М. О. Данилов ^{1*}, И.А. Русецкий ¹, Г.И. Довбешко ², А.С. Николенко ³,
С.С. Фоманюк ¹, Г.Я. Колбасов ¹

ПОЛУЧЕНИЕ ЧАСТИЧНО РАСКРЫТЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ КИСЛОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА

¹ *Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,
просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина*

² *Институт физики НАН Украины, просп. Науки, 46, Киев, 03680, Украина*

³ *Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины,
просп. Науки, 45, Киев, 03028, Украина*

*e-mail: danilovmickle@rambler.ru

Электрохимическим анодным окислением в 80 %-й серной кислоте синтезированы частично раскрытые многостенные углеродные нанотрубки. Методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и спектров комбинационного рассеивания установлена возможность получения электрохимическим анодным окислением частично раскрытых многостенных углеродных нанотрубок. Изготовлены кислородные электроды с активным слоем из синтезированных материалов. Исследованы их характеристики на макете топливного элемента со щелочным электролитом и установлено, что от времени электрохимического окисления зависит степень раскрытия многостенных углеродных нанотрубок. Электрохимическими исследованиями установлено, что образцы частично раскрытых многостенных углеродных нанотрубок являются перспективными материалами в качестве носителя катализаторов для кислородных электродов топливных элементов. Кислородные электроды на их основе были стабильны в течение шести месяцев при плотности тока разряда 200 мА/см².

К л ю ч е в ы е с л о в а: частично раскрытые многостенные углеродные нанотрубки, кислородный электрод, электрокатализ, электродные материалы.

ВВЕДЕНИЕ. Многостенные углеродные нанотрубки и графен могут иметь похожие физические, химические и каталитические свойства. Например, при нанесении на эти материалы катализатора их электрокаталитические свойства резко

возрастают. Применяя окислительное воздействие, можно продольно раскрыть МУНТ и получить листы графена с соответствующим числом слоев [1]. Контролируя процесс раскрытия нанотрубок, можно синтезировать многостенные углерод-

© М. О. Данилов, И.А. Русецкий, Г.И. Довбешко, А.С. Николенко, С.С. Фоманюк, Г.Я. Колбасов, 2019

ные нанотрубки с дефектной структурой [2, 3], или частично раскрытые многостенные углеродные нанотрубки (ЧРМУНТ) [4]. Были обнаружены необычные электронные свойства частично раскрытых нанотрубок со структурой «кресло» в зависимости от степени их раскрытия [5]. В литературе описаны различные методы раскрытия нанотрубок, которые отличаются только способом воздействия на

Рис. 1. Схематическое изображение многостенных углеродных нанотрубок: *a* — исходные; *b* — травленные; *c* — частично раскрытые; *d* — полностью раскрытые.

многостенные углеродные нанотрубки, приводящие к частичному раскрытию нанотрубок или созданию дефектной гибридной структуры у нанотрубок. Их можно классифицировать как химические [6], механические [7], физические [8], электрохимические [9] и физико-химические методы [10]. Получаемые в результате таких воздействий структуры углеродных нанотрубок можно назвать травленными (*b*), частично открытыми (*c*) и полностью раскрытыми (*d*) (рис. 1) При дальнейшем воздействии могут получаться агломерированные нанокompозитные фрагменты графеновых нанопластинок. Контролировать процесс электрохимического раскрытия графеноподобных углеродных структур, например МУНТ, мож-

но, управляя такими параметрами как напряжение, сила тока и время, получив в результате материалы с заранее заданными параметрами, а соответственно, и электрокаталитическими свойствами. Известно, что ЧРМУНТ характеризуются высокой электропроводностью и большой удельной поверхностью, а также могут образовывать 2D- и 3D-пространственные мезопористые структуры. Эти свойства могут способствовать лучшей транспортировке ионов и, следовательно, хорошей зарядке двойного слоя, что делает их перспективными для создания гибридных композитных каталитических материалов на основе частично раскрытых нанотрубок с нанесенным на них катализатором. Кроме того, благодаря трубчатой мезопористой углеродистой структуре и малой насыпной плотности возможно расширение зоны тройного контакта электрод–электролит–кислород, в которой происходит процесс генерации тока в электроде топливного элемента. Это должно приводить к увеличению рабочей плотности тока на таком электроде, по сравнению с электродами на основе активированных углей. Соответственно, областями применения подобных гибридных материалов являются электроды топливных элементов [11], сенсоры [12, 13], литий-ионные аккумуляторы [14].

