

**ВЛИЯНИЕ ЙОДИРОВАНИЯ
НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ
И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МНОГОСЛОЙНЫХ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР**

**Н. А. Чапаксов¹, Т. П. Дьячкова^{2✉}, Р. А. Столяров¹, И. В. Гутник³,
Е. А. Буракова², Е. Н. Туголуков², Г. А. Титов⁴, О. Н. Понаморева⁵**

*Управление фундаментальных и прикладных исследований (1),
кафедры: «Техника и технологии производства нанопродуктов» (2),
dyachkova_tp@mail.ru; «Инжиниринг нанотехнологий» (3),
«Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность» (4),
ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия;
кафедра «Биотехнология» (5),
ФГБОУ ВО «Тульский государственный университет», Тула, Россия*

Ключевые слова: графеновые нанопластины; йодирование; структурные характеристики; углеродные нанотрубки; электропроводность.

Аннотация: посредством обработки в парах и изопропанольных растворах йода при различных соотношениях компонентов получены образцы модифицированных многослойных углеродных нанотрубок (УНТ) и графеновых нанопластинок (ГНП). Методами рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния установлены физико-химические параметры модифицированных УНТ и ГНП. Установлено, что жидкофазная обработка способствует более эффективному введению йода в состав материалов, чем газофазная. При выдержке УНТ в парах I₂ наблюдается удаление аморфной фазы из материала и продуцирование дефектов поверхности, обусловленных образованием связей с йодом. При обработке в изопропанольных растворах I₂ изменения в структуре поверхности нанотрубок менее значительны. Термическая обработка подвергнутых жидкофазному йодированию УНТ при 620 °С способствует удалению большей части йода, однако 0,2...0,3 масс. % допирующего элемента сохраняется в составе материала.

Введение

Функционализация и допирование гетероатомами является одним из способов регулирования электронных свойств углеродных наноструктур, что является важным аспектом их применения в сенсорных устройствах, электронике и в качестве электродных материалов. Чаще всего для модифицирования углеродных нанотрубок (УНТ) и графена используют бор и азот, чьи атомные радиусы наиболее близки к атомному радиусу углерода [1]. Допирование углеродных наноматериалов (УНМ) атомами большего размера (Se, Br, I) приводит к значительному

эффекту пространственного искажения и росту электрокаталитических свойств [2].

Согласно [3], допирование влияет на структуру углеродных наноматериалов, увеличивая их электронную проводимость и улучшая подвижность носителей заряда. В работе [4] показано, что модифицирование гетероатомами способствует изменению химических свойств углеродных наноструктур и увеличению реакционной способности. В публикации [5] упоминается о возможности взаимодействия допированных УНМ с бактериальными клетками и их влиянии на биохимию бактериальных ферментов, в [6] сообщается о перспективах применения таких материалов в биосенсорике.

Модифицирование УНМ гетероатомами проводят различными способами, например, химическим допированием [7, 8], в ходе пиролиза или осаждения из паровой фазы [9], электрохимической обработкой [10]. Как правило, они сложны в реализации, требуют применения дорогостоящих и/или токсичных реагентов, осуществляются в жестких условиях, являются многостадийными.

В патентах [11, 12] предложены простые методики модифицирования оксида графена (ОГ) и УНТ посредством обработки спиртовыми растворами I₂. В статье [13] представлены закономерности влияния йодирования на структуру ОГ и его электропроводность. В публикации [14] показано, что для формирования перколяционной сети в композите на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, содержащего смесь УНТ и графеновых нанопластинок (ГНП), требуется в 2 раза меньшая концентрация йодированных УНТ по сравнению с немодифицированными.

Цель работы – исследование влияния обработки йодом многослойных УНТ и ГНП на их физико-химические параметры и установление взаимосвязи структуры модифицированных материалов с их электропроводностью.

Методика эксперимента

Объекты исследования – многослойные УНТ «Таунит-М» и ГНП «Таунит-ГМ» производства ООО «Нанотехцентр» (Тамбов, Россия). Внешний диаметр УНТ варьируется в диапазоне 5...15 нм, длина – более 2 мкм. Графеновые нанопластины состоят из 15 – 25 графеновых слоев, размер пластин в плоскости – 2...10 мкм, содержание кислорода – 9...13 масс. %, серы – менее 1 масс. %.

Модифицирование УНТ и ГНП йодом осуществлялось двумя способами: 1) обработка в парах йода (ГФ), при которой углеродный наноматериал смешивали с кристаллическим йодом в различных массовых соотношениях (от 19 : 1 до 4 : 1) и выдерживали полученную смесь в герметичной емкости при 120 °С в течение 2 ч, а затем еще 2 ч – при этой же температуре в токе аргона; 2) обработка в изопропанольных растворах йода (ЖФ), в которые вносилось рассчитанное количество УНТ или ГНП, после чего полученную суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение часа, затем отделяли избыток жидкости фильтрованием, высушивали модифицированный материал на воздухе. В некоторых случаях высушенный материал дополнительно отжигали в инертной атмосфере при 620 °С в течение 2 ч (ЖФ*).

