

## ВЛИЯНИЕ НЕКОВАЛЕНТНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Е.А. Ковальская<sup>1</sup>, С.Я. Бричка<sup>1</sup>, Н.Т. Картель<sup>1</sup>, И.Б. Янчук<sup>2</sup>,  
В. Матолин<sup>3</sup>, М. Ворохта<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина

<sup>2</sup>Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук  
Украины, просп. Науки, 45, Киев 03028, Украина

<sup>3</sup>Карлов университет, физико-математический факультет, отдел физики поверхности  
и плазменных явлений, 18000 Прага 8, Чешская республика

*В работе изучено влияние нековалентного вида модифицирования на структурные характеристики коммерческих многослойных углеродных нанотрубок. Модифицирование осуществляли декорированием наночастицами церия из водных растворов. Структурные характеристики образцов углеродных нанотрубок изучены с помощью трансмиссионной микроскопии, комбинационного рассеивания света и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.*

### Введение

Модифицирование углеродных нанотрубок (УНТ) вызывает значительное изменение их электронного строения и функциональных свойств, создание новых материалов, материалов с уникальными свойствами на их основе. Способы модифицирования разнообразны [1, 2] и осуществляются в таких направлениях: ковалентное присоединение к карбоксильным группам на концах углеродных нанотрубок или к их сопряженному скелету; нековалентная адсорбция или обертывание углеродных нанотрубок; эндоэдральное заполнение внутренних полостей углеродных нанотрубок.

К ковалентному модифицированию УНТ относят образование привитых поверхностных соединений. Ковалентное модифицирование является следствием открытия закрытых нанотрубок путем их частичного окисления [3–9] и первичной функционализации нанотрубок, заключающейся в присоединении функциональных групп к поверхности УНТ [10]. Вторичная функционализация нанотрубок, которая вызвана реакционной способностью уже присоединенных к нанотрубкам функциональных групп, также является одним из методов ковалентного модифицирования. Функционализация позволяет разделять запутанные УНТ, получать композиты, а это дает возможность создавать материалы с лучшими механическими свойствами. Нагрев функционализированных углеродных нанотрубок приводит к распаду функциональных групп [11, 12], который вызывает образование и разблокирование дефектов в УНТ, повышает величину удельной поверхности и сорбционную емкость нанотрубок. Еще одним способом функционализации является фторирование, в результате которого нанотрубка приобретает свойства диэлектрика, поляризуется и теряет способность образовывать сростки [13].

Нековалентное модифицирование – содержание у поверхности или образование вокруг УНТ химических соединений, которые связаны со структурой УНТ ван-дер-ваальсовыми, электростатическими и другими силами. Нековалентное

модифицирование является следствием физической сорбции газов, паров, органических производных и жиров [14–16]; допирования атомов углерода, с последующим замещением на атомы других химических элементов [17]; декорирования наружных поверхностей нанотрубок другими веществами и использования их в качестве матриц [18–21]. Такой тип модифицирования влияет на изменение геометрических особенностей структуры углеродных нанотрубок, образование топологических дефектов, функциональных групп, легирующих и интеркалированных веществ.

Заполнение внутренних полостей нанотрубок различными веществами или инкапсулирование, по сути, является матричным методом синтеза наноструктурированных веществ и материалов с определенными формой и размером, а также средством изменения электронных свойств нанотрубок. Интеркалирование УНТ [22] расширяет сферы применения гибридных наноматериалов.

Таким образом, цель настоящей работы состояла в изучении влияния нековалентного модифицирования коммерческих многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) на их структурные характеристики.

