

КИСЛОТНО-ОСНОВНЕ ТИТРУВАННЯ МОДИФІКОВАНИХ БАГАТОШАРОВИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Г.С. Гунько¹, Є.О. Ковальська¹, Ю.М. Больбух¹,
Є. Шкварек², Я. Скубішевська-Зієба²

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, gunko_galyna@ukr.net

²Університет Марії Кюрі-Склодовської
пл. Марії Кюрі-Склодовської, 3, Люблін, 20-031, Польща

Досліджено зміну густини поверхневого заряду в залежності від рН багатошарових вуглецевих нанотрубок методом кислотно-основного титрування, який базується на визначенні точки нульового заряду або точки еквівалентності. Показано, що густина поверхневого заряду нанотрубок, декорованих сполуками церію, залежить від структури та складу поверхні, зокрема концентрації кисеньвмісних груп та умов відновлення церію в процесі декорування нанотрубок. Густина поверхневого заряду зразків немодифікованих вуглецевих нанотрубок, в порівнянні з декорованими нанотрубками, значно нижча, що свідчить про меншу дефектність поверхні та вміст функціональних груп. Відбувається зростання густини поверхневого заряду у випадку окиснених нанотрубок пероксидом водню. Модифікування 3-амінопропілтриетоксисиланом забезпечує подібні адсорбційні властивості граничних шарів нанотрубок вище і нижче ізоелектричної точки. Модифікування окиснених нанотрубок олігомером 2-гідроксиетилметакрилатом, зі зміною знаку на позитивний, сприяє значному зростанню густини поверхневого заряду, який забезпечує стабільність дисперсії вуглецевих нанотрубок та зростання активності поверхні в адсорбційних процесах.

Вступ

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ), як об'єкти з унікальною розмірністю, формою, фізичними властивостями, вважаються перспективним матеріалом для застосування в різноманітних сферах. Розмір, форма і склад ВНТ обумовлюють їхні фізико-хімічні характеристики (розчинність, щільність, електрокінетичний потенціал, дзета-потенціал, електричний заряд і т.д.) та визначають їхню взаємодію з іншими структурами.

Велика кривизна графенової поверхні ВНТ та зміна топології зв'язків атомів на ній призводять до зміни їхніх хімічних потенціалів. Крім високого потенціалу, ВНТ проявляють гідрофобні властивості, а, отже, дуже погано розчиняються у воді та здатні формуватися у пучки за рахунок сил Ван-дер-Ваальса. Це, в свою чергу, звужує сфери їхнього застосування. Нековалентна або ковалентна функціоналізація поверхні нанотрубок дозволяє підвищити їхню дисперсність та солюбілізацію [1, 2] і, таким чином, отримати нанотрубки з бажаними характеристиками.

Окремо виділяють сорбційні властивості ВНТ, які обумовлені високими значеннями їхньої питомої поверхні, наявністю внутрішньої порожнини та поперечний розріз, розмір якого перевищує розмір молекули. Велика питома поверхня вуглецевих нанотрубок збільшує їх адсорбційну ємність, хімічну реакційну здатність і каталітичні властивості. Сорбційна активність ВНТ визначається вмістом та кислотно-основними властивостями поверхневих функціональних груп [3, 4]. Було показано, що ці властивості змінюються при температурній обробці в інертній атмосфері [5], декоруванні наночастинками оксидів

металів [6], окисненні пероксидом водню H_2O_2 з наступною вторинною функціоналізацією 2-гідроксиетилметакрилатом (ГЕМА) [7]. Відомо, що при $pH=7$ ВНТ формують стабільну колоїдну систему з електрокінетичним потенціалом 56 мВ, що пов'язано з присутністю негативно заряджених карбоксильних груп в окиснених нанотрубках [8].

В залежності від рівня активації вуглецю, крім морфологічних характеристик, змінюються і структурні, які визначаються ступенем функціоналізації поверхні ВНТ. Ступінь функціоналізації в свою чергу характеризує густину поверхневого заряду ВНТ.

