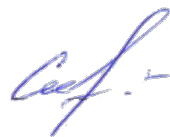


На правах рукописи



**Скандаков Роман Николаевич**

**Характеризация наноструктурированных материалов на  
основе MWCNT и фуллеритов методами ультрамягкой  
рентгеновской спектроскопии**

Специальность Специальность 1.3.8 —  
«Физика конденсированного состояния»

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Сыктывкар — 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель: д.ф.-м.н., профессор  
**Сивков Виктор Николаевич**

Официальные оппоненты: **Фамилия Имя Отчество,**  
доктор физико-математических наук, профессор,  
Не очень длинное название для места работы,  
старший научный сотрудник

**Фамилия Имя Отчество,**  
кандидат физико-математических наук,  
Основное место работы с длинным длинным длин-  
ным длинным названием,  
старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образо-  
вательное учреждение высшего профессиональ-  
ного образования с длинным длинным длинным  
длинным названием

Защита состоится \_\_\_\_\_. 2026 г. в \_\_\_\_\_ на заседании диссертацион-  
ного совета Д 24.1.216.01 при УдмФИЦ УрО РАН по адресу: 426067, г. Ижевск,  
ул. Т. Барамзиной, 34.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке в библиотеке и на сайте Уд-  
мФИЦ УрО РАН, <http://www.udman.ru>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения,  
просьба направлять по адресу: 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34, ученому  
секретарю диссертационного совета Д 24.1.216.01.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2026 г.  
Телефон для справок: +7 (908) 329-60-82.

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы исследования

Получение информации об атомно-молекулярном составе и пространственной структуре поверхности нанокompозитных материалов является важнейшей задачей современного материаловедения. Сложность атомно-молекулярного состава наряду с наноразмерной структурой этих материалов требует применения для их изучения комбинированного набора комплементарных (взаимодополняющих) методов исследования. Эти методы должны быть высоко информативными для объектов наноразмерного масштаба, неразрушающими и обладать высокой чувствительностью к атомному составу образца и его изменениям при физико-химических воздействиях. Традиционными, позволяющими непосредственно получать детальную информацию о состоянии атомов и молекул в веществе, являются методы рентгеновской абсорбционной спектроскопии (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy, NEXAFS) [1] и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) [2], которые в сочетании с такими известными методами, как рентгеновская дифрактометрия, электронная микроскопия, рамановская и ИК-спектроскопия и обеспечивают получение новых достоверных знаний об атомной и электронной структурах материалов на нано-, микро- и макроуровнях.

Многостенные углеродные нанотрубки (Multi-Walled Carbon Nanotube, MWCNT) характеризуются механической прочностью, хорошей электрической проводимостью, стойкостью в агрессивных средах, термической стабильностью и большой площадью внешней поверхности, что делает MWCNT перспективным материалом для применения в различных областях науки и техники. Они используются как в виде модифицирующих добавок для создания различных гибридных и композитных наноматериалов, так и основы для синтеза нанокompозитов путём осаждения на их внешнюю поверхность различных соединений в виде наноразмерных покрытий и частиц [3]. Однако создание подобных материалов связано с рядом проблем. Многостенная углеродная нанотрубка — материал химически инертный и имеет низкое сродство к матрице, что ухудшает свойства получаемых композиционных материалов. Для решения этой проблемы необходимо модифицировать поверхность углеродных нанотрубок путём нанесения на их внешнюю поверхность металлсодержащих частиц, что позволяет создавать новые гибридные

нанокompозитные материалы с уникальными физическими свойствами. Подобные материалы могут найти своё применение в качестве наноструктурированных гетерогенных катализаторов различных химических процессов, сенсорных устройств, химических источников тока и элементов различных электронных устройств.

Открытие фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в 1985 г. [4] стимулировало большое число прикладных исследований в области материаловедения, электроники и нанотехнологии. Наличие ненасыщенных углеродных связей в молекулах  $C_{60}$  и  $C_{70}$  обеспечивает модификацию состояния фуллеритов в процессах баротермической обработки, что важно для развития методов синтеза новых углеродных наноструктур и материалов. Развитие исследований в этом направлении привело к разработке эффективных технологий получения фуллеренов [5–7] и активизировало систематическое экспериментальное их изучение. Было показано, что модификация фуллеренов в процессе горячей изостатической обработки (Hot Isostatic Pressing, HIP) при высоких температурах и давлении открывает новые перспективы для создания наноструктурированных углеродных материалов с заданными физическими, химическими и механическими свойствами. К настоящему времени составлена качественная Р-Т фазовая диаграмма фуллеритов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  на основе многочисленных исследований в широкой области давлений выше 1 ГПа и температур [8], включая область выше предела термической стабильности ( $\sim 1000$  К) молекул  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в фуллеритах [9]. Однако область умеренных давлений (0.1–0.5 ГПа) ещё мало изученна и, как показали исследования [10, 11], структура образующихся новых наногуглеродных фаз характеризуются наличием  $sp^2$ -связей, высокой твёрдостью и плотностью, меньшей чем у графита.

В настоящей диссертационной работе с применением всех перечисленных выше методов проводится систематическое исследование атомно-молекулярного состава и пространственной структуры нанокompозитных материалов на основе MWCNT, полученных путём осаждения на их внешней поверхности соединений Cu, Cr и Fe, а также фуллеритов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , подвергнутых баротермической обработке в аргоне при давлении 0.1 ГПа в интервале температур 900–1270 К. При этом основной задачей является характеристика новых углеродных материалов и металлических слоёв, осажденных на поверхности многостенных углеродных нанотрубок методом пиролиза металлорганических соединений, интерфейса между ними и внешней поверхностью нанотрубки, а также самой поверхности MWCNT.

Таким образом, целью диссертационной работы является: характеристика атомно-молекулярного состава, электронной и пространственной структуры нанокompозитных материалов Cr/MWCNT, Fe/MWCNT и Cu/MWCNT, а также фуллеритов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> после HIP-обработки с использованием набора комплементарных методов исследований, включая NEXAFS и XPS с применением синхротронного излучения.

В связи с этим необходимо было решить следующие задачи:

1. Развить экспериментальный подход для изучения наноструктурированных материалов на основе комплементарного набора методов.
2. Провести исследования атомно-молекулярного состава внешней поверхности нанотрубок, интерфейса и структуры покрывающих слоёв нанокompозитных материалов Cr/MWCNT, Fe/MWCNT и Cu/MWCNT.
3. Исследовать модификацию атомно-молекулярного состава MWCNT, а также фуллеритов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> до и после процесса HIP-обработки в аргоне при 0.1 ГПа в интервале температур 900–1270 К.
4. Провести обработку и сравнительный анализ экспериментальных данных для характеристики исследуемых наноструктурных материалов.

#### **Научная новизна:**

1. Впервые проведены комплексные исследования нанокompозита Cu/MWCNT, приготовленного путём декорирования внешней поверхности многостенных углеродных нанотрубок наночастицами меди методом пиролиза формиата меди. Показано, что в инертной атмосфере аргона наночастицы меди осаждаются на поверхности MWCNT в виде частиц разного размера, состоящих из ядра металлической меди и оболочки из закиси меди Cu<sub>2</sub>O. Однако после выноса на атмосферу, на поверхности наночастиц меди наблюдается образование оксида меди CuO. Результаты исследований показали, что хорошая адгезия между покрытием наночастиц меди и поверхностью MWCNT определяется через образование кислородного мостика между атомами углерода наружного графенового слоя MWCNT и атомами кислорода оксидов CuO и Cu<sub>2</sub>O. Образование связи Cu–O–C между слоем покрытия и внешней поверхностью нанотрубки чёт-

ко подтверждается результатами изучения NEXAFS O1s-спектра поглощения и XPS-спектров нанокompозита Cu/MWCNT.

2. Проведены впервые комплексные исследования нанокompозита Cr/MWCNT. Определена структура, химический состав пироли- тических покрытий, промежуточного слоя и модификация внеш- ней поверхности MWCNT. Показано, что внешние слои MWCNT в композите Cr/MWCNT, приготовленного методом разложения дибензола хрома  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  в потоке аргона, модифицируются путём образования небольшого количества оксидов углерода и формирования слоя карбида хрома без разрушения. В процес- се MOCVD осаждения паров дибензола хрома на начальной стадии атомы хрома вступают в химическую связь с атомами углерода на поверхности MWCNT, образуя тонкий слой кар- бида хрома. При этом происходят незначительное окисление углерода внешнего графенового слоя и образование оксида хро- ма при взаимодействии с адсорбированной водой. Осажденный сверху металлический хром после выноса композита на воздух частично окисляется с образованием покрытия сложного соста- ва с координацией карбида  $\text{CrC}_{0.9}$  и оксида  $\text{CrO}_{1.34}$ , близкими к  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  ( $\text{CrC}_{0.67}$ ) и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\text{CrO}_{1.5}$ ). Эффективная толщина карбида хрома на внешней поверхности MWCNT составляет  $\sim 0.84$  нм. Хорошая адгезия покрытия ко внешней поверхности MWCNT обеспечивается в основном образованием связи Cr–C и частич- но мостиковой связи через атом кислорода Cr–O–C. При выносе композита Cr/MWCNT в атмосферу на поверхности происходит физическая адсорбция воды.
3. Проведены впервые комплексные исследования нанокompозита Fe/MWCNT. Определены структура, атомный и химический со- став материала покрытия и его взаимодействие с внешним слоем нанотрубки. Показано, что внешние слои MWCNT в композите Fe/MWCNT, приготовленного методом разложения пентакарбо- нила железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  в потоке аргона, модифицируются путём образования небольшого количества оксидов углерода и форми- рованием покрытия, состоящего из оксидов железа и свободного углерода, но без образования карбидов как при контакте ато- марного железа с поверхностью нанотрубки, так и внутри по- крывающего слоя. Этот факт важен для приложений, так как при разложении пентакарбонила железа одновременно с выпа-

дением атомарного железа и оксида углерода CO происходит образование примесей цементита ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и элементарного углерода, относительное содержание которых зависит от температуры пиролиза.