### **Экспериментальная часть**

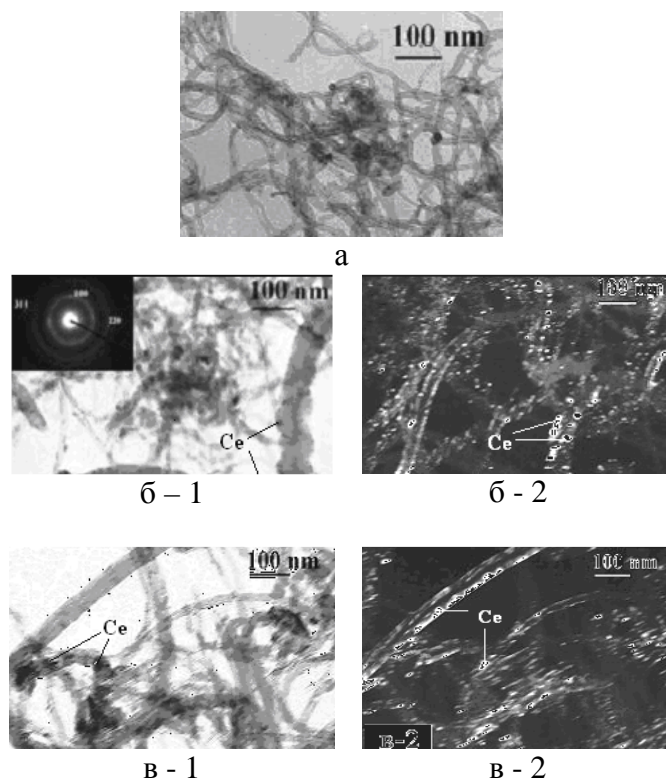
Для синтеза были использованы сертифицированные образцы многослойных углеродных нанотрубок (97 %, NanothinX, Greece) чистотой – 97,1 %, содержанием катализатора – 2,9 % и аморфного углерода < 11 %. Для получения композитов состава  $\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{МУНТ}$  с массовой долей оксида 5,2 %, далее  $\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{МУНТ}$  (5,2 %) в сосуд с суспензией углеродных нанотрубок (5 г) добавляли 16 мл 0,1 М раствора  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ . После смешивания раствора в него добавляли 48 мл 0,1 М раствора  $\text{NaOH}$  до установления  $\text{pH} = 7,0\text{--}7,5$ . Для получения композитов состава  $\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{МУНТ}$  с массовой долей оксида 31 %, далее  $\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{МУНТ}$  (31 %), углеродные нанотрубки (5 г) помещали в сосуд с 130,6 мл 0,1 М раствора  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ . После смешивания в полученный раствор добавляли 391,75 мл 0,1 М раствора  $\text{NaOH}$  до установления  $\text{pH} = 7,0\text{--}7,5$ . Растворы центрифугировали, промывали и сушили на протяжении 2 часов при 110 °С.

Идентификацию образцов осуществляли с помощью трансмиссионного электронного микроскопа (ТЭМ, прибор JEMOOCX-II). Измерение удельной поверхности образцов проводили хроматографическим методом по низкотемпературной десорбции аргона (гелий – газ-носитель (93,5 %), аргон – газ-адсорбат (6,5 %)). Спектры КРС регистрировали с помощью двойного монохроматора охлаждаемым фотоэлектронным умножителем в режиме подсчета фотонов. Для возбуждения использовали излучение  $\text{Ar}^+$ -лазера с длиной волны 488 нм. Рентгеновские фотоэлектронные спектры образцов регистрировали на приборе XPS “SERIES-800”, Kratos Analytical с использованием монохроматического  $\text{MgK}_\alpha$  излучения с энергией 1253,6 эВ.

### **Результаты и их обсуждения**

#### *Характеристика структурных свойств МУНТ методом ТЭМ*

На рис. 1, а представлены фотографии электронных изображений на просвет МУНТ, подтверждающие описанные в экспериментальной части характеристики нанотрубок. На фотографиях изображены конгломераты и группировки нанотрубок, которые образуются благодаря их взаимному закручиванию. Электронные изображения на просвет (рис. 1, б и в), модифицированных МУНТ свидетельствуют о присутствии наночастиц соединений церия Се, которые покрывают поверхность нанотрубки. Размытость и нечеткость сигналов на электронограмме указывают на слабую кристаллизацию таких наночастиц или влияние размерного эффекта.



**Рис. 1.** Фотографии электронных светло-(1) та темнопольных (2) изображений исходных МУНТ (а), МУНТ модифицированных наночастицами Се с массовой долей наночастиц 5,2 % (б-1, б-2) и МУНТ модифицированных наночастицами Се с массовой долей наночастиц 31% (в-1, в-2).

Образцы содержат нанотрубки с распределением внешних диаметров 18-40 нм. О многослойности нанотрубок свидетельствует количество графеновых слоев, которое составляет 15–35. Размеры частиц оксида по данным трансмиссионной электронной микроскопии колеблются в диапазоне 6 – 10 нм.

