

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук

на правах рукописи

Жигалина Виктория Германовна

**СТРУКТУРА УГЛЕРОДНЫХ МЕТАНАНОТРУБОК И НАНОКОМПОЗИТОВ НА
УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по
специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Научный руководитель
чл.-корр. РАН Н.А. Киселев

Москва – 2015

Введение.....	4
Глава 1. Обзор литературы.....	16
1.1 Одностенные углеродные нанотрубки (ОСУНТ).....	16
1.1.1 Структура ОСУНТ	16
1.1.2 Методы получения ОСУНТ	22
1.2. Современная классификация метананотрубок.....	24
1.2.1. Допированные нанотрубки (X:ОСУНТ)	25
1.2.2. Функционализированные нанотрубки (X-ОСУНТ).....	25
1.2.3. Декорированные нанотрубки (X/ОСУНТ).....	26
1.2.4. Заполненные нанотрубки (X@ОСУНТ)	26
1.2.5. Гетерогенные нанотрубки (X*ОСУНТ).....	27
1.3. Углеродные нановолокна	27
1.4. Топливные элементы с использованием углеродных нановолокон.....	29
1.4.1. Принцип работы мембранно-электродного блока топливного элемента.....	29
1.4.2. Использование топливных элементов.....	30
1.4.3. Углеродные электроспиннинговые нановолокна, как часть газодиффузионных слоев новых топливных элементов.....	32
1.4.4. Использование наночастиц благородных металлов для каталитических слоев топливных элементов.....	33
1.5. Современные методы электронной микроскопии для исследования нанокomпозитов.....	34
1.5.1. Микроскопия с коррекцией аберраций	34
1.5.2. Низковольтная электронная микроскопия.....	36
1.5.3. Электронная томография.....	38
Глава 2. Материалы и методы исследования	39
2.1. Материалы	39
2.1.1. Получение ОСУНТ методом электродугового испарения.....	39
2.1.2. Получение ОСУНТ методом каталитического химического осаждения из газовой фазы	40
2.1.3. Заполнение ОСУНТ капиллярным методом	43
2.1.4. Формирование модельных каталитических систем Pt/ПДДА/ОСУНТ/СУ, Pt/ ПСС/ОСУНТ/СУ и Pt-Pd/сажа/СУ	44
2.1.5. Получение нанокomпозитов Me/УНВ	47
2.2. Методы исследования структуры	49
2.2.1. Пробоподготовка для электронной микроскопии.....	49
2.2.2. Методы электронной микроскопии.....	49

2.2.3. Компьютерное моделирование 1D кристаллов	52
Глава 3. Структура нанокompозитов типа X@OCYHT	55
3.1. 1D CoI ₂ @OCYHT	55
3.2. 1D CuI@OCYHT и 1D CuI@OCYHT (CCVD) D _{cp} = 1.5-2.0 нм.....	58
3.3. 3D CuI@OCYHT (CCVD) D = 2.0-2.5 нм. Определение порогового значения диаметра OCYHT для образования трёхмерных кристаллов	67
3.4. 1D TbBr _x @OCYHT.....	75
Глава 4. Структура нанокompозитов на основе углеродных носителей, декорированных металлами, для каталитических систем	87
4.1. OCYHT со связующими полимерами, декорированные платиной (X/OCYHT).....	87
4.1.1. Структура нанокompозита Pt/ ПДДА/OCYHT.....	87
4.1.2. Каталитические свойства нанокompозитов Pt(Ru)/ ПДДА/OCYHT.....	94
4.1.3. Структура нанокompозитов Pt/ПСС/OCYHT	97
4.1.4. Каталитические свойства нанокompозитов Pt/ПСС/OCYHT.....	100
4.2. Биметаллические нанокompозиты (Pt-Pd) на саже.....	102
4.2.1. Структура биметаллических нанокompозитов Pt-Pd/C	102
4.2.2. Каталитические свойства нанокompозитов Pt-Pd/C.....	109
Глава 5. Формирование структуры нанокompозитов Pt/УНВ для каталитических систем нового мембранно-электродного блока топливного элемента.....	113
5.1. Структура ПАН-матов и отдельных УНВ, полученных методом электроспиннинга.....	113
5.2. Графитизация УНВ в присутствии частиц железа.....	118
5.3. Структура углеродных нановолокон, декорированных Pt (Pt/УНВ)	123
5.4. Тестирование нанокompозитов в качестве слоев МЭБ ТЭ.....	132
Выводы.....	133
Список сокращений	135
Список литературы	137

Введение

Последние 15 лет современная наука активно исследует нанокomпозиты на основе углерода. Одним из наиболее перспективных направлений является изучение углеродных нанотрубок и нанокomпозитов на их основе. Наиболее распространенную классификацию таких нанокomпозитов предложил Монтьё [1]. Согласно Монтьё, существует пять типов метананотрубок (с греч. *metá* - «вместе с чем-либо»): допированные (X:ОСУНТ), функционализированные (X-ОСУНТ), декорированные (X/ОСУНТ), заполненные (X@ОСУНТ) и гетерогенные (X*ОСУНТ) нанотрубки.

В данной работе исследовались несколько типов мета-нанотрубок и нанокomпозитов. Ставилась двойная задача – исследование структуры, а также электрофизических и электрохимических свойств, зависящих от полученной структуры. В связи с экстремально малым поперечным размером нанотрубок и рядом заманчивых для использования физических и химических свойств этих нанокomпозитов можно ожидать их дальнейшего успешного применения в нанотехнологиях. Для ряда нанокomпозитов есть примеры экспериментального использования: например, полевые эмиттеры, для которых получены модельные изделия, работы по контролю типа проводимости синтезом заполненных метананотрубок X@ОСУНТ (экспериментальные образцы) [2], материалов для каталитических слоёв топливных элементов X-ОСУНТ и X/ОСУНТ.

В нашей работе исследованы три типа метананотрубок.

1. X@ОСУНТ. Для этого типа метананотрубок было обозначено три цели: исследование особенностей структуры 1D кристаллов по сравнению с их 3D аналогами, исследование электрофизических свойств заполненных нанотрубок, подготовительные работы по созданию модельных элементов нанoeлектронники. Первая часть работы целиком выполнялась в лаборатории электронной микроскопии ИК РАН, вторая часть работы велась совместно с ФНМ МГУ, третья часть работы находится в процессе развития.

На основе комплекса полученных ранее данных о структуре 1D кристаллов и заполняемости нанотрубок [3-5] представляется, что оптимальным для дальнейшей работы являются метананотрубки 1DCuI@ОСУНТ [6-7]. По этой причине в данной работе для заполнения более широких ОСУНТ было выбрано соединение CuI. Вместе с тем с точки зрения развития представлений о поведении 1D кристаллов во внутреннем катале ОСУНТ были также исследованы нанотрубки 1DTbBr_x@ОСУНТ, в которых структура TbBr_x может отличаться по своей стехиометрии.

2. X/ОСУНТ-X-ОСУНТ и Me-Me/C. Для данного типа метананотрубок и нанокomпозитов было решено две задачи: исследование их структуры, исследование электрохимических свойств. Первая часть работы целиком выполнялась в лаборатории

электронной микроскопии ИК РАН, вторая часть работы проводилась в ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина.

3. X/УНВ. В связи с тем, что в ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова были начаты работы по созданию нового мембранно-электродного блока топливного элемента, оказалось необходимым использовать методы аналитической просвечивающей электронной микроскопии.

В XXI веке ведущая роль среди альтернативных источников электроэнергии будет принадлежать водородным топливным элементам (ТЭ), в том числе элементам на твердополимерной протонпроводящей мембране [8]. Протонпроводящие мембранные ТЭ – мощные генераторы, которые обладают важными преимуществами над химическими батареями: низкой эмиссией и высокой плотностью энергии. Одними из основных составляющих ТЭ являются электрокаталитический и газодиффузионный слои, основными компонентами для которых служат углеродные электропроводящие материалы и платина. В связи с этим в данной работе была отработана методика получения и исследована структура метананотрубок и нанокompозитов типа X/ОСУНТ-X-ОСУНТ [9-10], Me-Me/C [11] и X/УНВ для модельных и экспериментальных каталитических систем электродов ТЭ [12]. Для всех случаев разработанных каталитических систем их электрохимические свойства в несколько раз превышают свойства ныне используемых промышленных катализаторов [9-10, 13].

Нужно подчеркнуть, что визуализация подобного рода метананотрубок и нанокompозитов до сих пор является сложнейшей задачей по нескольким причинам:

- в связи с ультрамалыми размерами их компонентов – одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ), одномерных нанокристаллов, наночастиц, а подчас и отдельных кластеров атомов металлов;

- в связи с наличием связующих полимеров, что значительно ухудшает разрешение на ВРЭМ-изображениях таких сложных для наблюдения объектов, как отдельные ОСУНТ и атомные кластеры металлов;

- в связи с расположением изоструктурных наночастиц (например, Pt-Pd) на подложках со сложным рельефом (сажа).

Поэтому задачу визуализации таких объектов и анализ их структуры на атомном уровне можно пытаться выполнить только с помощью применения самых современных электронных микроскопов последнего поколения с субнангстромным разрешением, оборудованных image- и probe-корректорами сферической абберации, монохроматором и возможностью реализации низковольтных режимов работы, а также методом электронной томографии.

Цели и задачи

Целью данной работы было установление структуры нанокompозитов на углеродных носителях, в том числе метананотрубок различного диаметра ($1D_{\text{кристалл}}@OCYHT$, где $1D_{\text{кристалл}} = CoI_2, CuI, TbBr_x$) с заданным типом проводимости, который зависит от внедряемого кристалла, и нанокompозитов на основе одностенных углеродных нанотрубок (OCYHT), сажи и углеродных нановолокон (УНВ) (Pt/полимер/OCYHT, Pt-Pd/C, Pt/УНВ) с максимальной каталитической активностью.

Для достижения этой цели были решены следующие задачи. Для заполненных OCYHT:

- установление структуры: пространственной решетки, её искажений, а также обнаружение дефектов для 1D кристаллов,
- выявление фазовых превращений внутри канала OCYHT и установление порогового значения диаметра для образования 3D кристалла,
- установление связи структура-электрофизические свойства полученных метананотрубок по сравнению с пустыми OCYHT.

Для декорированных и функционализированных нанокompозитов:

- формирование их оптимальной структуры для последующего использования в топливных элементах,
- выявление взаимного расположения составляющих нанокompозитов, относительного распределения, морфологии и тонкой структуры наночастиц металлов,
- определение влияния различных способов нанесения катализатора и обработки поверхности углеродных носителей на структуру нанокompозитов,
- установление связи структуры полученных нанокompозитов со свойствами сформированных каталитических систем.

Новизна

- Установлена структура 1D кристаллов $CoI_2, TbBr_x, CuI$, кристаллизованных внутри каналов OCYHT, выявлено изменение стехиометрии и появление дефектов в 1D кристалле $TbBr_x$.
- На примере исследования нанокompозита $3DCuI@OCYHT$ (CCVD) впервые было показано, что пороговым значением диаметра нанотрубки для перехода в трёхмерную кристаллизацию внутри OCYHT является $D = 2.0 \pm 0.01$ нм.
- Впервые созданы модельные нанокompозиты Pt/полимер/OCYHT для каталитических слоев топливных элементов с ультрамалыми количествами платины ($10 \text{ мкг} \times \text{см}^{-2}$). Выявлено относительное расположение и структура их компонентов, показано, что тип

полимера в значительной степени определяет уровень каталитической активности таких систем.

- Впервые установлено, что активность катализатора в системе Pt-Pd на саже зависит от количества платины: каталитический эффект максимальный при содержании платины $\sim 0.5 \text{ мкг} \times \text{см}^{-2}$.
- Проанализирован процесс графитизации электроспиннинговых полиакрилонитрильных (ПАН) матов нановолокон в вакууме в широком интервале температур (250-2800 °C). Выявлена зависимость морфологии наночастиц платины от способа её осаждения на нановолокна.
- Впервые проанализирована структура платиновых покрытий после предварительного нанесения на углеродные нановолокна частиц железа и установлено, что эти частицы способствуют возникновению графеновых слоев, при этом электропроводность ПАН-матов повышается в 3-4 раза.

Практическая значимость

Метананотрубки различного типа начинают активно использоваться при создании аккумуляторных батарей, как катализаторы в топливных элементах, делаются попытки использования их в нанoeлектронике.

Электронные свойства ОСУНТ определяются их вектором хиральности. ОСУНТ могут обладать как металлическим, так и полупроводниковым типом проводимости [14]. На данный момент эффективных методов получения ОСУНТ с заданной хиральностью и, следовательно, электронными свойствами не существует. В связи с этим актуальной задачей является поиск желаемых модификаций электронной структуры ОСУНТ [15-16]. Получение одномерных наноконпозитов 1Dкристалл@ОСУНТ с заданными проводящими свойствами приведет к развитию нового класса наноразмерных материалов.

Основным методом получения ОСУНТ диаметром 1.3-1.4 нм для последующего заполнения являлся электродуговой каталитический синтез [17]. В диссертационной работе с помощью ПЭМ отработана методика очистки ОСУНТ большого диаметра (1.5-3.0 нм), полученных методом каталитического химического осаждения из газовой фазы [18], и проведено их заполнение. Это расширило спектр структур метананотрубок, перспективных для применения в изделиях нанoeлектроники будущего.

Создание электродов для топливных элементов (ТЭ) на полимерной электролитной мембране является сложнейшей фундаментальной и научно-технической задачей, широко исследуемой в настоящее время. Повышение эффективности работы ТЭ и удешевление получаемой электрической энергии напрямую связаны с качеством используемых

каталитических слоев электродов. Композиты на основе наночастиц различных металлов на углеродных носителях используются в качестве наиболее перспективных каталитических слоев для анодов и катодов ТЭ. Для решения задачи широкого применения ТЭ необходимо увеличивать скорость электродных реакций и уменьшать содержание драгоценных металлов-катализаторов.

В работе были получены новые нанокompозиты с ультратонкими слоями платины на основе одностенных углеродных нанотрубок [9, 19] и углеродных нановолокон [12, 20, 21], а также с ультрадисперсными биметаллическими структурами (Pt-Pd) на саже [13, 22]. Они демонстрируют более высокую каталитическую активность, чем используемые коммерческие катализаторы. Таким образом, использование нанокompозитов Pt/полимер/ОСУНТ, Pt-Pd/сажа и Pt/УНВ дает возможность:

- повысить интенсивность электрохимических реакций на электродах за счет более эффективного использования катализаторов;
- снизить себестоимость таких каталитических систем за счёт существенного уменьшения количества драгоценного металла;
- разработать принципиально новую конструкцию газодиффузионных слоев в новом конкурентоспособном мембранно-электродном блоке топливного элемента.

Личный вклад

Автором проводилась пробоподготовка для электронно-микроскопических исследований всех видов метананотрубок и нанокompозитов, использованных в работе, а также отработка технологии очистки ОСУНТ (CCVD) с помощью микроскопов FEI Tecnai G² 12 и FEI Tecnai G² 30ST для последующего заполнения. Микрофотографии мета-нанотрубок 1DCuI@ОСУНТ получены автором на микроскопе FEI Titan G² 60-300 с image-корректором сферической абберации при ускоряющем напряжении 80 кВ во время пребывания в исследовательском центре CIC nanoGUNE (г. Сан-Себастьян, Испания). Для метананотрубок 1DX@ОСУНТ (где X = CoI₂, TbBr_x) автором были получены просвечивающе-растровые микрофотографии с коррекцией сферической абберации, а также проведена их обработка и расчет структур 1D кристаллов.

Автор проводил отработку технологии получения всех исследованных типов нанокompозитов для каталитических систем методами растровой, аналитической просвечивающей, высокоразрешающей просвечивающей и просвечивающе-растровой электронной микроскопии (РЭМ, АПЭМ, ВРЭМ и ПРЭМ) на приборах FEI Quanta 250F, FEI Helios 600 DualBeamTM и FEI Titan G² 60-300 (CIC nanoGUNE, г. Сан-Себастьян, Испания), Philips EM430 ST, FEI Tecnai G² 30ST, FEI Tecnai Osiris (ИК РАН, г. Москва), а также на

приборе FEI Titan 80–300 с probe-корректором (НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва). Автор выполнил обработку и анализ полученных данных, участвовал в обобщении основных научных результатов, написании статей и представлении результатов работы на конференциях.

Положения, выносимые на защиту

1. Структура 1D кристаллов CoI_2 в канале ОСУНТ, отличная от объемных кристаллов, искажение решётки в канале ОСУНТ, полученных электро-дуговым методом ($D = 1.3-1.4$ нм).
2. Структура 1D кристаллов CuI , отличная от объемных кристаллов, в канале ОСУНТ, полученных методом CCVD ($D = 1.5-2.5$ нм). Зависимость структуры 1D кристаллов от диаметра ОСУНТ для метананотрубок 1DCuI@ОСУНТ и выявление порогового значения диаметра для формирования трехмерного кристалла, обратимые фазовые превращения, происходящие в каналах ОСУНТ для 1D кристаллов этого соединения.
3. Структура 1D кристаллов TbBr_x в ОСУНТ ($D = 1.3-1.4$ нм), обнаружение точечных дефектов в 1D кристалле, изменение стехиометрии одномерного кристалла под пучком электронов по данным ВРЭМ и ПРЭМ.
4. Структура нанокompозитов Pt-Pd на саже и нанокompозитов Pt/полимер/ОСУНТ, а также её влияние на каталитические свойства этих композитов.
5. Структура ПАН- и смесевых ПАН-ПВП матов нановолокон, полученных методом электроспиннинга, в исходном состоянии и после отжига в вакууме.
6. Структура нанокompозитов Pt/УНВ в зависимости от способов обработки и влияние этой структуры на эффективность работы топливной ячейки.

Апробация работы

Результаты работы были доложены на молодежных конкурсах ФГБУН Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН в 2012 и 2014 гг и удостоены второй и первой премий, а также на международном семинаре центра CIC nanoGUNE в период работы в лаборатории электронной микроскопии в центре CIC nanoGUNE (г. Сан-Себастьян, Испания).

Основные результаты работы были опубликованы в 15 статьях (из них 9 входит в перечень Высшей аттестационной комиссии) и представлены на 10 национальных и 16 международных конференциях: XXII, XXIII, XXIV, XXV Российской конференции по электронной микроскопии, Черноголовка 2008, 2010, 2012, 2014 гг.; XIX Российском симпозиуме по растровой электронной микроскопии, Черноголовка 2015 г.; XIV Национальной конференции по росту кристаллов НКРК-2010, Москва 2010 г.; II школе молодых ученых по физике наноструктурированных и кристаллических материалов, Нижний Новгород 2011 г.; PCAM Summer School «Electronic and Optical Properties of Nanoscale Materials», Donostia - San

Sebastian 2011 г.; III Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии и наноматериалы», Москва 2012 г.; Electron Microscopy Congress, Manchester 2012; XVIII, XIX Microscopy of Semiconducting Materials, Oxford 2013, Cambridge 2015; Annual World Conference on Carbon, Rio de Janeiro 2013; XXIV International Conference on Diamond and Carbon Materials, Riva del Garda 2013; 64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Santiago de Querétaro 2013; Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» INTERMATIC, Москва 2010, 2012, 2013 г.; XVIII International Microscopy Congress (IMC-2014), Prague 2014.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Тезисы:

1. О.М. Жигалина, А.В. Крестинин, Г.И. Зверева, А.П. Харитонов, В.Г. Жигалина, Н.А. Киселев. Просвечивающая электронная микроскопия фторированных одностенных углеродных нанотрубок. XXII Российская конференция по электронной микроскопии, ЭМ-2008, г. Черногоровка, тезисы докладов, с. 24.

2. А.С. Кумсков, В.Г. Жигалина, Р.М. Закалюкин, А.Л. Васильев, А.А. Елисеев, А.В. Крестинин «Структура нанокompозита 1DCoI₂@ОСНТ». XXIII Российская конференция по электронной микроскопии, 2010, г. Черногоровка, с. 10.

3. В.Г. Жигалина, А.Г. Рябенко, А.К. Дон, А.Х. Купцов «Оптимизация структуры углеродных нанотрубок, полученных методом CVD». XIV Национальная конференция по росту кристаллов НКРК-2010, 6-10.12.2010. г. Москва, т. II, с. 249.

4. В.Г. Жигалина, А.Г. Рябенко, Д.Ю. Николенко. «Исследование влияния ультразвука на длину и оптические свойства углеродных нанотрубок методом просвечивающей электронной микроскопии», Вторая школа молодых ученых по физике наноструктурированных и кристаллических материалов, 2011, г. Нижний Новгород, с. 101.

5. V.G. Zhigalina, O.M. Zhigalina, N.A. Kiselev, V.V. Artemov, A.A. Eliseev, A.V. Krestinin «TEM study of 1Dcrystal@filaments with SWNT». «PCAM Summer School 2011. Electron and Optical Properties of Nanoscale Materials», San Sebastian, Basque Country (Spain), 2011, p. 75.

6. О.М. Жигалина, Е.А. Никулина, В.Г. Жигалина, О.А. Хазова, Е.К. Тусеева. «Визуализация структуры композита ОСНТ-ПДДА-Pt(Ru) методом STEM HAADF». III международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии и наноматериалы», г. Москва, 2012, с. 224-226.

7. А.С. Кумсков, В.Г. Жигалина, Н.И. Вербицкий, А.Л. Чувилин, А.Г. Рябенко, А.А. Елисеев, Н.А. Киселев. «Структура нанокompозитов 1DCuI@SWNT (CVD) и 3DCuI@SWNT

(CVD)». XXIV Российская конференция по электронной микроскопии, 29.05-01.06.2012, г. Черноголовка, с. 34.

8. О.М. Жигалина, И.И. Пономарев, В.Г. Жигалина, Д.Н. Хмеленин, В.В. Гребенев, Д.Ю. Разоренов, Ив.И. Пономарев, Н.А. Киселев. «Электронная микроскопия платинированных углеродных носителей для каталитических систем топливных элементов». XXIV Российская конференция по электронной микроскопии, 29.05-01.06.2012, г. Черноголовка, с. 19.

9. О.М. Жигалина, А.Л. Чувилин, В.Г. Жигалина, Е.Н. Никулина, Е.К. Тусеева, О.А. Хазова, Н.А. Киселев. «Электронная микроскопия ультратонких слоев металла на носителе ОСНТ». XXIV Российская конференция по электронной микроскопии, 29.05-01.06.2012, г. Черноголовка, с. 21.

10. N.A. Kiselev, A.S. Kumskov, V.G. Zhigalina, A.L. Vasiliev, A.L. Chuvilin, A.A. Eliseev, D.D. Zaytsev, N.I. Verbitsky, A.G. Ryabenko. "The structure of 1D and 3D CuI nanocrystals grown within 1.5 – 2.5 nm SWCNTs (CCVD)". Electron Microscopy Congress 2012, Manchester, UK, V. 1, p. 871.

11. O.M. Zhigalina, I.I. Ponomarev, V.G. Zhigalina, A.L. Chuvilin, O.A. Khazova, E.K. Tuseeva, Iv.I. Ponomarev, D.Yu. Razorenov, N.A. Kiselev. "Electron Microscopy Characterization of Me-Decorated CNTs/CNFs for Catalytic systems". Electron Microscopy Congress 2012, Manchester, UK, V. 1, p. 509.

12. N.A. Kiselev, A.S. Kumskov, V.G. Zhigalina, N.I. Verbitskii, L.V. Yashina, A.L. Chuvilin, A.L. Vasiliev, A.A. Eliseev «The structure and electronic properties of meta-nanotubes 1DCuHal@SWCNTs». 18th Microscopy of Semi-Conducting Materials (MSM-XVIII) 2013, Oxford, UK.

13. A. Kumskov, N. Verbitskiy, V. Zhigalina, L. Yashina, A. Eliseev, A. Vasiliev, A. Chuvilin, N. Kiselev "Deformation of 1D nanocrystals as a function of unit cell size and SWCNTs diameter". Carbon-2013, Rio de Janeiro, Brazil, p. 89.

14. O.M. Zhigalina, A.L. Chuvilin, V.G. Zhigalina, E.K. Tuseeva, E.N. Nikulina, O.A. Khazova "Electron microscopy study of Pt(Ru)-decorated SWCNTs in polymer". International Conference on Diamond and Carbon Materials 2-7.09.2013, Riva del Garda, Italy.

15. V.G. Zhigalina, O.M. Zhigalina, I.I. Ponomarev, D.Y. Razorenov, I.I. Ponomarev, N.A. Kiselev "TEM structural investigation of Pt-decorated carbon nanofibers for fuel cell electrodes". International Conference on Diamond and Carbon Materials 2-7.09.2013, Riva del Garda, Italy.

16. N. Mayorova, O. Zhigalina, V. Zhigalina, O. Khazova "Pt/Pd/C Quasi Core-Shell Structures with Submonolayer Platinum Amounts". Proceedings of the 64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 8–13.09.2013, Santiago de Querétaro, Mexico.

17. В.Г. Жигалина, О.М. Жигалина, А.Л. Чувилин, Н.А. Майорова, О.А. Хазова, Д.Н. Хмеленин «Электронная микроскопия биметаллических структур Pt-Pd на саже». XXV Российская конференция по электронной микроскопии, 02-07.06.2014, г. Черноголовка, Т. 1. С. 24-25.
18. Н.А. Киселев, А.С. Кумсков, А.А. Елисеев, Н.И. Вербицкий, А.Л. Васильев, В.Г. Жигалина, Дж. Слоан «Электронная микроскопия высокого разрешения и просвечивающая растровая электронная микроскопия нанокomпозитов 1DTbBr₃@ОСНТ», XXV Российская конференция по электронной микроскопии, 02-07.06.2014, г. Черноголовка, Т. 1. С. 26-27.
19. V.G. Zhigalina, I.I. Ponomarev, D.Yu. Razorenov, Iv.I. Ponomarev «Surface formation of electrospun carbon nanofiber mats controlled by HRSEM». 18th International Microscopy Congress (IMC-2014). September 7-12, 2014. Prague, Czech Republic.
20. O.M. Zhigalina, V.G. Zhigalina, I.I. Ponomarev, D.Yu. Razorenov, Iv.I. Ponomarev, N.A. Kiselev “Structural transformations in electrospun Pt-decorated carbon nanofibers”. 18th International Microscopy Congress (IMC-2014). September 7-12, 2014. Prague, Czech Republic.
21. N.A. Kiselev, A.S. Kumskov, A.A. Eliseev, A.L. Vasiliev, V.G. Zhigalina, J. Sloan “The structure of 1D TbBr_x crystals inside the SWCNTs”. 18th International Microscopy Congress (IMC-2014). September 7-12, 2014. Prague, Czech Republic.
22. N.A. Kiselev, A.S. Kumskov, V.G. Zhigalina, A.A. Eliseev, A.L. Vasiliev, N.I. Verbitskiy, J. Sloan. “Continuous changing of 1D TbBr_x stoichiometry inside the SWCNTs under the electron beam”. Microscopy of Semiconducting Materials (MSM-XIX), March 29th - April 2nd, 2015. Cambridge, UK. P. 82-83.
23. И.И. Пономарев, К.М. Скупов, Д.Ю. Разоренов, В.Г. Жигалина, О.М. Жигалина, Ив.И. Пономарев, Ю.А. Волкова, М.С. Кондратенко, С.С. Букалов, Е.С. Давыдова «Новые электродные материалы для водородно-воздушного топливного элемента с газодиффузионными электродами нового поколения на основе платинированных углеродных нановолокнистых электроспиннинговых матов, полученных пиролизом азотсодержащих полимеров». Десятые Петряновские и первые Фуксовские чтения. 21 – 23 апреля 2015, г. Москва. С. 63.
24. В.Г. Жигалина, Ив.И. Пономарев, О.М. Жигалина, И.И. Пономарев. “Морфология поверхности электро-спиннинговых матов после различной обработки по данным РЭМ”. XIX Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (РЭМ-2015), 1-5 июня 2015, г. Черноголовка. С. 250-251.
25. А.Л. Васильев, А.С. Кумсков, В.Г. Жигалина, А.А. Елисеев, Н.А. Киселев. «Исследование методом просвечивающей растровой электронной микроскопии различных типов структур одномерных кристаллов CuI и фазовых переходов в мета-нанотрубках

1D@ОСУНТ». XIX Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (РЭМ-2015), 1-5 июня 2015, г. Черноголовка. С. 220-221.