4. Впервые получены данные по процессу модификации фуллеритов  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}$  при НР-обработке в атмосфере аргона в диапазоне температур 900–1270 К и давлении 1000 атм. Продемонстрировано, что в результате НР-обработки происходит слияние молекул фуллерена в закрытые нанокапсулы с графеновой поверхностью. Показано, что из фуллеритов  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}$  можно получить химически устойчивый материал с высокой твёрдостью, но с плотностью, ниже чем у графита. Этот новый материал, состоящий из закрытых нанокапсул размером 2–5 нм, сформированных  $\text{sp}^2$  ковалентными связями между атомами углерода, является перспективным для различных применений и в качестве основы для синтеза новых композитных материалов.
5. Предложен сценарий перестройки локальной структуры фуллеритов  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}$  при НР-обработке под давлением до 0.1 ГПа и температурах выше их термической стабильности в кристаллическом состоянии ( $\sim 1000$  К). Из-за низкой диффузионной подвижности атомов углерода в конденсированном состоянии при таких температурах, изменение локальной структуры в фуллеритах обусловлено малыми перемещениями атомов углерода путём образования межмолекулярных связей и перестройкой внутренней структуры молекул фуллеренов. Этот процесс ограничен пределами образующегося димера в реакции  $[2 + 2]$ -циклоприсоединения и последовательных изменений связей путём преобразований Стоун–Уэльса (generalized Stone–Wales, GSW). В результате происходит слияние двух молекул фуллерена  $\text{C}_{60}$  или  $\text{C}_{70}$  в нанокапсулы  $\text{C}_{120}$  или  $\text{C}_{140}$  соответственно, которые связаны между собой ковалентными связями. В процессе коалесценции молекулы фуллеренов теряют большую часть пятичленных колец, образуя искривленные гексагональные поверхности подобно нанотрубке, при этом сохранение некоторого числа пентагонов обеспечивает замкнутость образующихся наноструктур.

## Практическая значимость работы

Исследования композита на основе Cu/MWCNT показали, что хорошая адгезия наночастиц меди на поверхности MWCNT обеспечивается образованием химической связи между атомами углерода внешнего графенового слоя нанотрубки и атомами кислорода путём образования кислородных мостиков  $\text{C}-\text{O}-\text{Cu}$ . Связывание углерода через кислородные мостики с атомами металла, продемонстрированные в этой работе на примере меди, может быть распространено на другие композиты металл/MWCNT, что важно для достижения оптимальных характеристик новых материалов.

Установлено, что методы пиролиза пентакарбонила железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и хроморганической жидкости  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  для нанесения пиролитических железных и хромовых покрытий на поверхность MWCNT позволяют получать наноразмерные слои из соединений металлов без разрушения поверхности нанотрубки.

Установлено, что внешние слои MWCNT в композите Cr/MWCNT, приготовленного методом разложения дибензола хрома  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  в потоке аргона, модифицируются путём образования небольшого количества оксидов углерода и формирования слоя карбида хрома без разрушения. В процессе MOCVD осаждения паров дибензола хрома на начальной стадии атомы хрома вступают в химическую связь с атомами углерода на поверхности MWCNT, образуя тонкий слой карбида хрома. При этом происходят незначительное окисление углерода внешнего графенового слоя и образование оксида хрома при взаимодействии с адсорбированной водой. Эффективная толщина карбида хрома на внешней поверхности MWCNT составляет  $\sim 0.84$  нм. Хорошая адгезия покрытия ко внешней поверхности MWCNT обеспечивается в основном образованием связи  $\text{Cr}-\text{C}$  и частично мостиковой связи через атом кислорода  $\text{Cr}-\text{O}-\text{C}$ .

Показано, что внешние слои MWCNT в композите Fe/MWCNT, приготовленного методом разложения пентакарбонила железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  в потоке аргона, модифицируются путём образования небольшого количества оксидов углерода и формированием покрытия, состоящего из оксидов железа и свободного углерода, но без образования карбидов как при контакте атомарного железа с поверхностью нанотрубки, так и внутри покрывающего слоя. Этот факт важен для приложений, так как при разложении пентакарбонила железа одновременно с выпадением атомарного железа и оксида углерода CO происходит образование примесей цемента ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и элементарного углерода, относительное



содержание которых зависит от температуры. Полученные результаты по закономерностям формирования нанокомпозитов на основе MWCNT с покрытиями пиролитических Cr, Fe и Cu востребованы и актуальны при получении наноструктурированных материалов, используемых в качестве катализаторов в различных химических процессах.

Экспериментальные данные по изучению фуллеритов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , подвергнутых ННР-обработке в инертной среде, набором комплементарных методов позволили качественно объяснить уникальные свойства (высокую твёрдость, низкую плотность) образующихся новых материалов и на основе сравнения с данными расчетов объяснить процесс их формирования. Полученная информация важна и может быть востребована при разработке новых наноструктурных углеродных материалов с заданными физико-химическими свойствами методами высокотемпературной обработки при давлении 0.1 ГПа.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Развита комплексный подход для характеристики наноструктурированных углеродных композитных материалов на макроскопическом, микроскопическом и наноразмерном уровнях, основанный на применении набора комплементарных методов исследования.
2. Результаты характеристики нанокомпозитов Cu/MWCNT, Cr/MWCNT и Fe/MWCNT, включающие данные о фазовом составе, электронной структуре, толщине покрытий, природе химического взаимодействия на границе раздела (связи C–O–Cu, Cr–C, Cr–O–C) и модификации внешней поверхности MWCNT.
3. Экспериментальные данные, демонстрирующие, что ННР-обработка фуллеритов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  при 0.1 ГПа и 1270 К приводит к образованию замкнутых нанокapsул ( $C_{120}$ ,  $C_{140}$ ) с гексагональной графеноподобной поверхностью размером 2–5 нм.
4. Механизм формирования локальной структуры новых углеродных фаз из фуллеритов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , включающий стадии [2+2]-циклоприсоединения, димеризации и последовательных GSW-преобразований.

#### **Личный вклад автора**

Постановка целей и задач в рамках диссертационной работы, обсуждение экспериментальных данных и структуры диссертации проводились совместно с научным руководителем докт. физ.-мат. наук В. Н. Сивковым. Экспериментальные исследования NEXAFS и XPS с использованием СИ

осуществлялись с канд. физ.-мат. наук Некипеловым С. В. и канд. физ.-мат. наук Петровой О. В. при непосредственном участии соискателя. Данные по рентгеновской дифракции и электронной микроскопии — совместно с канд. физ.-мат. наук Обьедковым А. М., канд. физ.-мат. наук Кавериным Б. С. и канд. физ.-мат. наук А. И. Кирилловым и И. В. Вилковым в ИМХ РАН им. А. А. Разуваева. Измерения спектров комбинационного рассеяния проводились в Институте Геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН совместно с канд. геол.-минерал. наук С. И. Исаенко.

### **Апробация работы.**

Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на следующих (19) конференциях:

международные (9): XXIII, XXIV, XXV, XXVI, XXVII и XXVIII Международных симпозиумах «Нанозифика и нанозлектроника» (г. Нижний Новгород, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023 и 2024); XIV и XVI Всероссийской школы-конференции молодых учёных с международным участием. «КоМУ-2022», «КоМУ-2025» (г. Ижевск, 2022, 2025); Международная конференция ФизикаА.СПб (г. Санкт-Петербург, 2022).