МУНТ и графеновые материалы находят применение в качестве носителей катализаторов для электродов химических источников тока. Известно, что электрокаталитические свойства кислородных электродов зависят от дефектности структуры и удельной поверхности электродного материала: чем они больше, тем

больше возрастает рабочая плотность тока на кислородном электроде при одном и том же потенциале. Поэтому исследование электрокаталитических свойств материалов на основе ЧРМУНТ в качестве кислородного электрода может служить косвенным методом для подтверждения степени раскрытия многостенных углеродных нанотрубок. Исследуя электрокаталитические характеристики кислородных электродов из таких материалов, можно по возрастанию рабочей плотности тока сделать выводы об увеличении удельной поверхности и дефектности структуры, что, по нашему мнению, может свидетельствовать о степени раскрытия многостенных углеродных нанотрубок.

Цель нашей работы — изучение процесса контролируемого раскрытия многостенных углеродных нанотрубок под воздействием электрохимического анодного окисления для получения электродных материалов с заданными электрокаталитическими параметрами.

ЭКСПЕРИМЕНТ И . ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для электрохимического анодного окисления использовали многостенные углеродные нанотрубки. Внешний диаметр МУНТ составлял ~10–30 нм, удельная поверхность — $230 \text{ м}^2/\text{г}$, насыпная плотность $25\text{--}30 \text{ г}/\text{дм}^3$, количество стенок — от 8 до 15. Для удаления остатков катализаторов из нанотрубок их обрабатывали в нагретой фтористоводородной кислоте.

Анодное окисление углеродных нанотрубок проводили в стеклянном стаканчике емкостью 150 мл, навеска МУНТ составляла 1 г, электролит — 80 %-й рас-

твор серной кислоты. В качестве контейнера для окисления МУНТ брали мешочек из кислотоустойчивой мембраны, применяемой в свинцовых аккумуляторах. Для плотного прижатия платинового электрода размером $3 \times 8 \text{ см}$ и толщиной 0.005 см к навеске МУНТ использовали фторопластовые вкладыши. Катодом служил титановый электрод. Углеродные нанотрубки окисляли в гальваностатическом режиме в течение 0.5, 2 и 4 часов. Анодное окисление МУНТ осуществляли при потенциале +3 В. Как было показано нами ранее [10], при этом потенциале получают окисленные нанотрубки с наиболее высокими электрокаталитическими свойствами. Электрод сравнения — хлорсеребряный электрод, соединенный через солевой мостик.

Двухслойные кислородные электроды готовили прессованием. Гидрофобный слой содержал $0.07 \text{ г}/\text{см}^2$ ацетиленовой сажи с 25 % политетрафторэтилена, а активный слой — $0.02 \text{ г}/\text{см}^2$ материала из частично раскрытых углеродных нанотрубок с 5 % политетрафторэтилена. Исследования проводили на макете топливного элемента, использовали в качестве анода цинковый электрод. Макет для испытания газодиффузионных электродов приведен на рис. 2. Электролитом служил раствор 6М КОН. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод, соединенный через солевой мостик. Электрохимические нагрузочные характеристики снимали в гальваностатическом режиме. Источником кислорода был U-образный электролизер со щелочным электролитом. Кислород подавался к газовым электродам под избыточным дав-

Рис. 2. Схема ячейки: 1 — корпус; 2 — прижимная муфта; 3 — металлический токоотвод и трубка для подачи кислорода; 4 — металлическая сетка-токоотвод кислородного электрода; 5, 6 — гидрофобный и активный слой кислородного электрода соответственно; 7 — прокладка из политетрафторэтилена; 8 — электрод сравнения; 9 — цинковый анод.

лением 0.01 МПа. Перед проведением измерений кислородный электрод продували кислородом в течение часа.

Образцы подвергшихся обработке МУНТ исследовали с помощью электронного микроскопа JEM-100 CXII. Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 при излучении CuK_α . Спектры комбинационного рассеяния регистрировали при помощи спектрометра T-64000 Horiba Jobin-Yvon.