26. И.И. Пономарев, К.М. Скупов, Д.Ю. Разоренов, В.Г. Жигалина, О.М. Жигалина, Ив.И. Пономарев, Ю.А. Волкова, М.С. Кондратенко, С.С.Букалов, Е.С. Давыдова. “Нановолокнистые электроспиннинговые пирополимерные электроды для высокотемпературного топливного элемента на полибензимидазольной мембране.” Третья Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». 29 июня - 03 июля 2015, г. Черноголовка.

Статьи:

1. А.В. Крестинин, А.П. Харитонов, Ю.М. Шульга, О.М. Жигалина, Е.И. Кнерельман, М. Dubois, М.М. Бржезинская, А.С. Виноградов, А.Б. Преображенский, Г.И. Зверева, М.Б. Кислов, В.М. Мартыненко, И.И. Коробов, Г.И. Давыдова, В.Г. Жигалина, Н.А. Киселев “Получение и характеристика фторированных однослойных углеродных нанотрубок”, Российские нанотехнологии, 2009, т. 4, № 1-2, с. 67-83.

2. А.С. Кумсков, В.Г. Жигалина, Р.М. Закалюкин, А.Л. Васильев, А.А. Елисеев, А.В. Крестинин «Моделирование структуры одномерного кристалла CoI_2 во внутреннем канале ОСНТ». Статья в сборнике материалов VII Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения», INTERMATIC-2010, ч. 1, М.: «Энергоатомиздат», 2010, с. 40-43.

3. А.С. Кумсков, В.Г. Жигалина, Р.М. Закалюкин, А.Л. Васильев, А.А. Елисеев, А.В. Крестинин «Моделирование структуры одномерных кристаллов CoI_2 во внутреннем канале ОСНТ» 2011. Научно-технические технологии. Т. 12. № 7. С. 21.

4. A.S. Kumskov, V.G. Zhigalina, A.L. Chuvilin, N.I. Verbitskiy, A.G. Ryabenko, D.D. Zaytsev, A.A.Eliseev, N.A. Kiselev The structure of 1D and 3D CuI nanocrystals grown within 1.5–2.5 nm single wall carbon nanotubes obtained by catalyzed chemical vapor deposition. Carbon. 2012. № 50, 4696-4704 p.

5. В.Г. Жигалина, О.М. Жигалина, И.И. Пономарев, Д.Н. Хмеленин, Д.Ю. Разоренов, Ив.И. Пономарев, Н.А. Киселев. «Электронная микроскопия декорированных нетканых углеродных нановолокон для каталитических систем». Статья в сборнике материалов Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения», INTERMATIC-2012, М.: «Энергоатомиздат», 2012, ч. 2, с. 108-111.

6. В.Г. Жигалина, О.М. Жигалина, И.И. Пономарев, Д.Н. Хмеленин, Д.Ю. Разоренов, Ив.И. Пономарев, Н.А. Киселев «Просвечивающая электронная микроскопия декорированных нетканых углеродных нановолокон для каталитических систем». Наноматериалы и наноструктуры — XXI век. 2012. №4. С. 36-40.

7. И.И. Пономарев, Ив.И. Пономарев, И.Ю. Филатов, Ю.Н. Филатов, Д.Ю. Разоренов, Ю.А. Волкова, О.М. Жигалина, В.Г. Жигалина, В.В. Гребенев, Н.А. Киселев «Дизайн электродов на основе углеродного нановолкнистого нетканого материала для мембранно-электродного блока топливного элемента на полибензимидазольной мембране». ДАН. Сер. физ. 2013. Т. 448. № 6. С. 670-674.

8. N.A. Kiselev, A.S. Kumskov, V.G. Zhigalina, N.I. Verbitskiy, L.V. Yashina, A.L. Chuvilin, A.L. Vasiliev, A.A. Eliseev “The structure and electronic properties of meta-nanotubes 1DCuHal@SWCNTs”. Journal of Physics: Conference Series. 2013.

9. A.S. Kumskov, N.I. Verbitskiy, V.G. Zhigalina, L.V. Yashina, A.A. Eliseev, A.L. Vasiliev, A.L. Chuvilin, N.A. Kiselev “Deformation of 1D nanocrystals as a function of unit cell size and SWCNTs diameter”. Proceedings of Carbon conference, Rio de Janeiro, Brazil, 2013.

10. В.Г. Жигалина, О.М. Жигалина, Н.А. Майорова, О.А. Хазова, Д.Н. Хмеленин. Электронно-микроскопическое исследование формирования структур типа «ядро-оболочка» для каталитических систем. Статья в сборнике материалов Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения», INTERMATIC-2013. М.: «Энергоатомиздат», 2013, Т. 1. С. 185-188.

11. Н.А. Майорова, О.М. Жигалина, В.Г. Жигалина, О.А. Хазова «Pt/Pd/C катализатор с ультра малым количеством платины для реакции восстановления кислорода». Электрохимия. 2014. Т. 50. № 3. С. 251-259.

N. A. Mayorova, O. M. Zhigalina, V. G. Zhigalina, O. A. Khazova «Pt/Pd/C Catalysts with Ultra Low Platinum Content for Oxygen Reduction Reaction» Russian Journal of Electrochemistry, 2014, Vol. 50, No. 3, pp. 223–230.

12. Е.К. Тусеева, В.Г. Жигалина, О.М. Жигалина, В.И. Жиров, О.А. Хазова “Каталитические слои на основе композитов из полимерных материалов, углеродных нанотрубок и адсорбированных слоев платины” Электрохимическая энергетика. 2014. Т. 14. № 1. С. 26-34.

13. В.Г. Жигалина, О.М. Жигалина, Н.А. Майорова, О.А. Хазова, А.Л. Чувилин, Д.Н. Хмеленин «Электронно-микроскопическое исследование формирования биметаллических структур Pt-Pd на саже для каталитических систем». Российские нанотехнологии. 2014. Том 9, № 9-10. С. 6-12.

V. G. Zhigalina, O. M. Zhigalina, N. A. Mayorova, O. A. Khazova, A. L. Chuvilin and D. N. Khmelenin "Electron Microscopy Study of a Pt–Pd Bimetallic Structure Formation on Soot for Catalytic Systems" *Nanotechnologies in Russia*, 2014, Vol. 9, Nos. 9–10, pp. 485–491.

14. В.Г. Жигалина, А.Л. Чувилин, О.М. Жигалина, Е.К. Тусеева, О.А. Хазова, Е. А. Никулина, Н.А. Киселев «Электронная микроскопия композитов «одностенные углеродные нанотрубки – полимер – Pt (Ru)». *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2015. № 4. С.

V. G. Zhigalina, A. L. Chuvilin, O. M. Zhigalina, E. K. Tuseeva, O. A. Khazova, E. A. Nikulina, N. A. Kiselev. "Electron Microscopy of Single Wall Carbon Nanotubes–Polymer–Pt(Ru) Composite Materials." *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2015, Vol. 9, No. 2, pp. 355–363.

15. А.В.Крестинин, Н.Н. Дремова, Е.И. Кнерельман, Л.Н. Блинова, В.Г. Жигалина, Н.А. Киселев «Характеризация ОСУНТ-продуктов Российского производства и перспективы их промышленного применения». *Российские нанотехнологии*. 2015. Т. 10. № 7-8. С. 30-38.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Общий объем работы 149 страниц. Диссертация содержит 100 рисунков и список цитируемой литературы из 172 пунктов.

В первой главе приводится обзор литературы, посвященный методам получения одностенных углеродных нанотрубок, описанию их структуры, классификации метананотрубок, рассматриваются углеродные нановолокна и топливные элементы на их основе, а также современные методы электронной микроскопии для визуализации и исследования метананотрубок и нанокомпозитов, такие как высокоразрешающая электронная микроскопия с коррекцией аберрации, низковольтная электронная микроскопия и т.д. Во второй главе описаны материалы, исследуемые в работе, и методы их получения, моделирование структуры, а также приборы, использованные в работе. В третьей, четвертой и пятой главах содержатся экспериментальные результаты. В выводах сформулированы обобщенные результаты, полученные в работе.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Одностенные углеродные нанотрубки (ОСУНТ)

Одностенные углеродные нанотрубки (ОСУНТ) являются уникальными неорганическими наноразмерными объектами. Их малый диаметр (от одного до нескольких нанометров) и большая длина (от нескольких микрон до нескольких миллиметров) делают их привлекательными объектами для создания элементов нанoeлектроники. Они обладают превосходной теплопроводностью, уникальными прочностными и механическими характеристиками. ОСУНТ стабильны химически и термически при температуре до 2000 °К.

ОСУНТ были обнаружены в 1991 году С. Ииджимой [23]. Они состоят из крохотных цилиндров графита, закрытых с обоих концов крышками, которые содержат ровно шесть пентагональных колец. Можно проиллюстрировать их структуру, рассматривая две «архитипичные» углеродные нанотрубки, которые образованы разрезанием молекулы C_{60} пополам и помещением графенового цилиндра между этими двумя половинками [24].

С момента открытия прошло уже 25 лет. В настоящее время исследования углеродных нанотрубок интенсивно развиваются. Каждый день выходит статья по ОСУНТ и их физическим и химическим свойствам. В России и за рубежом тратится много усилий на воплощение полученных результатов исследований в конечные изделия. Одними из основных и наиболее перспективных методов исследования ОСУНТ являются растровая и просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения с коррекцией аберраций. Главной проблемой на пути использования ОСУНТ в нанoeлектронике является манипулирование одиночными нанотрубками, а также создание соединений между ними. Развитие современных методов электронной микроскопии позволяет надеяться, что эти препятствия будут преодолены в ближайшие годы.

1.1.1 Структура ОСУНТ

Простейшим случаем углеродных нанотрубок является одностенная углеродная нанотрубка. Основные величины, характеризующие ОСУНТ – это диаметр (D) и угол хиральности (θ). В зависимости от этих величин встречаются различные типы ОСУНТ.

Один из способов описания строения одностенной углеродной нанотрубки [23] состоит в том, что графен – гексагональная решетка, состоящая из углеродных атомов с sp^2 гибридизацией, толщиной в один атомный слой – сворачивают в цилиндр (рис. 1.1) и закрывают оба конца полученного цилиндра половиной фуллереновой молекулы соответствующего диаметра [24]. Такое описание интересно, так как иллюстрирует двоякую

природу ОСУНТ, которые могут рассматриваться либо как макромолекулы, либо как нанообъекты и проявлять двойные поведение и свойства.

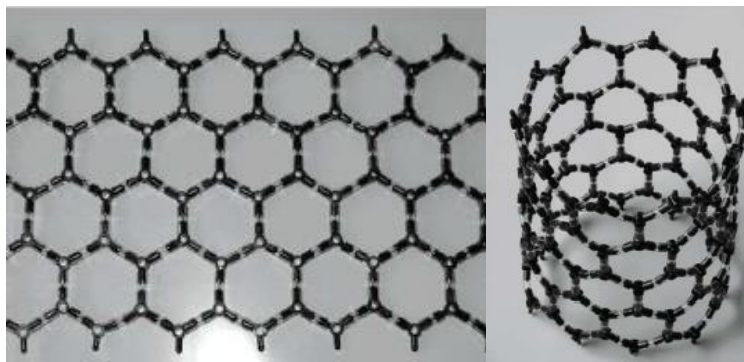


Рис. 1.1. Графеновая плоскость сворачивается для образования ОСУНТ.

Рассмотрим графеновый лист (рис. 1.2). Вектор C_h соединяет две кристаллографически эквивалентные точки O и A на двумерном графеновом листе (атомы углерода расположены в вершинах шестиугольников). Соединяя попарно точки $O-A$ и $B-B'$, получаем цилиндр, который характеризуется вектором C_h и, следовательно, парой

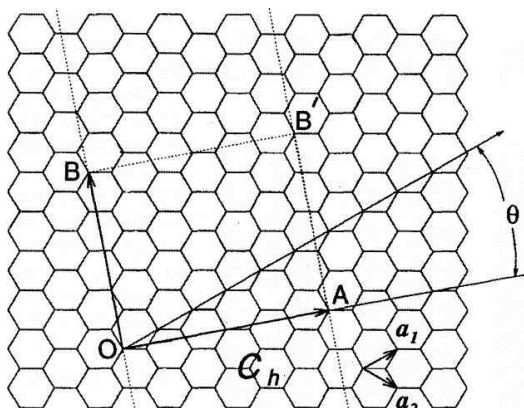


Рис. 1.2. Схема образования хиральной нанотрубки.

целых чисел (n, m) . Вектор C_h называется вектором хиральности и может быть представлен в виде: $C_h = na_1 + ma_2$, где a_1 и a_2 – базисные векторы, n и m – целые числа, называемые индексами хиральности [25]. Угол хиральности θ определяется по отношению к направлению a_1 в гексагональной углеродной сетке.

Существуют три типа свёртки ОСУНТ:

- 1) при n – произвольное целое число и $m = 0$ индексы хиральности, характеризующие нанотрубку, имеют вид $(n,0)$, $\theta = 0^\circ$ ОСУНТ имеет тип «зигзаг» (рис. 1.3а);
- 2) при $n=m$ индексы хиральности, характеризующие нанотрубку, принимают вид (n,n) , $\theta = 30^\circ$ ОСУНТ имеет тип «кресло» с металлической проводимостью [26] (рис. 1.3б);

3) при $n \neq m$ и $n \neq 0$ индексы хиральности имеют вид (n,m) , а $0^\circ < \theta < 30^\circ$ трубка называется хиральной (рис. 1.3в). В этом случае диаметр трубки увеличивается с увеличением числа $n+m$, и проводимость у трети от общего числа нанотрубок будет металлическая, а у двух третей – полупроводниковая.

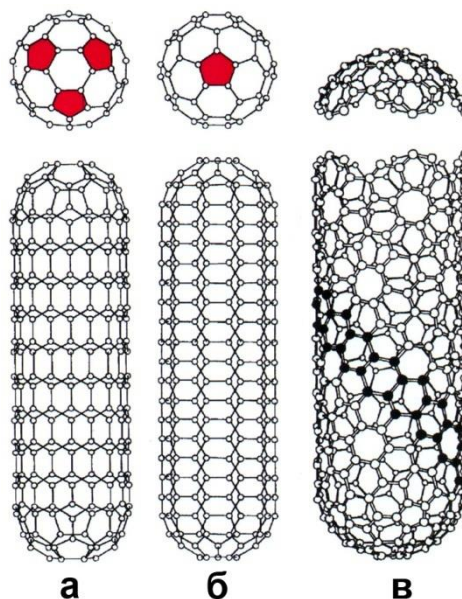


Рис. 1.3. Способы свёртки графенового листа для образования нанотрубки: а – ОСУНТ типа «зигзаг» $(n,0)$, $\theta = 0^\circ$; б – ОСУНТ типа «кресло» (n,n) , $\theta = 30^\circ$; в – хиральная ОСУНТ (n,m) , $0^\circ < \theta < 30^\circ$.

Зная индексы хиральности (n,m) , можно вычислить диаметр получаемой трубки D : и ее угол хиральности θ , которые задаются формулами:

$$D = C_h/\pi = (3)^{1/2} a_{c-c} (n^2 + nm + m^2)^{1/2} / \pi,$$

где a_{c-c} – длина углерод-углеродной связи (для графита $a_{c-c} = 1.421 \text{ \AA}$). Связь между индексами хиральности и углом хиральности θ определяется соотношением:

$$\theta = \text{tg}^{-1}[(3)^{1/2} m / (2n+m)], \text{ где } 0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ.$$

Таким образом, пары целых чисел (n,m) определяют набор векторов хиральности C_h . В зависимости от способа сворачивания получаемая ОСУНТ может иметь металлические или полупроводниковые свойства (рис. 1.4).

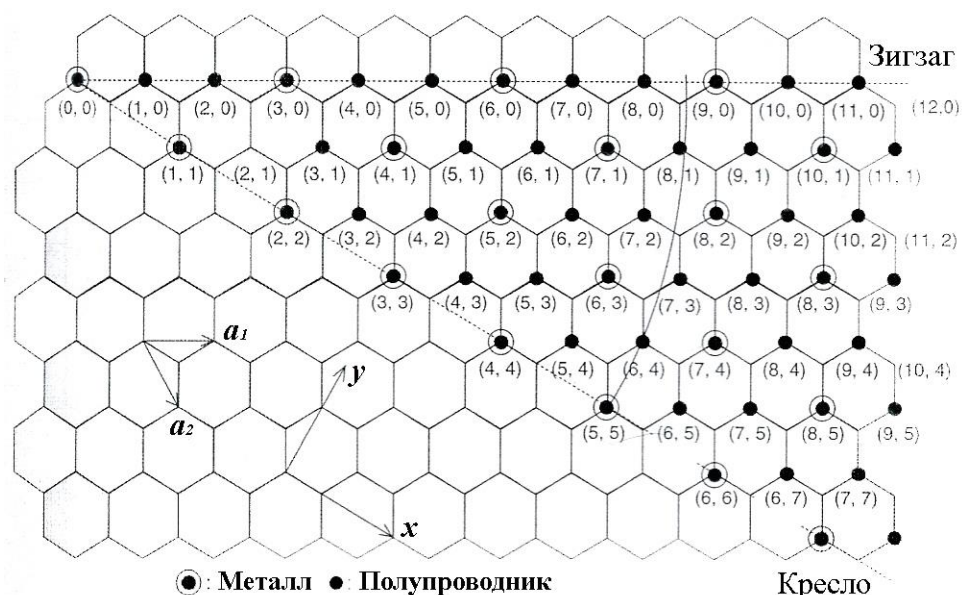


Рис. 1.4. Пары индексов (n,m) , определяющих хиральность ОСУНТ, отмечанных на решётке графена, с соответствующими электронными свойствами, полученными из расчетов [27]. Некоторые ОСУНТ с приведенными индексами физически не существуют (например, $(0,0)$ и $(1,1)$) либо существуют гипотетически из-за высокой нестабильности (в основном с очень малыми значениями n и m). Наиболее тонкая обнаруженная ОСУНТ имеет диаметр 0.4 нм, что соответствует $(n,m) = (3,3)$, $(5,0)$ и $(4,2)$ [1].

Для всех ОСУНТ элементарная ячейка трансляции имеет форму цилиндра. Обратимся вновь к двум архитипичным трубкам, которые могут закрываться половинками молекулы C_{60} . «Несвернутые» цилиндрические элементарные ячейки для этих нанотрубок показаны на рис. 1.5.

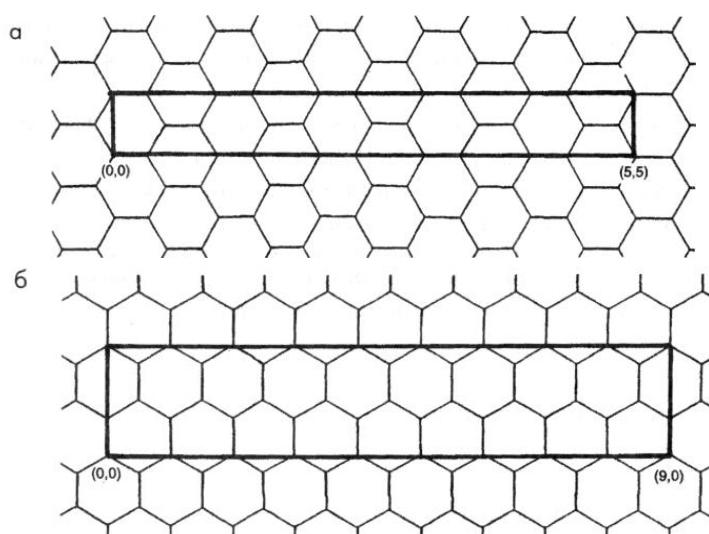


Рис. 1.5. Элементарные ячейки нанотрубки [24]: а – для ОСУНТ $(5,5)$ типа «кресло»; б – для ОСУНТ $(9,0)$ типа «зигзаг».

Для нанотрубки типа «кресло» параметр ячейки равен величине a – элементарному вектору первоначальной 2D графитовой решетки, тогда как для нанотрубки типа «зигзаг» параметр ячейки равен $a\sqrt{3}$. Для хиральных нанотрубок более низкая симметрия приводит к увеличению элементарной ячейки. Простой метод построения этих ячеек [27-30] заключается в построении прямой линии, проходящей через начало O нормально к вектору C . Далее эта линия продолжается до пересечения с эквивалентной точкой решетки (рис. 1.6). Длина этой элементарной ячейки в направлении оси ОСУНТ равна величине вектора T . Выражение для T может быть получено с помощью величины C , которая является длиной вектора C , и наибольшего общего делителя для n и m , который обозначается как d_H [27, 29]. Если $(n - m) \neq 3rd_H$, где r – некоторое целое число, тогда $T = \sqrt{3}C/d_H$. Если же $(n - m) = 3rd_H$, тогда $T = \sqrt{3}C/3d_H$.

Также можно показать, что количество атомов на элементарную ячейку для нанотрубки (n, m) равно $2N$, причем

$$N = 2(n^2 + nm + m^2)/d_H, \text{ если } n - m \neq 3rd_H,$$

$$N = 2(n^2 + nm + m^2)/3d_H, \text{ если } n - m = 3rd_H.$$

Эти простые выражения позволяют легко вычислять диаметры и параметры элементарной ячейки нанотрубок [24].

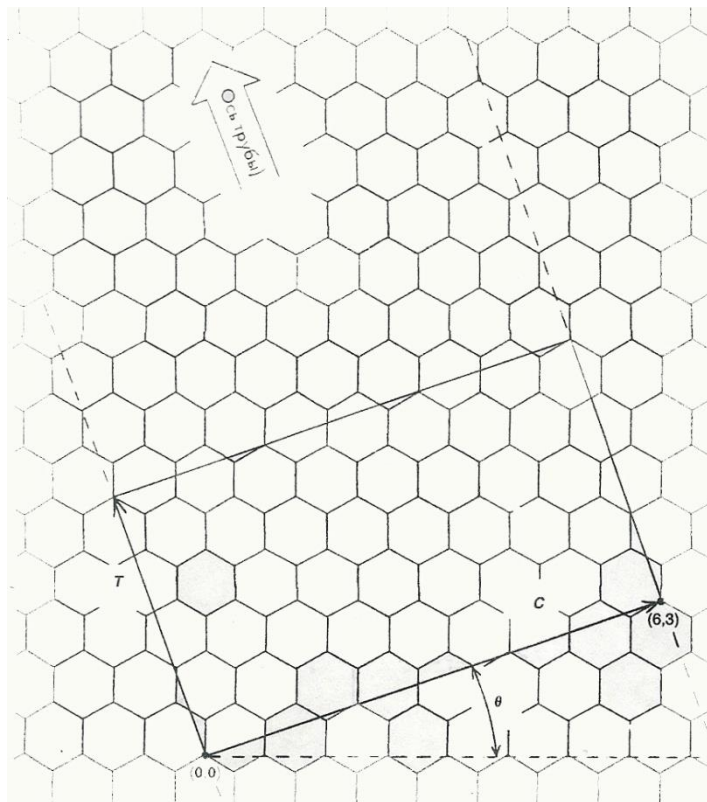


Рис. 1.6. Схема элементарной ячейки для хиральной ОСУНТ с индексами хиральности (6,3).

Плоский графеновый слой с sp^2 гибридизацией атомов углерода может принимать различную форму, в том числе и 3D форму посредством sp^2 - sp^3 внедрения отличных от гексагональных сегментов и их гибридизации. При этом геометрия слоя описывается теоремой Эйлера, связывающей число вершин, ребер и плоскостей объекта:

$$\dots 2n_4 + n_5 - n_7 - 2n_8 \dots = \Sigma(6-x)n_x = 12(1 - g),$$

где n_x ($x > 2$) – число полигонов, имеющих x сторон; g – зависит от формы объекта и принимает значение 0 для сферы и 1 для шара [31].

Это уравнение весьма полезно, т.к. позволяет определить, полигоны какого типа необходимы, а также их число для того, чтобы получить замкнутую структуру, т.е. искривить графеновый слой на 4π . Например, для $g = 0$ (случай сферы) $n_5 = 12$. Иными словами, необходимо внедрить в гексагональную сетку 12 пентагонов, чтобы получить замкнутую гексагональную сетку без присутствия в ней гептагонов, октагонов и т.д. Подобная структура реализуется в молекуле C_{60} . Каждая шапка на конце ОСУНТ имеет вид полусферы и число пентагонов уменьшается до шести. Если внедрение 12-ти пентагонов в гексагональную сетку приводит к ее искривлению на 4π , то, следовательно, один пентагон приводит к искривлению сетки на $4\pi/12$ или $\pi/3$, т.е. 60° . Гептагон приводит к негативному 60° искривлению (рис. 1.7). Добавление одного гептагона требует присутствия в сетке на один пентагон больше для получения замкнутой структуры, т.е. пара пентагон-гептагон не приводит к искривлению гексагональной сетки.

