

УДК 661.61-022.53

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЖИДКОФАЗНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Дьячкова Т.П.

ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»,
Тамбов, e-mail: mashatpetr@mail.ru

Кинетические закономерности окисления концентрированной азотной кислотой многослойных углеродных нанотрубок двух различных морфологических типов исследованы на основании данных об изменении степени функционализации, состава реакционной среды и продуктов реакции в ходе процесса. Предложена совокупность наиболее вероятных химических реакций в данной системе и проведена оценка их скоростей. Методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, титриметрии, инфракрасной и рамановской спектроскопии изучено изменение состава и характера поверхности многослойных углеродных нанотрубок во время обработки концентрированной азотной кислотой. Для количественной оценки газообразных продуктов реакции применен метод газовой хроматографии. Показано, что кинетические закономерности окислительной функционализации обусловлены морфологическими особенностями исходных углеродных материалов. Полученные результаты необходимы при масштабировании процесса до промышленного производства функционализированных углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, окисление, кинетические закономерности, степень функционализации, функциональные группы, продукты реакции

A KINETIC STUDY OF LIQUID PHASE OXIDATIVE FUNCTIONALIZATION OF CARBON NANOTUBES

Dyachkova T.P.

Tambov State Technical University, Tambov, e-mail: mashatpetr@mail.ru

Kinetic oxidation regularities of two types of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) were studied considering the changes in the functionalization degree, composition of the reaction mixture and gaseous reaction products during the process. The most likely set of chemical reactions in the system was proposed, and their velocities were evaluated. The change and the nature of the surface of the multiwalled carbon nanotubes during the treatment with concentrated nitric acid were studied by scanning electron microscopy, energy dispersive analysis titrimetry, infrared and Raman spectroscopy. The gas chromatography method was used to quantify the reaction gaseous products. It was shown, that kinetic regularities of oxidative functionalization are due to the morphological features of the pristine carbon materials. The obtained results will be considered when scaling up to industrial production of functionalized carbon nanotubes.

Keywords: carbon nanotubes, oxidation, kinetic regularities, degree of functionalization, functional groups, reaction products

Благодаря своим выдающимся механическим, электрофизическим и химическим свойствам многослойные углеродные нанотрубки (УНТ) находят широкое применение в составе композитов [11]. Для улучшения совместимости с модифицируемыми материалами изначально инертную и гидрофобную поверхность УНТ подвергают химической функционализации с целью формирования на ней различных функциональных групп [13].

Первым, а иногда и единственным, этапом химической обработки УНТ является окисление. Наиболее часто в качестве окисляющего реагента используют азотную кислоту [12]. В этом случае можно избежать заметного повреждения поверхности УНТ и достичь необходимых значений степени функционализации. Из образующихся на поверхности УНТ кислородсодержащих функциональных групп наиболее доступны для количественной оценки карбоксильные [5]. Наличие этих групп приво-

дит к улучшению диспергируемости УНТ в полярных растворителях и полимерных матрицах [13], но может отрицательно сказаться на электропроводящих свойствах [9]. Также СООН-группы способны участвовать в различных химических превращениях, благодаря чему возможно получение этерифицированных, тиолированных, аминированных, амидированных и других форм функционализированных нанотрубок [8].

В условиях растущего спроса на функционализированные УНТ остро встает проблема их промышленного производства. Если исходные УНТ в настоящее время получают в достаточных количествах, в том числе в промышленности, например, CVD-методом [10], то их функционализацию, как правило, осуществляют в лабораторных условиях. Для масштабирования процессов функционализации требуется подробное исследование их кинетических закономерностей, оценка скоростей и тепловых эффектов протекающих реакций.

В настоящей работе исследована кинетика процесса окисления УНТ азотной кислотой на основании данных об изменении химического состава их поверхности, состава реакционной массы и газообразных продуктов реакции.