На рис. 3 показана рентгенограмма порошков МУНТ и ЧРМУНТ. Рентгенофазовый анализа полученных образцов показал, что пик вблизи 10° , который связывают с оксидом графена, на рентгенограмме отсутствует. Пик при 26° соответствует гексагональной плоскости графита

Рис. 3. Рентгенограммы многостенных углеродных нанотрубок в зависимости от времени анодного окисления: 1 — исходные нанотрубки; 2 — 0.5, 3 — 2, 4 — 4 часа.

Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния, полученные при $\lambda = 633$ нм для анодно окисленных многостенных углеродных нанотрубок в зависимости от времени электрохимической обработки: 1 — исходные нанотрубки; 2 — 0.5; 3 — 2; 4 — 4 часа.

та С (002) с межслоевым расстоянием 0.34 нм [15]. Этот пик подтверждает дальний порядок и кристалличность в многостенных углеродных нанотрубках, он обусловлен неповрежденным внутренним ядром МУНТ, которые не расслаивались в процессе окисления. Кроме того, наблюдается пик при 22° , что соответствует раскрытым малослойным и морщинистым слоям графена [15].

Для оценки качества углеродных структур в зависимости от времени электрохимической обработки проведены исследования спектров КРС (рис. 4). В материале присутствуют все маркерные полосы, характеризующие графитовые структуры, а именно, *D*-, *G*- и *2D*-полосы. Положение, интенсивности и полуширины полос являются отображением тех изменений, которые происходят в образцах в результате приложенных воздействий.

Анализ спектров первого порядка по их разложению на 5 компонент (*D*, *G*, *D'* и две дополнительных *T* и *A* полосы) проводили по методике, описанной в работе [16].

Как видно из рис. 5, данный подход позволяет хорошо описать экспериментально полученные частично раскрытые многостенные углеродные нанотрубки. Полоса *T* при $\sim 1150\text{ см}^{-1}$ в рамановских спектрах углеродных материалов связана с формированием связей типа sp^3 , а полоса *A* при $\sim 1500\text{ см}^{-1}$ обусловлена колебаниями предельных атомов углерода графенового слоя и связана с разрывами графеновой сетки [17].

Как следует из анализа усредненных (для каждого образца) параметров рамановского спектра полос, их зависимость от времени обработки является немонотонной. В зависимости от времени анодного окисления многостенных углеродных нанотрубок отношение интенсивностей I_D/I_G постепенно возрастает от исходных нанотрубок к частично раскрытым углеродным нанотрубкам, окисленным в течение 2 часов, а затем для образца, окисленного за 4 часа, отношение интенсивностей падает. При этом интенсивности

Рис. 5. Модель разложения рамановских спектров на компоненты.

Рис. 6. Электронные микрофотографии многостенных углеродных нанотрубок: исходной (а), протравленной после получаса анодного окисления (б), частично раскрытой после 2 часов (в) и полностью раскрытой после 4 часов анодного окисления (г).

дополнительных *A* и *T* полос не проявляют видимой зависимости. Также монотонно меняется ангармонизм $\omega_{2D}-2*\omega_D$ и положение *D*, *D'* и *2D* полос. Характер более или менее постепенного роста демонстрирует положение полосы ω_G , в то время как ее полуширина остается почти неизменной (колеблется в пределах 0.6 см^{-1}).

На электронных микрофотографиях приведены исходные МУНТ и полученные нами частично открытые нанотрубки (рис. 6). В работе [18] наблюдалась деградация МУНТ в процессе их исследования с использованием трансмиссионного электронного микроскопа. Для предотвращения подобного явления в наших исследованиях применялось ускоряющее напряжение 200 кВ, меньший ток пучка и время экспозиции менее одной минуты. Поэтому полученные изменения на микрофотографиях относятся в основном только к анодному окислению нанотрубок.

Таким образом, по результатов анализа спектров комбинационного рассеяния, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии можно заключить, что в зависимости от времени анодного окисления МУНТ получают протравленные (рис 6, б), частично открытые нанотрубки (в) и полностью открытые многостенные углеродные нанотрубки (г).

