

УДК:620.22:546.05

DOI: 10.15372/KhUR20170112

## Синтез и исследование многостенных углеродных нанотрубок, допированных азотом

А. Н. СУБОЧ<sup>1,2</sup>, Л. С. КИБИС<sup>1,2</sup>, О. А. СТОНКУС<sup>1,2</sup>, Д. А. СВИНЦИЦКИЙ<sup>1,2</sup>, А. Б. АЮШЕЕВ<sup>1</sup>, З. Р. ИСМАГИЛОВ<sup>1,3</sup>, О. Ю. ПОДЬЯЧЕВА<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,  
Новосибирск, Россия

E-mail: arina@catalysis.ru

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет,  
Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Институт углехимии и химического материаловедения  
Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН,  
Кемерово, Россия

### Аннотация

Каталитическим разложением простой этилен-аммиачной смеси получены однородные по структуре бамбукоподобные углеродные нанотрубки, допированные азотом (N-УНТ), с содержанием азота до 7.3 ат. %. Методами рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния исследованы физико-химические свойства N-УНТ. Установлено влияние температуры синтеза, природы катализатора и состава реакционной смеси на количество азота, соотношение его форм, дефектность и морфологию N-УНТ.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, допиривание азотом, каталитическое разложение, этилен, аммиак

### ВВЕДЕНИЕ

Углеродные наноматериалы (УНМ), благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, могут применяться в композитах дляnanoэлектроники и сенсоров, а также в качестве носителей катализаторов и адсорбентов. Вследствие простоты получения особое внимание уделяется двум типам УНМ: углеродным нанотрубкам (УНТ) и углеродным новолокнам (УНВ) с различным способом упаковки графитовых слоев. В последние десятилетия активно разрабатываются способы химического модифицирования УНТ и УНВ с целью получения новых материалов для различных приложений [1]. Один из возможных методов модифицирования УНМ – их допиривание гетероатомами, например азотом [2]. Так, введение азота в УНВ стабилизирует субнано-

метровые нанесенные платиновые частицы [3] или изменяет электронное состояние кобальта в Со-содержащих композитах на основе N-УНВ [4], тем самым улучшая каталитические свойства новых материалов. Известно, что в УНМ азот находится в трех основных состояниях: пиридиноподобном, пиrrольном и графитоподобном (трехкоординированном) [2]. Вследствие структурных особенностей наиболее доступным центром в N-УНВ для взаимодействия с нанесенными компонентами является пиридиноподобный азот, а в N-УНТ в равной мере доступны все формы азота. По этой причине последние представляют больший интерес для применения в качестве носителя катализатора.

Сегодня известны два основных подхода при получении N-УНТ: 1) прямой синтез из азотсодержащего углеродного предшествен-

ника или смеси азот- и углеродсодержащих соединений [5–10]; 2) постобработка углеродного материала в азотсодержащей атмосфере [20, 21]. Среди прямых способов синтеза метод газофазного осаждения наиболее прост в реализации и позволяет максимально точно регулировать свойства получаемого продукта. В качестве источника углерода используются метан [7, 10, 12], ацетилен [6, 8–10, 13] или этан [5, 12], а в качестве источника азота – аммиак [5–13], пиридин [15, 16, 19], ацетонитрил [17–19], диметилформамид [14] и т. д. Как правило, в процессе синтеза N-УНТ из углеводородов применяются катализаторы на основе Fe [6, 7, 10–12, 14, 15, 19], а содержание азота достигает 5 ат. %. Только в работе [19] получены N-УНТ с высоким выходом (10 г С/г катализатора) и содержанием азота до 7.4 ат. %.

Помимо катализаторов на основе Fe для синтеза N-УНТ используются катализаторы и на основе других переходных металлов. Например, в случае катализатора Co–Mg–MoO<sub>4</sub> наблюдались высокие выходы N-УНТ (30 г С/г катализатора), однако содержание азота не превышало 3 ат. % [12]. Известны также работы по синтезу N-УНТ на катализаторах MgO [7] или Ni/Si [8]. Следует отметить, что при использовании сложных органических соединений не достигаются высокие показатели по выходу N-УНТ и содержанию азота [14–16]. Кроме того, применение органических предшественников требует сложного аппаратурного оформления для проведения процесса. В связи с этим актуальна проблема получения N-УНТ с контролируемыми свойствами из простых и дешевых предшественников.

