно не только «загонять» атомы и молекулы поодиночке, но и буквально «вливать» вещество. Как показали эксперименты, открытая нанотрубка обладает капиллярными свойствами, то есть она как бы втягивает в себя вещество. Таким образом, нанотрубки можно использовать как микроскопические контейнеры для перевозки химически или биологически активных веществ: белков, ядовитых газов, компонентов топлива и даже расплавленных металлов. Попав внутрь нанотрубки, атомы или молекулы уже не могут выйти наружу: концы нанотрубок надёжно «запаяны», а углеродное ароматическое кольцо слишком узкое для большинства атомов. В таком виде активные атомы или молекулы можно безопасно транспортировать. Попав в место назначения, нанотрубки раскрываются с одного конца (а операции «запаивания» и «распаивания» концов нанотрубок уже вполне под силу современной технологии) и выпускают своё содержимое в строго определённых дозах [9–11].

Таким образом, в будущем углеродные нанотрубки явятся перспективным материалом и смогут иметь самое широкое применение в разных областях науки и техники.

В настоящее время развиваются работы в области исследования применения модифицированных наноуглеродных материалов в медицине в качестве носителей лекарственных препаратов [12]. В связи с этим исследование влияния физико-химических воздействий на свойства углеродных нанотрубок является актуальной задачей.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования выполняли на углеродных нанотрубках производства фирмы «АЛИТ», полученных методом газофазного каталитического осаждения углеводородов на никель-магниевом катализаторе [13]. Исходный материал дополнительно подвергали химической обработке для устранения с поверхности нанотрубок остатков металлических примесей и уменьшения содержания рентгеноаморфного углерода. После обработки исходного порошка углеродных нанотрубок (УНТ1) раствором соляной кислоты получали образцы углеродных нанотрубок (УНТ2), потом этот материал обрабатывали смесью хромовой и серной кислот и получали образцы (УНТ3). На нанотрубки исходные и после разных химических обработок наносили мелкодисперсные частицы железа из раствора водной суспензии оксида железа.

В полученных порошках углеродных нанотрубок определяли общее содержание примесей и включений в виде несгораемого остатка [14]. Элементный состав примесей и включений измеряли методом рентгенофлуоресцентного интегрального анализа с применением растрового электронного микроскопа «BS-340» и энергодисперсионного анализатора рентгеновских спектров «Link-860». Для определения элементного состава примесей и включений используется программа количественного анализа ZAF-4FLS, разработанная фирмой Link (Англия) [15].

Адсорбционно-структурные и физико-химические исследования выполняли классическим методом адсорбции газов при низких температурах в соответствии с принципом БЭТ с помощью газоадсорбционного анализатора NOVA 2200 («Quantachrome», USA) [16] и «Accusorb 2100» («Культроникс»), которые предназначены для измерения пористости, удельной площади поверхности, объема и радиуса пор. Степень гидрофильности оценивали по изменению величины свободной энергии насыщения поверхности порошков парами воды [17].

Масс- и термодесорбционные спектры снимали с использованием масс-спектрометра МИ 1201 в интервале температур 20–600°C со скоростью нагрева 30 град/мин при вакууме  $10^{-6}$  Па [18].

Термостойкость углеродных нанотрубок оценивалась методом термографии и дифференциальным термическим анализом. Согласно термографическому анализу, были получены ТГ-кривые, определяющие зависимость относительного изменения массы образца. Дифференциальный термический анализ показывал изменение массы образца от температуры нагрева. Исследования термостойкости углеродных нанотрубок выполняли в температурном интервале 293–1173 К.

При исследованиях в порошках контролировали магнитные

свойства по изменению их удельной магнитной восприимчивости и магнитного момента. Измерения магнитного момента выполняли на вибрационном магнитометре «Vibrating Magnetometer 7404 VSM» (фирмы «Lake Shore Cryotronics, Inc», США). Магнитометр позволяет экспериментально исследовать магнитный момент в диапазоне  $10^{-7}$ – $10^3$  ед и широком интервале температур 8–1273 К. При этом магнитный момент измеряется непосредственно в компьютерно-автоматизированных условиях всех типов материалов. Магнитометр позволяет измерять петли гистерезиса и их параметры: намагниченность насыщения, остаточную намагниченность, коэрцитивную силу, магнитную восприимчивость.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований физико-химических характеристик порошков углеродных нанотрубок исходных и после разных химических обработок представлены в табл. 1.