Содержание йода в полученных образцах определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) на приборе ARL QUANTX (Thermo Fisher Scientific, США) после предварительной калибровки. Спектры комбинационного рассеяния (КР) снимали на спектрометре DXR Raman Microscope (Thermo Fisher Scientific, США) при $\lambda = 532$ нм. Рентгеновские дифрактограммы получали на приборе ARL EQUINOX 1000 (Thermo Fisher Scientific, США).

Для измерения электрического сопротивления R исследуемые образцы помещались в стеклянную трубку с площадью сечения $S = 0,06 \text{ см}^2$ и сжимались под давлением 20 МПа при помощи металлических пуансонов, подключенных к тераометру «Е6-13А» («Пунане РЭТ», Эстония). Удельную электропроводность материала σ , См/см, рассчитывали по формуле $\sigma = h/(RS)$, где h – высота столбика материала, см, при давлении 20 МПа.

Результаты и обсуждение

В таблице 1 представлены данные о содержании йода в экспериментальных образцах УНМ, полученных при различных условиях. Наблюдается тенденция к увеличению содержания модифицирующего элемента в продукте с ростом массовой доли I_2 в исходной смеси при обработке в изопропанольных растворах. Часть йода при этом прочно связывается с поверхностью углеродного материала, о чем свидетельствует его неполное удаление при высокотемпературном отжиге. Углеродные нанотрубки, имеющие более развитую поверхность, чем ГНП, при жидкофазной обработке поглощают йод более эффективно.

Содержание йода в образцах УНТ и ГНП после обработки в парах I_2 не столь сильно зависит от его массовой доли в исходной смеси и оно, как правило, ниже, чем после жидкофазной обработки. Кроме того, йодированные данным способом ГНП содержат несколько больше йода, чем УНТ.

На рентгеновских дифрактограммах исходных и йодированных УНМ любого типа (рис. 1) присутствуют пики при 2θ около 26° и 44° , соответствующие плоскостям графита (002) и (100). На дифрактограммах ГНП также присутствуют рефлексы плоскостей (222) и (422) при 2θ , равных 37° и 54° соответственно, что характерно для графитоподобных 3D-материалов (см. рис. 1, б) [15].

При модифицировании УНТ изменения положения пиков на дифрактограммах практически не наблюдается. Отмечается лишь изменение их высоты и ширины, особенно выраженное при высоких содержаниях йода в исходной смеси. Рассчитанные по уравнению Вульфа–Брегга значения межплоскостных расстояний d_{002} и определенные по формуле Селякова–Шеррера размеры областей когерентного рассеяния L_c представлены в табл. 2. При высоком содержании йода в исходной смеси наблюдается небольшое снижение d_{002} для УНТ, вероятно, за счет удаления функциональных групп. Модифицированные материалы, полученные при жидкофазном модифицировании без последующего отжига,

Таблица 1

Содержание йода в экспериментальных образцах УНМ

Исходный УНМ	Состав исходной смеси		Массовая доля йода по данным РФС при различных режимах модифицирования, %		
	Массовое соотношение УНМ : I_2	Массовая доля I_2 , %	ГФ	ЖФ	ЖФ*
УНТ «Таунит-М»	19 : 1	5	0,6	1,2	0,3
	9 : 1	10	0,9	2,6	0,2
	5,7 : 1	15	1,0	3,3	
	4 : 1	20	1,0	5,5	