Метою представленої роботи було дослідження властивостей граничних шарів багат шарових вуглецевих нанотрбок (БШВНТ), а саме густини поверхневого заряду (ГПЗ), в залежності від природи модифікатора.

Матеріали та методи дослідження

Для проведення кислотно-основного аналізу графенової поверхні ВНТ були використані зразки багат шарових вуглецевих нанотрбок та їхні модифіковані форми.

Досліджувані зразки *серії 1* сертифіковані ВНТ_{Greece} (97%, NanothinX, Greece) чистотою – 97,1%, вмістом каталізатора – 2,9% та аморфного вуглецю < 11%. Зразки вуглецевих нанотрбок модифікували декоруванням сполуками наночасток церію ($Ce(NO_3)_3$) [6]. Композити складу Ce_xO_y/VNT з масовими частками оксиду 5,2% та 31%, далі Ce_xO_y/VNT (5,2%) та Ce_xO_y/VNT (31%), відповідно, одержували наступним чином: в посуд із суспензією вуглецевих нанотрбок добавляли розчин $Ce(NO_3)_3$. Після перемішування розчину в нього додавали розчин NaOH до встановлення $pH = 7...7,5$. Готові розчини центрифугували, промивали та сушили протягом 2 год. при 110 °С.

Зразки *серії 2* – багат шарові вуглецеві нанотрбки (ТУ У 24.1-03291669-009:2009), синтезовані шляхом пірогенного розкладу пропілену на залізовмісному каталізаторі. Чистота синтезованих БШВНТ становить 99,2%, а кількість домішок після прожарювання – 0,8% [9]. Очищені від каталізатора БШВНТ окиснювали 50%-ним розчином пероксиду водню при постійному перемішуванні та температурі 80°C протягом 47 год.

Модифікування окиснених нанотрбок 2-гідроксиетилметакрилатом проводили за реакцією поліконденсації мономеру із функціональними групами граничних шарів окиснених нанотрбок. На другій стадії модифіковані нанотрбки диспергували у толуольному розчині ГЕМА у присутності ініціатора радикальної полімеризації. Одержані в такий спосіб нанотрбки містили в граничних шарах олігомерні ланцюги з гідроксильними групами на кінцях.

Модифікування окиснених БШВНТ γ -амінопропілтриетоксисиланом (АПТЕС) проводили у толуолі протягом 5 год. при 80°C, після чого зразки відфільтровували, промивали та висушували.

Приготовані суспензії вуглецевих нанотрбок в $10^{-3}M$ KCl з $pH=3$ піддавали ультразвуковій (УЗ) обробці (Sonicator Misonix, потужність – 500 Вт, частота – 22 кГц) впродовж 30 хв. Вимірювання густини поверхневого заряду вуглецевих нанотрбок проводили методом потенціометричного титрування у розчині KCl за допомогою установки із автоматичною бюреткою Dosimat 665 (Metrohm ООО СН-9100 Херизау (Швейцарія)), точність відліку до 0,001 мл. Робота приладу базується на визначенні поверхневого заряду методом електростатичної індукції. Параметр, що реєструється даним приладом, автоматично перераховується у величину поверхневого заряду за програмою. Основною формулою, яка закладена в програму, є рівняння Нернста, що пов'язує потенціал електродів з активністю іонів, до яких він чутливий [10]. Зміну pH розчинів у часі фіксували за

допомогою приладу PHM240 рН/Ion Meter. Морфологію та елементний склад поверхні ВНТ вивчали методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ ЕДР) (JEOL JSM-5500LV, Японія) після напилення плівки золота за допомогою Jeol JFC 1200 при 25 кВ, трансмісійного електронного мікроскопа (ТЕМ, прилад JEMOOCX-II, 100 кВ, розділення 2,04 Å) та за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС). Для розкладу РФЕС піків використовувались функції Гауса.

Результати та їхнє обговорення

На ТЕМ фотографіях ВНТ *серії 1* (рис. 1) спостерігаються окремі нанотрубки та агломерати, які утворюються завдяки їхньому взаємному закручуванню. Електронні зображення модифікованих ВНТ (рис. 1, б, в) свідчать про наявність наночастинок сполук Се, які частково покривають поверхню нанотрубки.