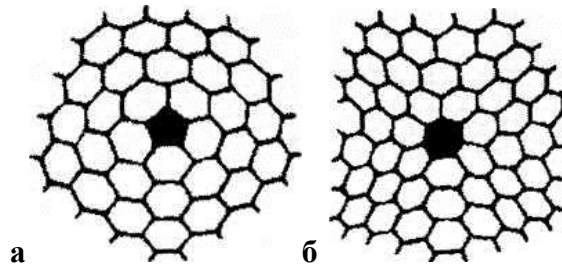


Рис. 1.7. В присутствии пентагона образуется выпуклая плоскость с искривлением на 60° (а), а в присутствии гептагона – вогнутая плоскость с искривлением 60° (б).

В реальных углеродных нанотрубках возможно образование дефектов. Обычно оно выражается в виде нарушений гексагональности слоя, в который могут встраиваться пентомеры и септамеры. Наличие дефектов в ОСУНТ приводит к изменению вектора хиральности, изгибу нанотрубки и изменению ее диаметра.

1.1.2 Методы получения ОСУНТ

Существует несколько основных методов получения ОСУНТ.

Метод каталитического химического осаждения из газовой фазы (CCVD). Катализатор наносят на твердую подложку [32], помещают в печь при температуре 600-1100 °С, затем подают углеродосодержащий газ, который разлагается при таких температурах. Обычно в качестве источника углерода используют этилен, ацетилен, а в качестве катализатора – частицы железа, кобальта, никеля, меди. Осаждение углерода и рост нанотрубок происходят на катализаторе при температурах 550-750 °С. Изменяя параметры, влияющие на рост нанотрубок, такие как состав углеродосодержащего газа, количество и тип катализатора, температурный режим, продолжительность процесса, можно влиять на практический выход ОСУНТ и их структуру [33-38]. Диаметр ОСУНТ зависит от размера частиц катализатора, на которых происходит рост нанотрубки.

Электродуговой метод. В основе этого метода получения нанотрубок лежит термическое распыление графитового анода в плазме дугового разряда в атмосфере гелия. Схема одной из установок показана на рис. 1.8. Существуют несколько видов установок для получения нанотрубок, незначительно отличающихся друг от друга расположением электродов (горизонтальное или вертикальное), способом подачи газов, системой охлаждения и откачки, зависящей от габаритных требований к установке. Электроды находятся на некотором расстоянии друг от друга (0.5-2.0 мм). При подаче напряжения 20-25 В, постоянном токе дуги 50-100 А и давлении гелия 100-150 атм появляется дуговой разряд и углерод испаряется с анода, частично конденсируясь на катоде в виде осадка, содержащего в основном частицы углерода и небольшое количество нанотрубок. Сажа в виде легких хлопьев оседает на охлаждаемые стенки камеры и содержит фуллерены. Материал анода – графит, обычно это стержень диаметром 6 мм.

На качество получаемых нанотрубок влияет водное охлаждение стенок камеры и электродов. Варьируя значения давления газа в камере и тока, этим методом можно получать одностенные и многостенные углеродные нанотрубки. Продуктами синтеза при отсутствии катализатора в основном являются многостенные углеродные нанотрубки (МСУНТ). При синтезе с похожими параметрами и добавлении катализаторов, в качестве которых используются металлы группы железа, получают ОСУНТ с диаметрами от 0.7 до 2.0 нм (Со [39], Ni [40], Fe [41]). Катализаторами для синтеза ОСУНТ могут служить также смеси Ni-Co, Co-Y или Ni-Y [42]. В результате синтеза ОСУНТ образуются тяжи толщиной 5-20 нм, связанные Ван-дер-Ваальсовыми силами, между которыми находятся частицы катализатора, окруженные аморфными или графеновыми слоями и сажевыми частицами. Недостатком электродугового

синтеза является необходимость очистки материала от сажи, графита и каталитических частиц. Тем не менее, этот метод в настоящее время наиболее распространен ввиду возможности получать большое количество бездефектных нанотрубок большой массы (до нескольких граммов).

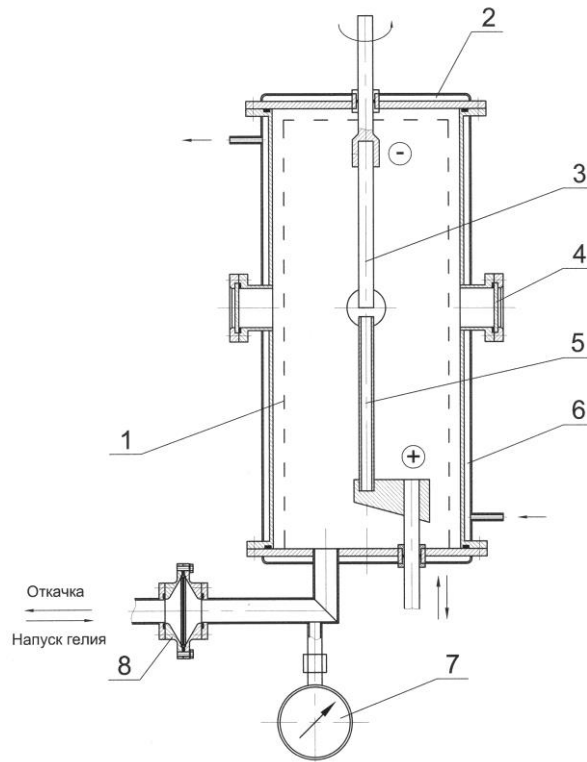


Рис. 1.8. Схема установки электродугового синтеза: 1 – экран; 2 – рубашка водяного охлаждения; 3 – катод; 4 – окно смотровое; 5 – анод + катализатор; 6 – рубашка водяного охлаждения; 7 – вакуумметр; 8 – фильтр.

Лазерное испарение. Синтез МСУНТ методом лазерного испарения впервые был применен в 1995 году [43]. Годом позже при добавлении катализатора (Ni, Co) в графитовую мишень получили ОСУНТ [44]. Схема установки для получения углеродных нанотрубок этим методом приведена на рис. 1.9. На графитовую мишень, нагретую до 1200 °С, воздействуют импульсным излучением лазера в токе инертного газа (Ar). Графит, испаряемый таким образом, подхватывается потоком газа. Сажа, содержащая нанотрубки, оседает на охлаждаемой подложке. Для получения ОСУНТ необходимо добавлять в графитовую мишень катализатор. Смесь никеля и кобальта значительно повышает выход ОСУНТ [45]. Варьируя давление газа, температурный режим и катализаторы, можно воздействовать на тип, количество и качество получаемых нанотрубок.

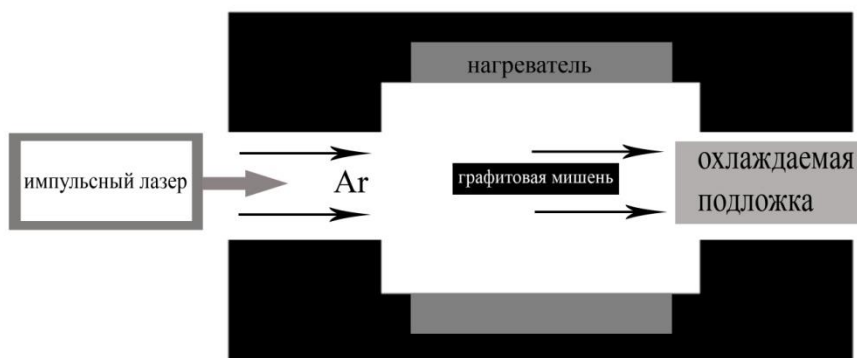


Рис. 1.9. Схема установки лазерного испарения для получения углеродных нанотрубок.

1.2. Современная классификация метананотрубок

Покрытие боковых поверхностей ОСУНТ может быть осуществлено как с предварительным присоединением функциональных групп, так и без такой прививки. Первый путь предполагает обязательное химическое взаимодействие, его часто называют декорированием ОСУНТ. Второй путь означает использование ОСУНТ лишь в качестве подложек для осаждения других веществ, хотя и здесь химическое взаимодействие ОСУНТ и осаждаемого вещества часто нельзя исключить [46].

Углеродные нанотрубки можно модифицировать многими способами, обычно используют разные виды химической обработки, которая влияет на структуру нанотрубок. Так как электроника была одной из первых возможных областей применения ОСУНТ, предполагалось, что допирование электронной структуры ОСУНТ позволит быстро достичь многообещающих результатов. В дальнейшем модифицирование ОСУНТ и объединение их с инородными компонентами открывает более интересные возможности применения таких объектов в области нанoeлектроники. Сами ОСУНТ перестали быть отдельным объектом, а стали рассматриваться как исходный материал, используемый в качестве носителей, подложек, матриц и т.д. Таким образом, была открыта новая специфическая область исследований и появилась необходимость найти способ отличать модифицированные ОСУНТ от исходных, а также точно определять разные типы модифицированных ОСУНТ. Так появился термин «метананотрубки» [47, 48], которые представляют собой модифицированные нанотрубки, полученные путем преобразования обычных нанотрубок различными способами. Такие модифицированные нанотрубки связываются с инородным компонентом X, где X – это атомы или молекулы, химические соединения или фазы. Ниже приведена классификация пяти различных видов метананотрубок, которые расположены в порядке усиления структуризации

компонента X (от изолированных атомов до фаз), уменьшения расстояний и увеличения связей между ОСУНТ и X [1]:

1. Допированные нанотрубки (X:ОСУНТ)
2. Функционализированные нанотрубки (X-ОСУНТ)
3. Декорированные нанотрубки (X/ОСУНТ)
4. Заполненные нанотрубки (X@ОСУНТ)
5. Гетерогенные нанотрубки (X*ОСУНТ)

1.2.1. Допированные нанотрубки (X:ОСУНТ)

Допированные нанотрубки – это углеродные нанотрубки, которые образуют связи с элементами, обладающими донорными или акцепторными электронными свойствами, такими как Br₂, K, Rb и т.д. Эти элементы или соединения могут применяться для модификации электронной структуры и характера взаимодействия с трубкой. В данном случае взаимодействие сильное, хотя это не подразумевает покрытые или имплантацию внешней поверхности нанотрубки, при этом не образуется сильных химических связей. Как механизм связи, так и процессы допирования схожи с подобным процессом внедрения соединений в графит, когда внедренный элемент (например, Li, K и др.) располагается между графеновыми листами многостенной углеродной нанотрубки или между одностенными углеродными нанотрубками в тьжах ОСУНТ. Допированный материал не образует индивидуальной фазы, в отличие от фаз, полученных в процессе декорирования или заполнения нанотрубок, которые будут рассмотрены далее. Предпочтительными методами идентификации допантов в нанотрубках являются спектроскопия (в том числе EELS, XPS) или методы химического анализа [49]. Процесс допирования обычно является обратимым, что при некоторых условиях происходит спонтанно, как, например, для допированных Li нанотрубок, выставленных на воздух.

1.2.2. Функционализированные нанотрубки (X-ОСУНТ)

Функционализированные ОСУНТ – это нанотрубки, на поверхности которых имплантированы различные химические функциональные группы, то есть такие нанотрубки, где чужой компонент X не формирует самостоятельную фазу. Связи в таком соединении X-ОСУНТ могут быть ковалентными или более слабыми, например, π-связи. Обратный процесс, т.е. дефункционализация, легко осуществим как с помощью химических, так и физических (например, термического) методов. Предпочтительными способами характеристики имплантированных функциональных групп являются методы химического анализа, такие как Фурье-ИК (FTIR) спектроскопия или химическое титрование. Это весьма важная тема,

получившая наибольшее развитие при исследовании некоторых основных свойств немодифицированных ОСУНТ [50], таких как химическая активность, дисперсность, растворимость и т.д. Эти свойства обуславливают многие практические процессы, в которые вовлечены ОСУНТ.

1.2.3. Декорированные нанотрубки (X/ОСУНТ)

Декорированные (покрытые) нанотрубки – это нанотрубки, на поверхности которых чужой компонент X является самостоятельной фазой с точки зрения химии и структуры. Этот компонент связывается с поверхностью нанотрубки либо в качестве сплошного покрытия, либо в виде дискретного декорирования. Подобными компонентами чаще всего выступают наночастицы. К данной категории могут также относиться нанотрубки, на которые адсорбированы комплексные соединения, такие как полимеры, структурированные биомолекулы (например, ДНК) и т.д. Обратный процесс удаления покрытия обычно легко осуществим с помощью химических или физических процедур, как и в случае функционализированных ОСУНТ. При использовании таких метананотрубок присущие ОСУНТ свойства играют незначительную роль, так как в данном случае нанотрубки служат в основном подложкой, а необходимые свойства задаются покрывающим их материалом. Так как инородный компонент этих метананотрубок является фазой, он может быть выявлен с помощью дифракционных методов (например, рентгеновской дифракции, электронной дифракции). Стоит отметить, что функционализация нанотрубок, увеличивающая количество связей между наночастицами и поверхностью нанотрубки, может служить предварительной процедурой при получении декорированных ОСУНТ.

1.2.4. Заполненные нанотрубки (X@ОСУНТ)

Заполненными называются углеродные нанотрубки, внутренний канал которых полностью или частично заполнен чужеродными атомами, молекулами или соединениями [6, 51, 52]. Пример ОСУНТ, заполненной нанокристаллами AgBr, приведён на рис. 1.10.

Это, вероятно, наиболее универсальный вид из всех здесь описываемых метананотрубок, а потому именно они открывают перспективы для наиболее разнообразных исследований как в научной, так и в технологической сфере. В противоположность допированию, компоненты заполненных нанотрубок обычно соединяются, образуя фазы, что позволяет идентифицировать их как методами спектроскопии, так и дифракционными методами. Чужеродный компонент X образует с нанотрубкой Ван-дер-Ваальсовы связи. Однако, из-за того, что процесс инкапсуляции часто связан с уменьшением свободной энергии, процесс заполнения обладает

ограниченной обратимостью по сравнению с сольватационными методами, которая может быть различной в зависимости от внутреннего диаметра ОСУНТ. Поэтому для удаления фаз заполнения могут потребоваться сложные процедуры, такие как разложение при высоких температурах.

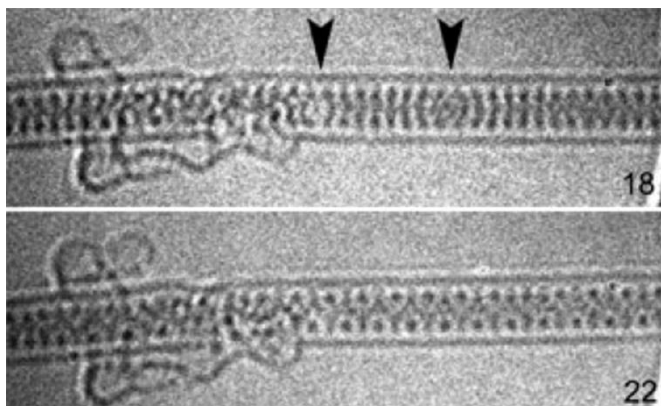


Рис. 1.10. ОСУНТ, внутренний канал которой заполнен 1D кристаллом AgBr [7].

1.2.5. Гетерогенные нанотрубки (X*ОСУНТ)

Гетерогенными называются такие углеродные нанотрубки, у которых углеродные атомы в гексагональной графеновой решётки частично или даже полностью замещены другими атомами, чаще азотом и/или бором. Очевидно, что одним из основных последствий такого замещения является модификация электронной структуры, что приводит к изменению электронных свойств полученных метананотрубок. Подобная модификация позволяет изучать также специфические химические явления в стенке нанотрубки, используя химическую активность замещённых атомов. Тем не менее, количество чужеродного компонента X может быть мало (например, в пределах нескольких процентов для замещения углерода азотом или бором). Гетерогенные ОСУНТ являются единственными метананотрубками, для которых компонент X уже не является так или иначе независимым от нанотрубки. Он внедрён в структуру метананотрубок, и благодаря этому обратимость данного процесса невозможна.

1.3. Углеродные нановолокна

Нановолокна (НВ) выглядят в электронном микроскопе при небольшом увеличении как нитевидные углеродные образования, но отличаются от многостенных нанотрубок (МСУНТ) отсутствием протяженной внутренней полости [53]. Углеродные нановолокна (УНВ) весьма разнообразны по структуре и морфологии, многие из них содержат графеновые плоскости.

Углеродные волокна – продукты пиролиза, карбонизации и графитизации химических и природных волокон (гидратцеллюлозы, сополимеров акрилонитрила, нефтяных и каменно-угольных пеков). Пиролиз проводится в несколько стадий, карбонизация – при температурах около 1000°C, графитизация – при температурах выше 1500-2000 °C. Они содержат до 99,5 мас.% углерода, имеют фибриллярное строение и диаметр до десятков микрон. Фибриллы (области из ленточных графенов) вытянуты преимущественно вдоль оси волокна и чередуются с аморфными участками. Межслоевое расстояние у УНВ принимает различные значения, несколько превышающие расстояния в графите.

Более 100 лет назад было известно, что волокнистый углерод может образовываться на горячей поверхности при каталитическом разложении углесодержащего газа. В 1970 году начались первые серьезные работы по формированию углеродных волокон [54]. Группа Бейкера и Харриса сфокусировалась на осаждении углерода из двух источников: диспропорции углеродного монооксида или разложения углеводородов. Исследования методом ПЭМ приготовленных таким образом волокон показали, что они могут иметь три основные морфологии: геликоидальную, закрученную и распрямленную. Полученные волокна имели диаметр в диапазоне 10–500 нм и по длине достигали 100 мкм. Интересная находка Бейкера положила начало изучению и усовершенствованию механизмов роста нановолокон для их последующего коммерческого применения. Было показано, что при определенных условиях можно получать волокна диаметром примерно в 10 мкм и длиной до 25 см. Также было показано, что возможно получение более тонких волокон диаметром около 1 мкм.

Подобно нитям, полученным Бейкером с коллегами, волокна, полученные при разложении бензола на частицах железа, полые с некоторыми остатками малых частиц катализатора на верхушках, но они в общем скорее прямые, чем закрученные или геликоидальные. Степень графитизации в каталитически выращенных волокнах довольно низка, но эти волокна могут быть графитизированы при нагреве до 3000 °C. Приготовленные таким методом волокна могут обладать замечательными механическими свойствами.

Структура углеродных нанотрубок привлекает большое внимание, однако существенно меньше информации имеется относительно углеродных нитей или нанофибрил, отличительной чертой которых является отсутствие внутреннего канала. Известны работы о выращивании углеродных нанофибрил с использованием железа в качестве катализатора [55]. На рис. 1.11 приведены РЭМ-изображения углеродных нановолокон, полученных методом электроспиннинга.

Углеродные нановолокна могут быть использованы в качестве укрепляющих компонентов в композитах, для экранирования от электромагнитных волн, для создания

элементов проводимости, в качестве полевых эмиттеров [56], для литиевых батарей [57] и в качестве материалов для топливных элементов.

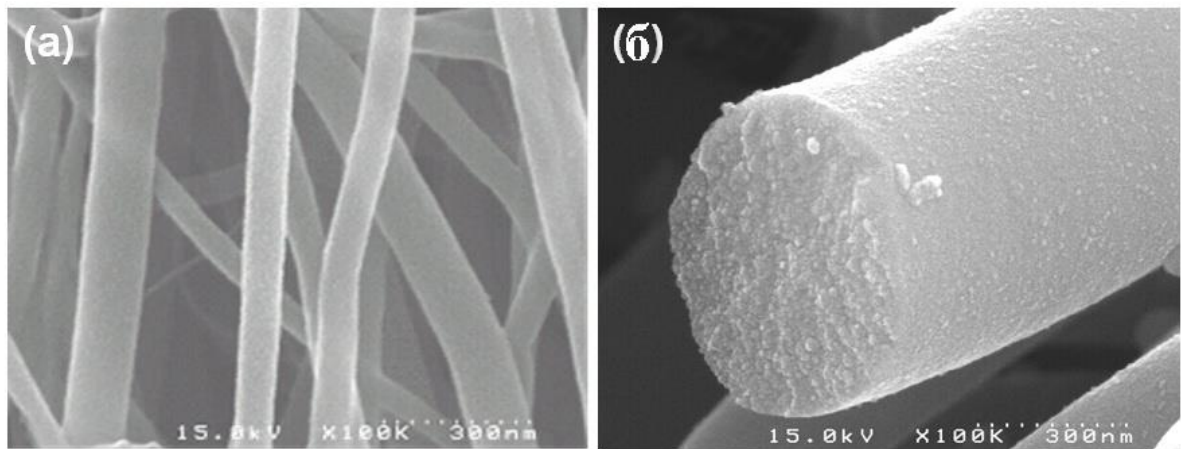


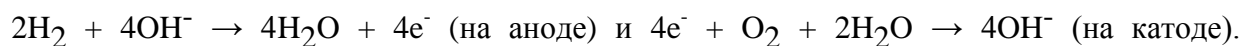
Рис. 1.11. РЭМ-изображения углеродных волокон: а – более тонкие УНВ; б – окончание единичного УНВ [58-59].

1.4. Топливные элементы с использованием углеродных нановолокон

Топливные элементы были открыты в 1839 году сэром Вильямом Гровом, когда он изучал электролиз воды. Открытие процесса электрохимического «холодного» горения водорода стало знаменательным событием в энергетике. Термин «топливный элемент» (fuel cell) был предложен в 1889 году Людвигом Мондом и Чарльзом Лангером, пытавшимися создать устройство для выработки электричества из воздуха и угольного газа.

1.4.1. Принцип работы мембранно-электродного блока топливного элемента

В качестве окислителя в топливных элементах (ТЭ) применяется кислород, а топливом является водород. Таким образом, внутри ТЭ протекают следующие реакции:



Результирующая реакция $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ идет с образованием полезной энергии и воды.

Самым простым по своему устройству является топливный элемент с протонообменной мембраной (рис. 1.12). Работает он следующим образом: попадающий в элемент водород разлагается под действием катализатора на электроны и положительно заряженные ионы водорода. Затем в действие вступает специальная мембрана, исполняющая здесь роль электролита в обычной батарейке. В силу своего химического состава она пропускает через себя протоны, но задерживает электроны. Таким образом, скопившиеся на аноде электроны

создают избыточный отрицательный заряд, а ионы водорода создают положительный заряд на катоде (напряжение на элементе получается порядка 1В). Для создания большой мощности, топливный элемент собирают из множества ячеек. Если включить элемент в нагрузку, то электроны потекут через нее к катоду, создавая ток и завершая процесс окисления водорода кислородом. В качестве катализатора в таких топливных элементах, как правило, применяются микрочастицы платины, нанесенные на углеродное волокно. Благодаря своей структуре такой катализатор хорошо пропускает газ и электричество. Мембрана, как правило, производится из серосодержащего полимера нафциона. Толщина мембраны составляет десятые доли миллиметра. При реакции выделяется тепло, так что рабочая температура поддерживается в интервале 40-80 °С.

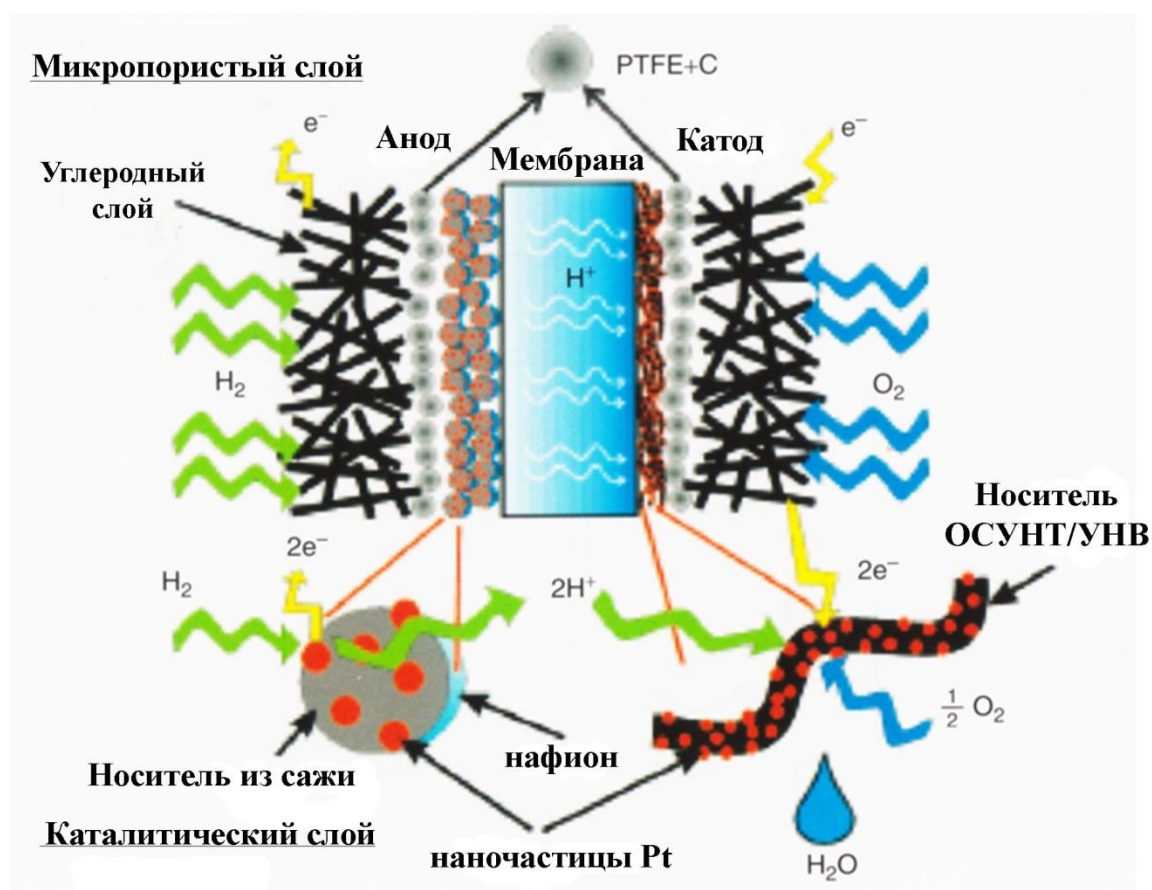


Рис. 1.12. Схема топливного элемента с протонпроводящей мембраной.

1.4.2. Использование топливных элементов

Работы по созданию топливных элементов энергично проводились как за рубежом, так и в СССР и далее в России. Среди ученых, сделавших большой вклад в изучение топливных элементов, можно отметить В. Жако, П. Яблочкова, Ф. Бэкона, Э. Бауэра, Э. Юсти, К. Кордеша.

С середины 60-ых XX века миллионы долларов вкладывались в исследования топливных

элементов. Работа тысяч ученых и инженеров позволила выйти на новый уровень, и в 1965г. топливные элементы были испытаны в США на космическом корабле «Джемини-5», а в дальнейшем – на кораблях «Аполлон» для полетов на Луну и по программе «Шатл». В СССР топливные элементы разрабатывали в НПО «Квант» также для использования в космосе. В те годы уже появились новые материалы - твердополимерные электролиты на основе ионообменных мембран, новые типы катализаторов, электродов. И все-таки рабочая плотность тока была небольшой - в пределах $100-200 \text{ мА/см}^2$, а содержание платины на электродах - несколько г/см^2 . Существовало много проблем, связанных с долговечностью, стабильностью, безопасностью.