ГНП «Таунит-ГМ»	9 : 1	10	1,7	1,5	—
	4 : 1	20	1,9	3,0	

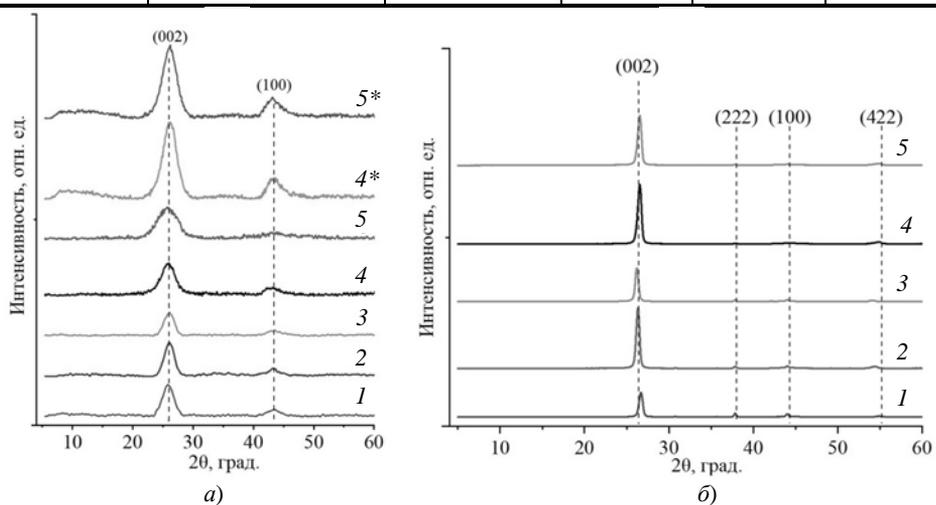


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы УНТ (а) и ГНП (б):
исходных (1) и обработанных в парах (2, 3) и изопропанольных растворах (4, 5) йода
при массовых соотношениях УНМ : I₂, равных 9 : 1 (2, 4) и 4 : 1 (3, 5)
(* образцы после отжига при 620 °С)

Таблица 2

**Структурные характеристики образцов
по данным рентгенофазового анализа (РФА) и спектроскопии КР**

УНМ	Доля I ₂ в исходной смеси, масс. %	Режим обработки	Данные РФА		Данные спектроскопии КР			
			d ₀₀₂ , Å	L _c , Å	Положение G, см ⁻¹	D/G	D''/G	D*/G
УНТ	0	—	3,5	39,6	1577	2,10	0,25	0,05
	5	ГФ	3,5	40,5	1588	1,75	0,12	0,03
		ЖФ	3,5	29,9	1577	1,80	0,25	0,11
		ЖФ*	3,5	31,9	1575	1,79	0,12	0,07
	10	ГФ	3,4	43,6	1589	1,60	0,10	0,02
		ЖФ	3,5	31,6	1577	1,81	0,22	0,11
		ЖФ*	3,5	30,9	1574	1,75	0,19	0,09
	15	ГФ	3,4	37,5	1583	1,83	0,12	0,02
		ЖФ	3,4	32,9	1576	1,75	0,15	0,10
		ЖФ*	3,5	31,5	1575	1,73	0,12	0,07
	20	ГФ	3,4	39,2	1579	1,81	0,11	0,02
		ЖФ	3,4	32,1	1574	1,76	0,27	0,09
ЖФ*		3,5	32,1	1578	1,76	0,18	0,06	
ГНП	0	—	3,3	170,6	1573	—		
	10	ГФ	3,4	189,3	1579			
		ЖФ	3,4	189,6	1583			

20	ГФ	3,4	182,4	1581
	ЖФ	3,4	177,6	1576

характеризуются минимальными значениями L_c . Потеря симметрии и снижение пиков (002) на дифрактограммах некоторых образцов указывают на деструктивное влияние йода в высоких концентрациях на структуру УНМ. После термической обработки симметрия этих пиков восстанавливается, а ширина (002) – уменьшается, что указывает на снижение количества дефектов, вероятно, за счет удаления связанного с поверхностью внешнего слоя йода и аморфной фазы. Кроме того, при 620 °С может происходить удаление оставшихся в составе УНТ кислородсодержащих функциональных групп, в результате чего достигается эффект «залечивания» поверхности.

Межплоскостные расстояния в ГНП в результате модифицирования увеличиваются всего на 0,1 Å, что, безусловно, не может быть связано с интеркалированием йода. Некоторое увеличение L_c может происходить за счет агломерации при высушивании материала, причем при жидкофазном способе эти явления менее выражены, что было отмечено и визуально.

На спектрах КР УНТ (рис. 2, а) идентифицируются пики D (~1320 см^{-1}), G (1577...1589 см^{-1}) и $2D$ (~2640 см^{-1}), интерпретация которых приведена в [16]. При обработке линий первого порядка посредством функций Лоренца выделены пики D'' (~1500 см^{-1}) и D^* (1150...1200 см^{-1}). Результаты расчетов соотношений интенсивностей различных пиков спектров КР представлены в табл. 2.

Показатели D/G и D''/G характеризуют общую дефектность и степень аморфизации УНТ за счет присутствия sp^3 -углерода. При увеличении содержания йода в исходной смеси при газофазной обработке данные показатели для УНТ сначала снижаются, а затем начинают расти. Минимальным значением дефектности характеризуются образцы, полученные при газофазной обработке в парах I_2 , значения L_c для которых, по данным РФА, являются наибольшими. Данный характер зависимости дефектности материала от концентрации йода в исходной смеси можно объяснить исходя из того, что йод способен окислять аморфную фазу и вызывать появление новых дефектов на поверхности УНМ. Причем, первый процесс протекает намного легче, в результате чего происходит снижение значений D/G и D''/G . При газофазной обработке также отмечается смещение положения пика G в область более высоких волновых чисел, что подтверждает участие йода в продуцировании новых дефектов поверхностного слоя УНТ.