Материалы и методы исследования

В работе использованы УНТ производства «Нанотехцентр» (Тамбов, Россия) двух типов, различающихся по морфологии:

- 1) «Таунит-М» ($d = 8-15$ нм, $l \geq 2$ мкм, $S_{уд} \geq 300$ м²/г);
- 2) «Таунит-МД» ($d = 30-80$ нм, $l = 20$ мкм, $S_{уд} = 180-200$ м²/г).

Их окисляли 65%-ной азотной кислотой в колбе с обратным холодильником при температуре 100°C в течение 0,5–10 часов. Контроль концентрации азотной кислоты в реакционной массе осуществляли титриметрически. На выходе из обратного холодильника измерялся объем газообразных продуктов реакции. Содержание в газообразных продуктах реакции O₂, N₂, Ar, оксидов углерода (CO, CO₂) и азота (N₂O, NO и NO₂) анализировалось с помощью хроматографа «Кристалл-200М».

Качественная идентификация функциональных групп на поверхности УНТ осуществлялась методом ИК-спектроскопии. Структура поверхности УНТ анализировалась с помощью рамановской спектроскопии (длина облучающего лазера – 532 нм). Степень функционализации УНТ карбоксильными группами (в ммоль/г) определялась методом обратного кислотно-основного потенциометрического титрования [5].

Количественную оценку элементного состава УНТ осуществляли по данным энергодисперсионных (ЭД) спектров. Сканирование поверхности образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM 6380LA (JEOL), последующий анализ – с помощью встроенного рентгеноспектрально-го анализатора JED 2300.

Результаты исследования и их обсуждение

Об изменении химического состава поверхности УНТ после обработки азотной кислотой позволяют судить ИК-спектры. Для исходных образцов, как правило, наблюдаются только полосы, соответствующие асимметричному (2925 см⁻¹) и симметричному (2856 см⁻¹) валентным и деформационным (1462 и 1378 см⁻¹) колебаниям связей C–H в алкильных группах [1], которые представляют собой остатки молекул углеводородов, из которых получают углеродные нанотрубки при CVD-процессе. В результате окисления интенсивность полос, характерных для C–H-связей существенно уменьшается, при этом появляется интенсивный пик 3445 см⁻¹, соответствующий колебаниям связи O–H в гидроксиле, и появляется максимум поглощения при 1628 см⁻¹, присутствие которого обычно связывают с наличием связи углерода с кислородом в группе >C=O [3].

О суммарном содержании кислородсодержащих функциональных групп и изменении их количества можно судить по данным ЭД-анализа, позволяющего оценить элементный состав образцов. В исходных материалах кислород (O) не обнаруживает-

ся. При обработке азотной кислотой происходит постепенное увеличение содержания O в образцах УНТ «Таунит-М» на протяжении всего исследованного промежутка времени: через 2, 5 и 10 часов оно составляет 4,2; 11,8 и 14,4 масс.% соответственно. Для УНТ «Таунит-МД» содержание O наиболее существенно возрастает в первые 2 часа – до 5,8 масс.%, а затем его можно считать практически неизменным (6,2 и 6,8 масс.% через 5 и 10 часов окисления соответственно). Благодаря более высокой удельной поверхности, на УНТ «Таунит-М» в результате обработки в азотной кислоте формируется большее количество кислородсодержащих функциональных групп, поскольку суммарное содержание кислорода в функционализированных образцах этого материала, как правило, выше, чем в аналогичных образцах УНТ «Таунит-МД».

Кроме величины $S_{уд}$, на интенсивность процессов химического взаимодействия УНТ с окислителями влияет наличие в графеновых слоях дефектов, служащих реакционными центрами. Степень дефектности УНТ принято оценивать по величине соотношения характерных полос D (~1600 см⁻¹) и G (~1300 см⁻¹) на рамановских спектрах [6]. Причем значение соотношения D/G обусловлено как нарушением симметрии поверхностных графеновых слоев нанотрубок, благодаря наличию атомов углерода в состоянии sp³-гибридизации, так и содержанием на боковых поверхностях углеродных нанотрубок слоя аморфного углерода.