Очередной этап бурного развития топливных элементов начался в 90-е гг. прошлого столетия и продолжается и сейчас. Он вызван потребностью в новых эффективных источниках энергии. Так как в топливных элементах конечным продуктом сгорания водорода является вода, то они считаются наиболее экологичными. Основная проблема заключается в основном в нахождении эффективного и недорогого способа получения водорода. Миллиардные финансовые вложения на развитие топливных элементов и генераторов водорода должны привести к технологическому прорыву и сделают реальностью их использование в повседневной жизни: в элементах для сотовых телефонов, в автомобилях, на электростанциях. Уже в настоящее время такие автомобильные гиганты, как «Баллард», «Хонда», «Даймлер Крайслер», «Дженерал Моторс» демонстрируют легковые автомобили и автобусы, работающие на топливных элементах мощностью 50 кВт. Рядом компаний разработаны демонстрационные электростанции на топливных элементах с твердооксидным электролитом мощностью до 500 кВт. Многие производители автомобилей представили свои концепт-кары с питанием от топливных элементов. В нескольких городах мира эксплуатируются автобусы на топливных элементах. Канадская Ballard Power Systems выпускает целый ряд стационарных генераторов мощностью от 1 до 250 кВт. При этом киловаттные генераторы рассчитаны на то, чтобы сразу снабжать одну квартиру электричеством, теплом и горячей водой. Но, несмотря на значительный прорыв в улучшении характеристик топливных элементов, нужно решить еще много проблем, связанных с их стоимостью, надежностью, безопасностью.

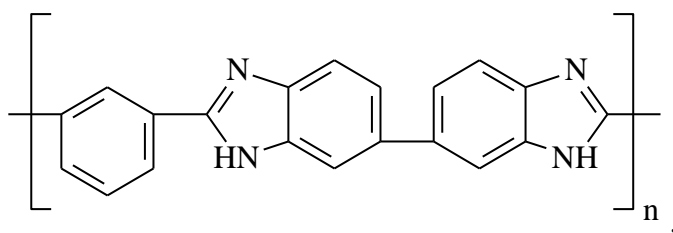
Для введения топливных элементов в повседневную жизнь большие надежды связывают с применением наноматериалов и нанотехнологий с целью их миниатюризации. В этой связи метод электроспиннинга в последние годы находит всё более широкое применение для создания новых наноматериалов для альтернативных источников электроэнергии [8].

1.4.3. Углеродные электроспиннинговые нановолокна, как часть газодиффузионных слоев новых топливных элементов

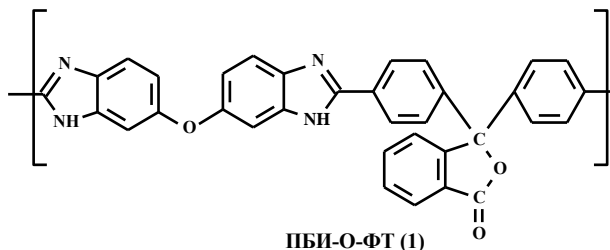
Метод электроспиннинга (ЭС) [8, 60] позволяет формировать высокопористые маты (свободный объем 80-90%) из растворов различных типов полимеров и функциональных добавок, которые дают возможность варьировать свойства и характеристики получаемых материалов в широких пределах: толщину волокон (в интервале 50-1000 нм), газопроницаемость (0.1-50 л/м² сек) и толщину матов (1-200 мкм). Последующая поверхностная и/или термическая обработка таких наноразмерных нетканых материалов (ННМ) дает возможность получать широкий круг функциональных материалов, в том числе фильтрующих, газодиффузионных, матриц для иммобилизации красителей, лекарственных препаратов, катализаторов и др.

Наноразмерные нетканые материалы, получаемые методом электроспиннинга из растворов разнообразных типов полимеров, находят применение в различных узлах альтернативных источников электроэнергии [61]. Углеродные нановолокна относятся к наиболее перспективным материалам благодаря их термо- и хемостойкости, высокой сорбционной емкости, электропроводности и механическим свойствам и применяются для создания катализаторов с высокой активностью, селективностью и стабильностью [62]. В настоящее время для получения матов углеродных электроспиннинговых нановолокон наиболее перспективен и широко распространен полиакрилонитрил (ПАН) [63, 64]. Обычно ПАН не используют без обработки, а подвергают отжигу с целью карбонизации нановолокон и увеличения, тем самым, их стабильности и электропроводности [65].

На сегодняшний день полибензимидазолы (ПБИ) могут рассматриваться, как единственный, альтернативный нафиону класс органических полимеров, пригодных для получения твердополимерных протонпроводящих мембран среднетемпературного водородно-воздушного топливного элемента. Наибольшее распространение среди полимерных матриц для допирования ортофосфорной кислотой, получили ПБИ на основе изофталевой кислоты и 3,3'-диаминобензидина (Celazole, BASF):



а МЭБ на его основе (Celtec P 1000) служат сегодня своеобразным эталоном сравнения для новых поколений топливных элементов [66-68]. Новые МЭБ на основе карбонового полимера ПБИ-О-ФТ (1) описаны в работах [69-74]:



Углеродные нановолокна, полученные методом ЭС, могут в дальнейшем применяться для создания платинированных газодиффузионных электродов (ГДЭ) в мембранно-электродном блоке топливного элемента на полибензимидазольной (ПБИ) мембране.

1.4.4. Использование наночастиц благородных металлов для каталитических слоев топливных элементов

Наночастицы платины используются в составе каталитических слоев для анодов и катодов топливных элементов. Для решения задачи широкого применения топливных элементов необходимо, с одной стороны, увеличивать скорость электродных реакций, а с другой – уменьшать содержание драгоценных металлов-катализаторов. Известно, что добавление второго металла, например, рутения к платине, увеличивает активность катализатора в реакции окисления метанола, благодаря появлению на поверхности рутения кислородных частиц при более низких анодных потенциалах [75]. Последнее время большое внимание уделяется бинарным катализаторам, в которых тонкий слой платины покрывает ядро из менее благородного металла. При этом обычно наибольшая активность наблюдается, если удастся сформировать тонкий слой платины (в предельном случае монослой) на поверхности другого металла [76]. Поэтому биметаллические наночастицы также могут быть эффективным решением этой сложной задачи, а каталитические свойства слоев платины, осажденных на поверхность других металлов различными методами, стали сейчас предметом огромного интереса исследователей по всему миру [77-82].

Основываясь на литературных данных [83], можно предположить, что помимо электронной структуры, важную роль здесь играют тонкая структура, состав поверхности наночастиц, относительное пространственное распределение металлов. Кроме того, дефекты структуры наночастиц могут играть ключевую роль в увеличении площади активных поверхностей и стабильности этих катализаторов (рис. 1.13). Следовательно, существует серьезная необходимость идентификации тонкой структуры биметаллических наночастиц, что,

в свою очередь, дает информацию о синтезе и связи между структурой и активностью этих систем.

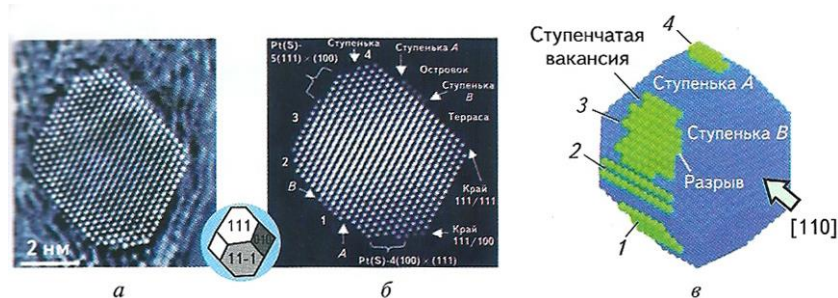


Рис. 1.13. Огранка нанокристаллической частицы платины (а), схематическое её изображение (б) и иллюстрация атомных ступенек, образующихся на поверхности наночастицы в процессе роста (в).

Задачу визуализации таких объектов можно пытаться выполнить только с помощью применения самых современных электронных микроскопов последнего поколения с субангстремным разрешением, оборудованных image- и гробе-корректорами сферической aberrации, монохроматором и возможностью реализации низковольтных режимов работы.

1.5. Современные методы электронной микроскопии для исследования нанокompозитов

1.5.1. Микроскопия с коррекцией aberrаций

Электронная микроскопия, как наиболее эффективный метод получения изображения XX века, претерпела невероятные изменения за последние годы благодаря применению на практике конструкций, которые способны выявлять и исправлять aberrации в системах электронных линз, формирующих как пучок зонда, так и пучок, формирующий светлопольное изображение (рис. 1.14) [84].

Негативное влияние положительной сферической aberrации объективной линзы на изображение с высоким разрешением описывается уравнением Шерцера d_{Sc} :

$$d_{Sc} = 0,43\lambda^{3/4}C_s^{1/4}.$$

Видно, что пространственное разрешение в режиме ПРЭМ ухудшается из-за коэффициента сферической aberrации C_s . Положительный знак C_s означает, что неосевые лучи сходятся излишне по сравнению с параксиальными лучами, так что неосевые лучи попадают в фокус ближе к магнитной линзе. Оказывается, что невозможно исключить сферическую aberrацию магнитной линзы, построенной в виде короткого соленоида. Одна из причин – неосевые электроны распространяются в линзе слегка дольше и испытывают в течение этого времени большее отклонение. Другие проблемы связаны с неидеальным распределением магнитного поля в коротких соленоидах.

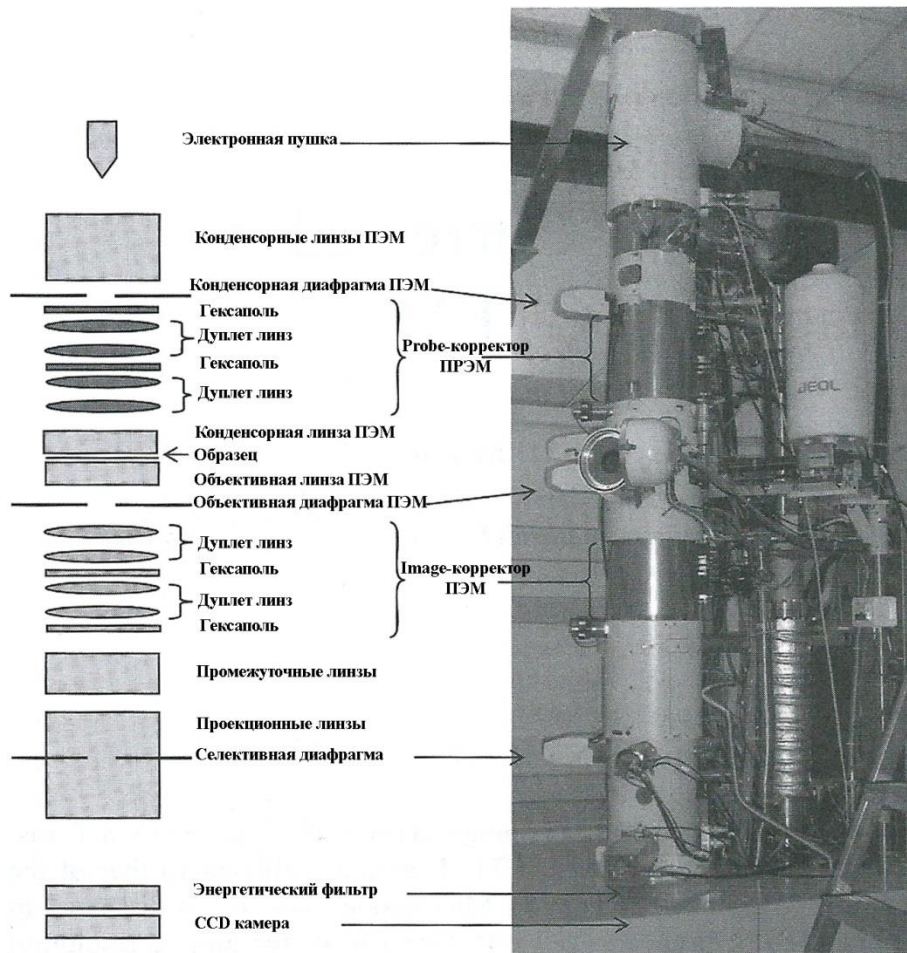


Рис. 1.14. Схема ПЭМ с probe- и image-корректорами сферических aberrаций [85].

Существенное развитие аппаратного обеспечения ПЭМ привело к тому, что в наше время можно исключить сферические aberrации C_s . Это осуществляется с помощью системы «корректора C_s », встраиваемого параллельно объективной линзе. Это устройство обеспечивает дополнительное расхождение неосевых лучей, компенсируя их избыточное схождение из-за сферической aberrации объективной линзы.

В любой эффективной и устойчивой настройке корректора C_s необходим способ количественного описания aberrаций линзы и метод использования этой информации для внесения необходимых поправок. В настоящее время существуют два подхода к идентификации aberrаций. В первом случае, отлично подходящем для изображений ПЭМ высокого разрешения, используется дифракционная информация. При наклоне образца от оптической оси aberrации линзы проявляются в Фурье-образах изображений фазового контраста. Набор подобных картин, собранных с изображениями фазового контраста для различных наклонов пучка относительно оптической оси, называется «таблицей Землина». Искажения круговых картин в «таблице Землина» полезны для описания aberrаций [86, 87]. Второй метод измерения aberrаций включает измерение «фончиграмм», которые собираются в

режиме электронной дифракции в сходящемся пучке (рис. 1.15) [84]. Рончиграмма формируется с использованием большого апертурного угла, так что дифракционные пятна существенно перекрываются. Рончиграмма отображает фазовые взаимодействия разных пучков, так как они изменяются с фокусировкой. С помощью набора рончиграмм, собранных при различных параметрах фокусировки, можно описывать aberrации линзы [88].

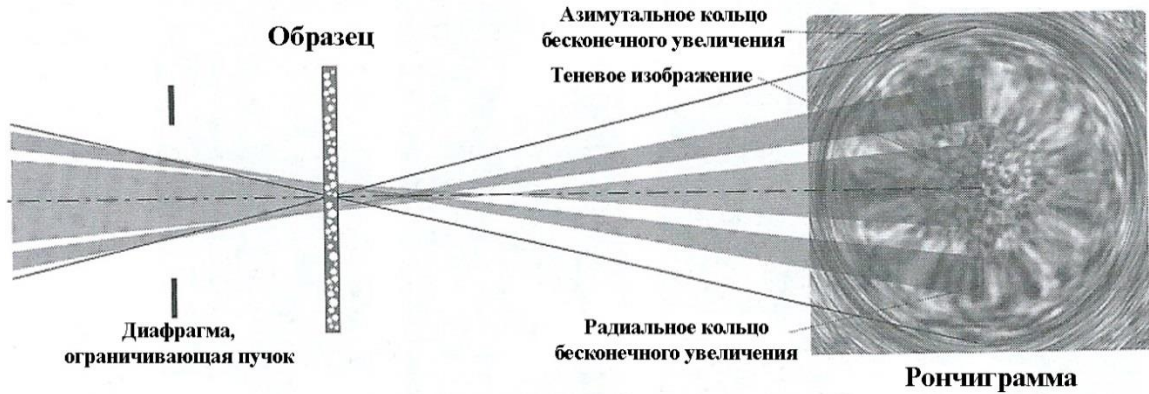


Рис. 1.15. Оптическая схема лучей, формирующих рончиграмму. Аморфный образец находится в умеренном дефокусе: из-за влияния сферической aberrации вокруг проекции образца образуются искаженные области, называемые кольцами бесконечного увеличения. (Рончиграмма смоделирована при дефокусировке – 500 нм и коэффициенте сферической aberrации 3.1 мм.) [84, 89].

В наше время, когда в объективных линзах удается исключить сферическую aberrацию третьего порядка и объектом уменьшения становятся aberrации более высокого порядка, наступила новая эра изображений атомарного и субатомарного разрешения [84].

Существенные усилия были приложены для повышения информационного предела микроскопа, реализованы усовершенствованные, более устойчивые схемы высоковольтного питания и токов линз. Одна из разработок связана с уменьшением влияния хроматической aberrации путем монохроматизации электронного пучка, благодаря чему энергетическое уширение падающих электронов уменьшилось с ≈ 1 эВ до менее чем 0,1 эВ [90, 91].

1.5.2. Низковольтная электронная микроскопия

На сегодняшний день низковольтная электронная микроскопия является очень востребованной методикой по всем миру. В Японии [92], Германии [93] и Америке [94] отдельные исследовательские программы посвящены обнаружению атомной и электронной структуры радиационно-чувствительных объектов при исследовании под пучком электронов в 30 кВ. Сегодня субангстремное разрешение возможно получать не только при высоких

ускоряющих напряжениях (200-300 кВ). Благодаря прогрессу в области коррекции aberrаций теперь отдельные атомы и их колонки можно наблюдать даже для материалов, которые разрушаются при ускоряющих напряжениях ниже 60 кВ [95].

Низковольтная электронная микроскопия развивается с целью одновременного улучшения разрешения, контрастности и качества изображения поверхности. При этом основной задачей этого метода является возможность зафиксировать исходную структуру объекта, не поврежденную электронным пучком, или сведение радиационных повреждений образца до минимума. Это особенно важно как для биологических систем, так и для гибридных материалов, которые являются связующим звеном между органическими и неорганическими материалами, такими как нанокомпозиты, сочетающие в своём составе углеродные наноструктуры (ОСУНТ, графен), полимеры и наночастицы различных металлов (рис. 1.16а), а также одномерные кристаллы неорганических соединений (рис. 1.16б).

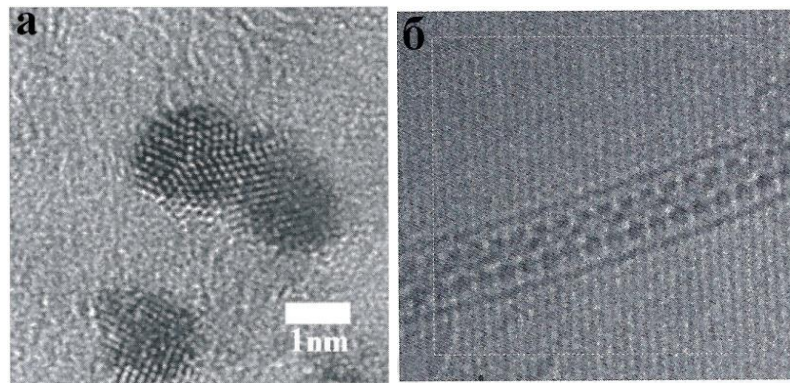


Рис. 1.16. ВРЭМ-изображения нанообъектов, полученные при низких ускоряющих напряжениях: а – наночастицы золота на ультратонкой углеродной плёнке, 40 кВ, с монохроматором [96], б – метананотрубка 1DSnTe@ОСУНТ, лежащая на подложке из графена, 80 кВ [52].

Однако сегодня для оценки влияния размеров и формы нанообъектов на их свойства требуется не только получение изображений структуры материалов и интерфейсов с атомным разрешением, но также понимание изменений их структуры в режиме реального времени. Развитие методов динамической просвечивающей микроскопии открыло новый путь изучения структурно-динамических процессов в наносистемах [97]. Возможность объединения высокого пространственного и временного разрешения позволяет изучать процессы изменения структуры и перераспределение энергии конденсированного состояния вещества в режиме реального времени с пико- и субпикосекундным разрешением. В результате открывается возможность исследования таких процессов, как поверхностное плавление наночастиц, гетерогенный

катализ, неравновесная структурная динамика фазовых переходов, реакция адсорбированных молекул на неравновесные структурные изменения поверхности и т.д. [98].

1.5.3. Электронная томография

ПЭМ является методом исследования «на просвет» и по своей сути даёт возможность получать двумерную проекцию взаимодействия электронного пучка с образцом, будь то спроецированное изображение, дифракционная картина, снятая вдоль определенного кристаллографического направления, или аналитический сигнал, полученный от проекции толщины объема образца. Тем не менее, в целом в микроскопии возрастает интерес к возможности получения трехмерной информации (информации от объема), известной как метод томографии [84].

Картины электронной томографии на базе как просвечивающей (ПЭМ), так и просвечивающе-растровой (ПРЭМ) электронной микроскопии можно получить с помощью записи изображений определенного количества проекций объекта и перекомпоновки этих изображений математически для создания объемного образа объекта. Это можно осуществить тремя способами [84]. Первый способ, известный как томография наклона (tilt tomography), заключается в непосредственно наклоне образца, обычно с определенным шагом, а в некоторых случаях – вдоль определенных направлений и записи серии изображений. Второй способ предполагает, что серия состоит из одинаковых отдельных объектов (например, частиц, диспергированных на поддерживающую ПЭМ-сетку), ориентированных по всем возможным направлениям по отношению к направлению пучка электронов. Такой способ называется анализом отдельных частиц. Наконец, третий метод, известный как конфокальная электронная микроскопия, сокращает глубину фокуса на изображении до очень тонкой плоскости, используя нечто вроде конфокальной апертуры, помещенной до плоскости изображения. В этом случае серия изображений записывается в диапазоне дефокусировок и эти данные сопоставляются для получения объемного изображения.

Глава 2. Материалы и методы исследования

2.1. Материалы

2.1.1. Получение ОСУНТ методом электродугового испарения

ОСУНТ были получены методом каталитического электродугового синтеза [23, 99] с использованием 8-мм графитовых стержней и порошка иттрий-никелевого катализатора под руководством д.ф.-м.н. А.В. Крестинина в ИПХФ РАН [100, 101]. Синтез проводился при давлении газа (гелий) 73.3 кПа и токе 100-110 А.

Многоступенчатый процесс очистки первичного продукта конденсации, содержащего 15-20 масс.% ОСУНТ (рис. 2.1а), состоял из очистки от аморфного углерода и металла-катализатора многократным окислением на воздухе при температурах до 550 °С, чередуемым с промыванием в соляной кислоте [102]. Конечный очищенный продукт содержит 80-90 масс. % ОСУНТ [103, 104, 105] (рис. 2.1б). Перед последующим заполнением нанотрубки были предварительно открыты с помощью нагрева до 500 °С в сухом токе воздуха в течение получаса.

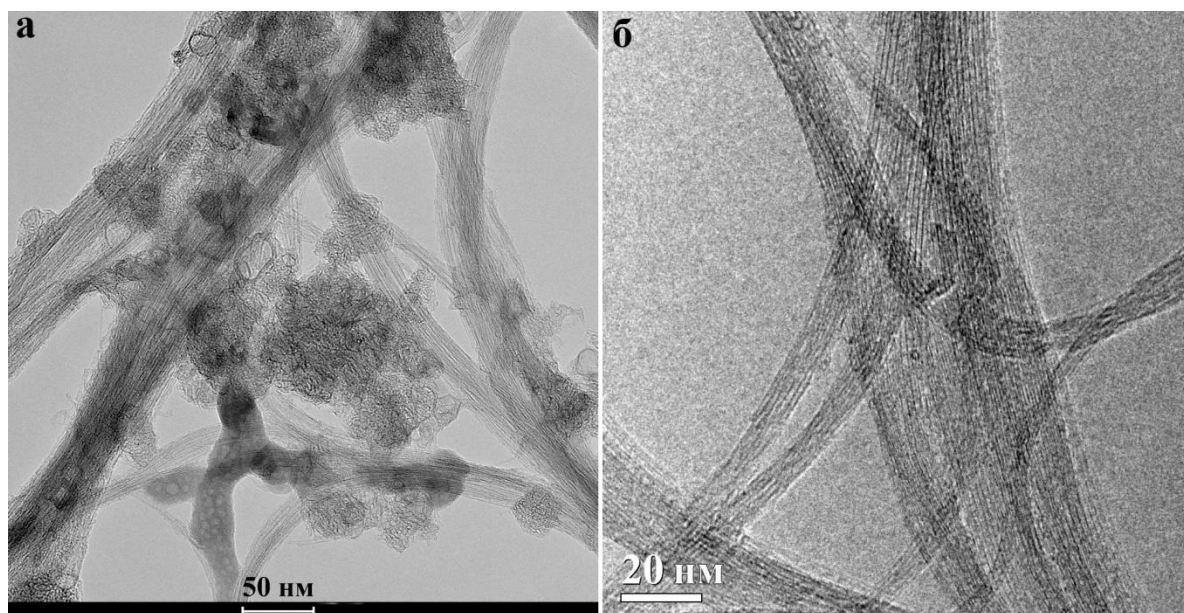


Рис. 2.1. ПЭМ-изображения тяжей ОСУНТ, полученных электродуговым методом: а – неочищенный продукт синтеза, б – чистые тяжи ОСУНТ.

По данным ВРЭМ был определён средний диаметр таких ОСУНТ, который лежит в диапазоне 1.32 ± 0.03 – 1.41 ± 0.03 нм (рис. 2.2). Небольшое количество нанотрубок имеет диаметр более 1.5 нм. Эти диаметры могут соответствовать трубкам с индексами хиральности (17,0), (18,0), (19,0), (10,10) и (17,1).



Рис. 2.2. График распределения диаметров ОСУНТ по размерам, полученных методом каталитического электродугового синтеза. Измерено более 70 нанотрубок.

2.1.2. Получение ОСУНТ методом каталитического химического осаждения из газовой фазы

ОСУНТ большого диаметра получали методом каталитического химического осаждения из газовой фазы (CCVD) [33-38] под руководством к.ф.-м.н. А.Г. Рябенко в Институте проблем химической физики РАН [18, 106]. При ПЭМ-исследованиях нанотрубок, полученных методом CCVD, в совместной работе с ИПХФ автором были обнаружены нанотрубки большого диаметра (1.5-2.5 нм) и длины (до нескольких микронов) [18, 106, 107]. Эти трубки были синтезированы Рябенко А.Г. по процедуре, разработанной группой Windel H. [108]. При этом состав сырья (1.5% ферроцена и 0.5% тиофена, остальное – C_2H_5OH) для получения ОСУНТ позволял синтезировать максимальный по весу выход продукта. Однако полученные нанотрубки содержали большое количество примесей, таких как каталитические наночастицы (КЧ) металлов и МСУНТ (рис. 2.3а), отдельные ОСУНТ были покрыты органикой (рис. 2.3б) и имели дефектную структуру, о чём свидетельствовали спектры комбинационного рассеяния (рис. 2.4).

Для оптимизации синтеза были использованы спектроскопия и просвечивающая электронная микроскопия. UV–vis NIR спектроскопия проводилась на приборе Shimadzu 3101, спектроскопия комбинационного рассеяния – с использованием Раман Фурье-спектрометра Nicolett 9810 с возбуждением на длине волны лазера $\lambda = 976$ нм [106].