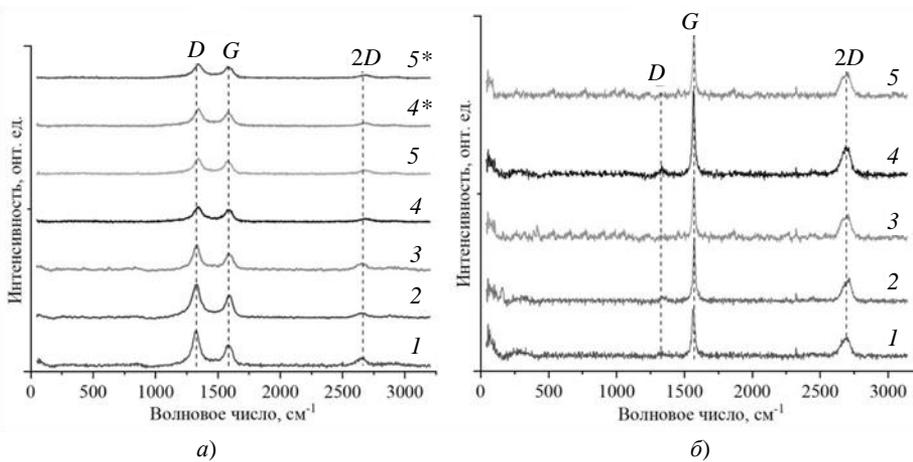


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния УНТ (а) и ГНП (б):
исходных (1) и обработанных в парах (2, 3) и изопропанольных растворах (4, 5) йода
при массовых соотношениях УНМ : I₂, равных 9 : 1 (2, 4) и 4 : 1 (3, 5)
(* образцы после отжига при 620 °С)

При жидкофазном модифицировании с ростом концентрации йода в исходной смеси показатель D/G сначала снижается, а затем стабилизируется. После отжига его значения практически не изменяются. При этом значения D'/G и D''/G для УНТ, подвергнутых обработке в изопропанольных растворах йода, несколько выше, чем для исходных.

Снижение соотношения D^*/G при жидкофазном и газофазном йодировании нанотрубок указывает на удаление кислородсодержащих функциональных групп, которые в небольшом количестве всегда присутствуют в составе УНТ, извлеченных из реактора CVD-синтеза.

На спектрах КР всех образцов ГНП (см. рис. 2, б) обнаруживаются пики G и $2D$, а на спектре йодированных материалов присутствует также пик D , указывающий на наличие дефектов графеновых слоев.

В целом данные спектроскопии КР и РФА коррелируют между собой и указывают на то, что при любом способе модифицирования многослойных УНМ йодом происходит изменение структуры только поверхностных слоев.

Однако в поведении УНТ и ГНП имеются различия. При газофазной обработке УНТ происходит удаление аморфной фазы, но при этом продуцируются дефекты поверхности, появление которых может быть связано с образованием связей с йодом. При жидкофазной обработке новые дефекты поверхности УНТ, судя по всему, формируются в незначительной степени, однако и удаление аморфной фазы протекает не столь интенсивно, на что указывают тенденции изменения D''/G . При высокотемпературном отжиге йодированных УНТ показатели дефектности снижаются, видимо, за счет удаления связанного с поверхностью йода. При газофазном йодировании ГНП весьма выражены явления агломерации материала. Йодирование способствует продуцированию дефектов поверхности при обоих способах обработки.

На рисунке 3 приведены значения удельной электропроводности исходных и йодированных при различных режимах УНМ. Модифицированные материалы демонстрируют значения σ в 5 – 20 раз выше исходных. Так, обработка УНТ в изопропанольных растворах йода способствует росту электропроводности с 0,08 до 1 См/см (см. рис. 3, а). После термического отжига, в результате которого в модифицированном материале остается 0,2...0,3 масс. % йода, электропроводящие свойства заметно снижаются. Модифицирование УНТ в парах йода способствует более эффективному росту электропроводности. При данном способе обработки электропроводность материала возрастает при увеличении содержания