Данные рамановской спектроскопии (рис. 1) свидетельствуют о более высокой дефектности исходных УНТ «Таунит-М». Следовательно, реакционная способность этих нанотрубок связана также с большим количеством вакансий, чем это характерно для УНТ «Таунит-МД».

В начале процесса окисления наблюдается снижение показателя D/G для УНТ «Таунит-М», что можно связать с интенсивным окислением и удалением остаточной аморфной фазы. Но затем показатель дефектности начинает расти, что связано с нарушением симметрии графеновых слоев при формировании функциональных групп.

В УНТ «Таунит-МД» содержится меньшее количество аморфной фазы, поскольку снижения показателя D/G не наблюдается даже на начальном этапе процесса. То есть практически сразу начинается увеличение степени дефектности, связанное с функционализацией поверхности.

В полном соответствии с изложенными предположениями о реакционной способности использованных в работе типов УНТ находятся данные об изменении степени функционализации и суммарного объема газообразных продуктов реакции при окислении азотной кислотой (рис. 2).

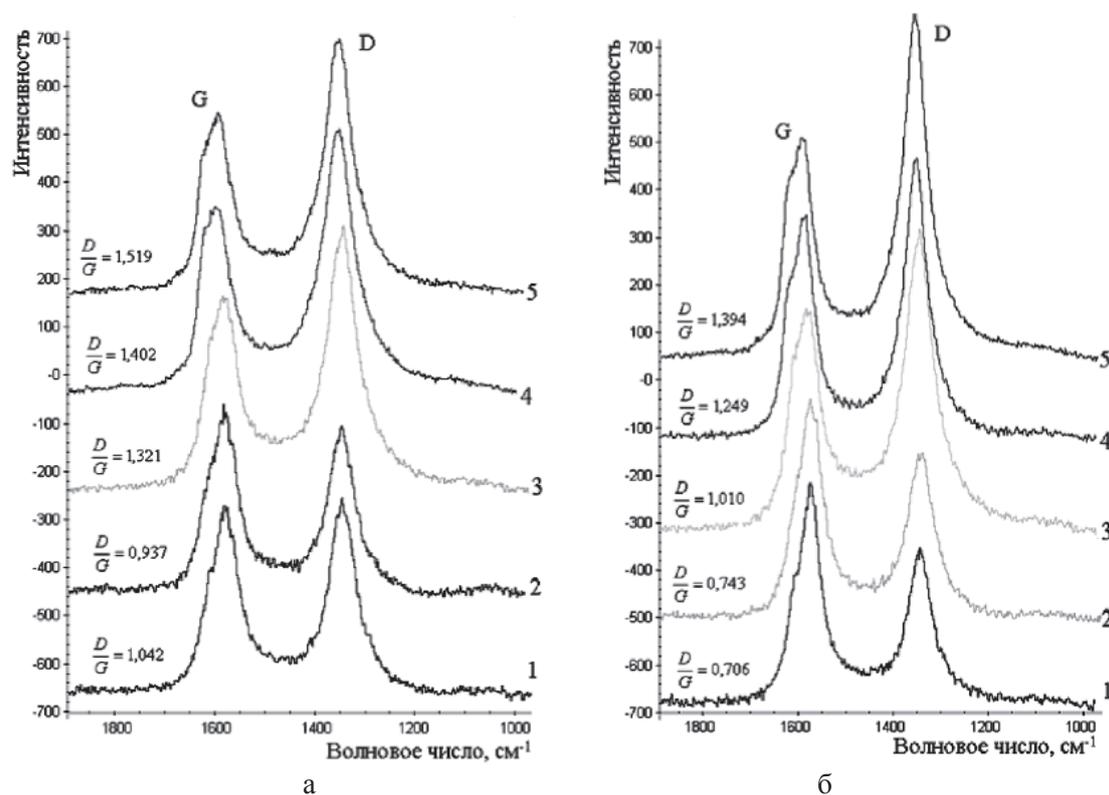


Рис. 1. Рамановские спектры УНТ «Таунит-М» (а) и «Таунит-МД» (б): исходных (1) и окисленных концентрированной азотной кислотой в течение 1 (2); 3 (3); 4 (4) и 6 (5) часов