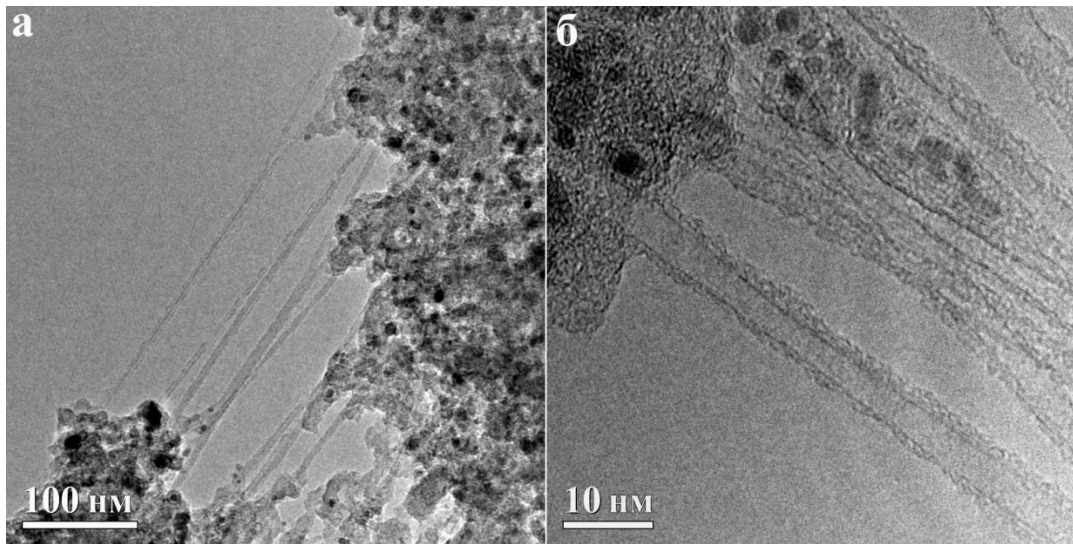


Рис. 2.3. Исходные тяжи ОСУНТ с примесями КЧ и МСУНТ, полученные методом каталитического химического осаждения из газовой фазы.

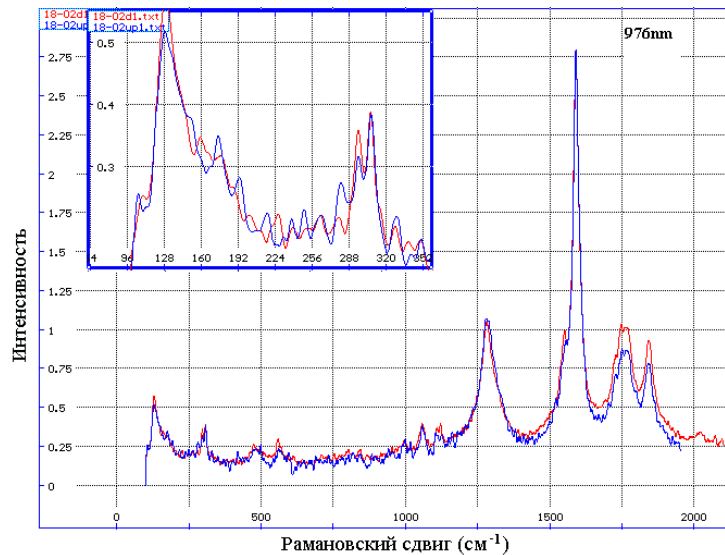


Рис. 2.4. Спектр комбинационного рассеяния неочищенных ОСУНТ (CCVD): высота пика на 1300 см^{-1} относительно пика на 1590 см^{-1} составляет $\sim 33\%$, что говорит о большом количестве дефектов в стенках нанотрубок.

С помощью метода ПЭМ была отработана методика очистки ОСУНТ. В результате каталитические частицы железа были удалены при обработке соляной кислотой (HCl) с применением промежуточного отжига на воздухе. Содержание МСУНТ, толщина органического покрытия тяжей ОСУНТ и дефектность структуры ОСУНТ снижались, благодаря уменьшению количества тиофена в исходном сырье. Спектр комбинационного рассеяния демонстрирует существенное (более чем в 10 раз) уменьшение пика на 1300 см^{-1} по сравнению с исходным образцом, что говорит о снижении дефектности ОСУНТ (рис. 2.5).

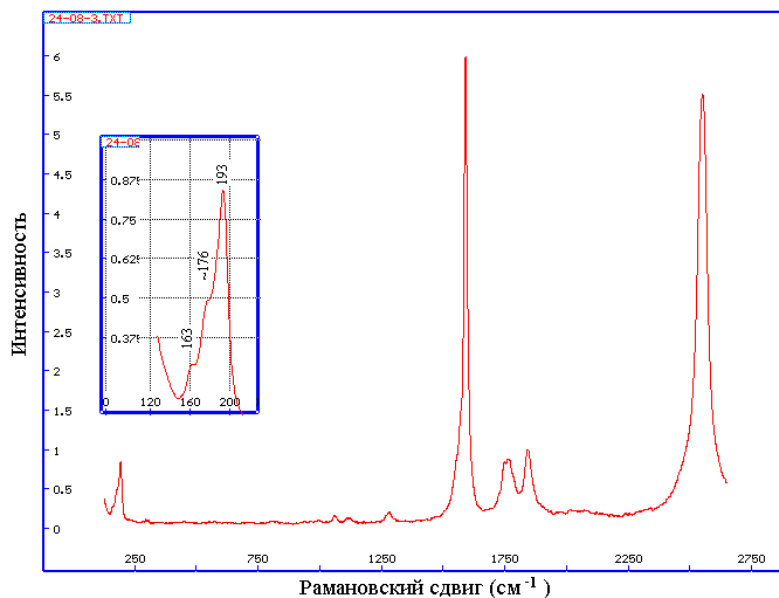


Рис. 2.5. Спектр комбинационного рассеяния образца, полученного с малым содержанием тиофена.

В результате очищенные нанотрубки синтезировали из спиртового раствора тиофена в присутствии каталитических частиц при разложении ферроцена при температуре 1000 °С [109]. Реактор был сконструирован в соответствии с идеей, предложенной Николаевым [38]. Таким образом, были получены чистые ОСУНТ, которые использовались для дальнейшего заполнения (рис. 2.6).

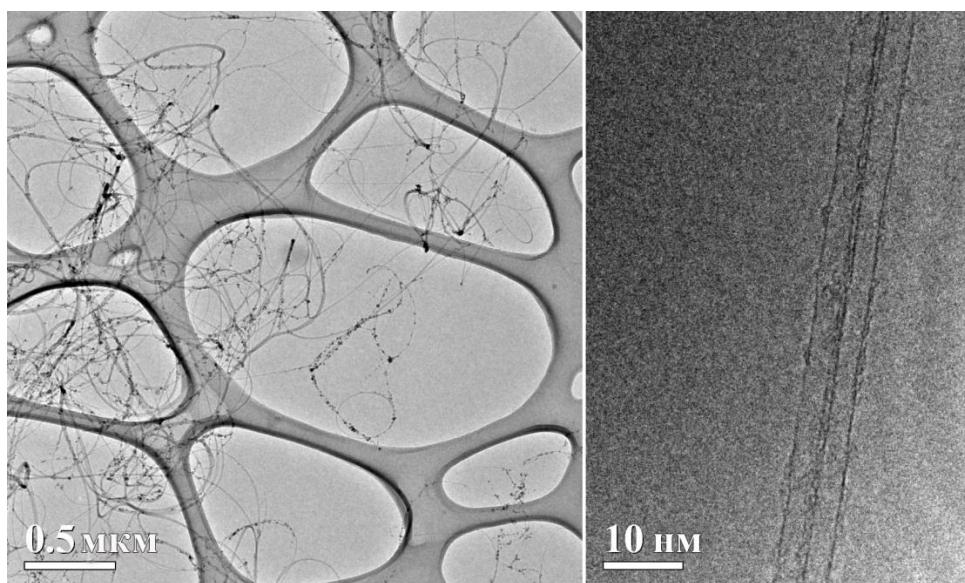


Рис. 2.6. Очищенные широкие ОСУНТ, полученные методом каталитического химического осаждения из газовой фазы.

2.1.3. Заполнение ОСУНТ капиллярным методом

Заполнение каналов ОСУНТ проводилось капиллярным методом из расплава внедряемого вещества под руководством к.х.н. А.А. Елисеева на факультете новых материалов в МГУ им. М.В. Ломоносова [110, 111]. Как показали результаты многочисленных предварительных наблюдений методом ВРЭМ, именно такой режим отжига позволяет добиться равномерного заполнения внутреннего канала одностенной углеродной нанотрубки и наилучшей кристаллизации внедряемого вещества.

Навеску ОСУНТ диспергировали в ультразвуковой ванне в ацетоне в течение 5-7 минут. Полученный раствор помещали в кварцевую ампулу и продували в токе аргона для просушки. Очищенные ОСУНТ (0.025 г) смешивали с навеской 0.4 г внедряемого вещества (CoI_2 , CuI , TbBr_3 , 99% чистоты) в агатовой ступке, вакуумировали при 1 Па в течение 1 часа и запаивали в кварцевой ампуле [112]. Далее полученный образец подвергали многостадийному отжигу: нагревали до температуры на 90° выше точки плавления внедряемого соединения со скоростью 1 град/мин. в течение 6 часов. Затем проводилось медленное многоступенчатое охлаждение до комнатной температуры для лучшей кристаллизации материала [112]. Процесс термической обработки для соединения CuI представлен на рис. 2.7:

- нагрев образца со скоростью 1 град/мин до температуры, превышающей температуру плавления иодида меди (I) на 100 градусов ($T = 705^\circ\text{C}$);
- выдержка в течение пяти часов;
- охлаждение со скоростью 0.1 град/мин до температуры, превышающей температуру плавления иодида меди (I) на 20 градусов ($T = 625^\circ\text{C}$);
- медленное охлаждение со скоростью 0.02 град/мин до температуры ниже температуры плавления иодида меди (I) на 20 градусов ($T = 585^\circ\text{C}$);
- дальнейшее охлаждение до комнатной температуры со скоростью 0.1 град/мин.

Кристаллизация происходит в пространстве, ограниченном стенками канала диаметром от 1.0 – 1.5 нм. В результате образовавшийся нанокристалл можно рассматривать как квазиодномерный, а его структура может существенно отличаться от структуры аналогичного 3D кристалла. Кроме того, существует Ван-дер-ваальсова связь между графеновой цилиндрической стенкой и одномерным кристаллом.

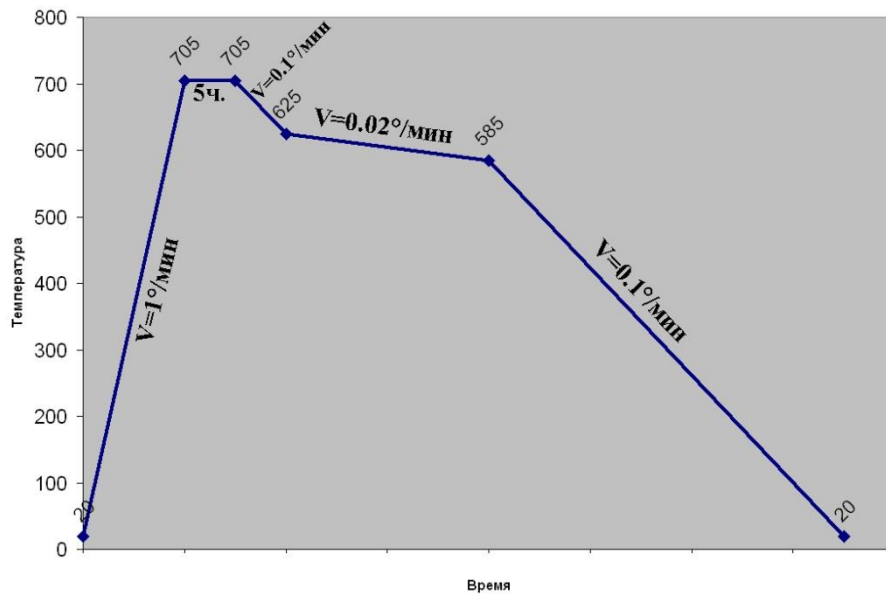


Рис. 2.7. Схема термического отжига при заполнении канала ОСУНТ соединением CuI.

2.1.4. Формирование модельных каталитических систем Pt/ПДДА/ОСУНТ/СУ, Pt/ПСС/ОСУНТ/СУ и Pt-Pd/сажа/СУ

Наноккомпозиты Pt/ПДДА/ОСУНТ и биметаллические наноккомпозиты Pt-Pd на саже были синтезированы к.х.н. Е.К. Тусеевой и к.х.н. Н.А. Майоровой в ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина под руководством к.х.н. О.А. Хазовой. Формирование наноккомпозитов на основе различных полимеров осуществлялось послойным методом [9, 10].

Наноккомпозиты на основе полимера полидиаллилдиметиламмония хлорида ($C_8H_{16}NCl)_n$ (ПДДА) – Pt/ПДДА/ОСУНТ/СУ – формировались в несколько стадий (рис. 2.8) [10].

1. Перед нанесением нанотрубок СУ (стеклоуглеродный) электрод выдерживали при потенциале 2.0 В (ОВЭ) в течение 2-х минут для разрыхления поверхности электрода с целью улучшения адгезии нанотрубок.
2. На торец электрода, зачищенного, отполированного и обезжиренного в концентрированном растворе щелочи, наносили суспензию нанотрубок в изопропиловом спирте (содержащую 15% нафiona по весу), из расчета количества нанотрубок 50 мкг/см^2 и высушивали.
3. В работе использовали ОСУНТ, полученные электро-дуговым методом, высокой степени очистки с содержанием основного материала $\sim 95\%$. Способ получения ОСУНТ, их очистка и характеристика подробно описаны в [113].
4. Электрод помещали на 30 мин в раствор, содержащий 1 мг ПДДА в 1 мл $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. ПДДА, являющийся сильным электролитом, способен адсорбироваться на нанотрубках за счет π - π взаимодействия с основными графеновыми плоскостями нанотрубок.

5. Далее электрод промывали водой, помещали в ячейку с раствором 0.25 мМ H_2PtCl_6 + 0.5 М H_2SO_4 и выдерживали при продувании аргоном в течение 1 часа при $t = 70^\circ\text{C}$. При этом происходил обмен ионов Cl^- с анионами платины и закрепление их на катионных функциональных группах ПДДА.

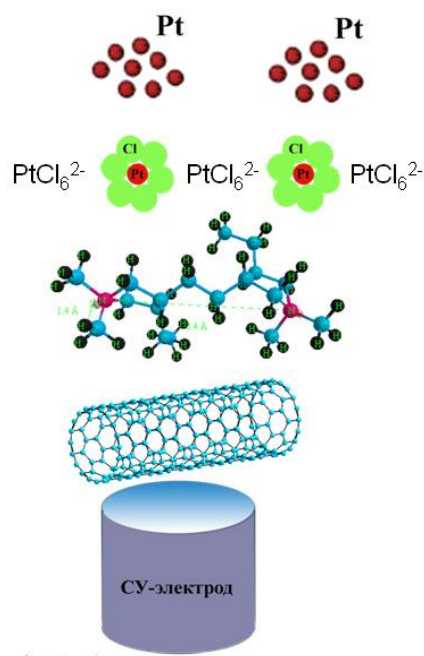


Рис. 2.8. Формирование нанокompозита Pt/ПДДА/ОСУНТ/СУ послойным методом.

Таким образом, слой за слоем «собирается» электрод, на котором катионы полимера адсорбируются на углеродной подложке, а анионы металла – закрепляются только на тех местах, где адсорбированы катионы ПДДА. Затем электрод промывали водой и восстанавливали анионы платины химически или электрохимически. В первом случае электрод помещали в ячейку с этиленгликолем (с добавлением 2.5 М КОН до $\text{pH} = 12.5$) и восстанавливали при 90°C в течение 2 часов, во втором - восстанавливали электрохимически при потенциале 0.1 В 30 минут в 0.5 М H_2SO_4 при продувании аргоном.

Получение нанокompозита на основе полимера полистиролсульфоновой кислоты (ПСС) - Pt/ПСС/ОСУНТ/СУ – проводилось следующим образом [9].

1. Электрод, покрытый слоем нанотрубок, помещали в раствор натриевой соли, содержащий 1 мг соли в 1 мл воды, где происходила адсорбция ПСС на нанотрубках в течение 30 минут при комнатной температуре.
2. Электрод, покрытый слоем ПСС, промывали, помещали в ячейку с 0.12 М раствором катионной соли платины ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \times \text{H}_2\text{O}$) и производили обмен при температуре 70°C в течение 2 часов.

3. Далее электрод промывали, помещали в измерительную ячейку и восстанавливали обмененные катионы Pt^{2+} при температуре $90^{\circ}C$ в течение 1 часа химически этиленгликолем ($C_2H_6O_2$), в который добавляли раствор 2.5 М КОН до $pH = 12.5$. Затем электрод промывали, помещали в измерительную ячейку, подвергали катодно-анодной активации и снимали вольтамперную кривую.

Формирование биметаллических наноконпозитов Pt-Pd на саже Vulcan-XC 72 (Pt-Pd/C) осуществлялось методом импульсного электро-химического осаждения [13] следующим образом (рис. 2.9). Проводили подготовку рабочего электрода: на полированный торец СУ электрода помещали аликвоту водной суспензии катализатора 40 % Pd/C из расчета 14 или 28 $мкг_{Pd} см^{-2}$, высушивали на воздухе и наносили аликвоту водного раствора нафийон с последующим высушиванием для фиксации катализатора на поверхности стеклогуглерода.

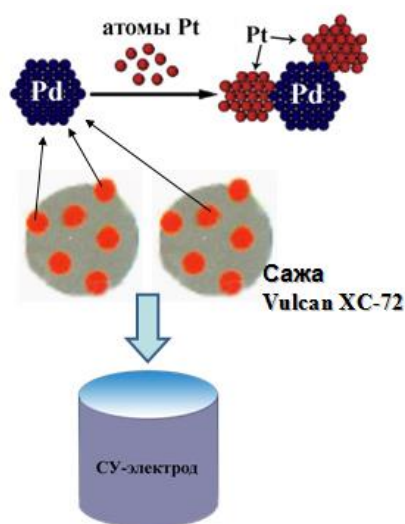


Рис. 2.9. Формирование биметаллического наноконпозита Pt-Pd/C на СУ-электроде.

1. Электроосаждение платины для получения биметаллического катализатора на саже первоначально осуществляли в соответствии с методиками, использованными в работах [76, 114] и в статье [13], а именно: подготовленный вышеописанным образом рабочий электрод с нанесенным палладиевым катализатором подвергали катодно-анодной активации в отдутом аргоном фоновом растворе ($0.5 M H_2SO_4$) для освобождения поверхности от оксидов; после этого электрод переносили в раствор $5 \cdot 10^{-3} M H_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-4} M H_2PtCl_6$, выдерживали в течение 5 минут при потенциале 0.7 В, а затем накладывали от одного до 20 коротких (100 мс) импульсов к потенциалу + 100 мВ или + 50 мВ. Количество осажденной платины (от долей до единиц микрограммов) рассчитывали по разнице количеств электричества, затраченных при наложении импульсов потенциала в $5 \cdot 10^{-3} M H_2SO_4$ в присутствии и в отсутствие H_2PtCl_6 .

2. ПЭМ-исследования показали избыточное количество платины в композите, поэтому методика импульсного осаждения платины была изменена [13, 22]. Рабочий электрод с нанесенным катализатором Pd/C сразу помещали в отдутый аргонем раствор $5 \cdot 10^{-3}$ М H_2SO_4 и, не восстанавливая поверхности, накладывали нужное количество импульсов потенциала (от потенциала разомкнутой цепи к 0.1 или 0.05 В) сначала в отсутствие, а затем в присутствии H_2PtCl_6 . Предварительные эксперименты показали, что достаточно длительное выдерживание такого не восстановленного предварительно электрода в растворе, содержащем ионы хлорплатината, не приводит к появлению на его поверхности металлической платины.

Восстановление кислорода исследовали на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) в 0.5 М растворе H_2SO_4 , насыщенном кислородом при атмосферном давлении и комнатной температуре. Вольтамперные кривые снимали в диапазоне потенциалов 0.2 – 1.0 В при скорости развертки потенциала 5 мВ с^{-1} . Скорость вращения электрода изменяли в диапазоне 600 – 4000 об мин⁻¹.

Электрохимически активную поверхность катализатора оценивали по адсорбции водорода в области потенциалов 0.4 – 0.02 В. Следует отметить, что такая оценка дает лишь суммированную поверхность платины и палладия, поскольку последний также может адсорбировать водород.

2.1.5. Получение нанокомпозитов Me/УНВ

Данные нанокомпозиты были синтезированы в ИНЭОС РАН под руководством д.х.н. И.И. Пономарева. Для получения матов УНВ использовался в основном промышленный высокомолекулярный полиакрилонитрил (ПАН), а также полимеры поливинилпирролидон (ПВП) и полиимид (ПИ). Нановолокнистый нетканый материал (ННМ) на основе ПАН или его смесей с ПВП получали методом электроспиннинга (ЭС) [66, 115] на стандартной лабораторной установке [72] или установке NanospiderTM L200 (Чехия) (рис. 2.10). Маты толщиной 10-85 мкм подвергали окислительному прогреву при 250 °С в течение 6 часов в термошкафу с циркуляцией воздуха, а затем графитизации в вакууме при температурах 1200 или 2800 °С в течение 1 часа (скорость подъема до $T = 1200$ °С равна 5 град/мин).

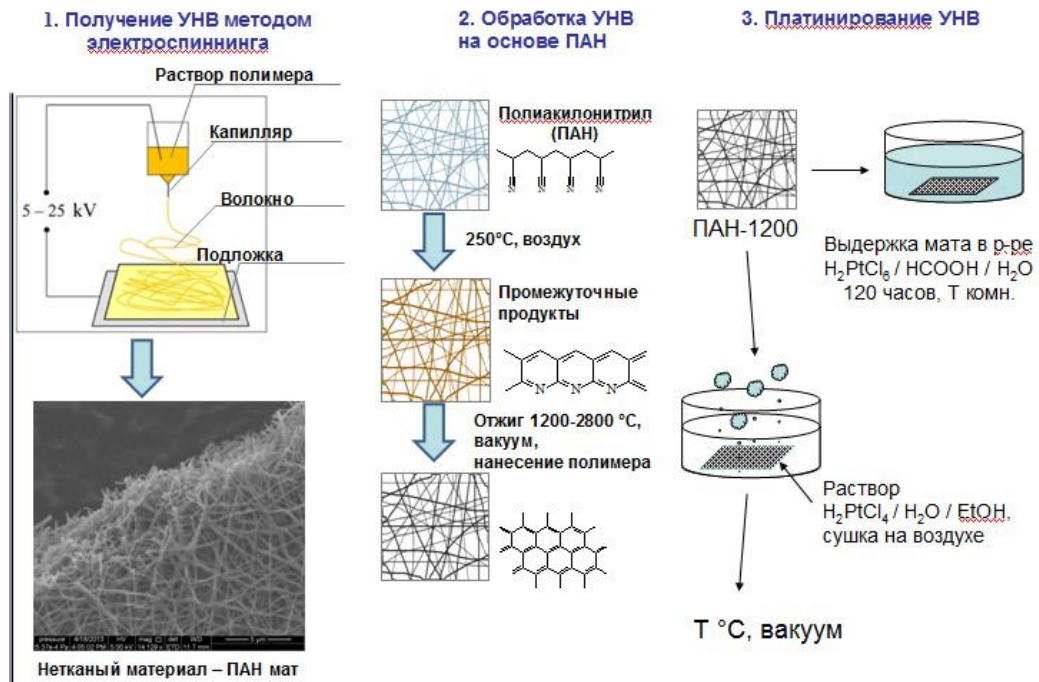


Рис. 2.10. Схема формирования наноконкомпозитов Me/УНВ.

Продолжительное нагревание ПАН или изделий из него при 200-300 °C в присутствии кислорода вызывает циклизацию и частичное дегидрирование полимера [115]. При более высоких температурах происходит карбонизация термоокисленной макромолекулы ПАН, и в зависимости от диапазона температурной обработки содержание углерода изменяется следующим образом: 280 °C – 500 °C < 90 %, 500 °C – 1500 °C ~91-99%, выше 1500 °C > 99%. Поэтому ПАН-маты отжигали с целью графитизации нановолокон и увеличения их стабильности и электропроводности [116].

Маты, полученные из смесей ПАН-ПВП, также отожжены при температурах 1200 и 2800 °C. При этом ПВП добавляли для увеличения пористости носителя и улучшения процесса осаждения катализатора.

Нанесение наночастиц платины на обработанные маты ПАН-1200 проводили двумя способами:

1. Рассчитанное количество раствора гексахлорплатиновой кислоты (ГХПК) в смеси этанол-вода (1:1 об.) наносили на мат ПАН-1200 размером 2.5×2.5 см. Растворитель упаривали на воздухе, и затем мат прогревали в вакууме при 280 °C в течение 1 часа для восстановления платины.

2. Мат ПАН-1200 выдерживали в водном растворе ГХПК необходимой концентрации при комнатной температуре в течение 4-5 суток в присутствии 5% об. муравьиной кислоты HCOOH (МК). При этом наблюдалось количественное осаждение Pt на поверхность углеродного материала.

2.2. Методы исследования структуры

2.2.1. Пробоподготовка для электронной микроскопии

Для проведения структурных исследований методом электронной микроскопии образцы материала нанокompозита, отделенного от поверхности СУ-электрода, а также образцы нанокompозитов заполненных нанотрубок и нановолокна с модифицированной поверхностью подвергались ультразвуковой обработке в ацетоне с помощью ультразвуковой ванны или УЗ-пальца в течение 5-30 мин. Затем полученную взвесь наносили на специальные медные сетки с тонкой аморфной микродырчатой углеродной подложкой (фирмы SPI, США. После высушивания сетки образцы были готовы к исследованию.

2.2.2. Методы электронной микроскопии

Морфология и поверхность нанокompозитов Pt/полимер/ОСУНТ, Pt-Pd/сажа, нановолокон и нанокompозитов Me/УНВ были исследованы методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью приборов FEI Quanta 250 FEG, FEI Helios 600 DualBeam™ во вторичных электронах (10-30 кВ), в иммерсионном режиме при низких ускоряющих напряжениях (1-2 кВ), в просвечивающе-растровом режиме с широкоугловым детектором тёмного поля (HAADF STEM) при ускоряющем напряжении 30 кВ.

Интенсивность сигнала HAADF-детектора пропорциональна квадрату атомного номера (z^2) химического элемента. Следовательно, контраст изображения сильно зависит от z и очень чувствителен к составу образца. Поскольку в нашем случае образцы нанокompозита состояли из химических элементов, сильно различающихся по атомному номеру (С и Pt, Pd), то выбор режима изображения с z -контрастом оказался особенно эффективным при исследовании общей картины распределения металлов на поверхности тяжёлой ОСУНТ, погруженных в полимер или расположенных на саже [19].