Как следует из табл. 1, после выполнения химической обработки порошков исходных углеродных нанотрубок, снижается содержание примесей в виде несгораемого остатка с 13,5% до 0,77%, что приводит к увеличению адсорбционно-структурных характеристик и гидрофильности порошков (свободная энергия насыщения поверхности парами воды).

Оценка элементного состава примесей и включений в порошках углеродных нанотрубок, выполненная с помощью рентгеноспектрального анализа, приведена в табл. 2.

Из таблицы 2 следует, что дополнительная химическая обработка исходных порошков углеродных нанотрубок способствует снижению никеля, магния, железа при переходе от образца УНТ1 к образцу УНТ3.

**ТАБЛИЦА 1.** Физико-химические характеристики порошков углеродных нанотрубок исходных и после разных химических обработок.

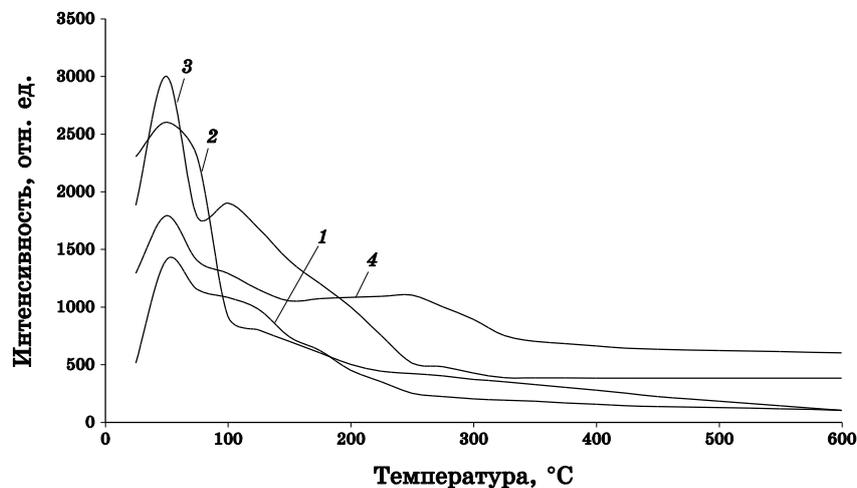
Характеристика	Исследуемые образцы		
	УНТ1	УНТ2	УНТ3
Несгораемый остаток, %	13,5	1,80	0,77
Содержание рентгеноаморфного углерода, масс. %	7,2	5,0	0,0
Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	92,8	113,6	138,4
Объем пор, мл/г	0,3243	0,4383	0,5456
Радиус пор, Å	83,4	95,81	97,63
Свободная энергия насыщения поверхности парами воды, Дж/г-моль	30,4	39,6	40,1

Таким образом, установлено, что способы химической обработки, обеспечивающие удаление остатков катализаторов и окисление аморфного углерода, увеличивают удельную поверхность, общую пористость и изменяют гидрофильность поверхности углеродных нанотрубок.

Были исследованы термодесорбционные спектры поверхности образцов УНТ с помощью масс-спектрометрии. Основными продуктами термодесорбции, фиксируемыми на поверхности частиц УНТ, были пары воды, монооксид (СО) и двуоксид (СО<sub>2</sub>) углерода. В незначительных количествах присутствовал атомарный и молекулярный кислород.

**ТАБЛИЦА 2.** Результаты элементного состава углеродных нанотрубок УНТ1, УНТ2, УНТ3.

Элемент	Содержание примесей и включений в исследуемых образцах, атом. %		
	УНТ1	УНТ2	УНТ3
С	97,19	96,85	96,82
О	2,11	2,90	2,94
Cl	0,08	0,04	0,04
Ni	0,23	0,04	0,04
Mg	0,21	0,07	0,05
Fe	0,18	0,10	0,11
Итого	100,0	100,0	100,0



**Рис. 1.** Термодесорбционные спектры паров воды для образцов УНТ2 (1), УНТ1 (2), УНТ4 (3) и УНТ3 (4).

Исследовали влияние различных химических обработок на степень окисления углеродных нанотрубок: влияние обработки соляной кислотой (УНТ1), смесью концентрированных азотной и соляной кислот (УНТ2), смесью хромовой и серной кислот (УНТ4) и смесью концентрированных серной и азотной кислот (УНТ3).