Цель данной работы – разработка способа синтеза N-УНТ разложением этилен-аммиачной смеси и исследование влияния условий проведения процесса и типа катализатора на физико-химические свойства N-УНТ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Синтез катализаторов

Катализаторы состава 90 % Fe–10 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (90Fe–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 62 % Fe–8 % Ni–30 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (62Fe–8Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и 85 % Fe–5 % Co–

10 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (85Fe–5Co–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) приготовлены методом соосаждения из водных растворов азотнокислых солей и последующей прокалкой осадков на воздухе при 450 °C. Прокаленные образцы восстанавливали в атмосфере водорода при 550–580 °C в проточном реакторе с виброожиженным слоем катализатора при давлении 1 бар. После восстановления катализатор охлаждали в потоке H<sub>2</sub>, проводили пассивацию этанолом *in situ* и сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 24–48 ч.

### Синтез N-УНТ

Углеродные нанотрубки, допированные азотом, синтезированы разложением этилен-аммиачной смеси на полученных катализаторах в проточном реакторе с виброожижением при 600–700 °C. Концентрацию аммиака в исходной смеси варьировали от 25 до 75 об. %. Загрузка катализатора составляла 0.1 г, поток реакционной смеси – 22.5 л/(г<sub>кат</sub> · ч). Для удаления адсорбированного кислорода с поверхности катализатора его предварительно восстанавливали *in situ* в течение 15 мин при температуре синтеза. Состав газовой смеси на выходе из реактора измеряли с помощью хроматографического анализа. Реакцию проводили до дезактивации катализатора. По окончании процесса реактор остужали в токе аргона.

Углеродные нанотрубки, не содержащие азот (МУНТ), получали на катализаторе 62Fe–8Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> разложением этилена при 700 °C и давлении 1 бар.

### Физико-химические методы исследования

Спектры рентгенофазового анализа (РФА) записаны с использованием D8 (Bruker, Germany) дифрактометра с CuK<sub>α</sub>-излучением. Запись данных проведена в областях углов  $2\theta = 5\text{--}80^\circ$  с шагом в  $0.05^\circ$  и временем накопления 5 с в каждой точке.

Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) получены на фотоэлектронном спектрометре KRATOS ES300. Для съемки использовали источник AlK<sub>α</sub> рентгеновского излучения без монохроматора ( $h\nu = 1486.6$  эВ). Спектры внутренних уровней золота Au4f<sub>7/2</sub> и меди Cu2p<sub>3/2</sub> с энергиями связи,

равными 84.0 и 932.7 эВ соответственно, использовались для калибровки энергетической шкалы.

Качественный контроль химического состава поверхности осуществляли по обзорным спектрам, записанным в диапазоне 0–1100 эВ с энергетическим разрешением, соответствующим максимуму чувствительности энергии пропускания спектрометра, HV = 50 эВ, и шагом развертки, равным 1 эВ. Для анализа химического состава и зарядовых состояний углерода и азота проводилась запись узких регионов C1s и N1s с HV = 25 эВ и шагом развертки в 0.1 эВ.

Обработку полученных экспериментальных данных проводили в программе XPSCalc, которую использовали ранее для анализа углеродсодержащих систем [23, 24]. Вычитание фона осуществлялось с использованием метода Ширли. Разложение экспериментальных спектров азота на индивидуальные компоненты проведено с использованием комбинации функций Гаусса и Лоренца.

Морфологию полученных трубок исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-2200FS (Jeol Ltd., Japan) с ускоряющим напряжением 200 кВ и пространственным разрешением решетки 1 Å.

Спектры комбинационного рассеивания (КР) снимали на приборе Horiba LabRAM HR800, оснащенном лазером с длиной волны 632.8 нм и дифракционной решеткой 1800 г/мм. Лазерная накачка на входе составляла 0.7 мВт. Объектив 50X LWD обеспечивал размер лазерного пятна 1.4 мкм. Для каждого образца измерения проводили в диапазоне от 65 до 3800 см<sup>-1</sup>. При этом итоговый спектр получали путем суммирования единичных измерений с экспозицией 120 с и пятикратным циклом накопления. Разложение спектров на компоненты проводили с использованием комбинации функций Гаусса и Лоренца с долей Лоренца более 0.85.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для установления оптимальных условий синтеза N-УНТ методом каталитического разложения этилен-аммиачной смеси проведено систематическое исследование влияния различных параметров синтеза на физико-химические свойства получаемых материалов: при-