Фазовый и элементный состав нанокompозитов были исследованы методами энерго-дисперсионного анализа (ЭДА) и электронной дифракции.

Визуализация отдельных наночастиц металлов с атомным разрешением была выполнена методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВРЭМ), просвечивающе-растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) и поэлементного картирования с помощью просвечивающих электронных микроскопов Philips EM430 ST (разрешение по точкам 2.5 Å), FEI Tecnai 12, FEI Tecnai G² 30ST с HAADF-детектором (разрешение по точкам 2,0 Å, размер пучка в режиме ПРЭМ – 2 нм), FEI Tecnai Osiris (разрешение по точкам 1.4 Å) при ускоряющих напряжениях 120, 200 и 300 кВ, и FEI Titan G² 60-300 с image-корректором сферической абберации при разрешении 0.08 нм по точкам и ускоряющем напряжении 80 кВ.

Такой низковольтный режим позволил обеспечить стабильное состояние нанотрубок и ПДДА, не приводя к разрушению структуры объекта под пучком электронов из-за радиационного воздействия, что наблюдалось нами в ходе предварительного исследования этих образцов при повышенных ускоряющих напряжениях (200-300 кВ), традиционно используемых в микроскопии на просвет. Атомная структура композитов на основе сажи была выполнена на приборах FEI Titan 80–300 с probe-корректором и FEI Titan 60–300 с image-корректором сферической аберрации при ускоряющем напряжении 300 кВ [22].

Для получения 3D-изображений нановолокон с наночастицами платины использовался метод электронной томографии (ЭТ). Исследования выполнены в ЦКП Медицинского университета (г. Грац, Австрия) с помощью микроскопа FEI Tecnai G² 20 при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Высокоразрешающая электронная микроскопия (ВРЭМ) нанокompозитов 1DCoI₂@OCУНТ выполнена на микроскопе FEI Titan 80-300 с корректором сферической аберрации при ускоряющем напряжении 80 кВ, время экспозиции CCD камеры составляло 0.25 с. ВРЭМ нанокompозитов 1DCuI@OCУНТ выполнена на микроскопе FEI Titan 60–300 с image-корректором сферической аберрации при ускоряющем напряжении 80 кВ с временем экспозиции Gatan CCD камеры 0.03 с. ВРЭМ нанокompозитов 1DTbBr_x@OCУНТ выполнена на микроскопах JEOL ARM 200F с image- и probe-корректорами сферической аберрации и монохроматором при ускоряющем напряжении 80 кВ и FEI Titan 80-300 с probe-корректором при ускоряющем напряжении 300 кВ. Данные о микроскопах, использованных в диссертационной работе, приведены в таблице 2.1.

Для анализа электронномикроскопических изображений использовали программное обеспечение:

1. Digital Micrograph (версии 3.8.2 и 2.10.1282.0) – получение ВРЭМ-изображений и их последующая обработка: определение межплоскостных расстояний, построение Фурье-дифрактограмм, Фурье-фильтрация изображений и анализ дифракционных картин;
2. TIA (Tecnai Imaging & Analysis) ES Vision (версии 4.1 и 4.8) – получение ВРЭМ- и ПРЭМ-изображений с помощью широкоугольного детектора тёмного поля, получение EDX-спектров и карт распределения химических элементов с помощью EDX-детектора;
3. Image Score – статистическая обработка ПЭМ-изображений.

Для описания структур различных соединений, а также металлов использовали базы данных ICSD (программа FindIt, версия 1.4.2) и PDF (программа PCPDFWIN, версия 1.30). Получение серий ПЭМ-изображений и их обработка для получения электронных томограмм проводилось с помощью программы Explorer 3D, визуализация 3D изображений структуры осуществлялась с помощью программы Amira 5.2.0.

Таблица 2.1. Используемые приборы и режимы съемки образцов

Образец		Прибор	Характеристики прибора	Режим съемки (ускоряющее напряжение, кВ)
X@ОСУНТ	X = CoI ₂	FEI Titan 80-300	Image-корректор	80 кВ
	X = CuI	FEI Titan 60-300	Image-корректор, разрешение по точкам – 0.8 А	80 кВ
	X = TbBr _x	JEOL ARM 200F	Image- и probe-корректоры	80 кВ
FEI Titan 80-300		probe-корректор	300 кВ	
Pt/полимер/ОСУНТ		FEI Helios 600 DualBeam	HAADF STEM	30 кВ
		FEI Tecnai 30ST	Разрешение по точкам – 2.0 А, в ПРЭМ – 2 нм	300 кВ
		FEI Titan 80-300	probe-корректор	80 кВ
		FEI Titan 60-300	Image-корректор, разрешение по точкам – 0.8 А	80 кВ
Pt-Pd/C Vulcan-XC 72		FEI Helios 600 DualBeam	HAADF STEM	30 кВ
		FEI Tecnai 12	Разрешение по точкам – 5 А	120 кВ
		FEI Tecnai 30ST	Разрешение по точкам – 2.0 А, в ПРЭМ – 2 нм.	300 кВ
		FEI Titan 60-300	Image-корректор, разрешение по точкам – 0.8 А	300 кВ
Me/УНВ		FEI Quanta 250F	Во вторичных электронах	10-30 кВ
		FEI Helios 600 DualBeam	Иммерсионный режим, во вторичных электронах	1-2 кВ, 10-30 кВ
		Philips EM430ST	Разрешение по точкам – 2.5 А	200 кВ
		FEI Tecnai 12	Разрешение по точкам – 5 А	120 кВ
		FEI Tecnai 30ST	Разрешение по точкам – 2.0 А, в ПРЭМ – 2 нм.	300 кВ
		FEI Tecnai Osiris	Разрешение по точкам – 1.4 А	200 кВ
		FEI Titan 80-300	probe-корректор	300 кВ

2.2.3. Компьютерное моделирование 1D кристаллов

Существует два метода моделирования прохождения электронов через толстый (достаточно нескольких ангстрем, чтобы считать его «толстым») образец: метод блоховских волн [117] и многослойной метод [118]. В многослойном методе образец делится на большое количество тонких слоев и, проникая и распространяясь в каждом слое, электронная волновая функция немного изменяется (рис. 2.11). Такое приближение хорошо работает для кристаллических и почти аморфных образцов.

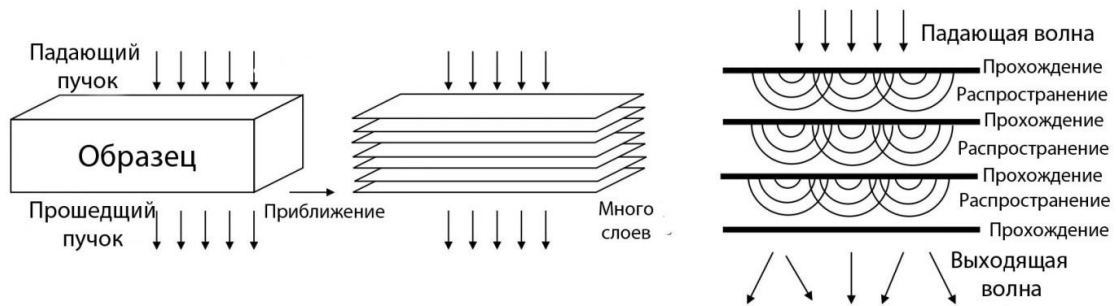


Рис. 2.11. Схематическое изображение моделирования прохождения электронной волны многослойным методом [118].

В таблице 2.2 приведены программы, использующие многослойной метод моделирования структуры. Для моделирования 1D кристаллов в канале ОСУНТ применялся многослойной метод и программа SimulaTEM. Для расчетов было необходимо вводить информацию об исследуемом образце и параметрах микроскопа, при которых было получено моделируемое изображение - ускоряющее напряжение, коэффициент сферической aberrации, расходимость пучка и астigmatизм. Кроме того, программа SimulaTEM требует определенным образом сформированного файла с данными о структуре 1D кристалла и ОСУНТ. Дефокус задают через так называемые «фокальные серии», т.е. получение набора изображений с различной дефокусировкой, близкой к Шерцеровской, и сравнивают полученные изображения с экспериментальными.

Таблица 2.2. Программы, использующие многослойной метод моделирования структуры

Программа	Автор	Ссылка
JEMs	Stadelmann	www.epfl.ch/people/stadelmann
SimulaTEM	Rodríguez, Beltran	[119]
TEMSIM	Kirkland	[120]
MUSLI	Chuvilin	[121]

Обработку и моделирование одномерных кристаллов проводили следующим образом (рис. 2.12).



Рис. 2.12. Схема получения модели 1D кристалла в канале ОСУНТ.

1. Производили визуальную классификацию ВРЭМ-изображений, определяли наиболее характерные проекции структуры. По ВРЭМ-изображениям определяли периодичности и углы в 1D кристалле для этих проекций.

2. При помощи кристаллографических баз данных и программы Diamond 3.0a выбирали возможные 3D модификации исследуемого соединения, в том числе существующие при высоком давлении. При этом принимали во внимание фазовую диаграмму этого соединения. Выявляли наиболее подходящие структуры при данных условиях синтеза (температура, давление, химический состав).

3. По периодичности и характерному расположению «субъединиц» на ВРЭМ-изображениях и атомов модели из базы данных выбирали кристаллографическое направление 1D кристалла, совпадающее с осью нанотрубки.

4. Определяли расположение атомов нанокристалла в этом кристаллографическом направлении с учетом диаметра внутреннего канала ОСУНТ и ионного радиуса атомов нанокристалла.

5. Оценивали индексы хиральности ОСУНТ (n,m).

6. С учетом координат атомов в 3D структуре строили модель 1D структуры. В случае необходимости производили корректировку координат.

7. По рабочей компьютерной модели всего нанокompозита 1D кристалл@ОСУНТ, построенной в Diamond 3.0a, для выбранных ориентировок 1D кристалла в канале ОСУНТ

получали серии расчетных изображений в широком диапазоне дефокусировки ($\pm\Delta f$) с учетом параметров и передаточной функции электронного микроскопа.

8. Производили сравнение полученных расчетных изображений в разной ориентации с ВРЭМ-изображениями.

9. В случае необходимости производили корректировку компьютерной модели и повторные операции моделирования расчётных изображений.

Глава 3. Структура нанокompозитов типа X@OCYHT

3.1. 1D CoI₂@OCYHT

Ранее Дж. Слоан наблюдал структуру 1D кристалла CoI₂ в канале OCYHT в виде ленты, скрученной с большим шагом спирали [122]. В данной работе будет рассмотрен другой вариант структуры этого соединения [123-125].

На рис. 3.1 представлены изображения нанокompозита 1DCoI₂@OCYHT с разной фокусировкой, полученные методом электронной микроскопии высокого разрешения (ВРЭМ). Одномерный кристалл может перемещаться и вращаться в канале OCYHT под действием электронного пучка, благодаря чему можно наблюдать несколько типов изображений, т.е. проекций кристалла. Для нанокompозита 1DCoI₂@OCYHT можно выделить два типа изображений.

На изображениях первого типа (рис. 3.1) наблюдаются ряды контрастных «субъединиц», расположенных с периодичностью $d_1 = 0.75-0.76$ нм, темных при отрицательной фокусировке (рис. 3.1а,б) и светлых при положительной фокусировке (рис. 3.1в,г), а также зигзагообразно расположенных между ними менее контрастных «субъединиц» (темных или светлых).

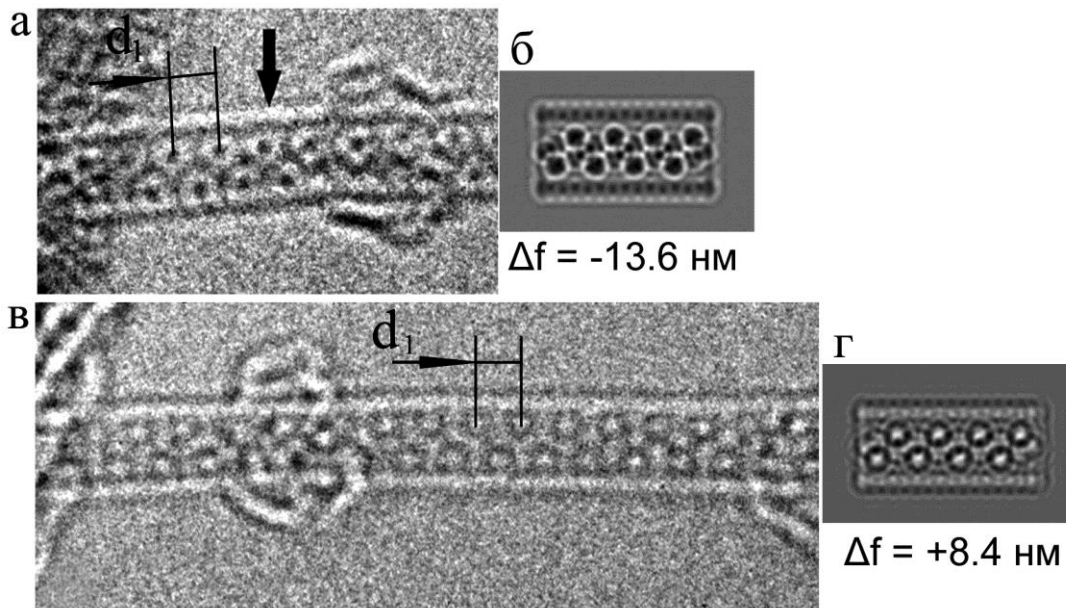


Рис. 3.1. ВРЭМ-изображения первого типа нанокompозита 1D CoI₂@OCYHT (а,в) и соответствующие расчетные изображения (б,г), полученные с разной фокусировкой ($-\Delta f$ и $+\Delta f$). Периодичность темных (а) и светлых (в) «субъединиц» $d_1=0.75-0.76$ нм.

На рис. 3.2 показано исходное и профильтрованное изображения (при положительном дефокусе) первого типа. Фильтрация изображений проводилась с помощью наложения маски на соответствующую изображению Фурье-дифрактограмму, в результате чего исключались шумы

и повышалась контрастность. Наблюдаемый тип изображений подобен изображениям структуры исследованного ранее нанокompозита 1D CuI@OCYHT [12]. Учитывая, что атомный номер йода $Z = 53$, что почти в два раза больше атомного номера кобальта ($Z = 27$), основной вклад в изображение вносят атомы йода. Это свидетельствует о том, что наблюдаемая периодичность d_1 сформирована йодидной подрешёткой нанокристалла.

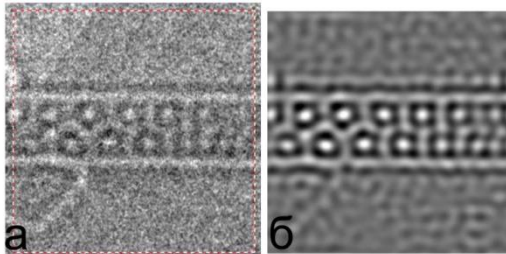


Рис. 3.2. ВРЭМ-изображение нанокompозита 1D CoI₂@OCYHT (а) и его профильтрованное изображение (б) первого типа структуры.

Второй тип изображений нанокompозита (рис. 3.3) характеризуется колонками из трех “субъединиц”, расположенных перпендикулярно оси нанотрубки с периодичностью $d_2 = 0.35-0.38$ нм.

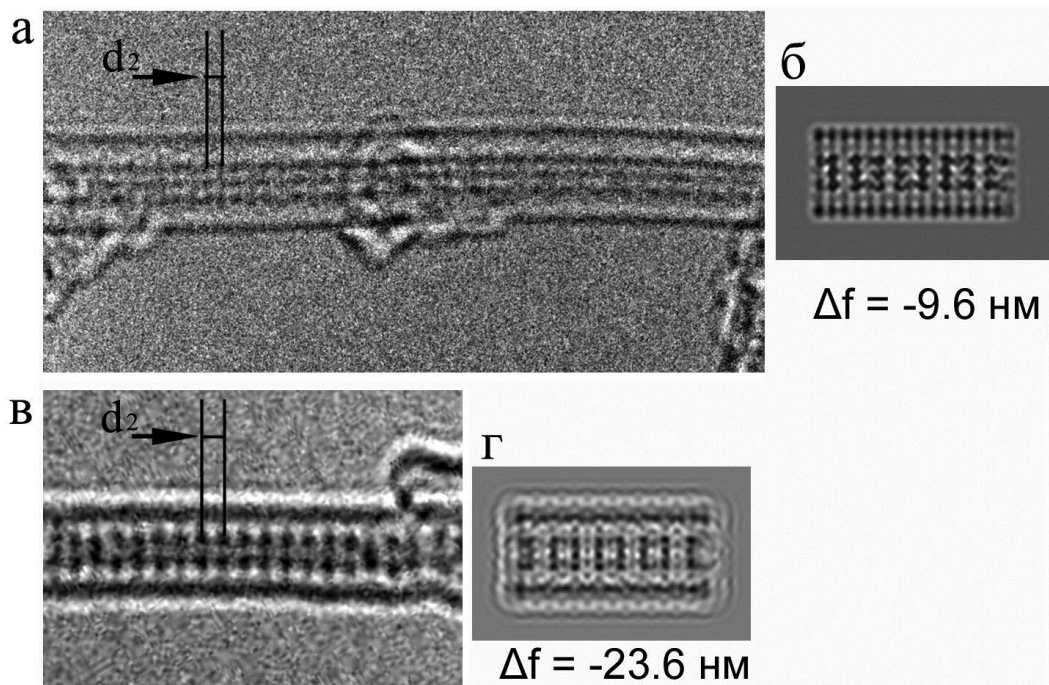


Рис. 3.3. ВРЭМ-изображения нанокompозита 1D CoI₂@OCYHT второго типа (а,в) и их расчётные изображения (б,г) с разной фокусировкой (Δf). Периодичность темных “субъединиц” $d_2 = 0.35-0.38$ нм

Компьютерные модели 1D кристалла и расчётные изображения структуры.

Моделирование проводилось с помощью программы Diamond 3.0a на основе 3D слоистой тригональной структуры CoI_2 с параметрами решетки $a = 0.397$ нм, $c = 0.666$ нм [126]. Кристаллографическое направление $[001]$ в 1D кристалле CoI_2 было выбрано совпадающим с осью ОСУНТ. Периодичность субъединиц d_1 , измеренная по ВРЭМ-изображениям ($d_1 = 0.75$ - 0.76 нм), отличается от значений периода решетки 3D кристалла $c = 0.666$ нм, полученного методом рентгеноструктурного анализа. Таким образом, наблюдается удлинение одномерного кристалла в направлении $[001]$ на 12–16% по сравнению с объемной структурой. Это было учтено при построении модели и взято значение $d_1 = 0.75$ нм. Согласно предложенной модели (рис. 3.4а) йод образует плотнейшую гексагональную упаковку, а катионы кобальта могут располагаться в октаэдрических и тетраэдрических пустотах анионной подрешетки. Расчетные изображения получали на основе модели структуры, когда атомы кобальта занимают половину октаэдрических пустот. Такое расположение катионов выбрано, исходя из стехиометрии кристалла. Анализ изображений показал, что положение атомов кобальта слабо влияет на расчетные изображения из-за большой разницы атомных номеров йода и кобальта. Расчетные изображения были выполнены для ОСУНТ с индексами хиральности (17,0).

На рис. 3.4 представлены компьютерные модели, которые различаются поворотом нанокompозита 1D CoI_2 @ОСУНТ на 90° . Компьютерная модель на рис. 3.4а соответствует первому типу изображений структуры 1D CoI_2 @ОСУНТ и повороту на угол $\Phi = 0^\circ$, а на рис. 3.4б – второму типу изображений структуры, то есть повороту 1D CoI_2 на 90° относительно первого типа.

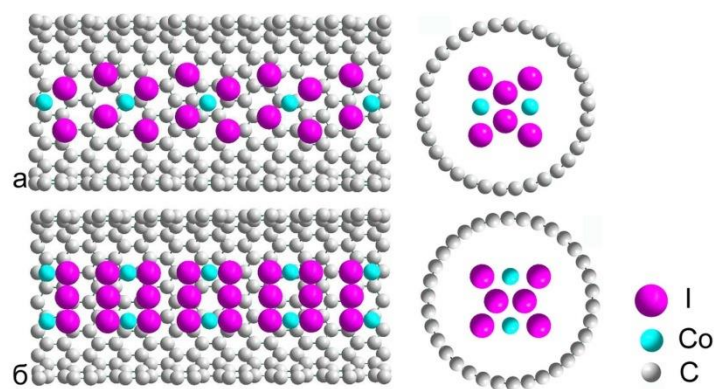


Рис. 3.4. Компьютерные модели нанокompозита 1D CoI_2 @ОСУНТ, повернутые друг относительно друга на 90° с расположением катионов кобальта в октаэдрических пустотах.

Расчётные изображения также получали на основе предложенной компьютерной модели структуры. Было сделано несколько десятков серий расчетных изображений, учитывающих

параметры микроскопа при съемке с разной фокусировкой, из которых были выбраны совпадающие с полученными микрофотографиями. Расчётные изображения для первого типа изображений 1D CoI₂@ОСУНТ показаны на рис. 3.1б,г и хорошо соответствуют ВРЭМ-изображениям (рис. 3.1а,в). Для расчетных изображений второго типа нанокompозита (рис. 3.2б,г) также наблюдается хорошее сходство с микрофотографиями реальной структуры (рис. 3.2а,в). Это свидетельствует о правильности предложенной модели структуры 1D CoI₂.

Таким образом, методом ВРЭМ была исследована структура нанокompозита 1D CoI₂@ОСУНТ и выявлена анионная йодидная подрешетка. Построена компьютерная модель этого нанокompозита, на основе которой были получены расчетные изображения структуры квазиодномерного кристалла CoI₂ [123-125].

Структурные исследования квазиодномерного кристалла CoI₂@ОСУНТ позволили выявить разницу между анионными йодидными подрешетками в нанокompозите и соответствующим массивным материалом, которое состоит в том, что квазиодномерный кристалл искажается внутри канала ОСУНТ с увеличением периода решетки c на 12-16%, а период a остаётся неизменным. Кроме того, идентифицированы положения статистически распределенных атомов кобальта в анионной подрешетке йода 1D кристалла.

3.2. 1D CuI@ОСУНТ и 1D CuI@ОСУНТ (CCVD) $D_{cp} = 1.5-2.0$ нм

В предыдущих работах [6, 7, 112] рассматривалась структура одномерных кристаллов йодида меди в канале нанотрубок диаметром 1.0-1.5 нм, полученных электродуговым методом. Схематическое изображение анионных подрешёток йода одномерных кристаллов CuI, сформированных в ОСУНТ малого диаметра, представлено на рис. 3.5. В тонких трубках (диаметром $D_{cp} = 1.3$ нм) формируются одномерные кристаллы CuI с гексагональной

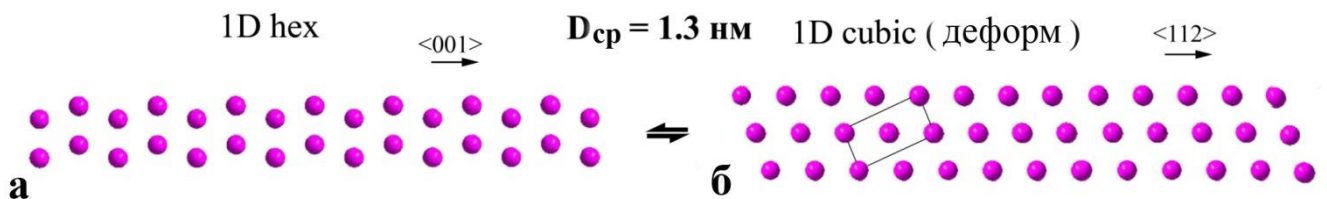


Рис. 3.5. Схематическое изображение анионных подрешёток йода 1D кристаллов CuI в тонких трубках диаметром $D_{cp} = 1.3$ нм: а – гексагональная подрешётка, б – деформированная кубическая подрешетка [7].

плотнупакованной ячейкой в направлении роста $[001]$. Также могут формироваться кубические деформированные кристаллы в направлении роста $[112]$, однако для полной

кубической ячейки им не хватает места – образуется цепочка неполных ячеек. В трубке *in situ* под пучком электронов наблюдается обратимый переход из одной модификации йодида меди в другую (рис. 3.5).

Рассмотрим наноккомпозит 1D CuI@ОСУНТ на основе нанотрубок большого диаметра 1.5-2.5 нм, полученных методом каталитического химического осаждения из газовой фазы [107, 127-131]. Их заполнение проводилось с тем, чтобы установить структуру 1D кристаллов в таких трубках, а также определить минимальный диаметр ОСУНТ, при котором во внутреннем канале образуется 3D кристалл, т.е. происходит переход к 3D ячейке, рост и формирование структуры которой происходит подобно свободно растущему кристаллу [127].

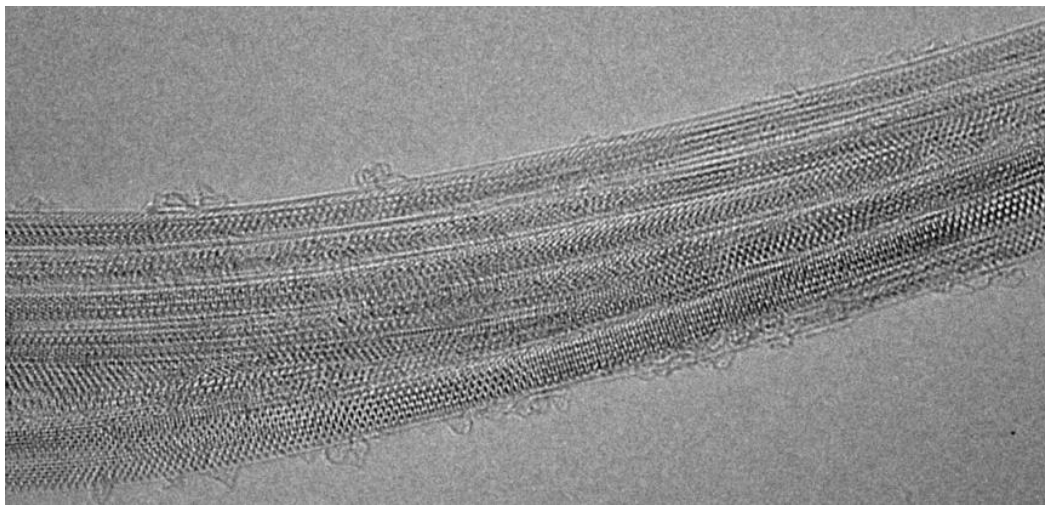


Рис. 3.6. ВРЭМ-изображение тяжа ОСУНТ, полученных методом CCVD и заполненных квазиодномерными кристаллами CuI.