В работе [23] в результате получения оксида церия (IV) с  $\text{CeCl}_3$  при 10 °С на окисленных углеродных нанотрубках через стадию нагревания реакционного сосуда при 450 °С размер полученных наночастиц оксида составлял ~ 6 нм. Во время осаждения гидроксида церия в более щелочном растворе или при 20 °С средний размер частиц увеличивался до 10–15 нм. По сходной методике [24], но при нанесении на двухслойные углеродные нанотрубки, синтезировали наночастицы  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  размером 3–8 нм. Размеры синтезированных нами наночастиц церия (6–10 нм), совпадают с литературными данными.

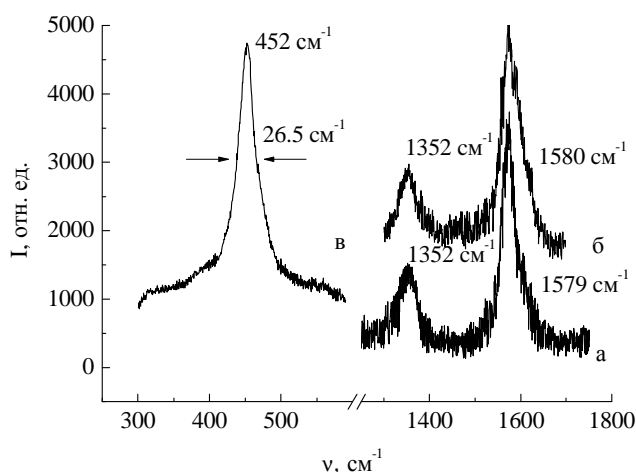
Однородное нанесение наночастиц на УНТ не соответствует природе их поверхности. Считают [25], что центрами формирования наночастиц церия является хемосорбированный кислород или дефектные участки графеновой плоскости УНТ. Это приводит к селективности центров адсорбции наночастиц церия и влияет на формирование небольших наночастиц соединений церия. Поэтому образование наноразмерного соединения церия является результатом темплатного действия нанотрубок как подложек.

По данным измерений удельной поверхности исследуемых образцов установлено уменьшение удельной поверхности МУНТ от 273 до 50 м<sup>2</sup>/г, что связано со значительным заполнением поверхности МУНТ вследствие их модифицирования наночастицами соединений церия. Темплатное действие МУНТ способствует

«налипанию» наночастиц металла на поверхность нанотрубки. Происходит их присоединение к дефектным участкам внешних стенок МУНТ с неравномерным размещением вдоль оси нанотрубки. Так называемый процесс декорирования осуществляется в результате физического взаимодействия дефектных участков поверхности МУНТ с наночастицами церия. Следующим этапом может быть формирование цериевой нанотрубки.

#### Характеристика структурных свойств МУНТ методом КРС

На рис. 2 изображен спектр комбинационного рассеивания света МУНТ, модифицированных наночастицами Се с их массовой долей 31 %. В области  $1200\text{--}1800\text{ см}^{-1}$  наблюдали четкие достаточно узкие D- и G-полосы, которые связаны с  $E_{2g}$  валентными колебаниями углеродных  $sp^2$ -гибридизированных атомов и  $A_{1g}$  колебаниями ароматических  $sp^2$ -гибридизированных колец углерода соответственно. Для МУНТ<sub>исх</sub> максимум пика D-полосы находится при  $1352\text{ см}^{-1}$  и G-полосы при  $1579\text{ см}^{-1}$ ; для  $Se_xO_y$ /МУНТ (31 %) максимум пика D-полосы находится при  $1352\text{ см}^{-1}$ , G-полосы при  $1580\text{ см}^{-1}$ . Такой спектр характерен для многослойных УНТ [24].



**Рис. 2.** Спектры комбинационного рассеивания света МУНТ<sub>исх</sub> (а),  $Se_xO_y$ /МУНТ с массовой долей наночастиц Се 31 % (б), сигнал  $SeO_2$  (в).