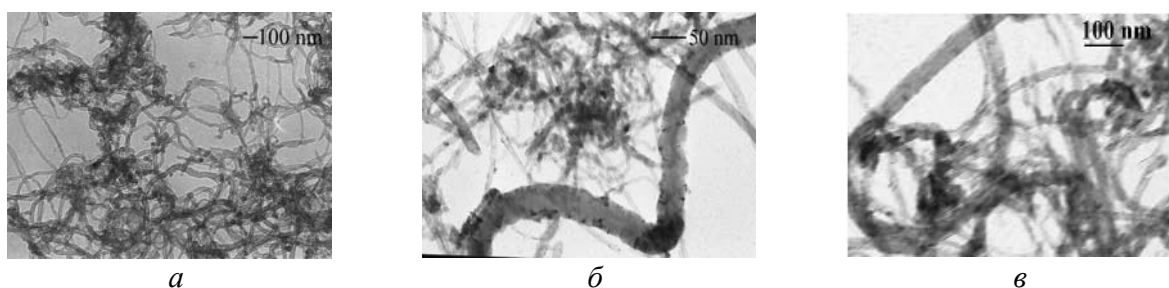


Рис. 1. Фотографії електронних зображень ВНТ *серії 1* (а), $\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{ВНТ}$ (5,2%) (б) та $\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{ВНТ}$ (31%) (в).

Розподіл зовнішніх діаметрів нанотрубок *серії 1* в межах 18–40 нм, кількість графенових шарів становить 15–35. Розміри частинок оксиду церію за даними трансмісійної електронної спектроскопії знаходяться в діапазоні 6–10 нм [6, 11]. Після декорування нанотрубок питома поверхня досліджуваних зразків зменшується від 273 до 50 м²/г, що пов'язано зі значним заповненням поверхні ВНТ наночастинками сполук церію.

Зразки нанотрубок *серії 2* ВНТ також агломеровані та переплетені між собою. Після окиснення пероксидом водню відбувається подрібнення нанотрубок (рис. 2). Слабке світіння на кінцях нанотрубок свідчить про високий вміст там функціональних груп.

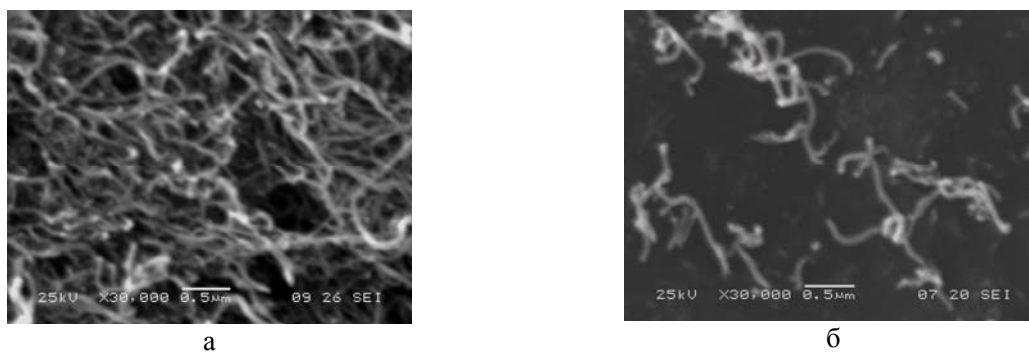


Рис. 2. СЕМ мікрофотографії вихідних (а) і окиснених (б) багат шарових вуглецевих нанотрубок.

Криві залежності щільності поверхневого заряду від рН для зразків ВНТ *серії 1* та 2 подано на рис. 3 та 4. Визначену за ними точку нульового заряду для досліджуваних нанотрубок представлено в табл. 1.