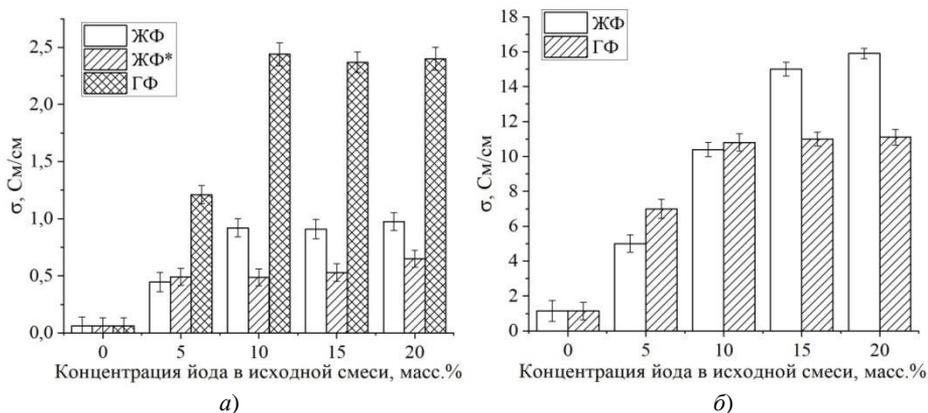


Рис. 3. Удельная электропроводность исходных и йодированных при различных условиях УНТ (а) и ГНП (б)

йода в исходной смеси до 10 масс. %, после чего дальнейшего роста не происходит. Это можно объяснить тем, что по данным РФС в материале, содержащем в исходной смеси более 10 масс. % йода, его концентрация в готовом продукте не увеличивается. Однако следует обратить внимание на то, что в общем случае значение σ не коррелирует с содержанием йода в нанотрубках. В большей степени изменение проводящих свойств данного типа материалов обусловлено характером дефектов поверхности. Наиболее электропроводными являются УНТ, в поверхностных слоях которых имеются дефекты, обусловленные образованием связей с йодом. Атомы йода, обладающие избытком электронов по сравнению с атомами углерода, способствуют более эффективному переносу заряда, в результате чего происходит рост σ .

Зависимости электропроводности ГНП от содержания йода в исходной смеси при газофазном и жидкофазном способах модифицирования представлены на рис. 3, б. В отличие от УНТ здесь лучшими проводящими свойствами обладают материалы, полученные в результате обработки в изопропанольных растворах I_2 . Типы дефектов, формирующиеся при йодировании ГНП, не зависят от условий обработки, поэтому имеется прямая корреляция между значением σ и содержанием йода в модифицированном материале.

Заключение

При обработке многослойных углеродных наноструктур йодом, независимо от условий, происходят изменения только внешних графеновых слоев без интеркалирования. При обработке УНТ в парах йода происходит удаление аморфной фазы и продуцирование дефектов поверхностного слоя, обусловленных образованием связей с йодом. При жидкофазном способе новые дефекты поверхности практически не формируются, а удаление аморфной фазы протекает менее интенсивно. На поверхности ГНП дефекты поверхности формируются при любых условиях йодирования.

Йодирование способствует росту электропроводности многослойных углеродных наноструктур, при этом наиболее эффективное увеличение электропроводности происходит только в случае возникновения связей поверхностных графеновых слоев с йодом.

Представленные в работе подходы могут использоваться при разработке электропроводящих материалов с заданным типом дефектов для применения в сенсорных устройствах различного типа, в том числе, в биосенсорике.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 24-14-20013. Использовано оборудование Центра коллективного пользования «Получение и применение полифункциональных наноматериалов» (ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»).