всероссийские (10): I, II, III и IV Всероссийская молодежная конференция «Высокоточная диагностика функциональных материалов: лабораторные и синхротронные исследования» ВДФМ-21, ВДФМ-22, ВДФМ-23 и ВДФМ-24 (г. Воронеж, 2021, 2022, 2023 и 2024); XXX Симпозиум «Нанозифика и нанозлектроника» (г. Нижний Новгород, 2026); Объединенная конференция «Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике» КЭЛТ-2021 (г. Черногоровка, 2021); Современная рентгеновская оптика школа молодых ученых (г. Нижний Новгород, 2022); Всероссийская научная конференция студентов-физиков ВНКФС-27 (г. Екатеринбург, 2023), ВНКФС-28 (г. Новосибирск, 2024); IV Всероссийская (XIX) молодежная научная школа-конференция "Наука на Севере 2022"(г. Сыктывкар, 2022);

### **Публикации.**

Основное содержание диссертации изложено в 29 печатных работах (из них 10 — представлены в журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных работ), 9 — в сборниках трудов конференций, 10 — в сборниках тезисов докладов конференций.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных работ:

A1. Mingaleva A. E. NEXAFS C1s-spectra apparatus distortion study / Petrova O. V., Sivkov D. V., Shomysov N. N., Nekipelov S. V.,

- Skandakov R. N.**, Sivkov V. N. // Journal of Physics: Conference Series. — 2018. — V. 1124. — P. 051035.
- A2. Petrova O. V. X-Ray linear polarization degree for RGBL beamline BESSY II / Mingaleva A. E., Sivkov D. V., Nekipelov S. V., **Skandakov R. N.**, Sivkov V. N. // J. Phys.: Conf. Ser. — 2019. — V. 114. — P. 012175. DOI: 10.1088/1742-6596/1410/1/012175
- A3. Sivkov D. V. The Structure and Chemical Composition of the Cr and Fe Pyrolytic Coatings on the MWCNTs' Surface to NEXAFS and XPS Spectroscopy / Petrova O. V., Mingaleva A. E., Ob'edkov A. M., Kaverin B. S., Gusev S., Vilkov I. V., Isaenko S. I., Bogachuk D. V., **Skandakov R. N.**, Sivkov V. N., Nekipelov S. V. // Nanomaterials. — 2020. — V. 10. — № 374. DOI: 10.3390/nano10020374
- A4. Sivkov D. V. The identification of Cu–O–C bond in Cu/MWCNTs hybrid nanocomposite by XPS and NEXAFS spectroscopy / Petrova O. V., Nekipelov S. V., Vinogradov A. S., **Skandakov R. N.**, Isaenko S. I., Ob'edkov A. M., Kaverin B. S., Vilkov I. V., Korolev R. I., Sivkov V. N. // Nanomaterials. — 2021, — V. 11(11), — № 2993; doi.org/DOI: 10.3390/nano11112993.
- A5. Nekipelov S. V. NEXAFS and XPS Studies of Cr/MWCNT Composites / Mingaleva A. E., Petrova O. V., Sivkov D. V., Ob'edkov A. M., Kaverin B. S., Bogachuk D. V., **Skandakov R. N.**, Sivkov V. N. // Condensed Matter and Interphases, — 2020, — V. 22(1), — № 84–88. DOI: 10.17308/kcmf.2020.22/2531.
- A6. Sivkov D. V. The Formation of Nanoscale Closed Graphene Surfaces during Fullerite C<sub>60</sub> Hot Isostatic Pressing / Petrova O. V., Nekipelov S. V., **Skandakov R. N.**, Bakina K. A., Isaenko S. I., Ob'edkov A. M., Kaverin B. S., Sivkov V. N. // Appl. Sci. — 2021, — V. 11(24), — № 11646. DOI: 10.3390/app112411646
- A7. Nekipelov S. V. Spectral studies of bismuth-containing pyrochlores. / Zhuk N. A., Petrova O. V., Sivkov D. V., Bakina K. A., Bogachuk D. V., **Skandakov R. N.**, Sivkov V. N. // Journal of Physics: Conference Series. — 2021. — V.2103. — P. 012146; DOI: 10.1088/1742-6596/2103/1/012146.
- A8. Sivkov D. V. Fullerite C<sub>60</sub> optical constants in the C1s NEXAFS region / Nekipelov S. V., Petrova O. V., Bogachuk D. V., **Skandakov R. N.**, Sivkov V. N. // J. Phys.: Conf. Ser. — 2021. — V. 2103. — P. 012168. DOI: 10.1088/1742-6596/2103/1/012168

- A9. Sivkov D. V. Quantitative Characterization of Oxygen-Containing Groups on the Surface of Carbon Materials: XPS and NEXAFS Study / Petrova O. V., Nekipelov S. V., Vinogradov A. S., **Skandakov R. N.**, Bakina K. A., Isaenko S. I., Ob'edkov A. M., Kaverin B. S., Vilkov I. V., Sivkov V. N. // Appl. Sci. — 2022, — V. 12, — № 7744. DOI: 10.3390/app12157744
- A10. Petrova O. V. Study of Marine Sponges Graphitization during Heat Treatment up to 1200 °C / Sivkov D. V., Nekipelov S. V., Vinogradov A. S., Korusenko P. M., Isaenko S. I., **Skandakov R. N.**, Bakina K. A. and Sivkov V. N. // Appl. Sci. — 2023, — V. 13(1), — № 128; DOI: 10.3390/app13010128

### **Объём и структура диссертации**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Полный объём диссертации составляет 146 страниц, включая 50 рисунков. Список литературы содержит 247 наименований.

### **Основное содержание работы**

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна и практическая значимость, представлены положения, выносимые на защиту, а также данные об апробации, личном вкладе автора, структуре и объёме диссертации.

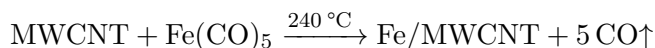
В **первой главе** (Литературный обзор) рассмотрены особенности взаимодействия ультрамягкого рентгеновского излучения с веществом. Кратко изложены физические основы методов XPS и NEXAFS спектроскопии. Описаны основные модели интерпретации тонкой структуры спектров. Описаны методы оценки и подавления немонохроматического фона и регистрации спектров поглощения в режиме полного электронного выхода, его преимущества и ограничения (поверхностная чувствительность, глубина анализа) по сравнению с методом фотопоглощения. Рассмотрены возможности фотоэлектронной спектроскопии для качественного и количественного анализа атомного состава и химического состояния атомов на поверхности образца и их изменения с глубиной.

Во **второй главе** (Аппаратура и методы эксперимента) дано краткое описание экспериментальных станций, на которых проводились исследования: Российско-германский канал синхротрона BESSY II (Berlin) и канал «НаноФЭС» (КИСИ-Курчатов, Москва). Описаны оптическая схема каналов, режимы работы монохроматоров, а также разработанная в

работе методика подавления фона кратных порядков и немонахроматического излучения с помощью титановых абсорбционных фильтров, применение которой принципиально необходимо при исследовании тонкой структуры C1s-спектров поглощения хромсодержащих соединений из-за наложения тонкой структуры Cr2p-спектров во втором порядке дифракции на NEXAFS C1s-спектров.

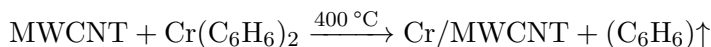
В третьей главе (Методы приготовления и тестирования образцов) описаны методы приготовления и тестирования образцов. Порошки фуллеритов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>, измельченные предварительно в ступке, прессовались в таблетки диаметром 20 мм и толщиной 3 мм. Таблетки помещали в газостатической установке и выдерживали в течении 3 ч при давлении аргона 0.1 ГПа и в интервале температур ниже и выше термической стабильности фуллеритов 920, 1120, 1170 и 1270 К.

Для получения наноструктурированного композитного материала Fe/MWCNT в качестве исходного металлоорганического соединения (МОС) использовался жидкий пентакарбонил железа Fe(CO)<sub>5</sub> путём возгонки при комнатной температуре. При поступлении паров МОС в зону осаждения происходил его пиролиз при температуре 240 °С с осаждением соединений железа на внешнюю поверхность MWCNT по реакции:



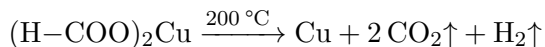
Фактором, существенно усложняющим анализ фотоэлектронных данных, является состав продуктов разложения пентакарбонила железа, в процессе которого одновременно с выпадением атомарного железа и газообразного оксида углерода СО может происходить несколько побочных реакций между твердой и газообразной фазами с образованием примесей карбидов и оксидов железа с выпадением элементарного углерода [12].

Для приготовления нанокompозитов Cr/MWCNT использовалась хроморганическая жидкость (ХОЖ) «Бархос» (ОАО «Капролактан», г. Дзержинск), состоящая из Cr(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. Навеску из порошка MWCNT (50 г) в ампуле заполняли аргоном и МОС и после стравливания аргона выдерживали при температуре 400 °С в течение 2 ч. Разложение паров происходило по реакции:



Этот способ позволяет синтезировать нанокompозиты Cr/MWCNT с толщиной покрытия от нескольких нанометров до монолитного материала.

Получение нанокompозита Cu/MWCNT с покрытием из наночастиц меди, проводили в ампуле из пирексового стекла путём разложения формиата меди при температуре 200 °C в потоке аргона. Пиролиз  $(\text{H}-\text{COO})_2\text{Cu}$  с образованием нанокompозита Cu/MWCNT происходил по реакции:



В конце главы дано краткое описание оборудования, которое использовалось для тестирования исходных материалов и нанокompозитов методами XRD, SEM, TEM/HRTEM, EDX, рамановская спектроскопия, а также условия проведения XPS-измерений на лабораторных и синхротронных источниках.

**Глава четвертая** (Исследования нанокompозитов на основе MWCNT) посвящена исследованию исходных фуллеритов, MWCNT и нанокompозитов, полученных путём осаждения на поверхность MWCNT покрытий Cr, Fe и Cu.