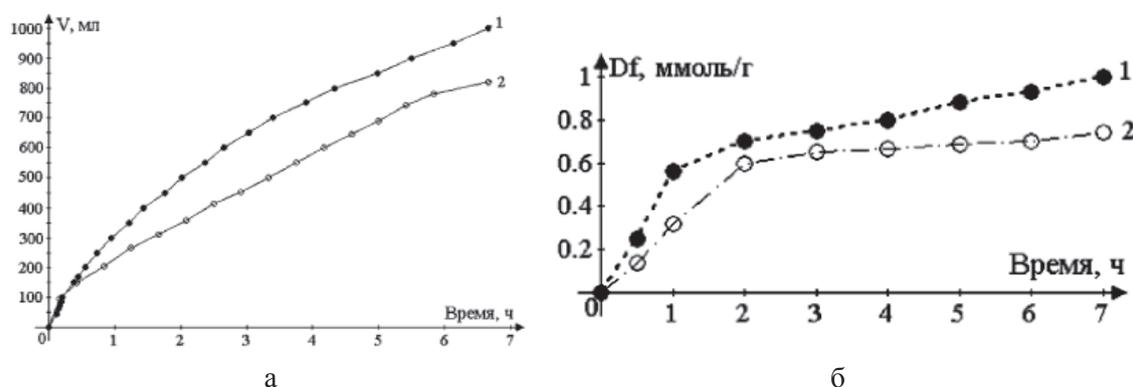


Рис. 2. Изменение суммарного объема выделившихся газов (в пересчете на 1 г УНТ) (а) и степени функционализации (б) в ходе окисления концентрированной азотной кислотой УНТ «Таунит-М» (1) и «Таунит-МД» (2)

По данным титриметрического анализа (рис. 2, б), степень функционализации карбоксильными группами (Df) для УНТ «Таунит-М» выше, чем для УНТ «Таунит-МД» во всем исследованном промежутке времени. Снижение скорости образования карбоксильных групп в обоих случаях происходит примерно через 2 ч после начала процесса. Для УНТ «Таунит-МД» за это же время происходит замедление образования и других кислородсодержащих функци-

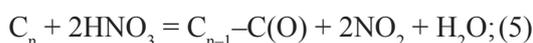
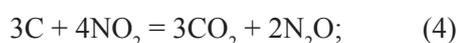
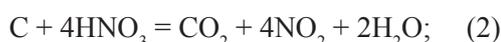
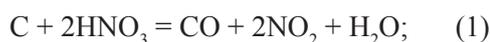
ональных групп. А на поверхности УНТ «Таунит-М» процессы формирования таких групп интенсивно продолжают и далее (до 5 часов), поскольку, как указывалось ранее, суммарное содержание кислорода в образцах продолжает расти.

Дополнительные сведения о химизме протекающего процесса были получены на основании хроматографического анализа газообразных продуктов взаимодействия УНТ с азотной кислотой (таблица).

Состав газообразных продуктов взаимодействия УНТ
с концентрированной азотной кислотой по данным газовой хроматографии
и рассчитанные значения скоростей (W_j) протекающих реакций