На рисунке 1 сопоставлены термодесорбционные спектры паров воды для образцов УНТ1, УНТ2, УНТ3 и УНТ4. Пары воды для всех образцов имеют максимум при температуре 50°C, что соответствует физической десорбции адсорбированной воды на образце.

Из рисунка 1 следует, что выполнение различных химических обработок с применением окислителей повышает адсорбционную активность углеродных нанотрубок и повышает количество адсорбированных на них паров воды.

Таким образом, установлено, что максимумы физической адсорбции паров воды для образцов УНТ располагаются в следующем порядке: УНТ4 > УНТ2 > УНТ3 > УНТ1. На образце УНТ3 при температуре 250°C наблюдается максимум десорбции химически связанной воды.

Термостойкость углеродных нанотрубок оценивали по кривым зависимости степени окисления от температуры.

На рисунке 2 сопоставлены ТГ-кривые для различных образцов углеродных нанотрубок.

Из рисунка 2 следует, кривые окисления расположены в следующем порядке: УНТ1 > УНТ4 > УНТ3 > УНТ2.

Степень окисления углеродных нанотрубок рассчитывали по потере массы образца в зависимости от температуры [в масс.%] по ТГ-

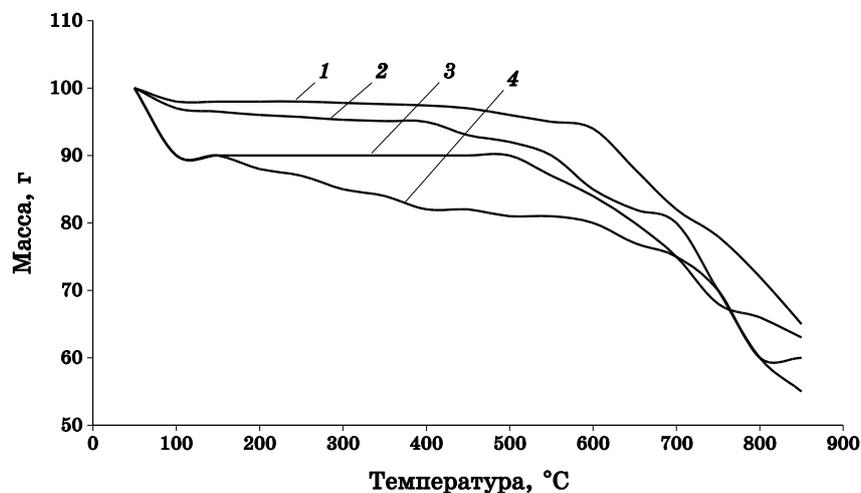


Рис. 2. ТГ-кривые для различных образцов углеродных нанотрубок УНТ1 (1), УНТ4 (2), УНТ3 (3), УНТ2 (4).

кривым (рис. 3).

Из рисунка 3 следует, что степень окисления углеродных нанотрубок, подвергнутых обработке смесью концентрированных азотной и соляной кислот (УНТ2), становится ниже, чем степень окисления УНТ1.