ТАБЛИЦА 1

Условия синтеза N-УНТ, углеродоемкость и содержание азота в N-УНТ

Катализаторы	Условия синтеза	Углеродоемкость, [N],		
	Содержание NH <sub>3</sub> в смеси, %	T, °C	г С/г кат-ра	ат. %
90Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	700	1.5	—
62Fe-8Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	700	38	—
	25	650	7	2.8
		700	30	1.7
	40	700	22	3.1
	60	600	0.5	9.8
		650	5	6.7
		700	12	5.2
	75	650	6	7.3
		700	10	5.0
85Fe-5Co-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	650	1	2.8
		700	2	1.7
75Co-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	550	12	3.0
		600	13	2.6
		650	10	1.5

роды катализатора, температуры, содержания аммиака в реакционной смеси (табл. 1).

Ранее в работах [5, 9–11, 19] было показано, что для синтеза N-УНТ наиболее перспективны Fe- и Со-содержащие катализаторы, поскольку они обеспечивают значительные выходы материала и относительно высокое содержание азота в углеродных нанотрубках. Кроме того, показано, что добавление второго металла (Со или Ni) в количестве до 10 мас. % значительно повышает стабильность катализатора [22]. Именно поэтому в данной работе для синтеза N-УНТ использованы следующие катализаторы: 90Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 62Fe-8Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 85Fe-5Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 75Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Сравнительный анализ катализаторов позволил установить, что активный рост N-УНМ наблюдается в случае использования катализаторов 62Fe-8Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 75Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, выход продукта достигал 30 г С/г катализатора. В свою очередь, выход N-УНМ на катализаторах 85Fe-5Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 90Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не превышал 2 г С/г катализатора. Обнаружено, что при использовании смеси 40 % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/60 % NH<sub>3</sub> максимальное количество азота содержится в материале, полученном на катали-

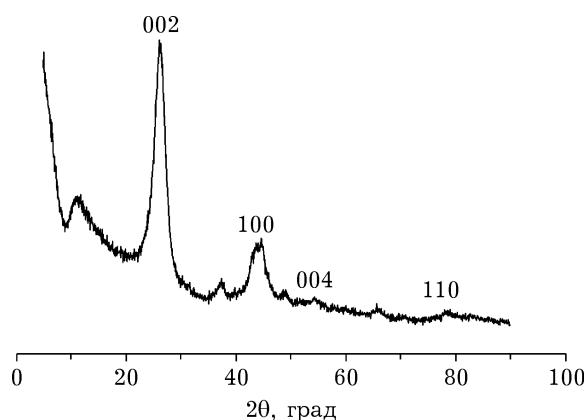


Рис. 1. Спектр РФА образцов N-УНТ, синтезированных при 650 °C разложением смеси 40 % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/60 % NH<sub>3</sub> на катализаторе 62Fe–8Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

заторе 62Fe–8Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 600 °C. Однако методом ПЭМ установлено, что материал представляет собой зауглероженные частицы катализатора. Кроме того, при использовании катализатора на основе Со образуются N-УНВ с коаксильно-конической упаковкой графитовых слоев, а в случае катализатора на основе Fe – однородные по структуре бамбукоподобные нанотрубки, представляющие собой многостенные углеродные нанотрубки с регулярными внутренними перегородками. На основании полученных данных о морфологии и выходе N-УНТ для дальнейших исследований выбран биметаллический катализатор 62Fe–8Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