Вид УНТ	Время, мин	Доля компонента в газовой смеси, об. %				Скорость реакции, моль/л×мин			
		CO	CO ₂	N ₂ O	NO ₂	W_1	W_2	W_3	W_6
«Таунит-М»	20	3,8	25,3	0,7	70,2	$2,38 \cdot 10^{-4}$	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$6,52 \cdot 10^{-7}$	$1,03 \cdot 10^{-3}$
	100	15,5	33,3	0,9	50,4	$4,74 \cdot 10^{-4}$	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$5,90 \cdot 10^{-7}$	$1,63 \cdot 10^{-3}$
	200	13,8	38,8	–	47,4	$2,32 \cdot 10^{-4}$	$6,52 \cdot 10^{-4}$	$4,48 \cdot 10^{-7}$	$1,13 \cdot 10^{-3}$
	300	12,2	41,3	–	46,5	$1,64 \cdot 10^{-4}$	$5,56 \cdot 10^{-4}$	$3,26 \cdot 10^{-7}$	$9,63 \cdot 10^{-4}$
	400	11,2	41,3	–	46,3	$1,29 \cdot 10^{-4}$	$4,76 \cdot 10^{-4}$	$2,06 \cdot 10^{-7}$	$8,16 \cdot 10^{-4}$
«Таунит-МД»	40	53,4	31,6	0,5	14,5	$1,66 \cdot 10^{-3}$	$9,86 \cdot 10^{-4}$	$1,68 \cdot 10^{-6}$	$3,35 \cdot 10^{-3}$
	100	28,2	37,1	–	34,7	$6,60 \cdot 10^{-4}$	$6,04 \cdot 10^{-4}$	$1,78 \cdot 10^{-7}$	$1,57 \cdot 10^{-3}$
	200	26,4	36,8	–	36,8	$4,08 \cdot 10^{-4}$	$5,70 \cdot 10^{-4}$	$4,92 \cdot 10^{-8}$	$1,26 \cdot 10^{-3}$
	300	24,8	36,1	–	39,1	$2,66 \cdot 10^{-4}$	$5,44 \cdot 10^{-4}$	$2,58 \cdot 10^{-8}$	$1,03 \cdot 10^{-3}$
	400	15,2	36,0	–	48,8	$2,12 \cdot 10^{-4}$	$5,04 \cdot 10^{-4}$	$1,64 \cdot 10^{-8}$	$8,79 \cdot 10^{-4}$

Полученные результаты и данные работ [2, 4, 7, 14] позволили предположить, что наиболее значимыми химическими реакциями в данной системе являются следующие:



В реакциях (1)–(2) могут участвовать как сами УНТ, так и включения аморфной фазы. В реакциях (3)–(4), предположительно, окисляется аморфный углерод, поскольку N₂O идентифицируется в составе газообразных продуктов только на начальной стадии процесса. Причем его содержание выше в газообразных продуктах окисления более дефектных УНТ «Таунит-М». Уравнение (5) представляет собой схему образования кислородсодержащих функциональных групп на поверхности УНТ, которые в общем виде обозначены как –C(O).

Для оценки скоростей реакций (1)–(6) приняли за X , Y , $3U$, $3V$, Z – количество вещества углерода (моль), вступающего в реакцию за рассматриваемый интервал времени по реакциям (1)–(5) соответственно; N – количество вещества NO₂ (моль), вступающего в реакцию за тот же интервал времени по реакции (6); M_1 , M_2 , M_3 , M_4 – количество вещества (моль) газообразных

продуктов реакций, соответственно CO₂, CO, NO₂, N₂O. Тогда

$$M_1 = Y + V; \quad (7)$$

$$M_3 = 2X + 4Y - 2U/3 - 4V/3 + 2Z - 2N; \quad (8)$$

$$M_2 = X + U; \quad (9)$$

$$M_4 = U/3 + 2V/3. \quad (10)$$

Z определяется по данным таблицы. Количество кислорода K (моль) в образцах УНТ «Таунит-М» как функция времени τ (мин) может быть выражено следующей зависимостью:

$$K(\tau) = \frac{(-0,485 + 0,0532\tau - 4,817 \cdot 10^{-5}\tau^2) \cdot M_f}{1600}, \quad (11)$$

где M_f – масса окисленных образцов, г.

Из уравнения реакции (5) $Z = K$. Суммарный объем выделяющихся газов (на 1 г УНТ «Таунит-М», мл) как функция времени τ (мин) аппроксимирован следующей зависимостью:

$$3V(\tau) = -91,27 + 54,1\tau^{0,5}. \quad (12)$$

Значения M_1 , M_2 , M_3 , M_4 для моментов времени, представленных в таблице, рассчитывались на основании данных о составе и объеме газообразных продуктов реакции:

$$M_i(\tau_j) = \sum_{k=1}^j \frac{V(k) - V(k-1)}{22,4 \cdot 10^5 \cdot (t + 273)} \cdot C(i, k) \cdot 273, \quad (13)$$

где $C(i, j)$ – содержание i -го компонента в газовой фазе, об.%, в момент времени j (таблица), t – температура, °C, при которой

исследовался состав газообразных продуктов реакции.