Из полученных ЧРМУНТ были изготовлены кислородные электроды, которые исследовали в макете топливного элемента с жидким электролитом при различных плотностях тока. Получены зависимости электрохимических характеристик кислородных электродов от времени окисления МУНТ.

На рис. 7 приведены зависимости плотности тока от потенциала для кислородных электродов на основе ЧРМУНТ. Обнаружено, что при увеличении времени анодного окисления до 4 часов электрохимические характеристики кислородных электродов (плотность тока при одном и том же потенциале) возрастают. Это сви-

детельствует об изменении структуры и удельной поверхности исследуемых материалов. Полученную зависимость плотности тока от потенциала можно объяснить тем, что при изменении времени окисления от получаса до 4 часов получают протравленные нанотрубки (кривая 2), частично открытые нанотрубки (время окисления ≤ 2 ч) (кривая 3). При дальнейшем увеличении времени анодного окисления получают полностью открытые многостенные нанотрубки (кривая 4).

Рис. 7. Вольт-амперные нагрузочные характеристики кислородных электродов с активным слоем 0.02 г/см^2 на основе материалов из частично раскрытых нанотрубок, полученных при анодном электрохимическом окислении МУНТ при потенциале +3В и разном времени окисления: 1 — 0, 2 — 0.5, 3 — 2, 4 — 4 часа.

Эта закономерность подтверждает факт постепенного раскрытия нанотрубок в зависимости от приложенного окислительного воздействия. Управляя процессом обработки, мы получили ЧРМУНТ с контролируемым уровнем раскрытия и, соответственно, с разной удельной поверхностью, количеством дефектов и

функциональных групп на поверхности.

Кислородные электроды на основе электрохимически полученных образцов частично раскрытых нанотрубок в гальваностатическом режиме при плотностях тока 200 мА/см^2 были стабильны в течение шести месяцев. Полученные материалы являются хорошим носителем катализатора для электродов химических источников тока. Нанося на них различные катализаторы, можно получать гибридные нанокompозиты с заранее заданными характеристиками.

ВЫВОДЫ. Анодным электрохимическим окислением многостенных углеродных нанотрубок в кислой среде синтезированы частично раскрытые многостенные углеродные нанотрубки. С помощью электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и спектров комбинационного рассеивания установлена возможность получения частично раскрытых многостенных углеродных нанотрубок. Показано, что исследование электрохимических характеристик кислородных электродов может быть одним из методов оценки степени раскрытия многостенных углеродных нанотрубок, перспективных для применения в качестве электродных материалов.

ОТРИМАННЯ ЧАСТКОВО РОЗКРИТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК ДЛЯ КИСНЕВОГО ЕЛЕКТРОДА

М.О. Данилов^{1*}, І.А. Русецький¹, Г.І. Довбешко², О.С. Ніколенко³, С.С. Фоманюк¹, Г.Я. Колбасов¹

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, просп.

Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

²Інститут фізики НАН України, просп. Науки, 46, Київ, 03039, Україна

³Інститут фізики напівпровідників ім. В.Е. Лашкар'єва НАН України, просп. Науки, 45, Київ, 03028, Україна

*e-mail: danilovmickle@rambler.ru

Розглянуто різні методи отримання частково розкритих багатошарових вуглецевих нанотрубок та показана перспективність застосування їх в якості основи для нанесення катализаторів при отриманні гібридних матеріалів для різних електрохімічних пристроїв. Електрохімічним анодним окисленням у 80 %-й сірчаній кислоті синтезовано частково розкриті багатошарові вуглецеві нанотрубки і наведено результати їх дослідження. Методами рентгенофазового аналізу, електронної мікроскопії та спектрів комбінаційного розсіювання встановлено можливість отримання, в результаті електрохімічного анодного окислення, частково розкритих багатошарових вуглецевих нанотрубок. Встановлено, що в залежності від часу анодного окислення багатошарових вуглецевих нанотрубок можливо отримувати протравлені, частково відкриті та повністю відкриті багатошарові вуглецеві нанотрубки. Виготовлено двошарові кисневі електроди, де в якості активного шару використовувалися синтезовані матеріали. Дослідження електрокаталітичних характеристик кисневих електродів з частково розкритих багатошарових вуглецевих нанотрубок проводили на макеті паливного елемента з лужним електролітом. Доведено, що від часу електрохімічного окислення залежить ступінь розкриття багатошарових вуглецевих нанотрубок та показана можливість контролю процесу синтезу частково розкритих нанотрубок. Висловлено припущення, що одним з методів оцінки ступеня розкриття багатошарових вуглецевих нанотрубок можуть бути

дослідження їх електрохімічних характеристик у кисневих електродах.