Обработка углеродных нанотрубок смесью хромовой и серной

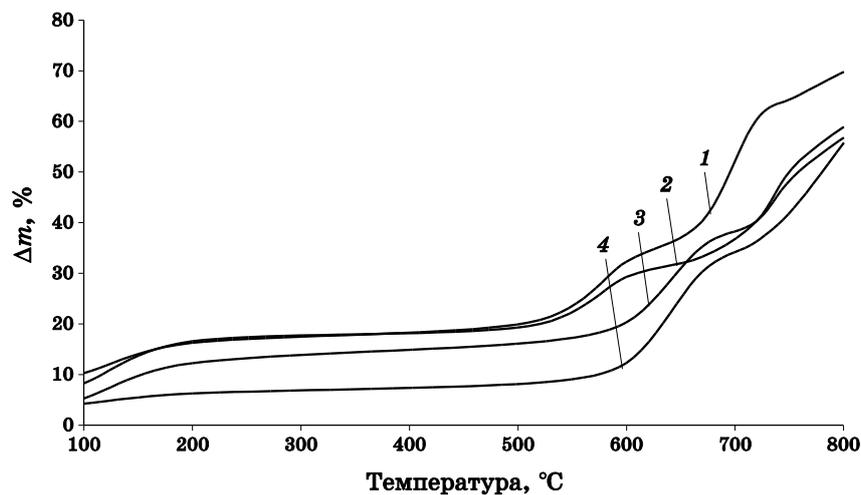


Рис. 3. Зависимость степени окисления образцов углеродных нанотрубок от температуры УНТ1 (1), УНТ2 (4), УНТ4 (2), УНТ3 (3).

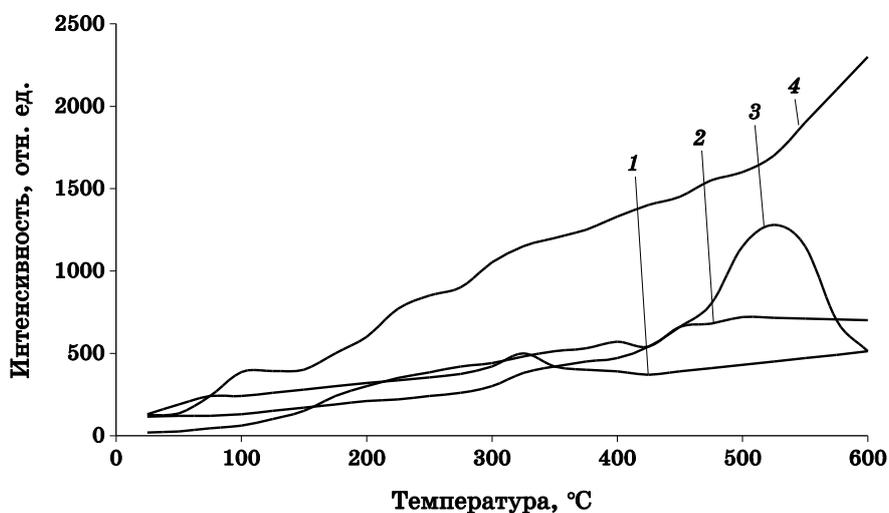


Рис. 4. Термодесорбционные спектры CO, полученные на образцах углеродных нанотрубок УНТ1 (1), УНТ2 (2), УНТ4 (3), УНТ3 (4).

кислот (УНТ3) снижает скорость их окисления ещё больше. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что в результате обработки смесью серной и хромовой кислот уменьшилось содержание аморфного углерода в материале.

Для оценки влияния различных химических обработок на процесс окисления несомненный интерес представляют термодесорбционные спектры, полученные на образцах углеродных нанотрубок УНТ1, УНТ2, УНТ3, УНТ4. На рисунке 4 представлены термодесорбционные спектры монооксида углерода, полученные на образцах УНТ1, УНТ2, УНТ3 и УНТ4.

Из рисунка 4 следует, что максимальное количество СО фиксируется на образце УНТ3. Кривые десорбции СО в области температур 450–550°C на образцах УНТ1 и УНТ2 близки по значениям. При этом интенсивность десорбции СО для УНТ4 выше интенсивности десорбции для образцов УНТ1 и УНТ2 на два порядка.

На рисунке 5 представлены термодесорбционные спектры двуоксида углерода, полученные на образцах углеродных нанотрубок.

Из рисунка 5 следует, что максимальное количество двуоксида углерода десорбируется также с образца УНТ4 при температуре 200°C.