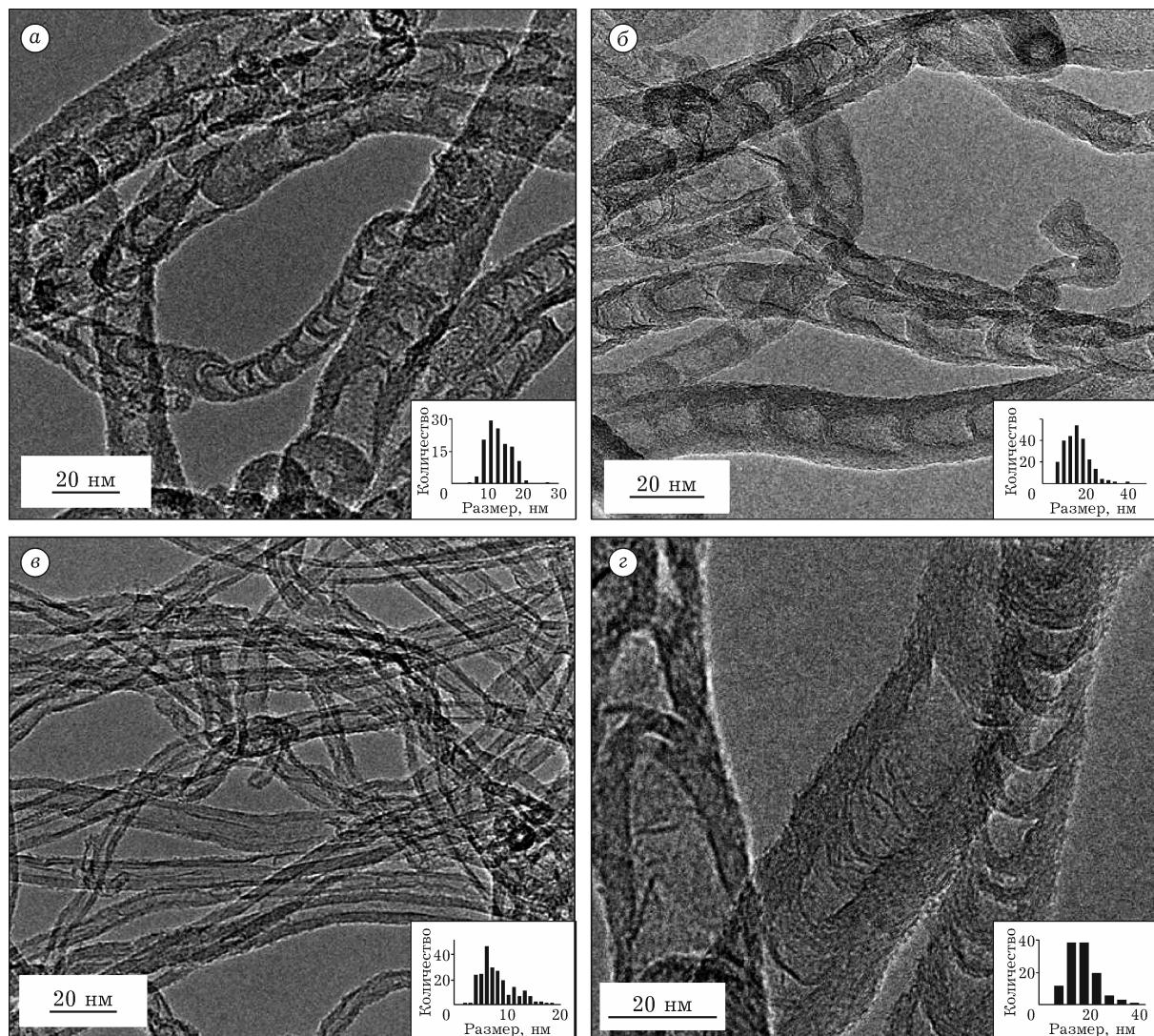


Рис. 2. ПЭМ снимки N-УНТ, синтезированных на катализаторе 62Fe–8Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> разложением смеси 40 % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/60 % NH<sub>3</sub>: а – при 650 °C, б – при 700 °C; в – МУНТ; г – N-УНТ, полученные разложением смеси 25 % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/75 % NH<sub>3</sub> при 650 °C.

Исследовано влияние содержания аммиака в реакционной смеси на свойства N-УНТ. Установлено, что увеличение концентрации аммиака приводит к уменьшению выхода N-УНТ с 30 до 5 г С/г катализатора, однако содержание азота возрастает с 1.7 до 7.3 ат. %. Согласно литературным данным, только в случае разложения сложных органических соединений, таких как ацетонитрил или пиридин, наблюдались сопоставимые по количеству азота выходы N-УНТ [18].

Исследование образцов методом РФА показало, что все полученные материалы графитоподобные, с межплоскостным расстоянием  $d_{002} \sim 3.4 \text{ \AA}$ . Для примера на рис. 1 приведен спектр образцов N-УНТ, полученных на катализаторе при разложении смеси 40 %  $\text{C}_2\text{H}_4$ /60 %  $\text{NH}_3$  при 650 °C.