Значение $2N$ определяли следующим образом. Из (9)

$$M_3 = (2X + 4Y) - (2U/3 + 4V/3) + 2Z - 2N = (2M_2 + 4M_1 - 6M_4) - (2M_4) + 2Z - 2N, \quad (14)$$

откуда

$$2N = 2M_2 + 4M_1 - 8M_4 + 2Z - M_3. \quad (15)$$

Для интервала времени, когда окисление аморфной фазы, т.е. реакции (3) и (4) закончились ($U = V = M_4 = 0$), $Y = M_1$, $X = M_2$.

В период протекания реакций (3) и (4) для системы уравнений (7)–(10) ситуация является неопределенной, то есть однозначно X , Y , U , V не могут быть определены, но при этом количество образующегося N_2O не превышает 2% от количества образующегося NO_2 , поэтому при дальнейшей оценке скоростей реакций в пределах общей погрешности можно так же принять $U = V = 0$ (при этом $M_4 \neq 0$) и $Y = M_1$, $X = M_2$.

В этом случае скорости химических реакций могут быть определены (V – объем реакционной массы, л):

для реакции (1)

$$W_{1,i} = (M_{2,i} - M_{2,i-1})/[V \cdot (\tau_i - \tau_{i-1})]; \quad (16)$$

для реакции (2)

$$W_{2,i} = (M_{1,i} - M_{1,i-1})/[V \cdot (\tau_i - \tau_{i-1})]; \quad (17)$$

для реакции (5)

$$W_{5,i} = (K(\tau_i) - K(\tau_{i-1}))/[V \cdot (\tau_i - \tau_{i-1})]; \quad (18)$$

для реакции (6)

$$W_{6,i} = (N(\tau_i) - N(\tau_{i-1}))/[V \cdot (\tau_i - \tau_{i-1})]. \quad (19)$$

Результаты расчета скоростей реакций протекающих при взаимодействии УНТ «Таунит-М» и «Таунит-МД» с концентрированной азотной кислотой, представлены в правой части таблицы.

Наибольший вклад в суммарный процесс в обоих случаях вносят реакции (6), (1) и (2). Несмотря на то, что целью организуемого процесса является функционализация УНТ, скорость непосредственно формирования функциональных групп на поверхности УНТ (5) весьма незначительна.

Заключение

Скорость окислительной функционализации определяется морфологическими особенностями УНТ. Важнейшими показателями реакционной способности УНТ является величина их удельной поверхности и степень дефектности, которая является обобщенной характеристикой как наличия

аморфных включений, так и нарушения структурной целостности графеновых слоев. Изученные кинетические закономерности позволили рассчитать изменение скоростей наиболее значимых химических реакций, протекающих при окислении УНТ концентрированной азотной кислотой. Полученные данные будут использованы при определении суммарного теплового эффекта протекающих химических реакций, учет которых необходим при тепловом расчете оборудования для реализации процесса окислительной функционализации УНТ в промышленности. Кроме того, полученные в данной работе сведения о количестве в составе газообразных продуктов реакции необходимы для разработки схемы обезвреживания и/или утилизации экологически опасных компонентов при производстве функционализированных УНТ.

Автор выражает благодарность д.т.н. профессору Туголукову Е.Н. и д.т.н. доценту Рухову А.В. за помощь в работе, ценные советы и замечания.

Работа выполнена в рамках государственной поддержки развития кооперации российских вузов, государственных научных учреждений и организаций, осуществляемой в соответствии с постановлением Правительства РФ от 9.04.2010 г. № 218 (договор № 02.G25.31.0123 от 14.08.2014 г.).