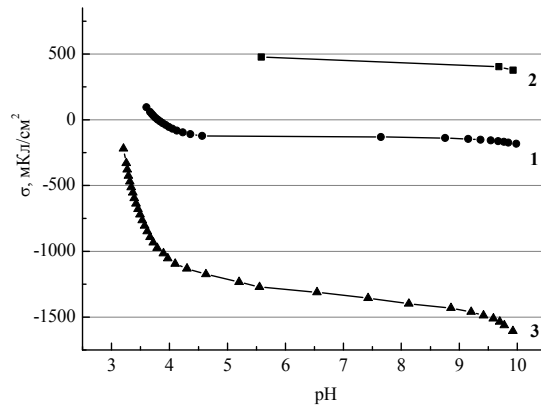


Рис. 3. Залежність густини поверхневого заряду ВНТ *серії 1* від рН у водному розчині 10^{-3} М КСІ: 1–ВНТ, 2– $\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{ВНТ}$ (5,2%), 3– $\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{ВНТ}$ (31%).

Згідно з отриманими результатами (рис. 3) зразки ВНТ *серії 1* мають типову графеноподібну структуру, характерну для вуглецевих нанотрубок. Така структура багата кисеньвмісними функціональними групами, що забезпечує негативні значення густини поверхневого заряду в інтервалі рН 3,8–12 (рис. 3, 1). Зміна ГПЗ для $\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{ВНТ}$ (вміст оксидів 5,2%) в область позитивних значень (рис. 3, 2) та зсув ТНЗ у лужну область пов'язана з нейтралізацією кисеньвмісних груп внаслідок взаємодії з наночастинками сполук церію. В результаті наночастинки сполук церію присутні на поверхні ВНТ у вигляді CeO_2 [6]. За умови заповнення графенової поверхні наночастинками сполук церію до 31% поверхня набуває негативного заряду зі значним збільшенням ГПЗ та зміщенням ТНЗ у кислу область (рис. 3, 3). Цей факт обумовлено появою на поверхні ВНТ церію у вигляді Ce^{3+} [6] і, як наслідок, утворенням $\text{Ce}(\text{OH})_3$ на графеновій поверхні нанотрубок. Згідно з теорією Гуї–Чепмена падіння кривої крутіше в тих місцях, де більше компенсуючих протиіонів та, де їхній розподіл нерівномірний, що характерно для зразків ВНТ із вмістом оксидів церію 31%, і, навпаки, крива більш полого там, де компенсуючих протиіонів мало, а саме – 5,2%.

Згідно з результатами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, які представлені в табл. 2, концентрація С–О зв'язків у структурі зразка $\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{ВНТ}$ (31%) зменшується на 16%, в той час як вміст С=О зв'язків збільшується на 16%. Така зміна свідчить про те, що деякі з гідроксильних груп поверхні ВНТ та їхніх модифікованих форм були втрачені після декорування.

Таблиця 1. Значення рН точки нульового заряду ВНТ у водному розчині 10^{-3} М КСІ

Назва зразка	Серія 1			Серія 2			
	ВНТ	$\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{ВНТ}$ (5,2%)	$\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{ВНТ}$ (31%)	ВНТ вихідні	ВНТ окиснені в H_2O_2	ВНТ $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$	ВНТ ГЕМА– ГЕМА
ТНЗ	3,8	13,22	3,12	8,5	3,58	6,93	11,89

Таблиця 2. Результати математичної обробки РФЕ спектрів для зразків ВНТ, модифікованих сполуками церію

Тип зразка <i>серія 1</i>	Кількісне співвідношення вмісту вуглецю та кисню у зразках (C:O)	Енергії зв'язку електронів з ядрами, eВ			Концентрація функціональних груп за O1s-спектром, % (ат.)
		C1s	O1s	Ce3d	
ВНТ	89 : 11	284,6	532,17	ВНТ	C–O – 82 C=O – 18
Ce _x O _y /ВНТ (5,2%)	90 : 10	284,6	532,44	Ce _x O _y /ВНТ (5,2%)	C–O – 84 C=O – 16
Ce _x O _y /ВНТ (31%)	72 : 28	284,6	532,17	Ce _x O _y /ВНТ (31%)	C–O – 68 C=O – 32

Таким чином, досліджувані зразки *серії 1*, декоровані сполуками церію, мають нерівномірний розподіл наночастинок по поверхні, а також значну кількість агломератів. Густина поверхневого заряду досліджуваних зразків залежить від структури та складу поверхні, зокрема концентрації кисеньвмісних груп та умов відновлення церію в процесі декорування нанотрубок. Зі зміною вмісту декоруючих частинок змінюється природа адсорбційних центрів на поверхні вуглецевих нанотрубок, а, отже, тип іонів при специфічній адсорбції у граничних шарах ВНТ.