Список литературы

1. Допирование углеродных нанотрубок и графена / С. Д. Шандаков, А. И. Вершинина, М. В. Ломакин [и др.] // Вестник Кемеровского государственного университета. – 2015. – № 2-5(62). – С. 127 – 131.
2. Carbon-Based Metal-Free Nanomaterials for the Electrosynthesis of Small-Molecule Chemicals: A Review / L. Shi, Y. Z. Li, H. J. Yin, S. L. Zhao // New Carbon Materials. – 2024. – No. 39(1). P. 42 – 63. doi: 10.1016/S1872-5805(24)60836-X
3. Zhang, Y. Substitutional Doping of Carbon Nanotubes with Heteroatoms and their Chemical Applications / Y. Zhang, J. Zhang, D. S. Su // ChemSusChem. – 2014. – Vol. 7, No. 5. – P. 1240 – 1250. doi: 10.1002/cssc.201301166
4. Jeon, I. Y. Nitrogen-Doped Carbon Nanomaterials: Synthesis, Characteristics and Applications / I. Y. Jeon, H. J. Noh, J. B. Baek // Chemistry – An Asian Journal. – 2020. – Vol. 15, No. 15. – P. 2282 – 2293. doi: 10.1002/asia.201901318
5. Kumar, A. State-of-the-Art Developments in Surface Functionalized Carbon-Based Bio/Nanocomposites for Theranostic Antibacterials, Advanced Bioimaging, and Molecular Bioelectronics Inspired Biosensing Platforms / A. Kumar, Y. K. Gautam, N. Singh // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2024. doi: 10.1016/j.jiec.2024.05.065
6. Carbon Nanomaterials: Pioneering Innovations in Bioimaging and Biosensing Technologies / S. N. Ravi, S. Rajendran, G. S. Madhumathi [et al.] // Journal of Molecular Structure. – 2024. – Vol. 1316. – P. 138987. doi: 10.1016/j.molstruc.2024.138987
7. Fischer, J. E. Chemical Doping of Single-Wall Carbon Nanotubes / J. E. Fischer // Accounts of Chemical Research. – 2002. – Vol. 35, No. 12. – P. 1079 – 1086. doi: 10.1021/ar0101638
8. Influence of Carbon Nanotube Characteristics on Macroscopic Fiber Properties / D. E. Tsentlovich, R. J. Headrick, F. Mirri [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2017. – No. 9(41). – P. 36189 – 36198. doi: 10.1038/s43246-024-00460-0
9. Heterodoped Nanotubes: Theory, Synthesis, and Characterization of Phosphorus – Nitrogen Doped Multiwalled Carbon Nanotubes / E. Cruz-Silva, D. A. Cullen, L. Gu [et al.] // ACS Nano. – 2008. – No. 2(3). – P. 441 – 448. doi: 10.1021/jz3011833
10. Chattopadhyay, J. Heteroatom-Doped Metal-Free Carbon Nanomaterials as Potential Electrocatalysts / J. Chattopadhyay, T. S. Pathak, D. Pak // Molecules. – 2022. – Vol. 27, No. 3. – P. 670. doi: 10.3390/molecules27030670
11. Пат. 2790835 МПК С01В 32/184 Российская Федерация. Способ восстановления оксида графена йодом / Р. А. Столяров, И. Н. Бурмистров, А. Н. Блохин, Т. В. Пасько, А. Г. Ткачев, Н. А. Чапаксов, В. С. Ягубов, И. А. Зайцев ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «ТГТУ» – № 2021127891 ; заяв. 23.09.2021 ; опубл. 28.02.2023, Бюл. №7. – 19 с.
12. Пат. 2729244 МПК С01В 32/174 Российская Федерация. Способ модификации многослойных углеродных нанотрубок / Р. А. Столяров, И. Н. Бурмистров, А. Н. Блохин, Д. Е. Кобзев, Т. В. Пасько, А. Г. Ткачев, Н. А. Чапаксов ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «ТГТУ» – № 2019141032 ; заяв. 12.12.2019 ; опубл. 05.08.2020; Бюл. № 22. – 14 с.

13. Влияние модифицирования йодом и термической постобработки на структуру и электропроводность оксида графена / Н. А. Чапаксов, Т. П. Дьячкова, Н. Р. Меметов [и др.] // Перспективные материалы. – 2024. – №1. – С. 58 – 66. doi: 10.30791/1028-978X-2024-1-58-66

14. Electrical Conductivity of Composites Based on Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Modified with a Mixture of Graphenenanoplates and Iodized Carbon Nanotubes / N. A. Chapaksov, T. P. Dyachkova, R. A. Stolyarov [et al.] // Journal of Advanced Materials and Technologies. – 2022. – Vol. 7, No. 4. – P. 246 – 255. doi: 10.17277/jamt.2022.04.pp.246-255

15. Graphene Nanoplatelets (GNPs): a Source to Bring Change in the Properties of Co–Ni–Gd-Ferrite/GNP Nanocomposites / Z. Latif, A. Ur Rehman, N. Amin [et al.] // RSC Advances. – 2023. – Vol. 13, No. 49. – P. 34308 – 34321. doi: 10.1039/d3ra02080k

16. Формирование гибридных частиц при взаимодействии углеродных наноструктур различной морфологии / Ю. А. Хан, Т. П. Дьячкова, Е. А. Буракова [и др.] // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2023. – Т. 66, № 10. – С. 59 – 65. doi: 10.6060/ivkkt.20236610.6907.

The Impact of Iodization on Physicochemical Parameters and Electrical Conductivity of Multilayer Carbon Nanostructures

N. A. Chapaksov¹, T. P. Dyachkova²✉, R. A. Stolyarov¹, I. V. Gutnik³,
E. A. Burakova², E. N. Tugolukov², G. A. Titov⁴, O. N. Ponamoreva⁵

Directorate of Fundamental and Applied Research (1), Departments of Engineering and Technology of Nanoproducts Manufacturing (2), dyachkova_tp@mail.ru; Engineering of Nanotechnology (3), Technological Processes, Devices and Technosphere Safety (4) TSTU, Tambov, Russia; Department of Biotechnology (5), Tula State University, Tula, Russia

Keywords: graphene nanoplatelets; iodination; structural characteristics; carbon nanotubes; electrical conductivity.