Список литературы

1. Daifullah, A.A.M. Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX / A.A.M. Daifullah, B.S. Girgis // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2003. – Vol. 214. – P. 181–193.
2. Da Silva, A.M. Carbonyl group generation on single-wall carbon nanotubes with nitric acid: A theoretical description / A.M. Da Silva, H.F. Dos Santos, P. Giannozzi // Chem. Phys. Lett. – 2013. – Vol. 582. – P. 123–128.
3. Davis, W.M. Quantitative Fourier Transform Infrared Spectroscopic Investigation of Humic Substance Functional Group Composition / W.M. Davis, C.L. Erickson, C.T. Johnston. // Chemosphere. – 1999. – Vol. 38. – P. 2913–2928.
4. Gerber, I. Theoretical and Experimental Studies on the Carbon-Nanotube Surface Oxidation by Nitric Acid: Interplay between Functionalization and Vacancy Enlargement / I. Gerber, M. Oubenali, R. Bacsa, J. Durand, A. Gonçalves, M. F. R. Pereira, F. Jolibois, L. Perrin, R. Poteau, P. Serp. // Chem. Eur. J. – 2011. – Vol. 17. – P. 11467–11477.
5. Gonzalez-Guerrero, A.B. Discriminating the carboxylic groups from the total acidic sites in oxidized multi-wall carbon nanotubes by means of acid–base titration / A.B. Gonzalez-Guerrero, E. Mendoza, E. Pellicer, F. Alsina, C. Fernandez-Sanchez, L.M. Lechuga // Chem. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 462. – P. 256–259.
6. Keszler, A.M. Characterisation of carbon nanotube materials by Raman spectroscopy and microscopy – A case study of multiwalled and singlewalled samples / A.M. Keszler, L. Nemes, S.R. Ahmad., X. Fang // J. Optoelectronics and Adv. Materials. – 2004. – Vol. 6. – № 4. – P. 1269–1274.
7. Kirchner, U. FTIR Spectroscopic Investigation of the Mechanism and Kinetics of the Heterogeneous Reactions of

NO₂ and HNO₃ with Soot / U. Kirchner, V. Scheer, R. Vogt // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – Vol. 104. – P. 8908–8915.

8. Lin, T. Chemistry of Carbon Nanotubes / T. Lin, V. Bajpai, T. Ji, L. Dai // *Aust. J. Chem.* – 2003. – Vol. 56. – P. 635–651.

9. Mazov I. Oxidation behavior of multiwall carbon nanotubes with different diameters and morphology / I. Mazov, V.L. Kuznetsov, I.A. Simonova, A.I. Stadnichenko, A.V. Ishchenko, A.I. Romanenko, E.N. Tkachev, O.B. Anikeeva // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – Vol. 258. – P. 6272–6280.

10. Melezhyk, A.V. Some aspects of carbon nanotubes technology / A.V. Melezhyk, A.V. Rukhov, E.N. Tugolukov, A.G. Tkachev // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics.* – 2013. – Vol. 4. – № 2. – P. 247–259.

11. Mittal, G. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites / G. Mittal, V. Dhand, V. Rhee, S.-J. Park, W.R. Lee // *J. Ind. and Eng. Chem.* – 2015. – Vol. 21. – P. 11–25.

12. Rosca I.D. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid / I.D. Rosca, F. Watari, M. Uo, T. Akasaka // *Carbon.* – 2005. – Vol. 43. – P. 3124–3131.

13. Sahoo, N.G. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes / N.G. Sahoo, S. Rana, J.W. Cho, L. Li, S.H. Chan // *Progr. Polym. Sci.* – 2010. – Vol. 35 – P. 837–867.

14. Stanmore, B.R. Oxidation of carbon by NO_x, with particular reference to NO₂ and N₂O / B.R. Stanmore, V. Tschamber, J.-F. Brillhac // *Fuel.* – 2008. – Vol. 87. – P. 131–146.

References

1. Daifullah, A.A.M. Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX / A.A.M. Daifullah, B.S. Girgis // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2003. Vol. 214. pp. 181–193.