Густина поверхневого заряду зразків немодифікованих ВНТ *серії 2* значно нижча, що може свідчити про менші дефектність поверхні та вміст функціональних (кисеньвмісних) груп [12, 13]. Заряд поверхні, на відміну від немодифікованих ВНТ *серії 1*, позитивний у діапазоні рН=3...8,5, тобто наявні кисеньвмісні групи, що, як відомо, забезпечують негативну зарядженість поверхні у водному середовищі, мало поляризовані. Менший вміст активних центрів, які забезпечують зростання густини поверхневого заряду, підтверджується даними РФЕС.

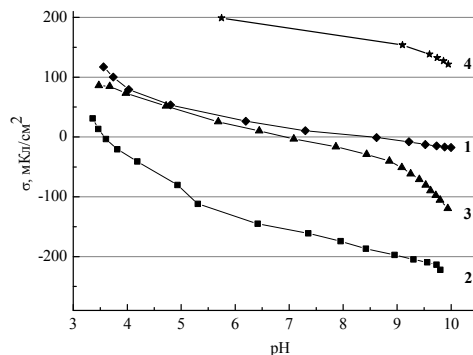


Рис. 4. Залежність густини поверхневого заряду ВНТ *серії 2* від рН у водному розчині 10⁻³М КСІ: 1–вихідні, 2–окиснені в H₂O₂, 3–модифіковані АПТЕС та 4–олігомером ГЕМА.

За даними РФЕС аналізу (табл. 3) на поверхні присутні групи із зв'язками C–O–C (8%, E_b=286,0...286,5 eВ) та C=O (3,7%, E_b=287,3...288,9 eВ) із переважаючою часткою C–O зв'язків (68 %, E_b=532,8...533,8 eВ) від загального вмісту кисню.

Таблиця 3. Вміст різних типів графітових структур та функціональних груп на поверхні БШВНТ, визначених за даними РФЕС

Зразок ВНТ <i>серії 2</i>	Відносна концентрація, %							
	C1s					O1s		
	$E_b = 284,3$ eV C=C	$E_b = 285,3$ eV C-C	$E_b = 286,0...286,5$ eV C-OH C-O-C	$E_b = 287,3...287,6$ eV C=O	$E_b = 288,4...288,9$ eV -O-C=O	$E_b = 531,0...532,1$ eV C=O	$E_b = 532,8...533,8$ eV C-O	$E_b = 534,6...535,4$ eV H ₂ O _{адс.}
Вихідні	48,7	3,96	8,04	1	2,7	31,9	68,1	-
Окиснені в H ₂ O ₂	38,1	33,3	15,4	~0,3	~0,7	2,7	42,5	54,8

Після контакту нанотрубок з H₂O₂, за результатами аналізу РФЕ спектрів, змінюється склад та концентраційний розподіл кисеньвмісних груп. Окиснені нанотрубки більш гідрофільні, про що свідчить значний вміст води [14] (табл.3). Збільшення концентрації кисеньвмісних груп, як і очікувалося, забезпечує зростання густини поверхневого заряду та зсув ТНЗ у кислу область рН (рис. 4, 2).