Данные SEM и TEM (рисунок 1) показали, что MWCNT имеют высокое структурное совершенство, внешний диаметр порядка 80 нм и длину от сотен микрометров до нескольких миллиметров. XRD и SAED-исследования подтвердили, что внутренние каналы MWCNT содержат наночастицы катализатора ( $\gamma$ -Fe и  $\text{Fe}_3\text{C}$ ), однако внешняя поверхность нанотрубок остается чистой и свободной от остатков железа. На рисунке 2 сведены результаты тестирования исходных MWCNT и фуллеритов  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}$ .

Рентгеноструктурный анализ исходных образцов MWCNT показал, что основные элементы дифрактограммы соответствуют пикам графита (002), (100), (101) и (004). В дифрактограммах исходного  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}$  зарегистрировано 8 и 14 пиков, соответственно, характерных для ГЦК и ГПУ структур. Спектр рамановского рассеяния MWCNT включает характерные для MWCNT D- и G-полосы, а низкое отношение интенсивностей  $I(D)/I(G) \sim 0.5$  свидетельствует о высокой степени графитизации и малом количестве дефектов в структуре многостенной нанотрубки. Спектр рамановского рассеяния  $\text{C}_{60}$  содержит 10 пиков, а спектр  $\text{C}_{70}$  включает 27 колебательных мод, характерных для фуллеритов  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}$  высокой чистоты.

На рисунке 2 также приведены NEXAFS C1s-спектры поглощения MWCNT и фуллеритов  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}$ , тонкая структура которых по числу

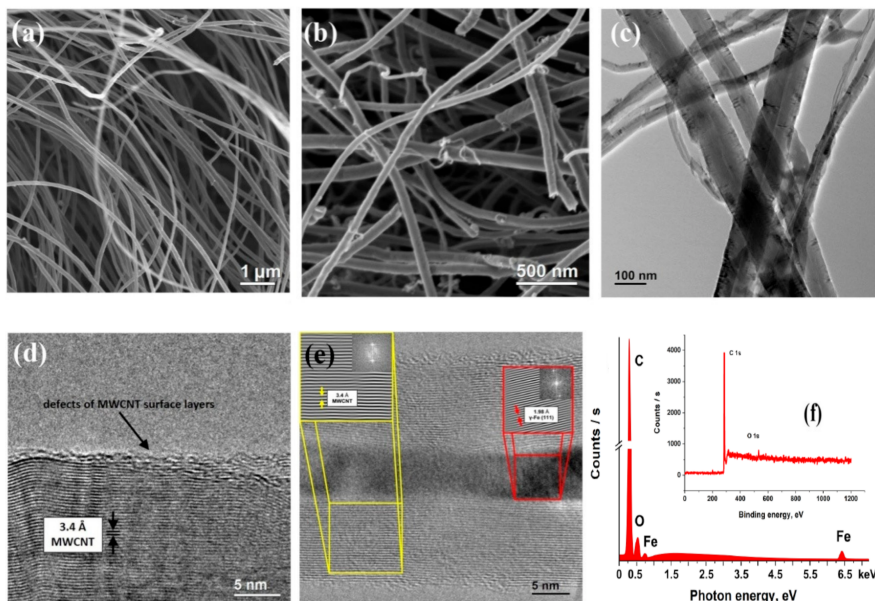


Рисунок 1 — Результаты исследования исходных MWCNT: (a, b) SEM-изображения MWCNT; (c) TEM-изображение MWCNT; (d, e) HRTEM-изображения нанотрубки, заполненной  $\gamma$ -Fe, со вставками FFT преобразования, которые показывают межплоскостное расстояние углерода 0.34 нм и кристалличность заполнения (межплоскостное расстояние  $\gamma$ -Fe 0.198 нм); (f) обзорные EDX (нижний) и XPS (верхний) спектры MWCNT

элементов, их энергетическим положениям и относительным интенсивностям согласуется с результатами других исследований [13, 14].

Обзорные XPS-спектры HOPG, MWCNT, фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , подвергнутых длительному воздействию атмосферы содержат только два пика: интенсивный C1s и малоинтенсивный O1s, наличие последнего указывает на присутствие небольшого количества кислородсодержащих соединений на поверхностях исследованных образцов. Из сравнения приведённых на рисунке 2 XPS O1s-спектров видно присутствие в спектре MWCNT полосы с энергией связи 533.5 эВ, характерной для C–O- и C=O-связей, что указывает на наличие оксидов углерода на поверхности MWCNT и отсутствие таковых в фуллеритах и HOPG. В XPS O1s-спектрах всех материалов есть интенсивный пик с энергией связи  $\sim 532$  эВ, связанный с физически адсорбированной  $H_2O$ , а в спектрах фуллеритов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  имеется дополнительный пик с энергией связи 530.6 эВ характерный для гидроксильной группы OH. XPS C1s-спектр MWCNT

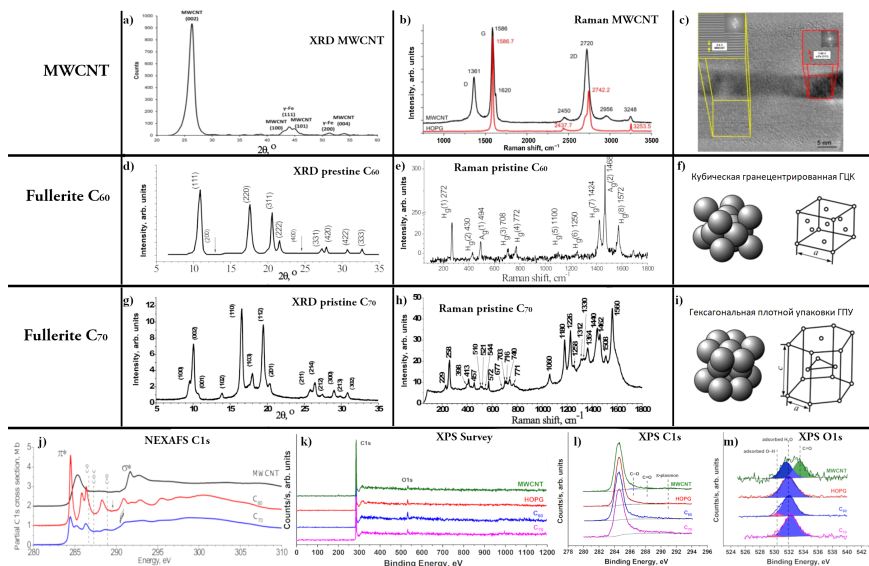


Рисунок 2 — Результаты тестирования исходных MWCNT и фуллеритов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  методами XRD, Рамановской, NEXAFS и XPS спектроскопий

состоит из четырёх полос: пика высокой интенсивности А с энергией фотонов 284.5 эВ (соответствующего энергии электронов атомов углерода в графите), двух полос — 286.4 эВ (В) и 287.6 эВ (С) (соответствующих энергии электронов атомов углерода, связанных с атомами кислорода одинарной и двойной связями соответственно) и полосы 290.8 эВ —  $\pi$ -плазмонного сателлита линии  $C1s$  в ароматических соединениях. По данным XPS, относительная атомная концентрация кислорода на поверхностях порошков MWCNT,  $C_{60}$  и  $C_{70}$  составляет 3–4 ат. %.

В разделе 4.2 проводится анализ результатов исследований нанокомпози́тов с хромовым и железным покрытиями. Данные SEM и TEM показали, что в зависимости от массового соотношения прекурсора и MWCNT можно получать сплошные покрытия разной толщины. Дифракционные и рамановского сдвига исследования показали, что покрытия пиролитического хрома оказываются аморфными. Однако отжиг при 400 °С на воздухе приводит к их кристаллизации с образованием оксидов  $Cr_2O_3$ . Важно отметить, структура MWCNT в процессе осаждения хрома и железа не разрушается, так как характерные D- и G-полосы в рамановских спектрах композитов, так и  $\pi$ - и  $\sigma$ -резонансы в NEXAFS  $C1s$ -спектрах поглощения сохраняются (рисунок 3). Для NEXAFS  $C1s$ -спектров наблюдается уменьшение интегральной интенсивности (площади под кривой)



для композитов по сравнению с исходными MWCNT. Это ослабление сигнала связано с поглощением выходящих из нанотрубки вторичных, фото- и оже-электронов в покрывающем слое. Из отношения площадей по спектрам композитов и MWCNT были оценены эффективные толщины покрытий, которые составили  $\sim 1.6$  нм для Cr/MWCNT и для тонкого покрытия Fe/MWCNT  $\sim 0.4$  нм.