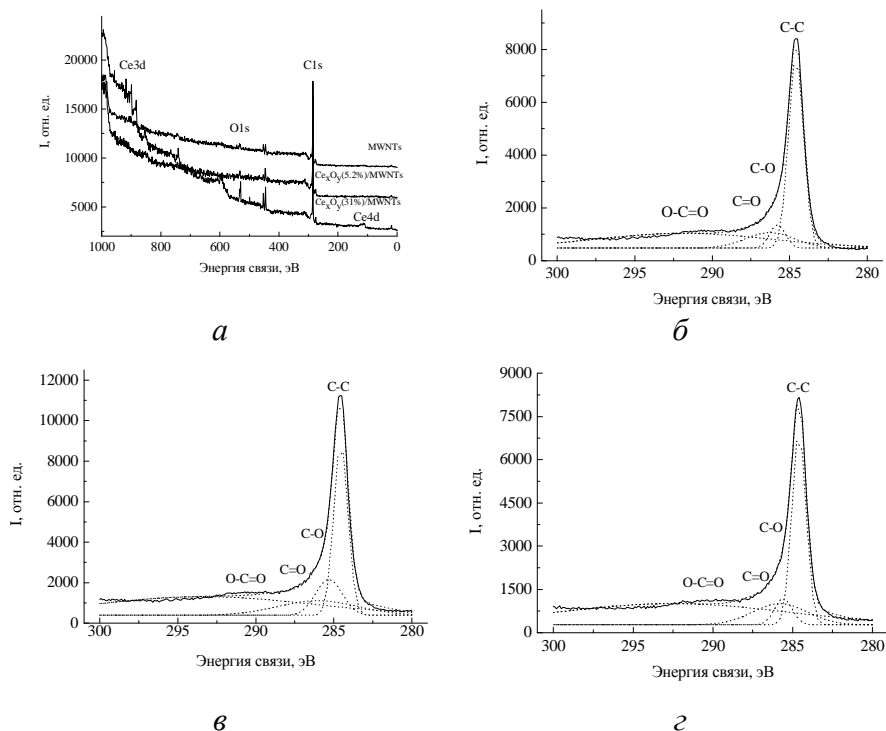
Как видно, положения максимумов идентичны, а, следовательно, степень графитизации МУНТ после модифицирования остается прежней. Интегральное соотношение интенсивностей характеристических полос  $I_D/I_G = 0,9$ , что близко к такому же соотношению для упорядоченных графитов ( $I_D/I_G = 1$ ). Отсюда следует, что нековалентное модифицирование не влияет на изменение степени графитизации поверхности МУНТ. В спектре КРС  $Se_xO_y$ /МУНТ (31 %) полоса G асимметрична и имеет плечо при  $1615\text{ см}^{-1}$ . Аналогичные спектры наблюдали как для модифицированных наночастицами церия, с их массовой долей 5,2 % так и для исходных углеродных нанотрубок.

На рис. 2 в изображен четкий пик при  $452\text{ см}^{-1}$ , отвечающий  $F_{2g}$  колебаниям флюоритовой структуры  $SeO_2$  [26]. Полуширина G-полосы нанотрубок, модифицированных наночастицами церия, отличается от такой же для МУНТ<sub>исх</sub> на  $6\text{ см}^{-1}$ , что указывает на увеличение разупорядочения в графеновой структуре нанотрубки. В образце с массовой долей наночастиц церия 5,2 % сигнал КРС не был зафиксирован.

Таким образом, сигнал КРС свидетельствует о наличии наноразмерного  $SeO_2$  на поверхности МУНТ. Проявление D'-полосы вызвано реакционной способностью МУНТ с участием поверхностных C-O и C=O связей.

### Характеристика структурных свойств МУНТ методом РФЭС

На рис. 3 а представлены суммарные рентгеновские фотоэлектронные спектры исходных и церийсодержащих нанотрубок. Относительное атомное соотношение Ce/O/C в образце  $\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{МУНТ}$  (5,2 %), рассчитанное по спектру РФЭ, составляет около 1,1/1/18 и в образце  $\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{МУНТ}$  (31 %) – около 1,1/1/3,6.



**Рис. 3.** РФЭ спектры МУНТ<sub>исх</sub>,  $\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{МУНТ}$  (5,2 %) и  $\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{МУНТ}$  (31 %) (а). РФЭ спектры 1s-электронов атома углерода (C1s) образцов МУНТ<sub>исх</sub> (б),  $\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{МУНТ}$  (5,2 %) (в) и  $\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{МУНТ}$  (31 %) (г).