Количество двуоксида углерода, десорбируемого с образцов УНТ1, УНТ2 и УНТ3 при температуре 200°C, меньше в 4 раза, чем с образца УНТ4. Наблюдаемое повышенное количество СО и СО<sub>2</sub> связано с тем, что, по-видимому, обработка смесью хромовой и серной кислот приводит к тому, что на поверхности находится большое количество кислородосодержащих функциональных групп, образу-

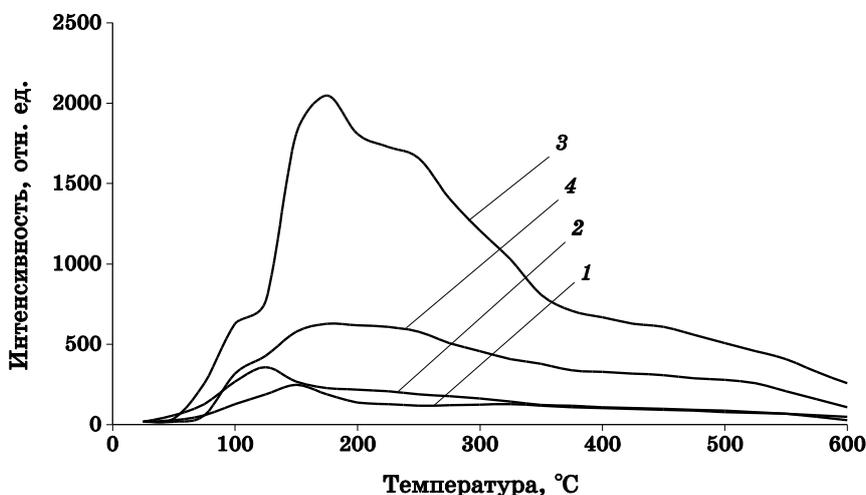


Рис. 5. Термодесорбционные спектры СО<sub>2</sub>, полученные на образцах углеродных нанотрубок УНТ2 (1), УНТ1 (2), УНТ4 (3) и УНТ3 (4).

ющихся при окислении аморфного углерода, которые и фиксируются на термодесорбционных спектрах в виде СО и СО<sub>2</sub>.

В результате выполнения исследований влияния температурных воздействий на углеродные нанотрубки, изучен механизм их окисления кислородом воздуха после различных химических обработок. Установлено, что реакция окисления углеродных нанотрубок гетерогенна, экзотермические процессы наблюдаются при температурах до 200°C и связаны с десорбцией паров воды. Эндотермические процессы наблюдаются при 50°C и 770–800°C. Эти процессы, связанные с расходом энергии, и относятся к окислению аморфного углерода: при 50°C идёт десорбция монооксида углерода, находящегося на поверхности образца, а при 770–800°C происходит окисление аморфного углерода диссоциированным кислородом, находящимся на поверхности.

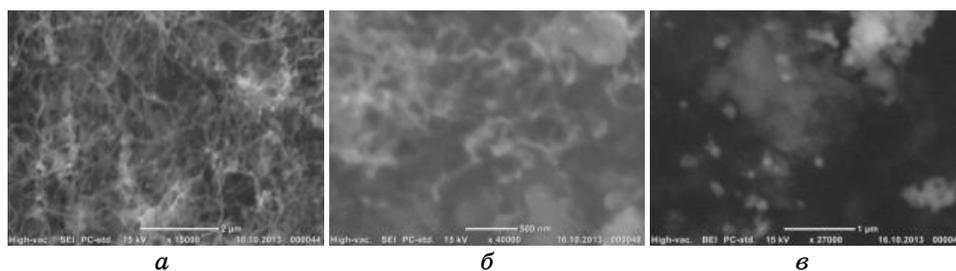
Таким образом, поскольку порошки углеродных нанотрубок содержат несколько форм углеродных составляющих, процесс окисления протекает в 2 этапа: на первом этапе (450–500°C) окисляется более активная фаза (аморфный углерод), а на втором (выше 770°C) происходит окисление непосредственно самих углеродных нанотрубок. Основными продуктами окисления углеродных нанотрубок является СО и СО<sub>2</sub>.

На современном вибрационном магнитометре были исследованы магнитные характеристики образцов углеродных нанотрубок исходные и после химической обработки УНТ1, УНТ2 и УНТ3. Результаты исследований представлены в табл. 3.

Как следует из табл. 3, магнитный момент исходных углеродных нанотрубок составляет 1,56789 емг/г, а после химической обработки и удаления металлических примесей 1,1079 емг/г, а после удаления графитовой составляющей 1,3170 емг/г.