В ходе работы было получено и проанализировано около 2000 ВРЭМ-изображений наноккомпозита. Из них нам удалось выявить два основных типа изображений. Общий вид такого наноккомпозита представлен на рис. 3.6.

Кристаллы йодида меди относительно стабильны при облучении электронами (под пучком электронов): в процессе исследования были зафиксированы единичные случаи вращения кристалла внутри трубки, при этом движения вдоль её оси не наблюдалось. На рис. 3.7 и 3.8 даны ВРЭМ-изображения наноккомпозита, полученные при раскадровке видео, снятого от этого участка композита в течение некоторого времени. В данном случае часть одномерного кристалла вращалась под пучком электронов, что было заметно при съемке видео. Изображения расшифровываются в соответствии с ориентировкой модели кристалла и расположением катионов (т.е. *o* – для катионов, расположенных в октаэдрических позициях, и *t* – для тетраэдрических позиций).

Наиболее важными для интерпретации являются следующие два типа изображений. Первый тип (рис. 3.7а,в и 3.8а) характеризуется гексагональной сеткой «субъединиц». В зависимости от фокусировки Δf «субъединицы» одномерного кристалла могут выглядеть как тёмные или светлые точки или кольца. Периодичность $d_1 = 0.425$ нм, а ширина кристалла $s_1 = 0.74$ нм (соотношение $s_1/d_1 = 1,74$), угол $\alpha = 62^\circ$ (см. таблицу 3.1). Второй тип изображений представлен на рис. 3.8а,г,е,и. В этом случае расположение субъединиц подобно деформированной квадратной сетке. Ряды этих «субъединиц» ориентированы перпендикулярно оси нанотрубки и состоят из чередующихся рядов по два и три. Их периодичность d_2 составляет 0.425 нм. Ширина кристалла $s_2 = 1.04$ нм, угол $\beta = 79^\circ$ (см. таблицу 3.1). Судя по расположению атомов в стенках пустых нанотрубок, а также по их диаметру, трубка скорее всего имеет индексы хиральности (13,13) при рассчитанном диаметре $D_{cp} = 1.76$ нм. Измеренный диаметр составил 1.7-1.8 нм.

Помимо этих двух типов некоторые наблюдаемые изображения близки к первому типу (рис. 3.8а и г) или ко второму типу (рис. 3.7в) изображений, полученных, очевидно, благодаря вариациям фокусировки Δf . Мы предполагаем, что в правой части изображений на рис. 3.8е,и одномерный кристалл CuI повернут на 20° вокруг оси нанотрубки и локально наклонён на $10-15^\circ$. Вследствие этого наблюдается периодическая структура, сформированная плоскостями $\{111\}$, - боковой вид кристалла. Полученное смоделированное изображение (рис. 3.8з) хорошо совпадает с зигзагообразной структурой в правой части микрофотографии.

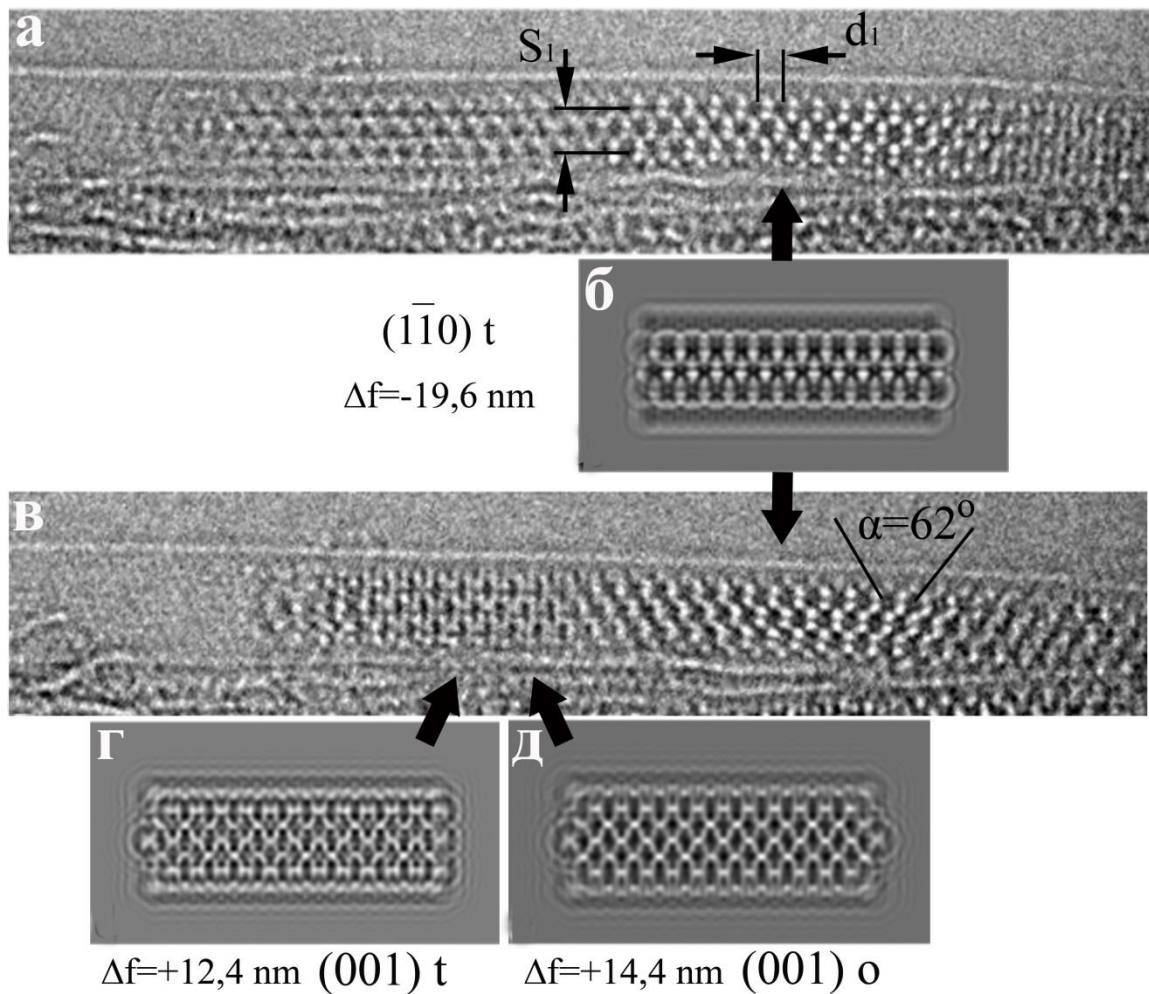


Рис. 3.7. Наноккомпозит 1DCuI@ОСУНТ (изображения взяты из серии): (а) – 1D CuI ((1-10), t)@ОСУНТ; (б) – расчетное изображение для ОСУНТ (13,13) и искаженная кубическая решетка в проекции (1-10), катионы расположены в тетраэдрических позициях (t). Это расчетное изображение относится к модели на рис. 3.9а с катионами в тетраэдрических пустотах. (в) – тот же наноккомпозит. В левой части появляется иной тип изображения, который, судя по смоделированным картинкам (см. модель на рис. 3.9б), соответствует 1D кристаллу, повернутому на 90° (либо с тетраэдрическим, либо с октаэдрическим расположением катионов – расчетные изображения схожи). (г) – расчетное изображение структуры в проекции (001), катионы – в тетраэдрических пустотах (t). (д) – расчетное изображение структуры в проекции (001), катионы – в октаэдрических пустотах (o).

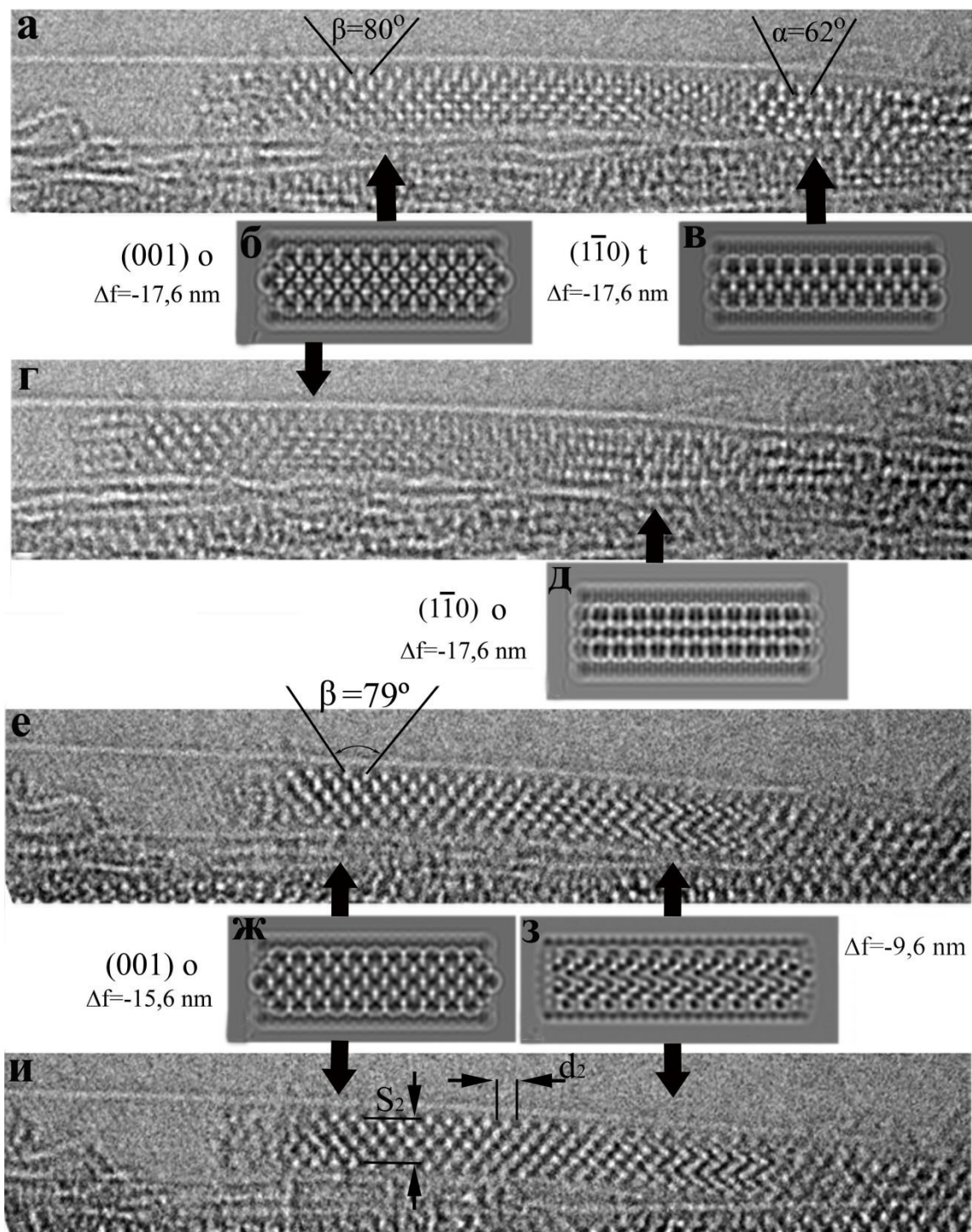


Рис. 3.8. Наноккомпозит 1DCuI@OCUHT (CCVD): (а) – тот же самый кристалл, что и на рис. 3.7. В левой части наблюдается структура, которая в соответствии с расчетными изображениями, типична для 1D CuI ((001), о) с октаэдрическими катионами. Таким образом, по сравнению с рис. 3.7 происходит переход $t \rightarrow o$. В правой части фрагмент 1D CuI ((1-10), t) остаётся неизменным. (б) – расчетное изображение для проекции (001), октаэдрические катионы (о). (в) – расчетное изображение для проекции (1-10), тетраэдрические катионы (t). (г) – структура с октаэдрическими катионами наблюдается на всей длине 1D CuI ((1-10), о). (д) – расчетное изображение для проекции (1-10), октаэдрические катионы (о). (е,и) – 1D кристалл CuI ((001), о). В левой части наноккомпозита наблюдаются катионы в октаэдрических позициях. В правой

части очевидно наблюдается боковой вид вдоль плоскостей {111} одномерного кристалла, повернутого на 20° вокруг оси нанотрубки (т.е. направление $\langle 110 \rangle$ кристалла CuI) и повернутой на $10-15^\circ$ вокруг перпендикулярной оси. (ж) – расчетное изображение для (е, и). (з) – расчетное изображение для локально наклоненного нанокompозита.

Таблица 3.1. Структурные характеристики нанокompозита 1D CuI@OCYHT

Объект исследования		Структурная характеристика					
		d_1 , нм	s_1 , нм	d_2 , нм	s_2 , нм	α	β
Микро- фотография	Первый тип изображений	0.425	0.74	-	-	62°	-
	Второй тип изображений (001)	-	-	0.425	1.04	-	79°
Модель	Первый тип изображений	0.425	0.603	-	-	68°	-
	Второй тип изображений (001)	-	-	0.425	0.85	-	90°
Деформированная модель	Первый тип изображений	0.425	0.74	-	-	62°	-
	Второй тип изображений (001)	-	-	0.425	1.04	-	79°

1DCuI@OCYHT (CCVD, $D_{cp} = 1.5-2.0$ нм), шариковая модель и расчетные изображения

Для построения модели структуры одномерного кристалла йодида меди во внимание принимались объемная структура CuI, диаграмма состояния [132, 133] и информация о расположении катионов меди в объемном кристалле [134, 135]. Для модели с катионами, располагающимися в тетраэдрических пустотах, использовалась гранецентрированная ячейка α -фазы йодида меди, структурный тип - сфалерит (ZnS). Для модели с катионами меди, находящимися в октаэдрических пустотах, использовалась ячейка α -фазы йодида меди со структурным типом каменной соли (NaCl). Для моделирования 1D кристалла было выбрано направление [110] в массивном кристалле, совпадающее с осью.

В соответствии с представленной моделью изображения первого типа отвечают виду модели в проекции (110) (рис. 3.9а). Изображения второго типа вероятнее всего соответствуют модели в проекции (001) (рис. 3.9б). Исходя из этой модели расстояния d_1 и d_2 (см. таблицу 3.1) равны 0.425 нм [136], что хорошо согласуется с периодичностями d_1 и d_2 , измеренными по ВРЭМ-изображениям. Для структуры первого типа на микрофотографиях угол $\alpha = 62^\circ$ (рис. 3.7в и 3.8а), а для модели $\alpha = 68^\circ$.

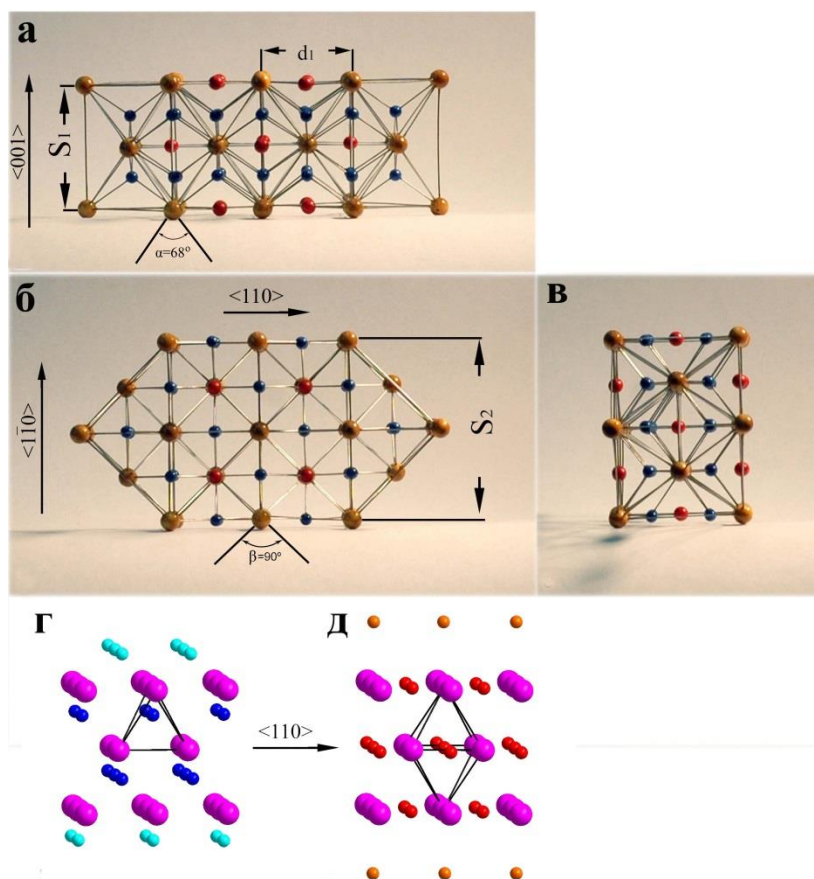


Рис. 3.9. Шариковая модель 1D CuI (без деформации решетки). Катионы меди показаны расположенными во всех возможных тетраэдрических пустотах (синие шарики). В действительности они занимают лишь половину этих позиций. Возможные расположения катионов в плоскостях $\{001\}$ не показаны на модели. Катионы меди, расположенные в октаэдрических пустотах, изображены красными шариками. Значения структурных характеристик приведены в таблице 1. (а) – модель в проекции (1-10), соответствующая первому типу изображений. (б) - модель в проекции (001), соответствующая второму типу изображений. (в) – модель в проекции (110), вид вдоль направления $\langle 110 \rangle$, которое совпадает с осью ОСУНТ. (г) – компьютерная модель кристалла CuI с катионами в тетраэдрических позициях (тип ZnS): анионы иода показаны сиреневыми шариками, внутренние катионы меди – синие шарики, внешние катионы меди – голубые шарики. Координационный полиэдр – тетраэдр. (д) – компьютерная модель кристалла CuI с катионами в октаэдрических позициях

(тип NaCl): анионы иода показаны сиреневыми шариками, внутренние катионы меди – красные шарiki, внешние катионы меди – рыжие шарiki. Координационный полиэдр – октаэдр. Оба рис. 3.9г и д содержат два минимальных транслируемых элемента.

Компьютерное моделирование, выполненное с учетом размеров объемной структуры, выявило, что размеры s_1 и s_2 на 16,7% меньше, чем те же размеры, измеренные по микрофотографиям ($s_1/d_1 = 1.42$) (таблица 3.1). Для второго типа изображений угол $\beta = 79^\circ$, в то время как для модели (рис. 3.9б) он равен 90° . Поэтому было решено внести размерные поправки в модель и представить структуру как цепочку деформированных элементарных ячеек (структуры типа ZnS или NaCl), соединенных гранями [001] и транслированных в направлении $\langle 110 \rangle$. По сути эта периодичность выглядит как трансляция на полпериода решетки. Катионы меди занимают тетраэдрические (структурный тип - ZnS) и октаэдрические (структурный тип - NaCl) позиции и могут переходить из одних в другие, что подтверждается общей информацией о распределении катионов [134-135]. Расположение тетраэдрических позиций катионов было рассчитано с учетом предложенных искажений кубической решетки. При распределении катионов меди в половине тетраэдрических пустот формируется ячейка типа ZnS, а когда катионы располагаются во всех возможных октаэдрических позициях, образуется ячейка типа NaCl. Для структуры нанокompозита 1D CuI@OCYHT (CCVD) не все октаэдрические пустоты заполнены, так как во внутреннем канале нанотрубки образуется цепочка одномерных кристаллов шириной в одну ячейку. В результате недостаток координационных связей катионов на гранях кристалла может быть сбалансирован связью с графеновой стенкой трубки.

Необходимо помнить, что элементарную ячейку одномерного кристалла можно определить как минимальный элемент, транслируемый в направлении, параллельном оси OCYHT. В соответствии с предложенной моделью элементарная ячейка кристалла CuI, закапсулированная внутри OCYHT диаметром 1.7-2.0 нм, состоит из 8 атомов йода. Существует 6 полностью и 14 неполностью скоординированных позиций (4 – с тремя связями и 10 – с двумя связями) в тетраэдрических пустотах, лишь половина из которых может одновременно быть заполнена. Существуют также позиции в октаэдрических пустотах – одна полностью скоординированная и 6 неполностью (4 позиции – с пятью связями и 2 позиции – с четырьмя связями). Для кристалла CuI (структурный тип ZnS) распределение катионов может осуществляться следующим образом. Вероятность заполнения половины из 6 полностью скоординированных тетраэдрических позиций близка к единице. Остальные 5 атомов, необходимые для соблюдения стехиометрии вещества, очевидно, занимают неполностью скоординированные позиции. Наиболее вероятно, что два из них жестко располагаются в позициях, скоординированных тремя связями, и три катиона статистически распределены в

половине из 10 внешних позиций, скоординированных двумя связями. Неполная координация внешних катионов, по-видимому, стабилизируется взаимодействием атомов меди со стенкой углеродной трубки, что наблюдалось и ранее [137]. Для создания компьютерной модели нанокompозита 1DCuI@OCYHT с кристаллом типа ZnS учитывались только 5 катионов, имеющие 3 и 4 стабильных связи, тогда как три катиона меди, статистически распределенных на внешних позициях 1D кристалла, в модели не учитывались из-за неоднозначности их расположения. На рис. 3.9г показана соответствующая модель 1D кристалла CuI (структурный тип ZnS) с половиной заполненных тетраэдрических позиций.

Для нанокompозита 1DCuI@OCYHT (структурный тип NaCl) лишь один из 8 атомов Cu имеет к.ч. = 6 (скоординирован шестью атомами). Четыре атома могут располагаться в основании четырёхгранных пирамид (координация пятью атомами) и два имеют к.ч. = 4. Восьмой атом меди поместить внутрь пространства ячейки кристалла некуда. Более того, нет также места для размещения атома меди в какой-либо из тетраэдрических пустот в том случае, когда заполнены все октаэдрические позиции. С кристаллографической точки зрения единственная возможность дополнить стехиометрию кристалла появляется при заполнении внешних позиций катионов, которые удалены от кристалла, или при удалении одного из атомов иода из ячейки кристалла. Наиболее вероятно, что первый способ распределения катионов справедлив для широких нанотрубок, в которых достаточно места для размещения кристалла CuI. Второй способ может осуществляться для трубок более узкого диаметра, когда кристалл ограничен стенками OCYHT. В обоих случаях вышеописанные отклонения от 3D модели носят статистический характер. Таким образом, восьмой атом меди при моделировании не учитывался. Результаты компьютерного моделирования были получены при использовании описанной модели кристалла и представлены рис. 3.9г,д.

На рис. 3.7б,г и 3.8в представлены расчетные изображения построенной модели (рис. 3.9г) в проекциях (110) или (001) с распределением катионов меди по тетраэдрическим пустотам (значения дефокуса $\Delta f = 19.6; -17.6; +12.4$ нм). На рис. 3.7д и 3.8б,д,ж приведены расчетные изображения построенной модели (рис. 3.9д) в проекциях (001) и (110) с распределением катионов меди по октаэдрическим пустотам (значения дефокуса $\Delta f = -17.6; -15.6; +14.4$ нм). Это означает, что на рис. 3.7 и 3.8 наблюдается переход катионов из тетраэдрических в октаэдрические пустоты. Такой переход хорошо заметен на рис. 3.8а,г.

На рис. 3.10 изображен боковой вид агрегата из нанокompозитов. Верхний нанокompозит частично перекрыт соседней трубкой. Тем не менее это ВРЭМ-изображение полезно, т.к. в стенке OCYHT хорошо различимы субъединицы углерода с периодичностью $d_c = 0.208$ нм. Такая периодичность характерна для OCYHT типа зигзаг с индексами хиральности (n,0). Здесь видна лишь примерно половина нанотрубки, другая половина очевидно перекрывается второй

заполненной нанотрубкой. Предположительный диаметр этой нанотрубки $D_m = 1.4-1.5$ нм, что согласуется с индексами хиральности (19,0). Но в этом случае диаметр слишком мал, чтобы разместить кристалл внутри. Мы полагаем, что трубка имеет индексы хиральности (23,0), а также эллиптическую форму (трубка сжата вдоль направления $\langle 001 \rangle$ одномерного кристалла CuI). На рис. 3.10б,в представлены расчетные изображения этого нанокompозита. Обращает на себя внимание тот факт, что на рис. 3.10 «субъединицы» в стенке нанотрубки (области А и В) совпадают с «субъединицами» в боковом ряду 1D CuI. С учётом модели 1D кристалла CuI (рис. 3.9) расстояние между этими «субъединицами» в данной проекции составляет $d_1 = 0.42$ нм. Таким образом, мы можем предполагать, что наблюдается эпитаксиальное соответствие.

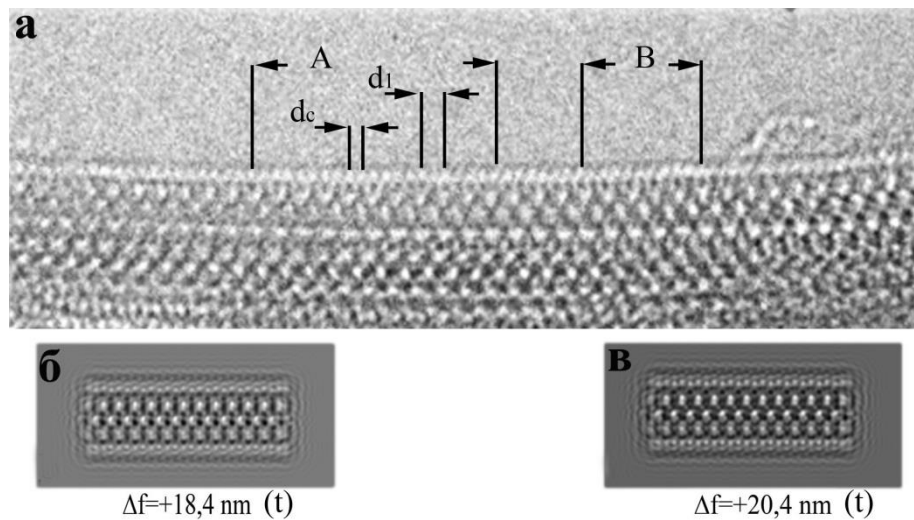


Рис. 3.10. Нанокompозит 1D CuI@OCUHT (CCVD): а – ВРЭМ-изображение участка нанокompозита, где видны атомы углерода с периодом d_c в стенке ОСУНТ, б, в – расчетные изображения.