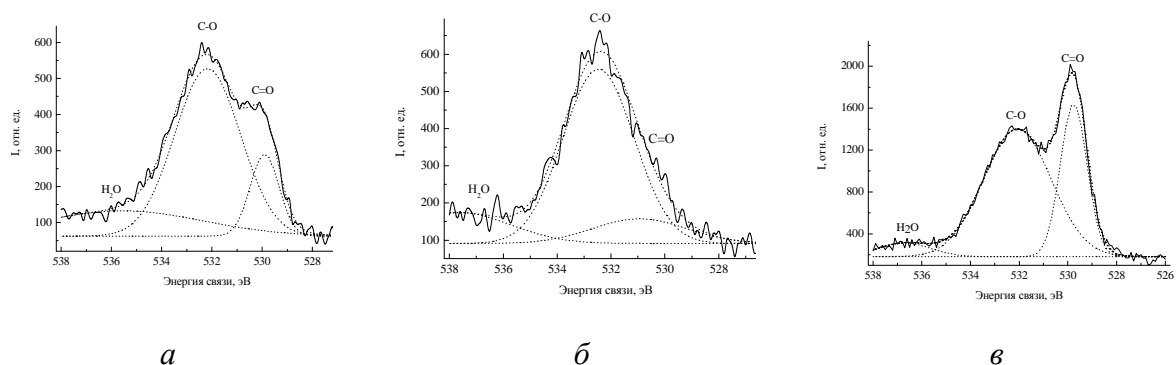
В работе [27] такое соотношение Ce/O/C образцов двустенных УНТ составляло 1/11/35. Изменение такого соотношения, видимо, связано с большим вкладом функциональных групп в поверхность нанотрубок. Для изучения состояния поверхности МУНТ и механизма их декорирования наночастицами церия [28] был проведен РФЭ анализ спектров исследуемых образцов.

Для понимания природы связи наночастиц Ce с МУНТ необходимо изучить изменение состояния углерода поверхности нанотрубок [29]. Из приведенных спектров C1s-электронов МУНТ<sub>исх</sub> (рис. 3, б),  $\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{МУНТ}$  (5,2 %) (рис. 3, в) и  $\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{МУНТ}$  (31 %) (рис. 3, г) видно, что для этих трех образцов положения максимумов идентичные (при 284,6 эВ). Это свидетельствует о преимуществе углерод-углеродных связей в  $sp^2$ -гибризированном состоянии.

По результатам математического разложения (таблица) спектра МУНТ<sub>исх</sub> выделено пики с энергиями связи 285,8 эВ, которые связаны с наличием C-O связей, 286,3 эВ – с наличием C=O связей и 291,9 эВ – с наличием O-C=O связей. При обработке спектров C1s-электронов модифицированных наночастицами церия МУНТ получены пики с энергиями связи 285,3 эВ, 286,0 эВ и 293,3 эВ для  $\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{МУНТ}$  (5,2 %), а также 285,6 эВ, 285,8 эВ и 292,5 эВ для  $\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{МУНТ}$  (31 %). Сходство РФЭ спектров по положениям максимумов спектров C1s-электронов для всех образцов свидетельствует об отсутствии химических связей между модификатором и УНТ.

На рис. 4 изображены линии O1s-электронов исследуемых образцов. Их анализ подтверждает существование C-O и C=O связей на поверхности МУНТ. Кроме того, в

области ~ 534-530 эВ наблюдали пики, которые свидетельствуют о наличии воды. Линии O1s-электронов образцов имеют максимумы при 532,17 эВ для МУНТ<sub>исх</sub>, 532,44 эВ для Ce<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/МУНТ (5,2 %) и 532,17 эВ для Ce<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/МУНТ (31 %), которые отнесены к связям С-О. Профиль O1s электронов МУНТ<sub>исх</sub> свидетельствует о наличии С=О связей (529,90 эВ) и адсорбированной воды (535,55 эВ). В результате разложения профилей O1s декорированных образцов обнаружены следующие пики: 530,35 эВ – С=О и 537,23 эВ – H<sub>2</sub>O для Ce<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/МУНТ (5,2 %); 532,17 эВ – С=О и 536,70 эВ – H<sub>2</sub>O для Ce<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/МУНТ (31 %).