Согласно данным ПЭМ (рис. 2), синтезированные N-УНТ представляют собой однородные по структуре бамбукоподобные трубы с диаметром 13–16 нм и длиной до 1–2 мм, в отличие от МУНТ, средний диаметр которых составляет 8 нм. Активный рост размеров УНТ наблюдается при температурах 650 °C и выше. Повышение температуры синтеза сопровождается увеличением длины трубок с 5 до 10 мкм, их диаметра – с 13 до 16 нм, а длины сегментов в трубке – с 10 до 25 нм. В свою очередь, с увеличением доли аммиака в реакционной смеси также изменяется морфология трубок: формируется более выраженная бамбукоподобная структура, а длина сегментов уменьшается примерно в три

раза. Сегменты УНТ состоят в среднем из 5–10 графеновых слоев, причем толщина перегородок практически не отличается от толщины стенок трубок.

Исследование методом РФЭС показало, что по структуре спектров C1s полученные МУНТ и N-УНТ соответствуют УНТ. Положение максимума пика в районе 284.4–284.9 эВ и наличие плотности в области 290–292 эВ указывают на  $sp^2$ -гибридную структуру углерода (рис. 3, а). Небольшой сдвиг максимума спектра C1s в сторону больших энергий связи и уширение пика, наблюдаемые для азотсодержащих образцов N-УНТ, указывают на внедрение азота в структуру нанотрубок [25]. По данным РФЭС, количество азота в N-УНТ варьирует от 1.7 до 7.3 ат. %. Повышение температуры реакции сопровождается уменьшением содержания азота, а с увеличением содержания аммиака в реакционной смеси, напротив, концентрация азота в N-УНТ возрастает. Азот в N-УНТ находится в пиридиноподобном (~398.5 эВ), пиррольном (~399.5 эВ), графитоподобном (~401.0 эВ), окисленном (~402.5 эВ) и молекулярном (~405 эВ) состояниях [25, 26]. Соотношение форм азота изменяется с повышением температуры: уменьшается доля пиридинового и пиррольного азота и растет доля капсулированного  $\text{N}_2$  (см. рис. 3, б), что обусловлено разной термической стабильностью форм азота [27].

В спектрах КР МУНТ и N-УНТ регистрируются пики при ~1350 см<sup>-1</sup> ( $D$ -линия),

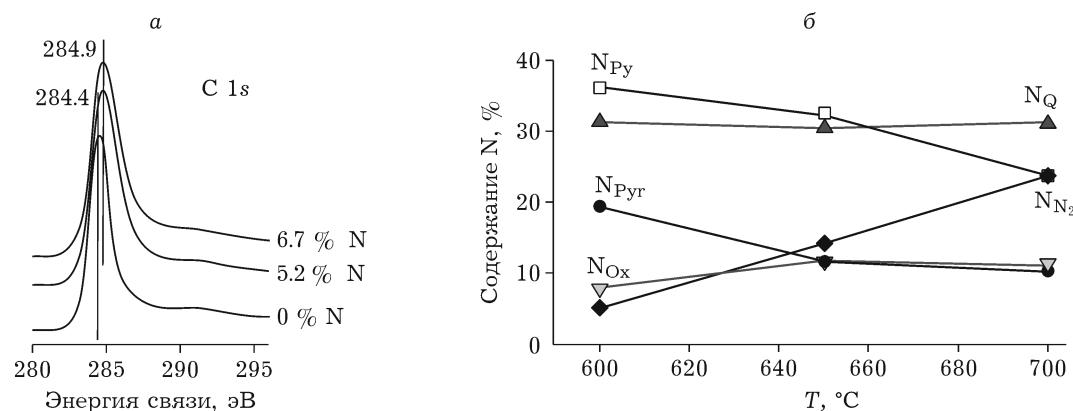


Рис. 3. Спектр РФЭС C1s МУНТ и N-УНТ (а) и зависимость соотношения форм азота в N-УНТ, полученных на катализаторе 62Fe–8Ni– $\text{Al}_2\text{O}_3$  разложением смеси 40 %  $\text{C}_2\text{H}_4$ /60 %  $\text{NH}_3$ , от температуры синтеза (б):  $N_{\text{Py}}$  – пиридиноподобный азот,  $N_{\text{Q}}$  – графитоподобный азот,  $N_{\text{Pyr}}$  – пиррольный азот,  $N_{\text{Ox}}$  – окисленный азот,  $N_{\text{N}_2}$  – молекулярный азот.