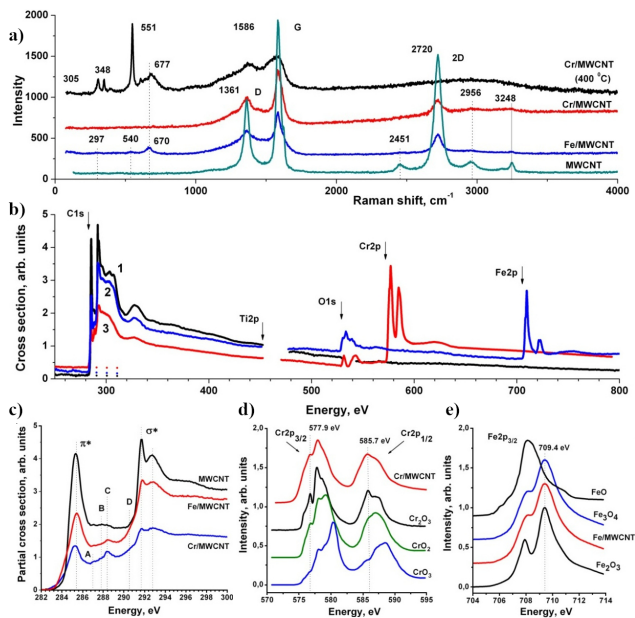


Рисунок 3 — а) Рамановские спектры исходных MWCNT (голубая линия), нанокompозита Fe/MWCNT (синяя линия), нанокompозита Cr/MWCNT до (красная линия) и после отжига при 400 °C на атмосфере (чёрная линия); спектральные зависимости сечения поглощения и интенсивности в относительных единицах б) в широком диапазоне энергий, в) в области NEXAFS C1s-края, д) Fe2p-края, е) Cr2p-края исходной MWCNT и нанокompозитов Fe/MWCNT и Cr/MWCNT; д) спектральные зависимости интенсивности в области NEXAFS Cr2p- и Fe2p-края; для сравнения приведены спектры оксидов хрома и железа

При этом в спектре композитов сохраняются  $\pi^*$ - и  $\sigma^*$ -резонансы характерные для спектра исходного MWCNT, что показывает отсутствие значительного разрушения внешних слоёв MWCNT. Однако появление структуры A-D в области энергий 287–290 эВ, характерной для связей C–O–C, C–O и C=O, указывает на химическую модификацию внешней поверхности MWCNT в процессе синтеза, а также на возможное

образование связей металл-кислород-углерод, отвечающих за адгезию покрытий. На рисунке 4 приведены спектральные зависимости парциальных сечений поглощения C1s MWCNT и композитов Cr/MWCNT и Fe/MWCNT в широком интервале энергий квантов (рисунок 3b) и в области NEXAFS C1s-края (рисунок 3c), а также спектральные зависимости сигнала TEY в области NEXAFS Cr2p- и Fe2p-краёв поглощения на рисунке 3c и d, соответственно. Анализ Cr2p- и Fe2p-спектров нанокompозитов позволяет сделать вывод, что на поверхности Fe/MWCNT и Cr/MWCNT образуются оксиды Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, соответственно.

На рисунке 4a приведены обзорные XPS спектры композитов, из которого видно, что в образцах присутствуют только соединения, содержащие атомы металлов, углерода и кислорода. На рисунке 4b показана структура XPS C1s-, O1s- и Cr2p-спектров композита Cr/MWCNT. В XPS C1s- и Cr2p-спектров присутствуют линии, соответствующие карбиду хрома с энергиями связи 283.0 и 574.6 эВ, соответственно, а также оксиду хрома 585.6 эВ (Cr2p-спектр) и 530.2 эВ (O1s-спектр). На основе анализа площадей полос, показано, что на начальной стадии осаждения атомы хрома взаимодействуют с углеродом поверхности MWCNT, формируя тонкий слой карбида CrC<sub>0.9</sub> эффективной толщиной 0.84 нм. Вышележащий слой металлического хрома при контакте с атмосферой окисляется до оксида CrO<sub>1.34</sub> (близкого к Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Хорошая адгезия покрытия обеспечивается как за счёт прямой связи Cr–C, так и за счёт мостиковых связей Cr–O–C.

Анализ XPS-спектров композитов Fe/MWCNT с тонким и толстым покрытиями железа показал, что в XPS C1s- и Fe2p-спектрах структуры соответствующей карбидам железа нет. Основной вклад в Fe2p-спектр дают линии, характерные для оксидов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Из сравнения структуры XPS C1s-спектры MWCNT и нанокompозитов видно (рисунок 4c), что отношение площадей C1s-пику в спектре исходной нанотрубки и нанокompозитов Fe/MWCNT с разной толщиной покрытия, в отличие от спектров Cr/MWCNT, не уменьшается, а заметно растет, увеличиваясь по ширине в область больших энергий связи с ростом толщины покрытия, оставаясь при этом близкими по интенсивности в максимуме. Это является результатом выпадения значительного количества атомарного углерода в процессе разложения пентакарбонила железа и образование оксидов углерода. Анализ XPS спектров композитов Fe/MWCNT позволяет заключить, что в процессе пиролиза Fe(CO)<sub>5</sub> при температуре 240 °C образование карбидов железа не происходит. Однако, в XPS Fe2p- и O1s-

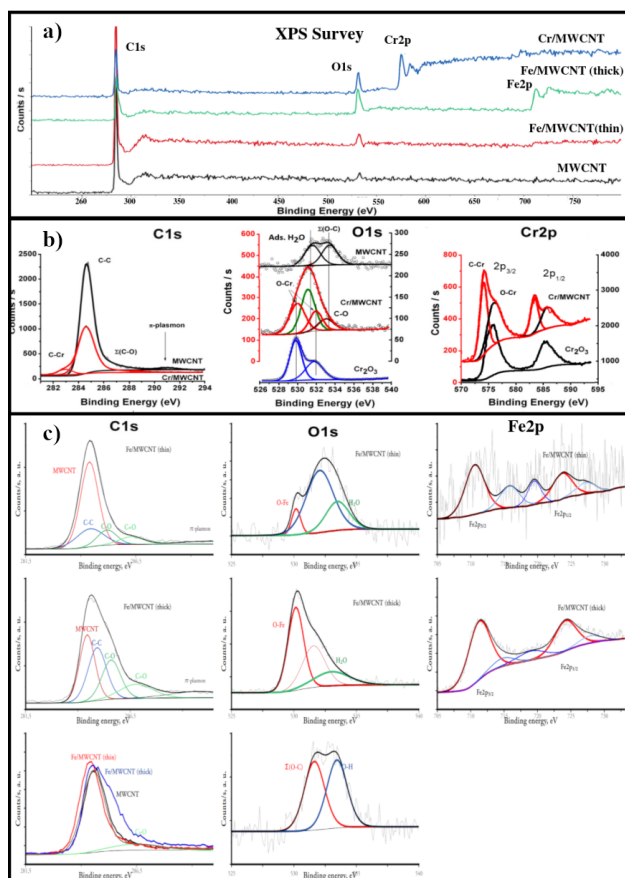


Рисунок 4 — а) Рамановские спектры исходных MWCNT (голубая линия), нанокompозита Fe/MWCNT (синяя линия), нанокompозита Cr/MWCNT до (красная линия) и после отжига при 400 °C на атмосфере (чёрная линия); спектральные зависимости сечения поглощения и интенсивности в относительных единицах б) в широком диапазоне энергий, в) в области NEXAFS C1s-края, д) Fe2p-края, е) Cr2p-края исходной MWCNT и нанокompозитов Fe/MWCNT и Cr/MWCNT; д) спектральные зависимости интенсивности в области NEXAFS Cr2p- и Fe2p-края; для сравнения приведены спектры оксидов хрома и железа

спектрах чётко выделяются полосы 711.8 и 530.2 эВ, связанные с оксидом железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [15], в O1s-спектрах наблюдаются три полосы, относящиеся к связям оксида железа (530.2 эВ) [16], оксида углерода (533.5 эВ) [17] и адсорбированной воды (532.0 эВ). Координационные соотношения для оксидов железа в нанокompозите с толстым покрытием, определенные по площадям фотоэлектронных пиков в O1s- и Fe2p-спектрах равны  $\text{FeO}_{0.6}$ ,

что явно ниже содержания атомов кислорода по сравнению с данными NEXAFS спектроскопии  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{FeO}_{1.5}$ ) и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{FeO}_{1.33}$ ).

В параграфе 4.3 результаты исследования композита Cu/MWCNT. В отличие от хрома и железа медь не образует сплошного покрытия на поверхности MWCNT при разложении формиата меди, а осаждается в виде наноразмерных частиц размером 50–150 нм. Каждая частица имеет сложное строение: кристаллическое ядро из металлической Cu заключено в поликристаллическую оболочку толщиной ~ 5 нм, состоящую из нанокристаллитов  $\text{Cu}_2\text{O}$  и CuO.