Електрохімічними дослідженнями встановлено, що отримані зразки частково розкритих багат шарових вуглецевих нанотрубок є перспективними матеріалами в якості носія каталізаторів для кисневих електродів паливних елементів. Розроблений метод отримання частково розкритих багат шарових вуглецевих нанотрубок дозволяє одержувати електродні матеріали для хімічних джерел струму. Кисневі електроди на основі електрохімічних матеріалів були стабільні протягом шести місяців при густині струму розряду 200 мА/см².

К л ю ч о в і с л о в а: частково розкриті багатшарові вуглецеві нанотрубки, кисневий електрод, електрокаталіз, електродні матеріали.

OBTAINING PARTIALLY UNZIPPED CARBON NANOTUBES FOR OXYGEN ELECTRODES

M.O. Danilov^{1*}, I.A. Rusetskyi¹, G.I. Dovbeshko², A.S. Nikolenko³, S.S. Fomanyuk¹, G.Ya. Kolbasov¹

¹ V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

² Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, 46 Nauky Avenue, Kyiv, 03039, Ukraine

³ V.E.Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, 45 Nauky Avenue, Kyiv, 03028, Ukraine

* e-mail: danilovmickle@rambler.ru

Various methods for unzipping carbon nanotubes are described, which differ only in the

method of acting on multi-walled carbon nanotubes which leads to obtain a partial unzipped carbon nanotubes or the creation of a defective hybrid structure in carbon nanotubes.

By electrochemical anodic oxidation in 80 % sulfuric acid of multi-walled carbon nanotubes synthesized partially unzipped nanotubes and shows the results of the study. Using the methods of X-ray phase analysis, electron microscopy, and Raman spectra, it has been established that, as a result of electrochemical anodic oxidation, partially unzipped multi-walled carbon nanotubes are obtained. Two-layer oxygen electrodes were made, where synthesized materials were used as an active layer. Studies of the electrocatalytic characteristics of oxygen electrodes from partially unzipped multi-walled carbon nanotubes were carried out in a mock up of fuel cell with alkaline electrolyte. It is established that the degree of unzipping of multi-walled carbon nanotubes depends on the time of electrochemical oxidation. It has been suggested that it is possible to control the process of synthesis of partially unzipped nanotubes. It has been established that one of the methods for estimating the degree of unzipping of multi-walled carbon nanotubes can be studies the electrochemical characteristics of oxygen electrodes based on these materials.

Electrochemical investigation has established that the obtained samples of partially unzipped multi-walled carbon nanotubes are promising materials as catalysts carrier for oxygen electrodes of fuel cells. The developed method synthesis of partially unzipped multi-walled carbon nanotubes allows obtaining electrode materials for chemical current sources. Oxygen electrodes, based on such electrochemically produced materials, were stable for six months at a discharge current density of 200 mA/cm². Partially unzipped multi-walled carbon nanotubes are promising catalyst carrier for electrodes of chemical current sources, as well as a material

for hybrid nanocomposites with predetermined characteristics.