**ТАБЛИЦА 3.** Магнитные характеристики образцов углеродных нанотрубок исходных и после разных химических обработок.

Образец	Коэрцитивная сила $H_c$ , Э	Напряжённость магнитного поля при магнитном насыщении образца $H$ , Э	Максимальное значение напряжённости магнитного поля $H_{max}$ , Э	Удельный магнитный момент насыщения $m$ , емг/г	Удельная магнитная восприимчивость $\chi$ , $10^{-4}$ м <sup>3</sup> /кг
УНТ1	52,05	5200,0	6000	1,56789	0,038
УНТ2	59,15	6300,0	7000	1,1079	0,022
УНТ3	57,60	6066,7	6500	1,3170	0,027



**Рис. 6.** СЕМ-микрофотографии образца углеродных нанотрубок УНТ3: *а* — исходных и после модификации их поверхности ферромагнитными частицами; *б* — в режиме SEI; *в* — в режиме BEI.

На нанопорошки углеродных нанотрубок УНТ1, УНТ2 и УНТ3 наносили мелкодисперсные частицы железа из водной суспензии 10% оксида железа ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

При модифицировании частицы оксида железа, закрепляясь на активных центрах поверхности углеродных нанотрубок за счёт ненасыщенных связей, способствуют усилению магнитных свойств этих порошков.

На сканирующем микроскопе Neo Scope JCM-6000 (фирма JEOL, Япония) были получены микрофотографии углеродных нанотрубок УНТ3 исходных и после модификации их поверхности. На рисунке 6, *а* показано изображение углеродных нанотрубок исходных — до нанесения на их поверхность ферромагнитных частиц оксида железа ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). На рисунке 6, *б*, *в* показано изображение углеродных нанотрубок с частицами ферромагнитного порошка на их поверхности в режиме SEI (рис. 6, *б*) и в режиме BEI (рис. 6, *в*), в котором светлые пятна указывают на металлическое происхождение материала — частицы нанесённого железа.

В образце порошка углеродных нанотрубок УНТ3 было определено содержание атомарного железа, которое составило 9,4 атом.%.

В образцах углеродных нанотрубок УНТ1, УНТ2 и УНТ3 после их модификации поверхности ферромагнитными частицами оксида железа ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) определяли адсорбционно-структурные характеристики: удельную площадь поверхности, объем и радиус пор, а также гидрофильность. Результаты измерений представлены в табл. 4.

Магнитные характеристики образцов исходных углеродных нанотрубок после модификации их поверхности ферромагнитными частицами оксида железа ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) представлены в табл. 5.

Как следует из табл. 5, магнитные характеристики углеродных нанотрубок повышаются после модификации их поверхности ферромагнитными частицами оксида железа ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). После выполнения модификации поверхности углеродных нанотрубок УНТ1, УНТ2 и УНТ3 увеличивается их удельная магнитная восприимчи-

**ТАБЛИЦА 4.** Адсорбционно-структурные характеристики углеродных нанотрубок УНТ1, УНТ2 и УНТ3 после модификации их поверхности ферромагнитными частицами оксида железа ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Характеристика	Исследуемые образцы		
	УНТ1	УНТ2	УНТ3
Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	89,8	112,4	132,1
Объем пор, $\text{мл}/\text{г}$	0,3643	0,4772	0,6756
Радиус пор, $\text{Å}$	81,4	93,81	95,8260
Свободная энергия насыщения поверхности парами воды, $\text{Дж}/\text{г-моль}$	37,4	40,5	46,4

**ТАБЛИЦА 5.** Магнитные характеристики образцов исходных углеродных нанотрубок после модификации их поверхности ферромагнитными частицами оксида железа ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Образец	Коэрцитивная сила $H_c$ , Э	Напряжённость магнитного поля при магнитном насыщении образца $H$ , Э	Максимальное значение напряжённости магнитного поля $H_{\text{max}}$ , Э	Удельный магнитный момент насыщения $m$ , $\text{emu}/\text{г}$	Удельная магнитная восприимчивость $\chi$ , $10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг}$
УНТ1	23,742	8000,0	8000	35,983	0,562
УНТ2	44,908	8000,1	8000	7,2974	0,114
УНТ3	38,703	7400,0	7400	7,7782	0,131

вость и магнитный момент и снижается коэрцитивная сила.