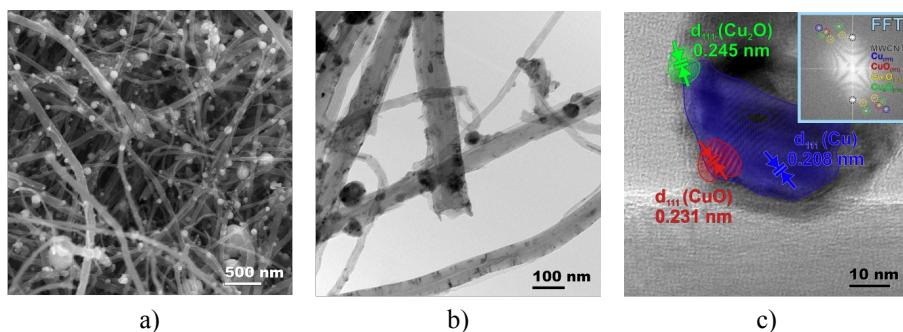


Рисунок 5 — Электронно-микроскопические изображения нанокompозита Cu/MWCNT: а) SEM; б) TEM и в) HRTEM наночастицы CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu на поверхности MWCNT с FFT на вставке

Анализ структуры рамановских спектров (рисунок 6а), NEXAFS и XPS C1s- и Cu2p-спектров нанокompозита Cu/MWCNT и порошка со стенок реактора показал, что в процессе разложения формиата меди на поверхность MWCNT осаждается металлическая медь и образуются оксиды CuO и Cu<sub>2</sub>O, как в процессе разложения МОС, так и выносе из реактора на воздух. При этом не наблюдается разрушения внешних слоев MWCNT, но образуются углерода. Поскольку медь не образует карбидов, то механизм адгезии наночастиц меди к поверхности MWCNT должен осуществляться с участием атомов кислорода, возможно, путем образования кислородных мостиков между углеродом на поверхности нанотрубки и атомами меди из покрывающего слоя. Исследования XPS и NEXAFS O1s-спектров поглощения нанокompозита Cu/MWCNT, порошка со стенок реактора и оксидов меди, результаты которых приведены в нижней части рисунок 6, показали, что при осаждении меди на поверхность MWCNT формируется связь С–О–Cu. С образованием мостиковой

связи через кислород между углеродом на поверхности нанотрубки и атомами меди, в структуре NEXAFS и XPS C1s-спектров появляется полоса поглощения 538.6 эВ и пик с энергией связи 531.6 эВ.

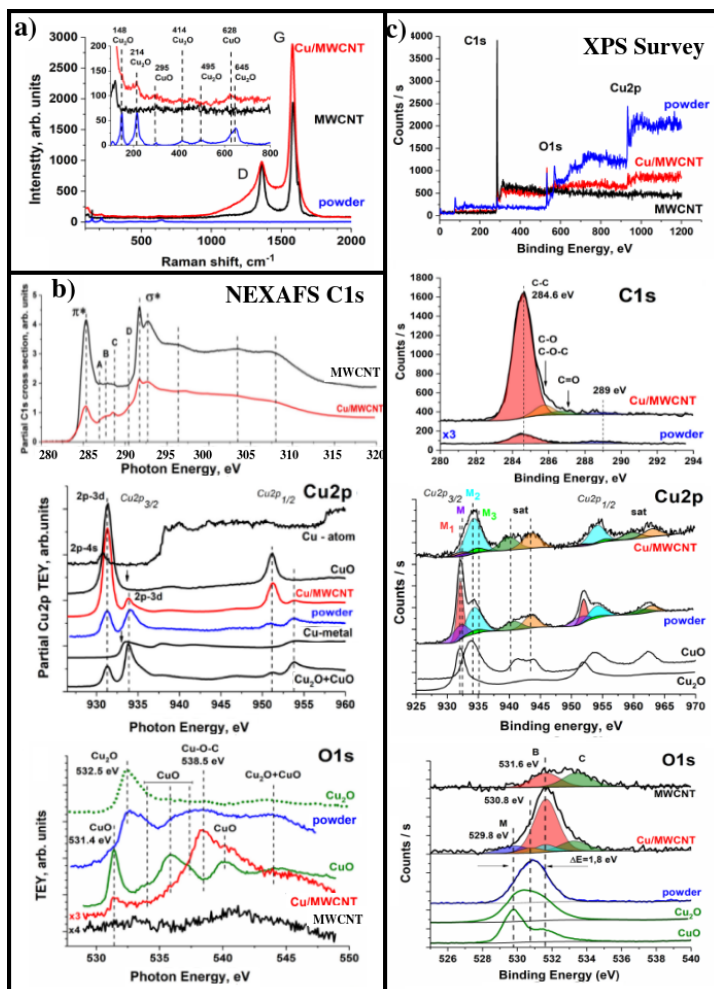


Рисунок 6 — Спектры накомпозиата Cu/MWCNT и порошка (powder) со стенок реактора а) рамановского сдвига; б) NEXAFS C1s-, Cu2p- и O1s-спектров поглощения; в) структура обзорного, и O1s-фотоэлектронных спектров

В пятой главе (Исследования фуллеритов, модифицированных баротермической обработкой в аргоне) представлены результаты исследований баротермической обработки фуллеритов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> в аргоне при

давлении 0.1 ГПа. Основной целью являлось получение новой информации об атомной и электронной структуре материалов, образующихся при температурах выше предела термической стабильности фуллеренов в конденсированном состоянии (выше  $\sim 1000$  К), и выявление механизма их формирования.

Характеризация исходных порошков фуллеритов методом XRD и рамановского сдвига показала, что при комнатной температуре  $C_{60}$  — ГЦК структуру, а  $C_{70}$  — ГПУ структуру и наличие полного набора колебательных мод, характерных для высокосимметричных молекул  $C_{60}$  ( $I_h$ ) и  $C_{70}$  ( $D_{5h}$ ), подтверждая их индивидуальность и отсутствие примесей (рисунк 2). Показано, что NEXAFS C1s-спектры исходных фуллеритов не содержат полос, характерных для кислородсодержащих функциональных групп (C–O, C=O). Однако XPS-анализ показал наличие на поверхности порошков  $\sim 3\text{--}4\%$  кислорода в виде адсорбированной воды и группы OH. Использование комплекса методов (XRD, рамановская спектроскопия, NEXAFS, XPS) позволило проследить эволюцию структуры фуллеритов в процессе HIP-обработки при температурах 920, 1120, 1170 и 1270 К.

С ростом температуры происходят последовательные изменения дифрактограмм, рамановских сдвигов, тонкой структуры NEXAFS C1s-спектров поглощения, которые показаны на рисунке 7. Из изменений дифрактограмм видно, что при температуре 920 К структура остается ГЦК ( $C_{60}$ ) и ГПУ ( $C_{70}$ ), что свидетельствует о сохранении молекулярной индивидуальности молекул фуллеренов.

При повышении температуры, начиная с 1170 до 1270 К, дифрактограмма радикально меняется: исчезают все узкие пики ГЦК и ГПУ фаз и формируются две широкие полосы, соответствующие двумерным (10) и (11) рефлексам графеновых слоев и пику (002) турбостратного графита. Оценка размеров областей когерентного рассеяния по формулам Уоррена-Шеррера дала значения латеральных размеров и толщины упаковки слоёв в пределах 2–4 нм.

В спектрах рамановского сдвига фуллеритов 1170 К часть пиков исчезает, интенсивность их резко уменьшается и доминирующими становятся широкие D- и G-полосы ( $\sim 1350$  и  $\sim 1590$   $\text{см}^{-1}$ ), характерные для неупорядоченных  $\text{sp}^2$ -углеродных структур. При 1270 К все элементы спектров исходных фуллеритов отсутствуют и в спектрах доминирует структура в виде двух широких полос D и G, характерная для MWCNT. Отсутствие узких 2D-пиков в области  $2700$   $\text{см}^{-1}$  указывает на то, что



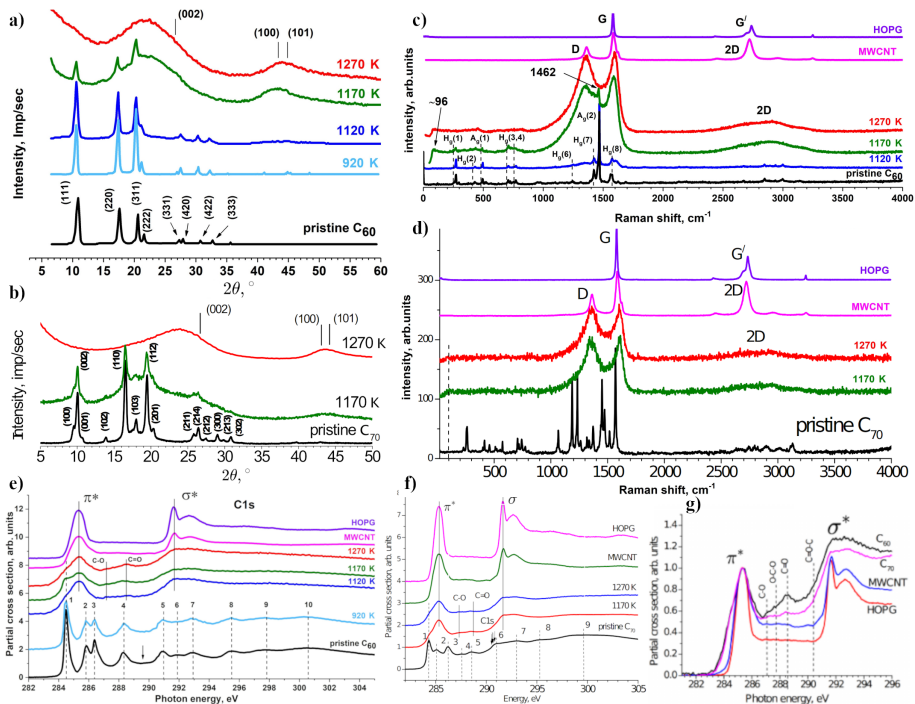


Рисунок 7 — Рентгеновские дифрактограммы (a, b), спектры рамановского сдвига (c, d), NEXAFS C1s-спектров поглощения (e, f, g) HOPG, MWCNT, исходного и подвергнутого HIP-обработке фуллеритов C<sub>60</sub> (a, c, e, g) C<sub>70</sub> (b, d, f, g) при различных температурах в интервале 920 и 1270 K. Стрелка указывает положение C1s-края поглощения фуллерита C<sub>60</sub> (289.60 эВ) [13] и положения C1s-краёв поглощения неэквивалентных атомов углерода в фуллерите C<sub>70</sub> (290.61, 290.65, 290.79 и 290.98 эВ) [18]. Положения полос поглощения в атомных группах C–O (288.9 эВ), C–O–C (287.2 эВ) и C–O (286.7 эВ) [19] отмечены пунктирными линиями. Спектры поглощения нормированы на скачок поглощения в области 320 эВ. g) Парциальные NEXAFS C1s-спектры поглощения C<sub>70</sub> и C<sub>60</sub> после HIP-обработки совместно со спектрами HOPG и MWCNT, нормированные на максимум π\*-полосы.