Keywords: partially unzipped multi-walled carbon nanotubes, oxygen electrode, electrocatalysis, electrode materials.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Danilov M.O., Slobodyanyuk I.A., Rusetskii I.A., Kolbasov G.Ya.* Synthesis of Reduced Graphene Oxide Obtained from Multiwalled Carbon Nanotubes and Its Electrocatalytic Properties // *Graphene Science Handbook: Fabrication Methods.* / Eds. M. Aliofkhazraei, N. Ali, W.I. Milne et al. London; New York: CRC Press / Taylor & Francis, 2016. -P. 205–226.
2. *Young R.J., Kinloch I.A., Gong L., Novoselov K.S.* The mechanics of graphene nanocomposites: A review // *Composites Science and Technology.* -2012. -**72**. -P. 1459–1476.
3. *Torres D., Pinilla J.L., Moliner R., Suelves I.* On the oxidation degree of few-layer graphene oxide sheets obtained from chemically oxidized multiwall carbon nanotubes // *Carbon.* -2015. -**8**. -P. 405–417.
4. *Tang C., Guo W., Chen C.* Structural and mechanical properties of partially unzipped carbon nanotubes // *Phys. Rev. B.* -2011. -**83**. -P. 075410-1–075410-6.
5. *Huang B., Son Y-W., Kim G. et al.* Multiple localized states and magnetic orderings in partially open zigzag carbon nanotube superlattices: An ab initio study // *J. Am. Chem. Soc.* -2009. -**131**. -P. 17919–17925.
6. *Hu H., Song Y., Feng M., Zhan H.* Carbon nanomaterials for simultaneous determination of dopamine and uric acid in the presence of ascorbic acid: from one-dimensional to the quasi one-dimensional // *Electrochim. Acta.* -2016. -**190**. -P. 40–48.
7. *Tiwary C.S., Javvaji B., Kumar C. et al.* Chemical-free graphene by unzipping carbon nanotubes using cryomilling // *Carbon.* -2015. -**89**. -P. 217–224.
8. *Silva A.A., Pinheiro R.A., Rodrigues A.C. et al.* Graphene sheets produced by carbon nanotubes unzipping and their performance as supercapacitor // *Appl. Surface Science.* -2018. -**446**. -P. 201–208.
9. *Danilov M.O., Rusetskii I.A., Slobodyanyuk I.A., et al.* A Facile Electrochemical Method for Graphene Nanoplatelets Preparation Using Multi-walled Carbon Nanotubes // *Fuel cells.* -2019. -**19**, № 3. -P. 202–210.
10. *Long D., Li W., Qiao W. et al.* Partially unzipped carbon nanotubes as a superior catalyst support for PEM fuel cells // *Chem. Commun.* -2011. -**47**. -P. 9429–9431.
11. *Chandran P., Ramaprabhu S.* Catalytic performance of non-platinum-based hybrid carbon hetero-structure for oxygen reduction and hydrogen oxidation reactions in proton exchange membrane fuel cell // *Int. J. Hydrogen Energy.* -2018. -**43**, № 39. -P. 18477–18487.
12. *Alim S., Vejayan J., Yusoff M.M., Kafi A.K.M.* Recent uses of carbon nanotubes & gold nanoparticles in electrochemistry with application in biosensing: A review // *Biosensors and Bioelectronics.* -2018. -**121**. -P. 125–136.
13. *Chen S., Chen Q., Cai D., Zhan H.* Defect-mediated synthesis of Pt nanoparticles uniformly anchored on partially-unzipped carbon nanofibers for electrochemical biosensing // *J. Alloys Compounds.* -2017. -**709**. -P. 304–312.
14. *Xiao B., Li X., Li X. et al.* Graphene Nanoribbons Derived from the Unzipping of Carbon Nanotubes: Controlled Synthesis and Superior Lithium Storage Performance // *J. Phys. Chem. C.* -2014. -**118**. -P. 881–890.