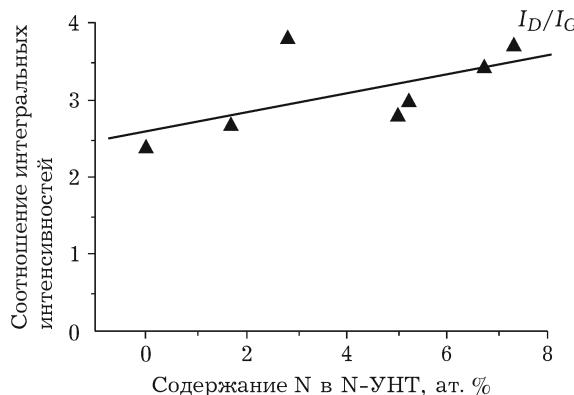


Рис. 4. Зависимость соотношения интенсивностей  $I_D/I_G$  от общего содержания азота в образцах N-УНТ, полученных на катализаторе 62Fe–8Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

~1580 см<sup>-1</sup> (G-линия), 1620 см<sup>-1</sup> (D'-линия) и 2700 см<sup>-1</sup> (G'-линия) [28]. Допирение МУНТ азотом сопровождается сдвигом максимумов в область больших частот и монотонным увеличением соотношения  $I_D/I_G$  от 2.4 до 3.8, что свидетельствует об увеличении дефектности структуры N-УНТ по сравнению с МУНТ (рис. 4). Эти результаты коррелируют с полученными ранее данными [29] по N-УНВ о том, что с увеличением содержания азота в углеродных нановолокнах соотношение  $I_D/I_G$  монотонно возрастает аналогичным образом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный систематический анализ катализаторов различного состава показал, что с использованием катализатора 62Fe–8Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно получить однородные по структуре бамбукоподобные N-УНТ с содержанием азота до 7.3 ат. % и выходом до 30 г С/г катализатора с помощью каталитического разложения простой этилен-аммиачной смеси. Установлено, что содержание азота, соотношение его форм, а также морфология и дефектность N-УНТ изменяются в зависимости от температуры синтеза и концентрации аммиака в реакционной смеси. Следовательно, при определенных условиях проведения процесса можно получать N-УНТ с заданными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00631).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Filho A. G. S., Terrones M. // B-C-N Nanotubes and Related Nanostructures. 2009. Vol. 6. P. 223–269.
- 2 Ceric-Marjanovic G., Pasti I., Mentus S. // Prog. Mater. Sci. 2014. No. 69. P. 61–182.
- 3 Jia L., Bulushev D. A., Podyacheva O. Yu., Boronin A. I., Kibis L. S., Gerasimov E. Y., Beloshapkin S., Seryak I. A., Ismagilov Z. R., Ross J. R. H. // J. Catal. 2013. Vol. 307. P. 94–102.
- 4 Podyacheva O. Yu., Stadnichenko A. I., Yashnik S. A., Stonkus O. A., Slavinskaya E. M., Boronin A. I., Puzynin A. V., Ismagilov Z. R. // Chin. J. Cat. Vol. 35. No. 6. P. 960–966.
- 5 Chizari K., Janowska I., Houlle M., Florea I., Ersen O., Romero T., Bernhardt P., Ledoux M. J., Pham-Huu C. // Appl. Catal. A. 2010. No. 380. P. 72–80.
- 6 Lee C. J., Lyu S. C., Kim H. W., Lee J. H., Cho K. I. // Chem. Phys. Lett. 2002. No. 359. P. 115–120.
- 7 Ning G., Xu C., Zhu X., Zhang R., Qian W., Wei F., Fan Z., Gao J. // Carbon. 2013. Vol. 56. P. 38–44.
- 8 Kim T. Y., Lee K. R., Eun K. Y., Oh K. H. // Chem. Phys. Lett. 2003. Vol. 372. P. 603–607.
- 9 Jang J. W., Lee C. E., Lyu S. C., Lee T. J., Lee C. // J. Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84. P. 2877–2879.
- 10 Lee Y. T., Kim N. S., Bae S. Y., Park J., Yu S. C., Ryu H., Lee H. J. // J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107. P. 12958–12963.