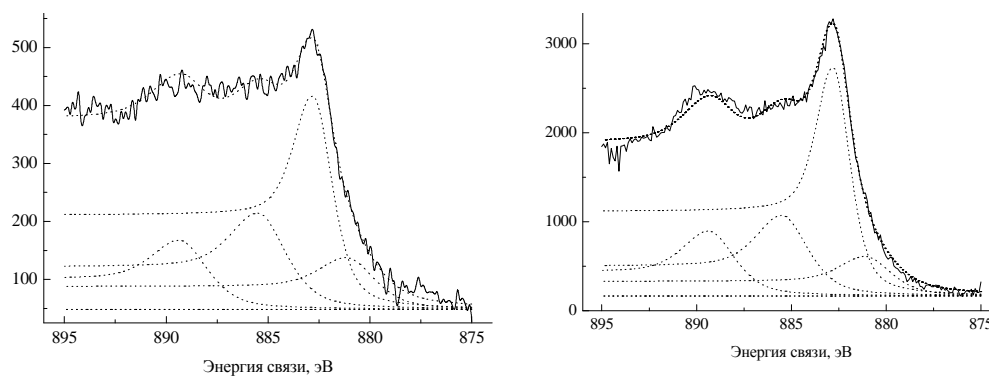
**Рис. 4.** РФЭ спектры 1s-электронов атома кислорода (O1s) образцов МУНТ<sub>исх</sub> (а), Ce<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/МУНТ (5,2%) (б) и Ce<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/МУНТ (31 %) (в).

Концентрация С–О связей в структуре образца Ce<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/МУНТ (31 %) уменьшается на 16 %, в то время как содержание С=О связей увеличивается на 16 %. Такое изменение свидетельствует о том, что некоторые из гидроксильных групп поверхности МУНТ и их модифицированных форм были утрачены после декорирования.

**Таблица.** Результаты математической обработки рентгеновских фотоэлектронных спектров для образцов модифицированных МУНТ

Тип образца	Количественное соотношение содержания углерода и кислорода в образцах (C:O)	Энергии связи электронов с ядрами, эВ			Концентрация функциональных групп по O1s-спектру, % (ат.)
		C1s	O1s	Ce3d	
МУНТ <sub>исх</sub>	89 : 11	284,6	532,17	—	C-O – 82 C=O – 18
Ce <sub>x</sub> O <sub>y</sub> /МУНТ (5,2%)	90 : 10	284,6	532,44	882,8	C-O – 84 C=O – 16
Ce <sub>x</sub> O <sub>y</sub> /МУНТ (31%)	72 : 28	284,6	532,17	882,8	C-O – 68 C=O – 32

На рис. 5 изображены РФЭ спектры 3d-электронов атома церия (Ce3d) образцов Ce<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/МУНТ (5,2 %) (а) и Ce<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/МУНТ (31 %) (б), которые подтверждают образование наночастиц церия (Ce<sup>3+</sup>) на поверхности МУНТ. Максимумы Ce3d спектров образцов одинаковы и находятся при 882,8 эВ. Интенсивность максимума спектра Ce<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/МУНТ (31 %) относительно Ce<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/МУНТ (5,2 %) на порядок выше, что связано с высокой концентрацией церия на поверхности МУНТ.



а

б

**Рис. 5.** РФЭ спектры 3d-электронов атома церия (Ce3d) образцов  $\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{МУНТ}$  (5,2 %) (а) и  $\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{МУНТ}$  (31 %) (б).

### Выводы

В работе было проведено нековалентное модифицирование образцов многослойных углеродных нанотрубок наночастицами церия. Декорирование УНТ наночастицами церия реализуется в относительно мягких условиях. Методом КРС определено, что наночастицы церия присутствуют на поверхности в виде  $\text{CeO}_2$  и обнаружено состояние в виде  $\text{Ce}^{3+}$ .

Декорирование наночастицами церия из водных растворов не влияет на структуру графеновой поверхности МУНТ. Связь наночастиц церия с МУНТ возможно реализуется через перекрывание  $\pi$ -электронных систем адсорбента и адсорбата.