15. Shende R.C., Ramaprabhu S. Thermo-optical properties of partially unzipped multiwalled carbon nanotubes dispersed nanofluids for direct absorption solar thermal energy systems // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. - 2016. -**157**. -P. 117–125.
16. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Phys. Rev. B*. -2000. -**61**. -P. 14095–14107.
17. Dovbeshko G., Fesenko O., Dementjev A. et al. Coherent anti-Stokes Raman scattering enhancement of thymine adsorbed on graphene oxide // *Nanoscale Res. Lett.* - 2014. -**9**, № 1 -P. 263–274.
18. Герасимчук А.И., Мурафа Н., Огенок В.М., Шубрт Я. Деформационная и высокоэнергетическая деградации углеродных нанотрубок // *Наноструктур. материаловедение*. -2009. -№ 3. -С. 47–57.
19. Danilov M.O., Slobodyanyuk I.A., Rusetskii I.A., Kolbasov G.Ya. Synthesis of Reduced Graphene Oxide Obtained from Multiwalled Carbon Nanotubes and Its Electrocatalytic Properties. In: *Graphene Science Handbook: Fabrication Methods*. Eds. M.Aliofkhazraei, N.Ali, W.I.Milne, C.S.Ozkan, S.Mitura, J.L.Gervasoni. (London; New York: CRC Press / Taylor & Francis 2016).. P. 205.
20. Young R.J., Kinloch I.A., Gong L., Novoselov K.S. The mechanics of graphene nanocomposites: A review. *Composites Science and Technology*. 2012. **72**: 1459.
21. Torres D., Pinilla J.L., Moliner R., Suelves I. On the oxidation degree of few-layer graphene oxide sheets obtained from chemically oxidized multiwall carbon nanotubes. *Carbon*. 2015. **8**: 405.
22. Tang C., Guo W., Chen C. Structural and mechanical properties of partially unzipped carbon nanotubes. *Physical Review B*. 2011. **83**: 075410-1.
23. Huang B., Son Y-W., Kim G., Duan W., Ihm J. Multiple localized states and magnetic orderings in partially open zigzag carbon nanotube superlattices: An *ab initio* study. *J. Am. Chem. Soc.* 2009. **131**: 17919.
24. Hu H., Song Y., Feng M., Zhan H. Carbon nanomaterials for simultaneous determination of dopamine and uric acid in the presence of ascorbic acid: from one-dimensional to the quasi one-dimensional. *Electrochimica Acta*. 2016. **190**: 40.
25. Tiwary C.S., Javvaji B., Kumar C., Mahapatra D.R., Ozden S., Ajayan P.M., Chattopadhyay K. Chemical-free graphene by unzipping carbon nanotubes using cryomilling. *Carbon*. 2015. **89**: 217.
26. Silva A.A., Pinheiro R.A., Rodrigues A.C., Bal-dan M.R., Trava-Airoldi V.J., Corat E.J. Graphene sheets produced by carbon nanotubes unzipping and their performance as supercapacitor. *Applied Surface Science*. 2018. **446**: 201.
27. Danilov M.O., Rusetskii I.A., Slobodyanyuk I.A., Dovbeshko G.I., Khyzhun O.Y., Strelchuk V.V., Kolbasov G.Ya. A Facile Electrochemical Method for Graphene Nanoplatelets Preparation Using Multi-walled Carbon Nanotubes. *Fuel cells*. 2019. **19**(3): 202.
28. Long D., Li W., Qiao W., Miyawaki J., Yoon S.-H., Mochida I., Ling L. Partially unzipped carbon nanotubes as a superior catalyst support for PEM fuel cells. *Chemical Communications*. 2011. **47**: 429.
29. Chandran P., Ramaprabhu S. Catalytic performance of non-platinum-based hybrid carbon hetero-structure for oxygen reduction and hydrogen oxidation reactions in proton exchange membrane fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. **43**(39): 18477.

12. Alim S., Vejayan J., Yusoff M.M., Kafi A.K.M. Recent uses of carbon nanotubes & gold nanoparticles in electrochemistry with application in biosensing: A review. *Biosensors and Bioelectronics*. 2018. **121**: 125.
13. Chen S., Chen Q., Cai D., Zhan H. Defect-mediated synthesis of Pt nanoparticles uniformly anchored on partially-unzipped carbon nanofibers for electrochemical biosensing. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. **709**: 304.
14. Xiao B., Li X., Li X., Wang B., Langford C., Li R., Sun X. Graphene Nanoribbons Derived from the Unzipping of Carbon Nanotubes: Controlled Synthesis and Superior Lithium Storage Performance. *J. Phys. Chem. C*. 2014. **118**: 881.
15. Shende R.C., Ramaprabhu S. Thermo-optical properties of partially unzipped multiwalled carbon nanotubes dispersed nanofluids for direct absorption solar thermal energy systems. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2016. **157**: 117.
16. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*. 2000. **61**: 14095.
17. Dovbeshko G., Fesenko O., Dementjev A., Karpicz R., Fedorov V., Posudievsky O.Yu. Coherent anti-Stokes Raman scattering enhancement of thymine adsorbed on graphene oxide. *Nanoscale Res. Lett.* 2014. **9**(1): 263.
18. Gerasimchuk A.I., Murafa N., Ogenko V.M., Shubrt I. Deformation and high-energy degradation of carbon nanotubes. *Nanostrukturnoye materialovedeniye*. 2009. 3: 47.

Поступила 20.09.2019