полученный материал является промежуточным между нанокристаллическим графитом и аморфным углеродом.

NEXAFS C1s-спектров фуллеритов дает информацию о локальном окружении атомов углерода. При 920 K в спектрах сохраняются все пики исходных C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>, но с изменением интенсивностей, что подтверждает начало межмолекулярного взаимодействия. При повышении температуры от 1170 до 1270 K тонкая структура, характерная для мо-

лекул  $C_{60}$  и  $C_{70}$  исчезает. Вместо нее формируется спектр, практически идентичный спектрам HOPG и MWCNT: интенсивный узкий  $\pi^*$ -резонанс при 285.4 эВ и широкая  $\sigma^*$ -полоса. Этот результат является прямым и неоспоримым доказательством того, что после HIP-обработки при 1270 К ближайшее окружение атомов углерода соответствует идеальной гексагональной графеновой сетке. Небольшое «плечо» на низкоэнергетической стороне  $\pi^*$ -пика может быть связано с наличием остаточных пентагонов, обеспечивающих замкнутость формирующихся структур. Слабые пики в области 287–289 эВ указывают на образование незначительного количества оксидов углерода (за счёт взаимодействия с адсорбированной водой), что было подтверждено количественным XPS-анализом ( $\sim 3\text{--}4\%$  кислорода). Анализ экспериментальных данных позволяет предложить следующий сценарий структурной перестройки фуллеритов в процессе HIP-обработки в аргоне при давлении 0.1 ГПа:

1. начальная стадия (920–1120 К). При нагреве выше температуры размораживания вращательных движений, но ниже порога термической стабильности, происходит сближение молекул. При благоприятной ориентации двойных связей соседних молекул  $C_{60}$  и  $C_{70}$  запускается реакция [2+2]-циклоприсоединения с образованием ковалентных межмолекулярных связей и формированием димеров ( $C_{120}$  и  $C_{140}$ ).
2. Развитие процесса (1120–1170 К). Диффузионная подвижность атомов углерода в конденсированной фазе при этих температурах крайне мала, поэтому дальнейшая перестройка осуществляется путем локальных перестроек связей внутри и между молекулами. Ключевую роль играют обобщенные преобразования Стоуна–Уэльса (GSW), которые позволяют трансформировать пяти- и шестичленные кольца, постепенно увеличивая область  $sp^2$ -связанных атомов.
3. Коалесценция и формирование конечного продукта (1270 К). Серия последовательных GSW-преобразований приводит к полному слиянию (коалесценции) исходных молекул фуллерена. В результате образуются замкнутые нанокapsулы размером 2–5 нм. Поверхность этих капсул состоит преимущественно из гексагонов (подобно графену или нанотрубкам), что и объясняет идентичность NEXAFS C1s-спектров нового материала и HOPG.

В заключении приведены основные результаты работы, полученные в ходе исследования, которые представлены ниже:



1. Предложен и экспериментально реализован комплексный подход для характеристики наноструктурированных углеродных композитных материалов на макроскопическом, микроскопическом и наноразмерном уровнях, основанный на применении набора комплементарных (взаимодополняющих) методов исследования, включающих рентгеновскую дифракцию, трансмиссионную и сканирующую электронную микроскопию, комбинационное (рамановское) рассеяние, рентгеновский энергодисперсионный анализ и УМР абсорбционную и электронную спектроскопии, в том числе с использованием синхротронного излучения. С применением этого набора были проведены исследования исходных многостенных углеродных нанотрубок, композитов пиролитических хрома, железа и меди на их основе, а также фуллеритов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  до и после барометрической обработки в аргоне при давлении 0.1 ГПа и температурах выше их термической устойчивости. В результате проведенных исследований получены следующие результаты:
2. Данные исследования исходных порошков HOPG, MWCNT, фуллеритов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , вносимых в вакуум и инертную среду из атмосферы показали наличие оксидов углерода и физически адсорбированной воды и продуктов ее диссоциации на их внешней поверхности с относительным содержанием атомов кислорода в пределах 1–2 ат%. При этом основным источником содержания кислородсодержащих соединений на поверхности HOPG (~2 %), исходных порошков MWCNT, фуллеритов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  (~3–4 %) является вода, в виде адсорбированных молекул воды и гидроксильных групп, а на внешней поверхности MWCNT половина атомов кислорода содержится в виде оксидов углерода. При этом на внешней поверхности MWCNT отсутствуют остатки железосодержащего катализатора. Исследование методами рентгенофазового анализа, рамановского рассеяния, NEXAFS и XPS показали соответствие параметров исходных MWCNT и порошков фуллеритов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  литературным данным по этим материалам.
3. В инертной атмосфере аргона пиролитическая медь осаждается на поверхность MWCNT в виде наноразмерных частиц, состоящих из ядра металлической меди и закиси меди. При этом внешняя поверхность нанотрубок не претерпевает существенных

изменений. После контакта с атмосферным кислородом внешняя поверхность наночастиц меди полностью окисляется и складываться из смеси оксидов  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ , при этом внутреннее ядро состоит из металлической меди. Показано, что хорошая адгезия наночастиц меди на поверхности MWCNT обусловлена химической связью между атомами углерода внешнего графенового слоя нанотрубки и атомами кислорода оксидов меди путём образования кислородных мостиков  $\text{C}-\text{O}-\text{Cu}$ .

4. Внешние слои MWCNT в композите  $\text{Cr/MWCNT}$ , приготовленного методом разложения дибензола хрома  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_6$  в потоке аргона, модифицируются путём образования небольшого количества оксидов углерода и формирования слоя карбида хрома без разрушения. В процессе MOCVD осаждения паров дибензола хрома на начальной стадии атомы хрома вступают в химическую связь с атомами углерода на поверхности MWCNTs, образуя тонкий слой карбида хрома. При этом происходит незначительное окисление углерода внешнего графенового слоя и образование оксида хрома при взаимодействии с адсорбированной водой. Осажденный сверху металлический хром после выноса композита на воздух частично окисляется с образованием покрытия сложного состава с координацией карбида  $\text{CrC}_{0.9}$  и оксида  $\text{CrO}_{1.34}$ , близкими к  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  ( $\text{CrC}_{0.67}$ ) и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\text{CrO}_{1.5}$ ). Эффективная толщина карбида хрома на внешней поверхности MWCNT составляет  $\sim 0.84$  нм. Хорошая адгезия покрытия к внешней поверхности MWCNT обеспечивается в основном образованием связи  $\text{Cr}-\text{C}$  и частично мостиковой связи через атом кислорода  $\text{Cr}-\text{O}-\text{C}$ . При выносе композита  $\text{Cr/MWCNT}$  на атмосферу на поверхности происходит физическая адсорбция воды.
5. Внешние слои MWCNT в композите  $\text{Fe/MWCNT}$ , приготовленного методом разложения пентакарбонила железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  при температуре  $240^\circ\text{C}$  в потоке аргона модифицируются путём образования небольшого количества оксидов углерода и формированием покрытия, состоящего из оксидов железа и свободного углерода, но без образования карбидов как при контакте атомарного железа с поверхностью нанотрубки, так и внутри покрывающего слоя. Этот факт важен для приложений так как при разложении пентакарбонила железа одновременно с выпадением атомарного железа и оксида углерода  $\text{CO}$  происходит

образование примесей цементита ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и элементарного углерода, относительное содержание которых зависит от температуры.

6. Исследования показали, что при использовании термической обработки порошков фуллеритов  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}$  при температуре 1270 К и давлении 0.1 ГПа в атмосфере аргона можно получить химически стойкий материал с высокой твердостью при плотности ниже чем у графита, состоящий из замкнутых графеновых поверхностей размером 2—5 нм, соединенных ковалентными связями. Этот материал имеет широкие перспективы для различных приложений, а так же в качестве основы для синтеза новых композитных материалов.
7. Предложен сценарий перестройки локальной структуры фуллеритов  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}$  из атомов углерода под давлением до 0.1 ГПа и температурах выше их термической стабильности в кристаллическом состоянии ( $\sim 1000$  К). Характер процессов перестройки углерода определяется, прежде всего, низкой диффузионной подвижностью атомов углерода в конденсированном состоянии при таких температурах. Поэтому изменение локальной структуры из атомов углерода связано с малыми перемещениями атомов углерода путём образования межмолекулярных связей и перестройкой внутренней структуры молекул фуллеренов, ограниченной пределами образующегося димера путём реакции  $[2 + 2]$ -циклоприсоединения и последовательных изменений связей путём преобразований Стоуна-Уэльса. В результате происходит слияние двух молекул фуллерена  $\text{C}_{60}$  или  $\text{C}_{70}$  в нанокapsулы  $\text{C}_{120}$  или  $\text{C}_{140}$  (короткая нанотрубка длиной 2—3 нм), которые связаны между собой ковалентными связями. В процессе коалесценции молекулы фуллеренов теряют большую часть пятичленных колец, образуя замкнутые искривленные гексагональные поверхности подобно нанотрубке, при этом сохранение некоторого числа пентагонов обеспечивает замкнутость образующихся наноструктур.