При модифікуванні окиснених ВНТ органічними (ГЕМА) чи кремнійорганічними (АПТЕС) сполуками відбувається екранування поверхні прищепленими молекулами, що зменшує ГПЗ. Залежність густини поверхневого заряду від рН для окиснених ВНТ з хемосорбованим 3-амінопропілтриетоксисиланом до рН=7 повторює профіль кривої для вихідних ВНТ *серії 2*, проте ТНЗ зсувається в область менших рН (6,9). У лужному середовищі аміновані ВНТ мають більшу ГПЗ, що обумовлено природою прищеплених груп, проте густина поверхневого заряду лишається нижчою, ніж для окиснених зразків. Отже, аміновані нанотрубки мають близьку за модулем величину густини поверхневого заряду у кислому та лужному середовищі, тобто сорбційна активність амінованих нанотрубок по відношенню до катіонів і аніонів зберігається однаковою.

Модифікування ВНТ олігомером ГЕМА сприяє значному зростанню густини поверхневого заряду, який забезпечує стабільність дисперсії ВНТ та зростання активності поверхні в адсорбційних процесах [15]. Висока сорбційна активність поверхні по відношенню до іонів при диспергуванні у водному розчині КСІ проявлялася у зміні рН середовища з часом. Так, у кислому середовищі рН змінюється від 3 до 5 протягом 20 хв, що унеможливило вимірювання поверхневого заряду нижче 5. Стабільність рН в процесі приготування дисперсії відзначалася лише при значеннях 6,2–6,8. При рН вище нейтрального відбувається зворотний процес, тобто після внесення ВНТ до розчину рН починає зсуватися до 7,5, проте, значно повільніше, ніж у кислому середовищі. Густина заряду поверхні вище рН=7 дещо зменшується (рис. 4), але заряд залишається незмінним. Розрахована ТНЗ знаходиться при рН=11,89. Тобто модифіковані олігомером ГЕМА нанотрубки характеризуються стабільністю заряду та його густини у всьому діапазоні рН.

Робота виконана при частковому фінансуванні від FP7 Marie Curie Actions People Project “Hybrid nanocomposites and their applications - Compositum” Grant Agreement Number PIRSES-GA-2008-230790

Література

1. Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A., Prato M. Chemistry of carbon nanotubes // *Chem Rev.* – 2006. – V. 106, N. 3. – P. 1105–1136.
2. Singh P., Campidelli S., Giordani S., Bonifazi D., Bianco A., Prato M. Organic functionalisation and characterisation of singlewalled carbon nanotubes // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – V. 38, N. 8 – P. 2214–2230.
3. Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // *Успехи физ. наук.* – 2004. – Т. 174, № 11. – С. 1191–1231.
4. Гражулене С.С., Редькин А.Н., Телегин Г.Ф., Баженов А.В., Фурсова Т.Н. Сорбционные свойства углеродных нанотрубок в зависимости от температуры их синтеза и последующей обработки // *Журн. аналит. химии.* – 2010. – Т. 65, № 7. – С. 699–706.
5. Бричка С.Я., Паляница Б.Б., Кулик Т.В., Бричка А.В., Ковальская Е.А. Термическая деструкция функциональных групп модифицированных углеродных нанотрубок // *Укр. хим. журн.* – 2008. – Вып. 74, № 10. – С. 74–82.
6. Ковальская Е.А., Бричка С.Я., Картель Н.Т. и др. Влияние нековалентного модифицирования на структурные характеристики многослойных углеродных нанотрубок // *Поверхность.* – 2010. – Вып. 2(17). – С. 205–213.
7. Гунько Г.С., Большух Ю.М., Приходько Г.П., Тьортих В.А. Модифікування багат шарових вуглецевих нанотрубок акрилатами // *Химия, физика и технология поверхности* – 2009. – Вып. 15. – С. 343–350.
8. Шахмаева И.И. Исследование ДНК-гидролизующих белков и метаболической активности клеток человека с помощью биохимических сенсоров: Автореф. дис... канд.биол.наук. Казань, 2011, 26 с.
9. Семенцов Ю.И., Мележик А.В., Приходько Г.П. и др. Синтез, структура, физико-химические свойства наноуглеродных материалов // *Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур.* – 2007. –Т. 2.– С. 116–158.
10. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – Москва: Химия, 1975. – 512 с
11. Li Y., Ding J., Chen J. et al. Preparation of ceria nanoparticles supported on carbon nanotubes // *Mater. Res. Bull.* – 2002. – N. 37. – P. 313–318.
12. Chen G.C., Shan X.Q., Wang Yu-S. et al. Effects of copper, lead, and cadmium on the sorption and desorption of atrazine onto and from carbon nanotubes // *Environm. Sci. Techn.* – 2008. – V. 42, N. 22. – P. 8297–8302.
13. Jiang H., Zhu L., Moon K.S., Wong C.P. The preparation of stable metal nanoparticles on carbon nanotubes whose surfaces were modified during production // *Carbon.* – 2007. – V. 45. – P. 655–661.
14. Bukhtiyarov V., Havecker M., Kaichev V. et al. Combined application of XANES and XPS to study oxygen species adsorbed on Ag foil // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. A.* – 2001. – V. 470. – P. 302–305.
15. Song H.J., Zhang Z.Z., Men X.H. Surface-modified carbon nanotubes and the effect of their addition on the tribological behavior of a polyurethane coating // *Europ. Polym. J.* – 2007. – V. 43. – P. 4092–4102.