- 11 Doung-Viet C., Ba H., Liu Yu., Truong-Phuoc L., Nhut J.-M., Pham-Huu C. // Chin. J. Cat. 2014. Vol. 35. P. 906–913.
- 12 Tao X. Y., Zhang X. B., Sun F. Y., Cheng J. P., Liu F., Luo Z. Q. // Diamond Relat. Mater. 2007. Vol. 16. P. 425–430.
- 13 García-García F. R., Álvarez-Rodríguez J., Rodríguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A. // Carbon. 2010. Vol. 48. P. 267–276.
- 14 Tang Ch., Bando Y., Golberg D., Xu F. // Carbon. 2004. Vol. 42. P. 2625–2633.
- 15 Sadek A. Z., Zhang C., Hu Z., Partridge J. G., McCulloch D. G., Włodarski W., and Kalantar-zadeh K. // J. Phys. Chem. C. 2010. Vol. 114. P. 238–242.
- 16 Jian G., Zhao Y., Wu Q., Yang L., Wang X., Hu Z. // J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117. P. 7811–7817.
- 17 Xue R., Sun Z., Su L., Zhang X. // Catal. Lett. 2010. Vol. 135. P. 312–320.
- 18 Mamo M.A., Sustaita A. O., Tetana Z. N., Coville N. J., Hümmelgen I. A. // J. Mater. Sci. 2013. Vol. 24, No. 10. P. 3995–4000.
- 19 van Dommele S., Romero-Izquierdo A., Brydson R., de Jong K. P., Bitter J. H. // Carbon. 2008. Vol. 46. P. 138–148.
- 20 Arrigo R., Havecker M., Wrabetz S., Blume R., Lerch M., McGregor J., Parrott E. P. J., Zeitler J. A., Gladden L. F., Knop-Gericke A., Schlögl R., Su D. S. // J. Am. Chem. Soc. 2010. Vol. 132. P. 9616–9630.
- 21 Basiuk E. V., Monroy-Pel'az M., Puente-Lee I., Basiuk V. // Nano Lett. 2004. Vol. 4, No. 5. P. 863–866.
- 22 Reshetenko T. V., Avdeeva L. B., Khassina A. A., Kustova G. N., Ushakov V. A., Moroz E. M., Shmakov A. N., Kriventsov V. V., Kochubey D. I., Pavlyukhin Yu. T., Chuvilin A. L., Ismagilov Z. R. // Appl. Catal. A. 2004. Vol. 268. P. 127–138.
- 23 Podyacheva O. Yu., Ismagilov Z. R., Boronin A. I., Kibis L. S., Slavinskaya E. M., Noskov A. S., Shikina N. V., Ushakov V. A., Ischenko A. V. // Catal. Today. 2012. Vol. 186, No. 1. P. 42–47.
- 24 Zacharska M., Podyacheva O. Yu., Kibis L. S., Boronin A. I., Senkovskiy B. V., Gerasimov E. Y., Taran O. P., Ayusheev A. B., Parmon V. N., Leahy J. J., Bulushev D. A. // ChemCatChem. 2015. Vol. 7, No. 18. P. 2910–2917.

- 25 Susi T., Pichler T., Ayala P. // *J. Nanotechnol.* 2015. Vol. 6, No. 1. P. 177–192.
- 26 Bulusheva L. G., Okotrub A. V., Fedoseeva Y. V., Kurenja A. G., Asanov I. P., Vilkov O. Y., Koys A. A., Grobert N. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17, No. 37. P. 23741–23747.
- 27 Fujisawa K., Tojo T., Muramatsu H., Elias A. L., Vega-Diaz S. M., Tristan-Lopez F., Kim J. H., Hayashi T., Kim Y. A., Endo M., Terrones M. // *Nanoscale*. 2011. Vol. 3. P. 4359–4364.
- 28 Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Saito R., Jorio A. // *Phys. Rep.* 2005. Vol. 409, No. 2. P. 47–99.
- 29 Ismagilov Z. R., Shalagina A. E., Podyacheva O. Yu., Ischenko A. V., Kibis L. S., Boronin A. I., Chesarov Yu. A., Kochubey D. I., Romanenko A. I., Anikeeva O. B., Buryakov T. I., Tkachev E. N. // *Carbon*. 2009. Vol. 47. P. 1922–1929.