Abstract: Samples of modified multilayer carbon nanotubes (CNTs) and graphene nanoplatelets (GNPs) were obtained by treatment in vapor and isopropanol solutions of iodine at different ratios of components. The physical and chemical parameters of the modified CNTs and GNPs were determined by X-ray phase analysis and Raman spectroscopy. It was found that liquid-phase processing promotes more efficient iodine incorporation into the materials than gas-phase processing. At exposure of CNTs in iodine vapor, removal of amorphous phase from the material and production of surface defects due to the formation of bonds with iodine are observed. When treated in isopropanol solutions of I₂, changes in the surface structure of nanotubes are less significant. Thermal treatment of liquid-phase iodinated CNTs at 620 °C contributes to the removal of most of the iodine, but 0.2–0.3 wt. % of the doping element is retained in the material composition.

References

1. Shandakov S.D., Vershinina A.I., Lomakin M.V. [et al.] [Doping of carbon nanotubes and graphene], *Vestnik Kemerovskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of the Kemerovo State University], 2015, no. № 2-5(62), pp. 127-131. (In Russ., abstract in Eng.)

2. Shi L., Li Y.Z., Yin H. J., Zhao S.L. Carbon-based metal-free nanomaterials for the electrosynthesis of small-molecule chemicals: A review, *New Carbon Materials*, 2024, no 39(1), pp. 42-63. doi: 10.1016/S1872-5805(24)60836-X
3. Zhang Y., Zhang J., Su D.S. Substitutional doping of carbon nanotubes with heteroatoms and their chemical applications, *ChemSusChem*, 2014, vol. 7, no. 5, pp. 1240-1250. doi: 10.1002/cssc.201301166
4. Jeon I.Y., Noh H.J., Baek J.B. Nitrogen-doped carbon nanomaterials: synthesis, characteristics and applications, *Chemistry – An Asian Journal*, 2020, vol. 15, no. 15, pp. 2282-2293. doi: 10.1002/asia.201901318
5. Kumar A., Gautam Y.K., Singh N. State-of-the-art developments in surface functionalized carbon-based bio/nanocomposites for theranostic antibacterials, advanced bioimaging, and molecular bioelectronics inspired biosensing platforms, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2024. doi: 10.1016/j.jiec.2024.05.065
6. Ravi S.N., Rajendran S., Madhumathi G.S. [et al.] Carbon Nanomaterials: Pioneering Innovations in Bio imaging and Biosensing Technologies, *Journal of Molecular Structure*, 2024, vol. 1316, pp. 138987. doi: 10.1016/j.molstruc.2024.138987
7. Fischer J.E. Chemical doping of single-wall carbon nanotubes, *Accounts of Chemical Research*, 2002, vol. 35, no. 12, pp. 1079-1086. doi: 10.1021/ar0101638
8. Tsentelovich D.E., Headrick R.J., Mirri F. [et al.] Influence of carbon nanotube characteristics on macroscopic fiber properties, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, no. 9(41), pp. 36189-36198. doi: 10.1038/s43246-024-00460-0
9. Cruz-Silva E., Cullen D.A., Gu L. [et al.]. Heterodoped nanotubes: theory, synthesis, and characterization of phosphorus – nitrogen doped multiwalled carbon nanotubes, *ACS Nano*, 2008, no. 2(3), pp. 441-448. doi: 10.1021/jz3011833
10. Chattopadhyay J., Pathak T.S., Pak D. Heteroatom-doped metal-free carbon nanomaterials as potential electrocatalysts, *Molecules*, 2022, vol. 27, no. 3, pp. 670. doi: 10.3390/molecules27030670
11. Stoljarov R.A., Burmistrov I.N., Blohin A.N., Pasko T.V., Tkachev A.G., Chapaksov N.A., Jagubov V.S., Zajcev I.A. *Sposob vosstanovlenija oksida grafena jodom* [Method for reducing graphene oxide with iodine], Russian Federation, 2023, Pat. 2790835. (In Russ.)
12. Stoljarov R.A., Burmistrov I.N., Blohin A.N., Kobzev D.E., Pasko T.V., Tkachev A.G., Chapaksov N.A. *Sposob modifikacii mnogoslojnyh uglerodnyh nanotrubok* [Method for modifying multi-walled carbon nanotubes], Russian Federation, 2020, Pat. 2729244. (In Russ.)
13. Chapaksov N.A., Dyachkova T.P., Memetov N.R., Memetova A.E., Stoljarov R.A., Jagubov V.S., Han Ju.A. [The influence of iodine modification and thermal post-treatment on the structure and electrical conductivity of graphene oxide], *Perspektivnye materialy* [Perspective materials], 2024, no. 1, pp. 58-66. doi: 10.30791/1028-978X-2024-1-58-66 (In Russ., abstract in Eng.)
14. Chapaksov N.A., Dyachkova T.P., Stolyarov R.A., Yagubov V.S., Tkachev A.G., Memetova A.E., Memetov N.R., Pasko T.V., Burmistrov I.N. Electrical conductivity of composites based on ultra-high molecular weight polyethylene modified with a mixture of graphenenanoplates and iodized carbon nanotubes, *Journal of Advanced Materials and Technologies*, 2022, vol. 7, no. 4, pp. 246-255. doi: 10.30791/1028-978X-2024-1-58-66
15. Latif Z., Rehman A.Ur., Amin N., Arshad M.I., Marzouki R. Graphene nanoplatelets (GNPs): a source to bring change in the properties of Co–Ni–Gd-ferrite/GNP nanocomposites, *RSC Advances*, 2023, vol. 13, no. 49, pp. 34308-34321. doi: 10.1039/d3ra02080k
16. Khan Yu.A., Dyachkova T.P., Burakova E.A., Suhinin A.A., Titov G.A., Degtyarev A.A. [Formation of hybrid particles by interaction of carbon nanostructures of different morphologies], *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenii. Seriya: Himiya i*