### Литература

1. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. – Москва: Логос, 2006. – С. 376.
2. Мурадян В.Е. Химия углеродных нанотрубок // II конф. с элементами научной школы для молодежи "Органические и гибридные наноматериалы" (г. Иваново, 17–23 августа 2009 г.): Матер. Конф. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2009. – С. 79 – 82.
3. Khabashesku V.N., Pulikkathara M.X. Chemical modification of carbon nanotubes // *Mendeleev Commun.* – 2006. – V. 16, № 2. – P. 61–66.
4. Banerjee S., Wong S.S. Rational sidewall functionalization and purification of single-walled carbon nanotubes by solution-phase ozonolysis // *J. Chem. Phys. B.* – 2002. – V. 106. – P. 12144–12151.
5. Mawhinney D.V., Naumenco V., Kuznetsova A., Yates J.T., Liu J., Smalley R.E. Infrared spectral evidence for the etching of carbon nanotubes: ozone oxidation at 298 K // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122, № 10. – P. 2383–2384.
6. Kini V.U., Khabashesku V. N., Margrave J.L. – Abstracts of the rice quantum institute 16th annual summer research colloquium. – 2002. – P. 25.
7. Hiura H., Ebbesen T.W., Tanigaki K. Opening and purification of carbon nanotubes in high yields // *Adv. Mater.* – 1995. – V. 7, № 3. – P. 275 – 276.
8. Colomer J.-F., Piedgrosso P., Fonseca A., Nagy J.B. Different purification methods of carbon nanotubes produced by catalytic synthesis // *Synth. Met.* – 1999. – № 103. – P. 2482–2483.
9. Rinzler A.G., Liu J., Dai H., Nikolaev P., Huffman C.B., Rodriguez-Macias F.G., Boul P.J., Lu A.H., Heymann D., Colbert D.T., Lee R.S., Fischer J.E., Rao A.M., Eklund P.C., Smalley R.E. Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product and characterization // *Appl. Phys. A.* – 1998. – № 67. – P. 29–37.
10. Esumi K., Ishigami A., Nakajima A., Sawada K., Honda H. Chemical treatment of carbon nanotubes // *Carbon.* – 1996. – V. 34. – P. 279–281.

11. Fu K., Huang W., Lin Y., Riddle L.A., Carroll D.L., Sun Y.-P. Defunctionalization of functionalized carbon nanotubes // *Nano. Lett.* – 2001. – V. 1. – P. 439–441.
12. 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. – Т. 74, № 10. – С. 77–82.
13. Sen R., Satishkumar B.C., Raina G., Rao C.N.R. Structures and images of novel derivatives of carbon nanotubes, fullerenes and related new carbon forms // *Fullerene Sci. Technol.* – 1997. – V. 5, № 3. – P. 489–502.
14. Jhi S.-H., Louie S.G., Cohen M.I. Electronic properties of oxidized carbon nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 85, № 8. – P. 1710–1713.
15. Weber S.E., Talapatra S., Journet C., Zambano A., Migone A.D. Determination of the binding energy of methane on single-walled carbon nanotube bundles // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 61. – № 19. – P. 13150–13154.
16. Talapatra S., Zambano A., Weber S.E., Migone A.D. Gases do not adsorb on the interstitial channels of closed-ended single-walled carbon nanotube bundles // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 85, № 1. – P. 138–141.
17. Inoue S., Ichikuni N., Suzuki T., Uematsu T., Kaneko T. Capillary Condensation of N<sub>2</sub> on Multiwall Carbon Nanotubes // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102, № 24. – P. 468–4692.
18. Fu L., Liu Y.Q., Liu Z.M., Han B.X., Cao L.C., Wei D.C., Yu G., Zhuet D.B. Carbon nanotubes coated with alumina as gate dielectrics of field-effect transistors // *Adv. Mater.* – 2006. – V. 18, № 2. – P. 181–185.
19. Sun Z., Zhang X., Han B., Wu Y., An G., Liu Z., Miao S., Miao Z. Coating carbon nanotubes with metal oxides in a supercritical carbon dioxide-ethanol solution // *Carbon.* – 2007. – V. 45, № 13. – P. 2589–2596.
20. Pender M.J., Sowards L.A., Hartgerink J.D., Stone M.O., Naik R.R. Peptide mediated formation of single-wall carbon nanotube composites // *Nano Lett.* – 2006. – № 6. – P. 40–44.
21. Fu L., Liu Z.M., Liu Y.Q., Han B.X., Wang J.Q., Hu P.A. et al. Coating carbon nanotubes with rare earth oxide multiwalled nanotubes // *Adv. Mater.* – 2004. – № 16. – P. 350–352.
22. Zhou O., Fleming R.M., Murphy D.W., Chen C.H., Haddon R.C., Ramirez A.P., Glarum S.H. Defects in Carbon Nanostructures // *Science.* – 1994. – V. 263. – P. 1744–1747.
23. Li Y., Ding J., Chen J., Xu C., Wei B., Liang J., Wu D. Preparation of ceria nanoparticles supported on carbon nanotubes // *Mater. Research Bull.* 2002. – № 37. – P. 313–318.
24. 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 // *Ukr. J. Phys.* – 2009. – V. 54, № 4. – P. 407–412.
25. Chen P., Wu X., Sun X., Lin J., Ji W., Tan K. Electronic structure and optical limiting behavior of carbon nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – № 82. – P. 2548–2551.
26. Weber W.H., Hass K.C., McBride J.R. Raman study of CeO<sub>2</sub>: Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects // *Phys. Rev.* – 1993. – V. 48. – P. 178–185.
27. Wei J., Ding J., Zhang X., Wu D., Wang Z., Luo J., Wang K. Coated double-walled carbon nanotubes with ceria nanoparticles // *Mater. Lett.* – 2005. – № 59. – P. 322–325.
28. Sun Z., Zhang X., Han B., Wu Y., An G., Liu Z., Miao S., Miao Z. Coating carbon nanotubes with metal oxides in a supercritical carbon dioxide-ethanol solution // *Carbon.* – 2007. – № 45. – P. 2589–2596.