2. Da Silva, A.M. Carbonyl group generation on single-wall carbon nanotubes with nitric acid: A theoretical description / A.M. Da Silva, H.F. Dos Santos, P. Giannozzi // *Chem. Phys. Lett.* 2013. Vol. 582. pp. 123–128.

3. Davis, W.M. Quantitative Fourier Transform Infrared Spectroscopic Investigation of Humic Substance Functional Group Composition / W.M. Davis, C.L. Erickson, C.T. Johnston. // *Chemosphere.* 1999. Vol. 38. P. 2913–2928.

4. Gerber, I. Theoretical and Experimental Studies on the Carbon-Nanotube Surface Oxidation by Nitric Acid: Interplay between Functionalization and Vacancy Enlargement / I. Gerber, M. Oubenali, R. Bacsá, J. Durand, A. Gonçalves, M. F. R. Pereira, F. Jolibois, L. Perrin, R. Poteau, P. Serp. // *Chem. Eur. J.* 2011. Vol. 17. pp. 11467–11477.

5. Gonzalez-Guerrero, A.B. Discriminating the carboxylic groups from the total acidic sites in oxidized multi-wall carbon nanotubes by means of acid–base titration / A.B. Gonzalez-Guer-

rero, E. Mendoza, E. Pellicer, F. Alsina, C. Fernndez-Sanchez, L.M. Lechuga // *Chem. Phys. Lett.* 2008. Vol. 462. pp. 256–259.

6. Keszler, A.M. Characterisation of carbon nanotube materials by Raman spectroscopy and microscopy A case study of multiwalled and singlewalled samples / A.M. Keszler, L. Nemes, S.R. Ahmad, X. Fang // *J. Optoelectronics and Adv. Materials.* 2004. Vol. 6. no. 4. pp. 1269–1274.

7. Kirchner, U. FTIR Spectroscopic Investigation of the Mechanism and Kinetics of the Heterogeneous Reactions of NO₂ and HNO₃ with Soot / U. Kirchner, Vol. Scheer, R. Vogt // *J. Phys. Chem. A.* 2000. Vol. 104. pp. 8908–8915.

8. Lin, T. Chemistry of Carbon Nanotubes / T. Lin, Vol. Bajpai, T. Ji, L. Dai // *Aust. J. Chem.* 2003. Vol. 56. pp. 635–651.

9. Mazov I. Oxidation behavior of multiwall carbon nanotubes with different diameters and morphology / I. Mazov, V.L. Kuznetsov, I.A. Simonova, A.I. Stadnichenko, A. Vol. Ishchenko, A.I. Romanenko, E.N. Tkachev, O.B. Anikeeva // *Appl. Surf. Sci.* 2012. Vol. 258. pp. 6272–6280.

10. Melezhyk, A. Vol. Some aspects of carbon nanotubes technology / A. Vol. Melezhyk, A. Vol. Rukhov, E.N. Tugolukov, A.G. Tkachev // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics.* 2013. Vol. 4. no. 2. pp. 247–259.

11. Mittal, G. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites / G. Mittal, Vol. Dhand, Vol. Rhee, S.-J. Park, W.R. Lee // *J. Ind. and Eng. Chem.* 2015. Vol. 21. pp. 11–25.

12. Rosca I.D. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid / I.D. Rosca, F. Watari, M. Uo, T. Akasaka // *Carbon.* 2005. Vol. 43. pp. 3124–3131.

13. Sahoo, N.G. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes / N.G. Sahoo, S. Rana, J.W. Cho, L. Li, S.H. Chan // *Progr. Polym. Sci.* 2010. Vol. 35 pp. 837–867.

14. Stanmore, B.R. Oxidation of carbon by NO_x, with particular reference to NO₂ and N₂O / B.R. Stanmore, Vol. Tschamber, J.-F. Brillhac // *Fuel.* 2008. Vol. 87. pp. 131–146.

Рецензенты:

Нагорнов С.А., д.т.н., профессор, зам. директора по научной работе, ГНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов Российской академии сельскохозяйственных наук», г. Тамбов;

Арзамасцев А.А., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой математического моделирования и информационных технологий, Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, г. Тамбов.