В результате выполненной модификации поверхности углеродных нанотрубок УНТ1, УНТ2 и УНТ3 частицами оксида железа ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) получены порошки углеродных нанотрубок с высокими магнитными характеристиками, которые будут использованы при создании магниточувствительных композиций для применения в онкологии.

#### 4. ВЫВОДЫ

1. Установлено, что после выполнения химической обработки порошков исходных углеродных нанотрубок снижается содержание примесей в виде несгораемого остатка с 13,5% до 0,77%, что приво-

дит к повышению адсорбционно-структурных характеристик и гидрофильности порошков (свободная энергия насыщения поверхности парами воды).

2. В результате выполнения исследований влияния температурных воздействий на углеродные нанотрубки изучен механизм их окисления кислородом воздуха после различных химических обработок. Установлено, что реакция окисления углеродных нанотрубок гетерогенна, экзотермические процессы наблюдаются при температурах до 200°C и связаны с десорбцией паров воды. Эндотермические процессы наблюдаются при 50°C и 770–800°C. Эти процессы, связанные с расходом энергии, относятся к окислению аморфного углерода: при 50°C идёт десорбция монооксида углерода, находящегося на поверхности образца, а при 770–800°C происходит окисление аморфного углерода диссоциированным кислородом, находящимся на поверхности.

3. Показано, что после выполнения модификации поверхности порошков углеродных нанотрубок исходных и после дополнительной химической очистки на порядок усиливаются их магнитные характеристики.

4. Установлено, что после выполнения модификации поверхности образцов углеродных нанотрубок снижаются их адсорбционно-структурные характеристики и гидрофильность поверхности.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Ткачев, И. В. Золотухин, *Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур* (Москва: Изд-во Машиностроение-1: 2007).
2. Н. Кабаяси, *Введение в нанотехнологию* (Москва: БИНОМ Лаборатория знаний: 2008) (пер. с япон.).
3. Ю. И. Головин, *Введение в нанотехнику* (Москва: Машиностроение: 2007).
4. Э. Г. Раков, *Нанотрубки и фуллерены: учебное пособие* (Москва: Логос: 2006).
5. S. C. Tsang, P. J. S. Harris, and M. L. H. Green, *Nature (London)*, **362**: 520 (1993).
6. K. Morisnita and T. Takarada, *Carbon*, **35**: 997 (1997).
7. А. П. Шпак, Ю. А. Куницкий, В. Л. Карбовский, *Кластерные и наноструктурные материалы* (Киев: Академперіодика: 2001).
8. И. В. Золотухин и др., *Письма в ЖТФ*, **32**, вып. 5: 28 (2006).
9. А. И. Букатин и др., *Вестник Тамбовского государственного технического университета*, **13**, № 1А: 94 (2007).
10. Э. Г. Раков, *Успехи химии*, **69**, № 1: 41 (2000).
11. Н. В. Глебова, А. А. Нечитайлов, *Письма в ЖТФ*, **36**, вып. 19: 8 (2010).
12. В. Э. Орел, А. Д. Шевченко, Г. П. Богатырева, О. В. Лещенко, А. В. Романов, А. Ю. Рыхальский, И. И. Дзятковская, Н. А. Николов, Н. Н. Дзятковская, И. Б. Щепотин, *Сверхтвердые материалы*, № 3: 42 (2012).

13. Г. П. Богатырева, Г. А. Базалий, Г. Д. Ильницкая, Н. А. Олейник, М. А. Маринич, В. И. Падалко, *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: Сб. научн. тр.* (Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины: 2012), вып. 15: с. 398.
14. *ДСТУ 3292–95. Порошки алмазные синтетические. Общие технические условия* (Киев: Госстандарт Украины: 1996).
15. *Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализатор* (Москва: Мир: 1979) (пер. с англ.).
16. Н. В. Сыч, В. В. Стрелко, Н. Н. Цыба, А.М. Пузий, *Доповіди НАН України*, 7: 144 (2009).
17. Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий, *Межд. науч. конф. «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур» Сб. научн. тр.* (Харьков: НФТЦ МОН и НАН Украины: 2008), с. 299.
18. Г. П. Богатырева, Е. В. Ищенко, М. А. Маринич, А. В. Яцимирский, В. Л. Гвяздовская, *Сверхтвердые материалы*, № 2: 65-40 (2000).