Wirkung der Jodierung auf physikalische und chemische Parameter und die elektrische Leitfähigkeit von mehrschichtigen Kohlenstoff-Nanostrukturen

Zusammenfassung: Durch die Verarbeitung von Jodlösungen in Dampf und Isopropanol in verschiedenen Verhältnissen der Komponenten sind Proben von modifizierten mehrschichtigen Kohlenstoff-Nanoröhren (KNR) und Graphen-Nanoplättchen (GNP) erhalten. Mittels Röntgenphasenanalyse und Raman-Spektroskopie waren die physikalisch-chemischen Parameter modifizierter KNR und GNP ermittelt. Es ist festgestellt, dass die Verarbeitung in flüssiger Phase eine effektivere Einführung von Iod in die Zusammensetzung der Materialien fördert als die Verarbeitung in der Gasphase. Wenn KNR I₂-Dampf ausgesetzt werden, wird die amorphe Phase aus dem Material entfernt und es entstehen Oberflächendefekte aufgrund der Bildung von Bindungen mit Iod. Bei der Verarbeitung von I₂ in Isopropanol-Lösungen sind Veränderungen in der Oberflächenstruktur der Nanoröhren weniger signifikant. Die thermische Behandlung von KNR, die einer Flüssigphasen-Jodierung bei 620 °C unterzogen werden, trägt dazu bei, den größten Teil des Jods zu entfernen, aber 0,2 bis 0,3 Gew. % des Dotierungselements bleiben im Material erhalten.

Influence de l'iodation sur les paramètres physico-chimiques et la conductivité électrique des nano-structures de carbone multicouches

Résumé: Sont obtenus des échantillons de nanotubes de carbone multicouches modifiés (MCM) et de nano-plaques de graphène (NPG) par traitement en paires et en solutions d'iode isopropanol à différents rapports de composants. Les paramètres physico-chimiques des MCM et des NPG modifiés sont établis par une analyse en phase radiologique et spectroscopie à diffusion combinée. Est établi que le traitement en phase liquide permet une introduction plus efficace de l'iode dans les matériaux de la phase gazeuse. Lors de l'exposition aux MCM dans les paires I₂, est observée l'élimination de la phase amorphe du matériau et la production de défauts de surface dus à la formation de liaisons avec l'iode. Lors du traitement dans des solutions d'isopropanol I₂, les variations de la structure de la surface des nanotubes sont moins importantes. Le traitement thermique des MCM iodés en phase liquide à 620 °C permet d'éliminer la majeure partie de l'iode, mais 0,2...0,3 de masse. % de l'élément dopant est conservé dans la composition du matériau.

Авторы: *Чапаксов Николай Андреевич* – младший научный сотрудник Управления фундаментальных и прикладных исследований; *Дьячкова Татьяна Петровна* – доктор химических наук, профессор кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»; *Столяров Роман Александрович* – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Управления фундаментальных и прикладных исследований; *Гутник Ирина Владимировна* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Инжиниринг нанотехнологий»; *Буракова Елена*

Анатольевна – доктор технических наук, доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»; *Туголуков Евгений Николаевич* – доктор технических наук, профессор кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»; *Титов Георгий Анатольевич* – студент, ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия; *Понаморева Ольга Николаевна* – доктор химических наук, заведующий кафедрой «Биотехнология», ФГБОУ ВО «Тульский государственный университет», Тула, Россия.

Для заметок