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Г.С. Гунько¹, Е.А. Ковальская¹, Ю.Н. Больбух¹,
Е. Скварек², Я. Скубишевская-Зиеба²

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, gunko_galyna@ukr.net

²Университет Марии Кюри-Склодовской
пл. Марии Кюри-Склодовской, 3, Люблин, 20-031, Польша

Исследовано изменение плотности поверхностного заряда в зависимости от pH многослойных углеродных нанотрубок методом кислотно-основного титрования, основанного на определении точки нулевого заряда или точки эквивалентности. Показано, что плотность поверхностного заряда нанотрубок, декорированных соединениями церия, зависит от структуры и состава поверхности, в частности концентрации кислородсодержащих групп и условий восстановления церия в процессе декорирования нанотрубок. Плотность поверхностного заряда образцов немодифицированных углеродных нанотрубок, по сравнению с декорированными нанотрубками, значительно ниже, что свидетельствует о меньшей дефектности поверхности и содержании функциональных групп. Происходит рост плотности поверхностного заряда в случае окисленных нанотрубок пероксидом водорода. Модифицирование 3-аминопропилтриэтоксисилоном обеспечивает схожие адсорбционные характеристики пограничных слоёв нанотрубок выше и ниже изоэлектрической точки. Модифицирование нанотрубок олигомером 2-гидроксиэтил-метакрилатом, со сменой знака на позитивный, способствует значительному росту плотности поверхностного заряда, который обеспечивает стабильность дисперсии углеродных нанотрубок и рост активности поверхности в адсорбционных процессах.

THE ACID-BASE TITRATION OF MODIFIED MULTIWALLED CARBON NANOTUBES

G.S. Gunko¹, E.O.Koval's'ka¹, Y. M. Bolbukh¹,
E.Skwarek², J. Skubiszewska-Zieba²

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

*Maria Curie Skłodowska University
M.C. Skłodowska Square 3, Lublin 20031, Poland*

The change of surface charge density depending on the pH of multiwalled carbon nanotubes by acid-base titration were investigated, which is based on determining the point of zero charge or point of equivalence. It was shown that the surface charge density of decorated nanotubes by cerium compounds are depended on the structure and surface composition and on the concentration oxygen containing groups and conditions of recovery of cerium in the process of decorating the nanotubes. The surface charge density of samples of unmodified carbon nanotubes, in comparison with decorated nanotubes is much lower, indicating a decrease of defects and content of surface functional groups. The surface charge density is increased in case of nanotubes oxidation with hydrogen peroxide. Modification with 3-aminopropyltriethoxysilane provides similar adsorption characteristics of the boundary layers above and below the isoelectric point. Modification of the oxidized nanotubes with oligomers 2-hydroxyethylmethacrylate with the charge changes to positive contributes the greatly increased the surface charge density, which provides the stability of the carbon nanotubes dispersion and increase the surface adsorption activity.