## REFERENCES

1. A. G. Tkachev, I. V. Zolotuhin, *Apparatura i Metody Sinteza Tverdotel'nykh Nanostruktur* (Moscow: Izd-vo Mashinostroenie-1: 2007) (in Russian).
2. N. Kabayashi, *Vvedenie v Nanotekhnologiyu* [Introduction to Nanotechnology] (Moscow: BINOM Laboratoriya Znaniy: 2007) (Russian translation).
3. Yu. I. Golovin, *Vvedenie v Nanotekhniku* (Moscow: Mashinostroenie: 2007) (in Russian).
4. Ye. G. Rakov, *Nanotrubki i Fullereny: Uchebnoe Posobie* (Moscow: Logos: 2006) (in Russian).
5. S. C. Tsang, P. J. S. Harris, and M. L. H. Green, *Nature (London)*, **362**: 520 (1993).
6. K. Morisnita and T. Takarada, *Carbon*, **35**: 997 (1997).
7. A. P. Shpak, Yu. A. Kunitskiy, and V. L. Karbovskiy, *Klasternye i Nanostrukturnyye Materialy* (Kiev: Akadempriodika: 2001) (in Russian).
8. I. V. Zolotukhin et al., *Pis'ma v ZhTF*, **32**, No. 5: 28 (2006) (in Russian).
9. A. I. Bukatin et al., *Vestnik Tambovskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta*, **13**, No. 1A: 94 (2007).
10. Ye. G. Rakov, *Uspekhi Khimii*, **69**, No. 1: 41 (2000) (in Russian).
11. N. V. Glebova and A. A. Nechitaylov, *Pis'ma v ZhTF*, **36**, No. 19: 8 (2010) (in Russian).
12. V. Ye. Orel, A. D. Shevchenko, G. P. Bogatyryova, O. V. Leshchenko, A. V. Romanov, A. Yu. Rykhal'skiy, I. I. Dzyatkovskaya, N. A. Nikolov, N. N. Dzyatkovskaya, and I. B. Shchepotin, *Sverkhkhtvyordyye Materialy*, No. 3: 42 (2012) (in Russian).
13. G. P. Bogatyryova, G. A. Bazaliy, G. D. Il'nitskaya, N. A. Oleynik, M. A. Marinich, and V. I. Padalko, *Porodorazrushayushchiy i Metalloobrabatyvayushchiy Instrument — Tekhnika i Tekhnologiya Ego Izgotovleniya i Primeneniya: Sbornik Nauchnykh Trudov* (Kiev: ISM im. V. N. Bakulya NAN Ukrainy: 2012), No. 15: 398 (in Russian).
14. *DSTU 3292–95. Poroshki Almaznyye Sinteticheskie. Obshchie Tekhnicheskie*

- Usloviya* (Kiev: Gosstandart Ukrainy: 1996) (in Russian).
15. *Rastrovaya Ehlektronnaya Mikroskopiya i Rentgenovskiy Mikroanalizator* (Moscow: Mir: 1979) (Russian translation).
  16. N. V. Sych, V. V. Strelko, N. N. Tsyba, and A.M. Puziy, *Dopovidi NAN Ukrainy*, **7**: 144 (2009) (in Russian).
  17. G. P. Bogatyryova, M. A. Marinich, G. A. Bazaliy, *Mezhd. Nauch. Konf. 'Fiziko-Khimicheskie Osnovy Formirovaniya i Modifikatsii Mikro- i Nanostruktur' Sb. Nauchn. Tr.* (Khar'kov: NFTC MON i NAN Ukrainy: 2008), p. 299 (in Russian).
  18. G. P. Bogatyryova, E. V. Ishchenko, M. A. Marinich, A. V. Yatsimirskiy, V. L. Gvyazdovskaya, *Sverkhtvyordyye Materialy*, No. 2: 65-40 (2000) (in Russian).