### **Список работ соискателя по теме диссертации**

Основное содержание диссертации изложено в 29 печатных работах (из них 10 — представлены в журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных работ), 9 — в сборниках трудов конференций, 10 — в сборниках тезисов докладов конференций.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных работ:

- A1. Mingaleva A. E. NEXAFS C1s-spectra apparatus distortion study / Petrova O. V., Sivkov D. V., Shomysov N. N., Nekipelov S. V., **Skandakov R. N.**, Sivkov V. N. // Journal of Physics: Conference Series. — 2018. — V. 1124. — P. 051035.
- A2. Petrova O. V. X-Ray linear polarization degree for RGBL beamline BESSY II / Mingaleva A. E., Sivkov D. V., Nekipelov S. V., **Skandakov R. N.**, Sivkov V. N. // J. Phys.: Conf. Ser. — 2019. — V. 114. — P. 012175. DOI: 10.1088/1742-6596/1410/1/012175
- A3. Sivkov D. V. The Structure and Chemical Composition of the Cr and Fe Pyrolytic Coatings on the MWCNTs' Surface to NEXAFS and XPS Spectroscopy / Petrova O. V., Mingaleva A. E., Ob'edkov A. M., Kaverin B. S., Gusev S., Vilkov I. V., Isaenko S. I., Bogachuk D. V., **Skandakov R. N.**, Sivkov V. N., Nekipelov S. V. // Nanomaterials. — 2020. — V. 10. — № 374. DOI: 10.3390/nano10020374
- A4. Sivkov D. V. The identification of Cu–O–C bond in Cu/MWCNTs hybrid nanocomposite by XPS and NEXAFS spectroscopy / Petrova O. V., Nekipelov S. V., Vinogradov A. S., **Skandakov R. N.**, Isaenko S. I., Ob'edkov A. M., Kaverin B. S., Vilkov I. V., Korolev R. I., Sivkov V. N. // Nanomaterials. — 2021, — V. 11(11), — № 2993; doi.org/DOI: 10.3390/nano11112993.
- A5. Nekipelov S. V. NEXAFS and XPS Studies of Cr/MWCNT Composites / Mingaleva A. E., Petrova O. V., Sivkov D. V., Ob'edkov A. M., Kaverin B. S., Bogachuk D. V., **Skandakov R. N.**, Sivkov V. N. // Condensed Matter and Interphases, — 2020, — V. 22(1), — № 84–88. DOI: 10.17308/kcmf.2020.22/2531.
- A6. Sivkov D. V. The Formation of Nanoscale Closed Graphene Surfaces during Fullerite C<sub>60</sub> Hot Isostatic Pressing / Petrova O. V., Nekipelov S. V., **Skandakov R. N.**, Bakina K. A., Isaenko S. I., Ob'edkov A. M., Kaverin B. S., Sivkov V. N. // Appl. Sci. — 2021, — V. 11(24), — № 11646. DOI: 10.3390/app112411646
- A7. Nekipelov S. V. Spectral studies of bismuth-containing pyrochlores. / Zhuk N. A., Petrova O. V., Sivkov D. V., Bakina K. A., Bogachuk D. V., **Skandakov R. N.**, Sivkov V. N. // Journal of Physics: Conference Series. — 2021. — V.2103. — P. 012146; DOI: 10.1088/1742-6596/2103/1/012146.

- A8. Sivkov D. V. Fullerite C<sub>60</sub> optical constants in the C1s NEXAFS region / Nekipelov S. V., Petrova O. V., Bogachuk D. V., **Skandakov R. N.**, Sivkov V. N. // J. Phys.: Conf. Ser. — 2021. — V. 2103. — P. 012168. DOI: 10.1088/1742-6596/2103/1/012168
- A9. Sivkov D. V. Quantitative Characterization of Oxygen-Containing Groups on the Surface of Carbon Materials: XPS and NEXAFS Study / Petrova O. V., Nekipelov S. V., Vinogradov A. S., **Skandakov R. N.**, Bakina K. A., Isaenko S. I., Ob'edkov A. M., Kaverin B. S., Vilkov I. V., Sivkov V. N. // Appl. Sci. — 2022, — V. 12, — № 7744. DOI: 10.3390/app12157744
- A10. Petrova O. V. Study of Marine Sponges Graphitization during Heat Treatment up to 1200 °C / Sivkov D. V., Nekipelov S. V., Vinogradov A. S., Korusenko P. M., Isaenko S. I., **Skandakov R. N.**, Bakina K. A. and Sivkov V. N. // Appl. Sci. — 2023, — V. 13(1), — № 128; DOI: 10.3390/app13010128

## Список литературы

- [1] Stöhr J. NEXAFS Spectroscopy. Berlin: Springer, 1992. 403 p.
- [2] Электронная спектроскопия / К. Зигбан, К. Нордлинг, А. Фальман [и др.]. М.: Мир, 1971. 53 с.
- [3] Eder D. Carbon nanotube- inorganic hybrids // Chemical reviews. 2010. Vol. 110, no. 3. P. 1348–1385.
- [4] C<sub>60</sub> – Buckminsterfullerene / H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien et al. // Nature. 1985. Vol. 318, no. 6042. P. 162–163.
- [5] Solid C<sub>60</sub>: a new form of carbon / W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos et al. // Nature. 1990. Vol. 347, no. 6291. P. 354–358.
- [6] Fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> in Flames / J. B. Howard, J. T. McKinnon, Y. Makarovskiy et al. // Nature. 1991. Vol. 352, no. 6331. P. 139–141.
- [7] Lieber C. M., Chen C. C. Preparation of Fullerenes and Fullerene-Based Materials // Solid State Physics. 1994. Vol. 48. P. 109–148.
- [8] Sundqvist B. Fullerenes under high pressures // Advances in physics. 1999. Vol. 48, no. 1. P. 1–134.

- [9] Thermal Decomposition of C<sub>60</sub> / C. S. Sundar, A. Bharathi, Y. Hariharan et al. // Solid State Communications. 1992. Vol. 84, no. 8. P. 823–826.
- [10] High-temperature Transitions of C<sub>60</sub> at Moderate Pressures / V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, V. L. Solozhenko et al. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2008. Vol. 16, no. 5-6. P. 475–485. URL: <https://doi.org/10.1080/15363830802282417>.
- [11] C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> pressure-and-temperature transformations into fullerene-related forms / R. Bagramov, N. Serebryanaya, B. Kulnitskiy et al. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2016. Vol. 24, no. 1. P. 20–24.
- [12] Сыркин В. Г. Карбонилы металлов. М.: Химия, 1983. 200 с.
- [13] C 1s ionisation potential and energy referencing for solid C<sub>60</sub> films on metal surfaces / A. J. Maxwell, P. A. Brühwiler, D. Arvanitis et al. // Chemical physics letters. 1996. Vol. 260, no. 1-2. P. 71–77.
- [14] Barreca D., Gasparotto A., Tondello E. CVD Cu<sub>2</sub>O and CuO Nanosystems Characterized by XPS // Surface Science Spectra. 2009. 07. Vol. 14, no. 1. P. 41–51. URL: <https://doi.org/10.1116/11.20080701>.
- [15] Yamashita T., Hayes P. Analysis of XPS spectra of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions in oxide materials // Applied surface science. 2008. Vol. 254, no. 8. P. 2441–2449.
- [16] In situ ambient pressure XPS observation of surface chemistry and electronic structure of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles / D. Flak, Q. Chen, B. S. Mun et al. // Applied Surface Science. 2018. Vol. 455. P. 1019–1028.
- [17] Thermal stability and reducibility of oxygen-containing functional groups on multiwalled carbon nanotube surfaces: a quantitative high-resolution XPS and TPD/TPR study / S. Kundu, Y. Wang, W. Xia et al. // The Journal of Physical Chemistry C. 2008. Vol. 112, no. 43. P. 16869–16878.
- [18] Core-hole effects in x-ray-absorption spectra of fullerenes / M. Nyberg, Y. Luo, L. Triguero et al. // Physical Review B. 1999. Vol. 60, no. 11. p. 7956.
- [19] X-ray absorption spectroscopy of graphite oxide / H. K. Jeong, H. J. Noh, J. Y. Kim et al. // Europhysics Letters. 2008. Vol. 82, no. 6. p. 67004.

Скандаков Роман Николаевич

Характеризация наноструктурированных материалов на основе MWCNT и фуллеритов  
методами ультрамягкой рентгеновской спектроскопии

Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук

Подписано в печать \_\_\_\_\_.\_\_\_\_\_.\_\_\_\_\_. Заказ № \_\_\_\_\_

Формат 60×90/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Типография \_\_\_\_\_