29. Сенкевич А.Й., Ковальська Є.О., Бричка С.Я., Бричка А.В., Картель М.Т. Вплив термічної обробки модифікованих киснем багатошарових вуглецевих нанотрубок на їхні електронні характеристики // Хімія, фізика і технологія поверхні. – 2009. – Вип. 15. – С. 336–342.

## **ВПЛИВ НЕКОВАЛЕНТНОГО МОДИФІКУВАННЯ НА СТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ БАГАТОШАРОВИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК**

**Є.О. Ковальська<sup>1</sup>, С.Я. Бричка<sup>1</sup>, М.Т. Картель<sup>1</sup>, І.Б. Янчук<sup>2</sup>,  
В. Матолін<sup>3</sup>, М. Ворохта<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна*

<sup>2</sup>*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова Національної академії наук  
України, просп. Науки, 45, Київ, 03028, Україна*

<sup>3</sup>*Карлов університет, фізико-математичний факультет, відділ фізики поверхні і  
плазмових явищ, 18000 Прага 8, Чеська республіка*

*У роботі вивчено вплив нековалентного модифікування на структурні характеристики комерційних багатошарових вуглецевих нанотрубок. Модифікування здійснювали декоруванням наночастинками церію з водних розчинів. Структурні характеристики зразків вуглецевих нанотрубок вивчені за допомогою трансмісійної і рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, а також комбінаційного розсіювання світла.*

## **INFLUENCE OF NONCOVALENT MODIFICATION ON STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF MULTIWALL CARBON NANOTUBES**

**E.A. Kowalska<sup>1</sup>, S.Ya. Brichka<sup>1</sup>, M.T. Kartel<sup>1</sup>, I.B. Yanchuk<sup>2</sup>,  
V. Matolin<sup>3</sup>, M. Vorokhta<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,  
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine*

<sup>2</sup>*Lashkaryov of Institute of semiconductor physics of the National Academy of Sciences of  
Ukraine, pr. Nauki, 41, Kiev, 03028, Ukraine*

<sup>3</sup>*Department of Surface and Plasma Science, Faculty of Mathematics and Physics, Charles  
University, 18000 Prague 8, Czech Republic*

*The influence of noncovalent modifications on structural characteristics of the commercial multiwall carbon nanotubes has been studied. The modification was provided by decoration of cerium nanoparticles from aqueous solutions. The structural characteristics of samples of carbon nanotubes were studied by methods of transmission, Raman, and X-ray spectroscopy.*