3.3. 3D CuI@OCUHT (CCVD) $D = 2.0-2.5$ нм. Определение порогового значения диаметра ОСУНТ для образования трёхмерных кристаллов

Нанокompозиты на основе ОСУНТ диаметром $D > 2.0$ нм представлены на рис. 3.11 и 3.12. На ВРЭМ-изображениях видны структуры с мотивом, характерным для первого и второго типа изображений нанокompозита 1D CuI@OCUHT ($D = 1.5-2.0$ нм), описанных в разделе 3.2. Однако по сравнению с ними в данных композитах наблюдается дополнительный ряд «субъединиц». Есть основания полагать, что внутри канала ОСУНТ начинается 3D рост объёмного кристалла (рис. 3.11 и 3.12). В то же время элементарные ячейки ориентированы в том же направлении относительно оси ОСУНТ, что и 1D кристаллы CuI – вдоль направления $\langle 110 \rangle$. Пространственное расположение обеих кубических модификаций CuI внутри ОСУНТ было выявлено путем подбора. При моделировании использовалась трубка с индексами

хиральности (18,18). Компьютерные модели продольных срезов нанокompозита с расположением анионов и катионов кристалла приведены на рис. 3.13, а соответствующие расчетные изображения с использованием этих моделей показаны на рис. 3.11 и 3.12 на вставках.

На рис. 3.11 в центре нанокompозита большого диаметра наблюдается дефектный участок структуры, отмеченный чёрной стрелкой. Наличие такого дефекта влияет на расположение разных частей кристалла и, следовательно, приводит к изменению величины дефокусировки Δf .

При наблюдении в электронном микроскопе было установлено, что в таких нанокристаллах также происходят переходы катионов из одного типа пор в другой. В левой части трубки на рис. 3.12а в соответствии с расчетными изображениями наблюдается картина, характерная для проекции (1-10) с расположением катионов в октаэдрических порах. Через некоторое время под пучком электронов происходит переход катионов в тетрапоры (рис. 3.12б,в, левая часть). В правой части ОСУНТ мы видим проекцию (001) нанокompозита, на третьем снимке (рис. 3.12в) наблюдается переход катионов из тетраэдрических в октаэдрические позиции. Время между кадрами на рис. 3.12а,б,в, взятых из видео серии, составляло около 1 с.

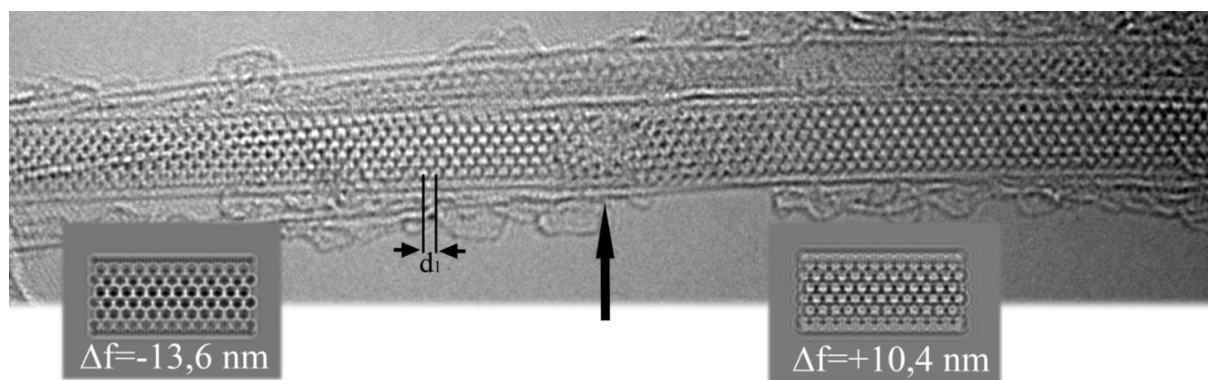


Рис. 3.11. Нанокompозит 3DCuI@OCUHT (CCVD). ОСУНТ большого диаметра заполнена 3D кристаллом CuI (проекция (1-10), t), а также приведены расчетные изображения, выполненные для модели (рис. 3.13б) с катионами в тетраэдрических порах. В центре нанокompозита наблюдается дефект и разрушение кристалла CuI (чёрная стрелка). В образовавшемся пустом месте видны отдельные атомы – результат разрушения кристалла. Над нанотрубкой большого диаметра можно наблюдать нанокompозит 1D CuI@OCUHT (CCVD) с малым диаметром $D \approx 1.56$ нм. Одномерный кристалл также имеет ориентацию ((1-10), t).

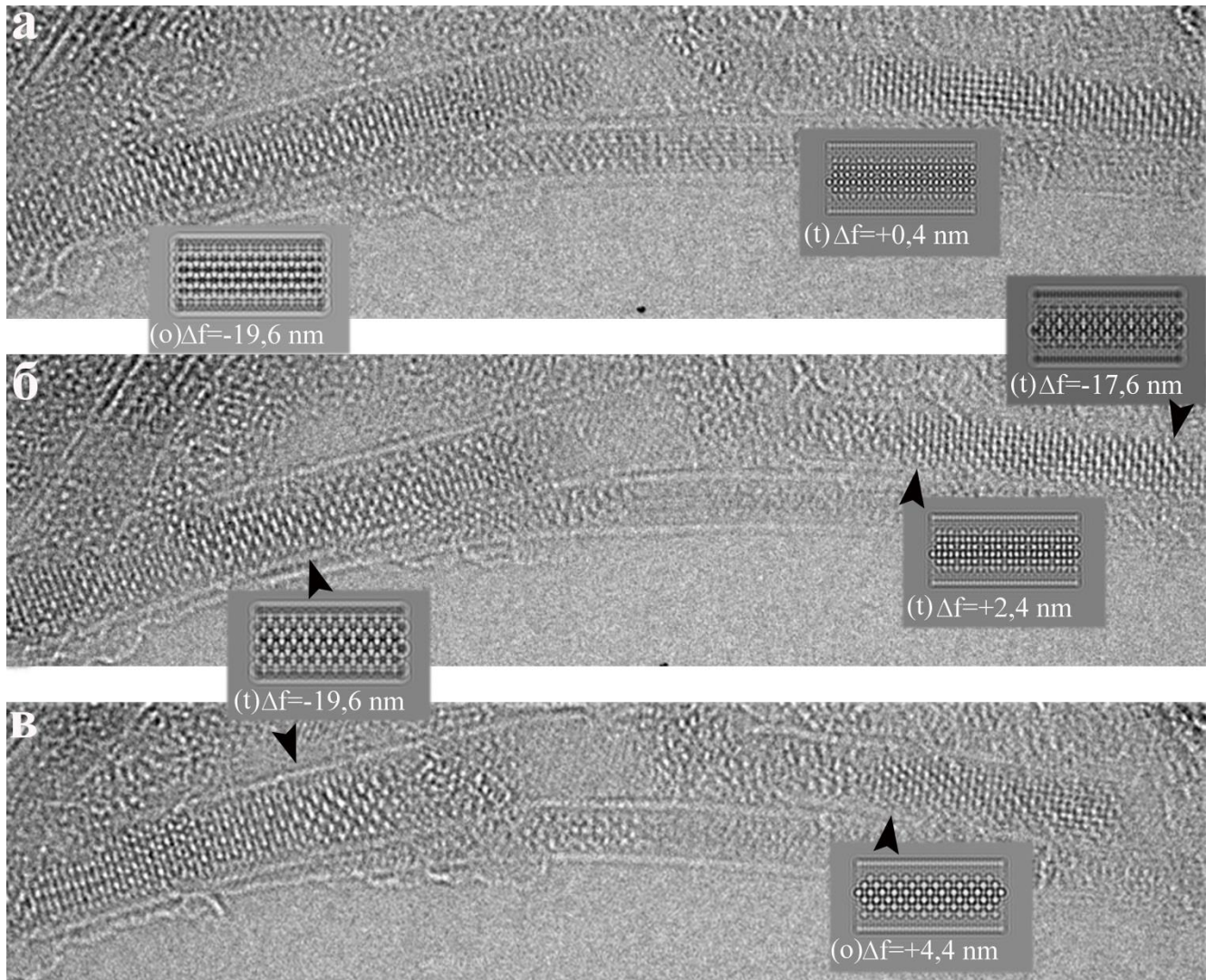


Рис. 3.12. Наноккомпозит 3D CuI@OCYHT (CCVD) (несколько ВРЭМ-изображений, взятых из видео при разложении в серию отдельных последовательных кадров). (а) – в левой части наноккомпозита наблюдается структура с расположением катионов в октапорах (3D CuI ((1-10), o)); в правой части – в тетрапорах (3D CuI (001), t). (б) – в левой части видна типичная картина для ориентации (1-10) с катионами в тетрапорах. Таким образом, наблюдается переход $o \rightarrow t$. Время между кадрами – 2.49 с. В правой части структура 3D кристалла CuI ((001), t) сохраняется. (в) – в левой части структура кристалла ((1-10), t) сохраняется. В правой части катионы Cu переходят в октапоры, проекция (001). Таким образом, наблюдается переход $t \rightarrow o$. Время между кадрами (б) и (в) ≈ 0.81 с.

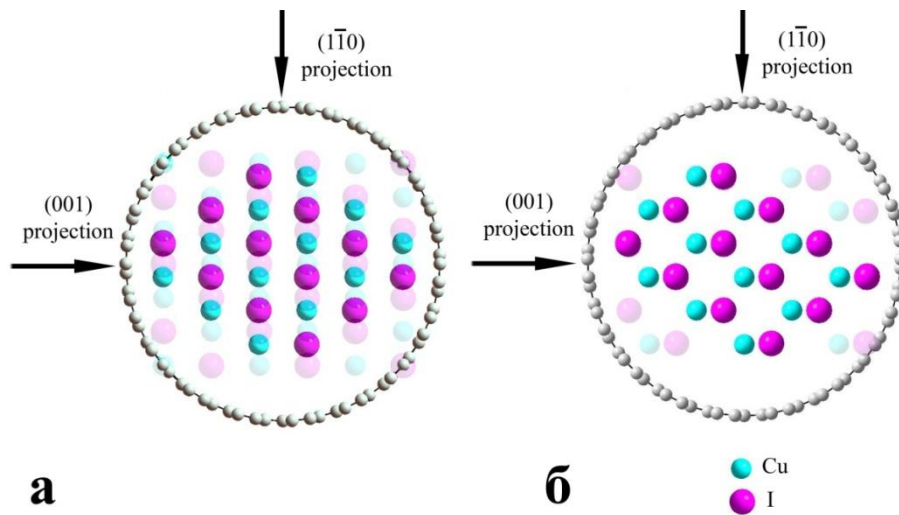


Рис. 3.13. Компьютерная модель расположения 3D кристалла CuI внутри трубки (18,18): (а) – катионы в октаэдрических пустотах, (б) – катионы в тетраэдрических пустотах.

Рамановская спектроскопия

Электронные свойства заполненных нанотрубок были исследованы методом рамановской микроскопии при длине волны возбуждения лазера 633 и 785 нм (при 1.96 и 1.58 эВ соответственно) [130, 138]. В соответствии со сценарием Катауры [139] для ОСУНТ диаметром 1.6-2.0 нм можно ожидать появления резонансного возбуждения разных переходов (превращений) в ОСУНТ. Излучение на длине волны лазера 633 нм (1.96 эВ) достаточно для возбуждения переходов E_{33}^S в полупроводниковых ОСУНТ диаметром 1.6-1.9 нм, тогда как излучение лазера с длиной волны 785 нм (1.58 эВ) возбуждает переходы E_{33}^S в полупроводниковых трубках диаметром около 2.0 нм и энергетические уровни E_{11}^S для трубок с металлической проводимостью диаметром 1.5 нм. Рамановские спектры трубок в исходном состоянии представлены на рис. 3.14. Краткое описание соответствующих особенностей спектров дано в таблице 3.2. Преобладающий тип ОСУНТ и их диаметры в исходном материале были определены по частотам радиальной дыхательной моды (RBM) и по форме профиля G-моды [140, 141].

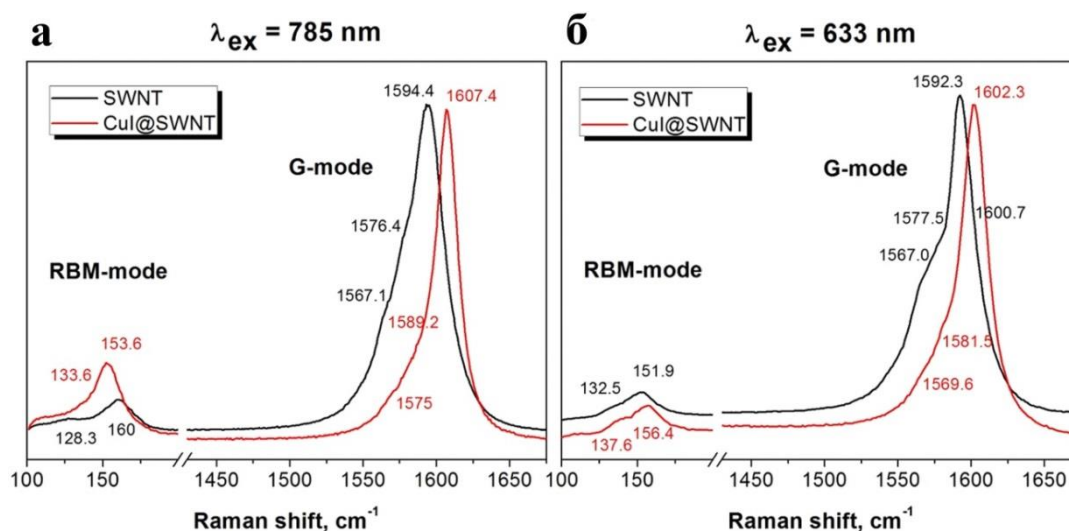


Рис. 3.14. RBM и G-области рамановских спектров от исходных ОСУНТ (CCVD) (чёрные кривые) и нанокompозитов CuI@ОСУНТ (красные кривые), полученные на длинах волн возбуждения лазера 785 нм ($h\nu=1.58$ эВ) (а) и 633 нм ($h\nu=1.96$ эВ) (б).

Таблица 3.2. Параметры структуры незаполненных ОСУНТ по данным рамановской спектроскопии

Энергия возбуждения, эВ	Положение края RBM-моды, cm^{-1}	Положение края G-моды, cm^{-1}	Диаметр ОСУНТ, нм	Тип ОСУНТ	Предполагаемые хиральности
1.58	128.34	1567.11 1576.38	1.98	<i>s</i> -SWCNT	(22,3)*, (24,2)*, (23,4)
	160*	1594.35	1.56	<i>m</i> -SWCNT	(17,5)*, (18,0)
1.96	132.481	1567.02 1577.47	1.91	<i>s</i> -SWCNT	(23,0)*, (22,2)
	151.881*	1592.36 1600.66	1.65	<i>s</i> -SWCNT	(20,1)*, (19,3), (18,5)

* предварительно возбужденные ОСУНТ.

Рамановские спектры, полученные при резонансном возбуждении, могут дать подробную информацию об электронных свойствах ОСУНТ различной хиральности и диаметров после заполнения каналов. На рис. 3.14 показаны спектры, полученные от нанокompозита CuI@ОСУНТ и исходных ОСУНТ (до заполнения), полученных на длинах волн источников возбуждения 633 и 785 нм. По сравнению с незаполненными ОСУНТ положения RBM и G-моды для нанокompозитов остаются неизменными и смещение пиков зависит от длины волны возбуждения лазера (таблица 3.3). RGB-моды спектров, полученные на длинах

волн 633 и 785 нм, демонстрируют значительные изменения: их положение сдвигается в сторону высоких частот в диапазоне от 2 до 5 см^{-1} , однако соотношение интенсивностей не меняется по сравнению с незаполненными ОСУНТ. Необходимо отметить, что область RBM для композита CuI@ОСУНТ, возбужденная при 785 нм, выглядит практически одинаково по сравнению с областью RBM для незаполненных ОСУНТ, возбужденных на длине волны 633 нм. Принимая во внимание акцепторное поведение галидов меди, интеркалированных в ОСУНТ, и изменение условий резонансного возбуждения в композитах [142], мы можем предположить, что оба этих спектра сняты от резонансно-возбужденных трубок с полупроводниковыми свойствами одинаковой хиральности диаметром 1.65 нм. Это указывает, что дополнительный рамановский сдвиг G-моды в области 8-15 см^{-1} происходит для *s*-ОСУНТ диаметром 1.65 нм благодаря влиянию внедренного кристалла на электронную структуру нанотрубок. Этот эффект может быть обусловлен либо увеличением энергии связи C-C при переносе заряда между трубкой и кристаллом CuI, либо непосредственно связями между атомами углерода и меди с помощью негибридизированных p_z -орбиталей нанотрубок [137, 142].

Отметим, что значение сдвига, полученного для *s*-ОСУНТ диаметром 1.65 нм, значительно превышает то же значение сдвига для ОСУНТ диаметром 1.4 нм [137]. Можно предположить, что происхождение этого эффекта обусловлено увеличением количества связей кристалл-углерод на атом углерода трубки. С увеличением диаметра трубки и размера кристалла количество таких связей будет увеличиваться, что приведет к усилению взаимодействия между трубкой и интеркалированным соединением.

Таблица 3.3. Положение RBM и G-пиков рамановских спектров для незаполненных ОСУНТ и для нанокompозита CuI@ОСУНТ, полученных на разных длинах волн возбуждения лазера. Сдвиги положений пиков даны в скобках.

Образец	Энергия лазера, эВ	Доминантная RBM-мода, см^{-1}	Предполагаемый тип ОСУНТ	Положения G-пика (сдвиг G-пика), см^{-1}		
ОСУНТ	1.96	151.9	1.65 нм <i>s</i> -ОСУНТ	1567.1	1577.5	1592.3
CuI@ОСУНТ		156.4	1.60 нм <i>s</i> -ОСУНТ	1569.6	1581.5	1602.3
ОСУНТ	1.58	160.0	1.98 нм <i>m</i> -ОСУНТ	1567.1	1576.4	1594.4
CuI@ОСУНТ		153.6	1.65 нм <i>s</i> -ОСУНТ	1575.0 (+8) *	1589.2 (+11.7) *	1607.4 (+15.1) *

* Значения сдвига даны по сравнению с G-пиками незаполненных ОСУНТ, возбужденных при излучении 1.96 эВ.

Ранее наноккомпозит $1D\text{CuI}@O\text{СУНТ}$ был получен нами на основе трубок, синтезированных электродуговым методом, и исследован методом ВРЭМ. В этом случае диаметр трубок $D_{\text{ср}}$ мал и составлял 1.31-1.40 нм, следовательно, одномерный кристалл формировался в очень ограниченном пространстве и характеризовался либо гексагональной плотноупакованной анионной подрешеткой, либо цепочкой неполных искаженных кубических ячеек с минимальным периодом трансляции. При этом наблюдался обратимый фазовый переход из гексагональной фазы в кубическую [7].

Для нанотрубок, полученных методом каталитического химического испарения из газовой фазы, рассмотрим сначала наноккомпозит с диаметром ОСУНТ $D_{\text{ср}} < 2.0$ нм. Метод ВРЭМ и компьютерное моделирование показали, что анионная подрешетка такого наноккомпозита сформирована цепочкой деформированных ГЦК-ячеек, структурный тип цинковой обманки – ZnS (для катионов в тетраэдрических пустотах) или структурный тип каменной соли – NaCl (для катионов в октаэдрических пустотах). Показано, что части наноккомпозита с разным расположением катионов обратимо переходят друг в друга. Для этих трубок $D_{\text{ср}}$ существенно шире, чем для трубок, полученных электродуговым методом, и одномерный кристалл CuI может формировать полную кубическую элементарную ячейку, транслированную вдоль направления $\langle 110 \rangle$, совпадающего с осью трубок. Скорее всего, именно такая ориентация элементарной ячейки одномерного кристалла позволяет сформировать наиболее прочные связи анионной подрешетки с атомами углерода.

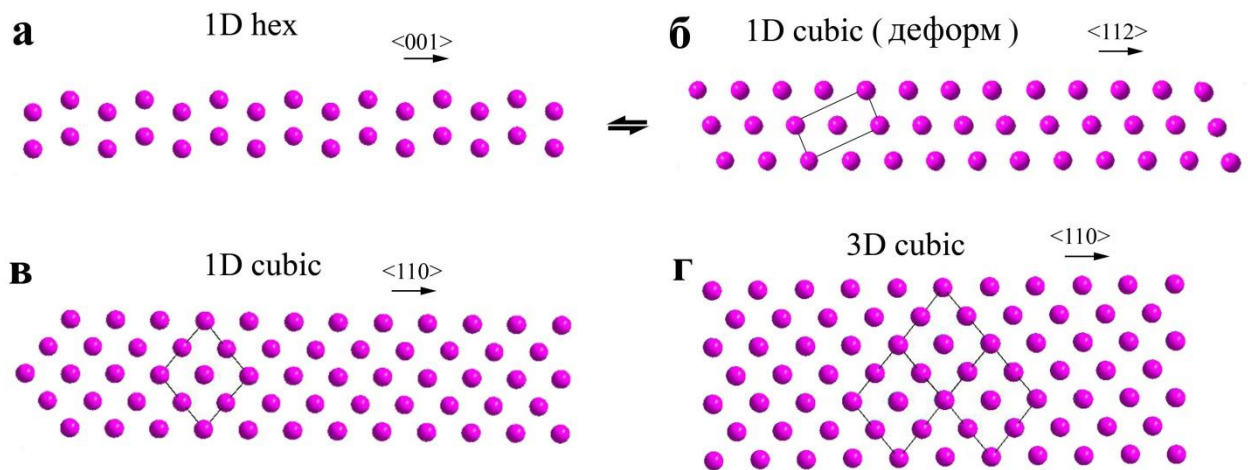


Рис. 3.15. Схема анионных подрешёток йода 1D и 3D кристаллов CuI , сформированных в ОСУНТ различного диаметра: а, б – в трубках, полученных электродуговым методом, в, г – в трубках, полученных CCVD методом. На схемах показано расположение минимального транслируемого элемента.

Таким образом, мы выявили разницу в структуре кристаллов CuI, сформированных внутри ОСУНТ в широком диапазоне диаметров – от 1.31 до 2.5 нм. Обобщая полученные результаты, можно представить следующее схематическое изображение анионных подрешёток иода одномерных и трехмерных кристаллов CuI, сформированных в ОСУНТ различного диаметра (рис. 3.15). На основании диаграммы состояния Cu-I мы сделали вывод, что ГПУ структура формируется в условиях ограниченности пространства, сформированного стенками нанотрубок, полученных электродуговым методом ($D_{\text{ср}} = 1.31-1.40$ нм), которые давят на растущий кристалл (рис. 3.15а) [6]. Кубическая модификация характерна для 3D кристалла CuI, поэтому одномерные кристаллы с решеткой, близкой к кубической, наблюдаются локально, а для формирования полной кубической ячейки внутри трубки не хватает места (рис. 3.15б). Можно предположить, что вместо этого формируется цепочка неполных элементарных ячеек [7]. Если не принимать во внимание условия их формирования, можно охарактеризовать структуру одномерного кристалла как цепочку моноклинных элементарных ячеек. Под пучком электронов наблюдается обратимый фазовый переход из гексагональной структуры в неполную кубическую. Мы делаем предположение, что фазовый переход происходит в результате нагрева решетки (увеличения энергии решетки).

При увеличении диаметра ОСУНТ до $D = 1.8$ нм образуется только кубическая модификация кристалла (рис. 3.15в). Кубические элементарные ячейки сопрягаются по ребру [001]. Такая ориентация одномерного кристалла относительно нанотрубки позволяет образовывать наибольшее количество связей между анионами (катионами) одномерного кристалла и атомами углерода, расположенными в стенке нанотрубки.

В случае $D > 2$ нм необходимость и возможность формирования одномерного кристалла пропадает. Кристалл имеет такую же ориентацию $\langle 110 \rangle$ вдоль оси нанотрубки, однако у него появляется возможность роста в радиальном направлении (рис. 3.15г). Кристалл формируется более чем одной цепочкой кубических элементарных ячеек. Анализ резонансного рамановского рассеяния заполненных трубок большого диаметра показал увеличение перехода заряда между нанотрубкой и интеркалированным кристаллом по сравнению с полупроводниковыми ОСУНТ малого диаметра. Это предполагает сильное взаимодействие CCVD ОСУНТ с внедренным соединением при увеличении диаметра нанотрубки, что вытекает из увеличения количества связей CuI – C на углеродный атом.

3.4. 1D TbBr_x@ОСУНТ

Для наноконпозитов 1DTbBr_x@ОСУНТ было обнаружено 6 основных типов изображений, часть из которых являются различными проекциями одной и той же структуры, а другие характеризуют различные типы одномерных кристаллов, образованных за счёт ухода атомов брома [143-145].

Большинство типов структуры можно было наблюдать в серии изображений, полученных при съёмке образца в течение некоторого времени. При этом под воздействием электронного пучка наблюдалось вращение одномерного кристалла в канале нанотрубки. Получение серии таких изображений позволило установить связь между различными проекциями 1D кристалла. В результате анализа различные изображения были объединены в три группы, описывающие 3 варианта структуры в зависимости от числа атомов брома на элементарную ячейку, т.е. в каждой группе изображения характеризуют различные проекции одного типа структуры 1D кристалла [144-145].

К **первой группе** изображений относится основная структура с наиболее полной тетрагональной ячейкой, в которой теоретически может уходить один центральный атом брома (рис. 3.16).

Ко **второй группе** изображений относятся одномерные кристаллы с моноклинной решёткой с единичными, парными или регулярными вакансиями, образующимися из-за ухода отдельных атомов брома, расположенных как на периферии, так и в центре ячейки.

К **третьей группе** изображений относятся одномерные кристаллы с моноклинной решёткой со значительной потерей как периферийных, так и центральных рядов атомов брома.

Первая группа изображений характеризует структуру 1D кристалла TbBr_x с наиболее полной тетрагональной ячейкой без деформации в ОСУНТ (19,0) (рис. 3.16). ВРЭМ-изображение такой метананотрубки, шариковая модель кристалла и соответствующее расчетное изображение в проекции (110) представлены на рис. 3.16а,б,в соответственно. Мотив структуры на рис. 3.16а характеризуется псевдопериодичностью субъединиц d_1 и d_2 (среднее значение $d_1=3.92 \text{ \AA}$, $d_2=4.07 \text{ \AA}$, $d_{1+2}=4.0 \text{ \AA}$), при этом направление [001] решетки нанокристалла совпадает с осью нанотрубки. В этом случае 1D кристалл растёт в недеформированной ОСУНТ. На рис. 3.16г представлен фрагмент той же самой области при разных значениях дефокуса, где можно видеть, что трубка типа (n,0) характеризуется периодичностью $d_c = 2.06 \text{ \AA}$. В этом случае наблюдается квазиэпитаксиальное соответствие кластеров углерода в трубке, которое отмечено белыми стрелками. Изображение этой структуры, полученное в режиме HAADF STEM, приведено на рис. 3.16д. Необходимо отметить, что для этой группы соотношение Br/Tb = 3.25.

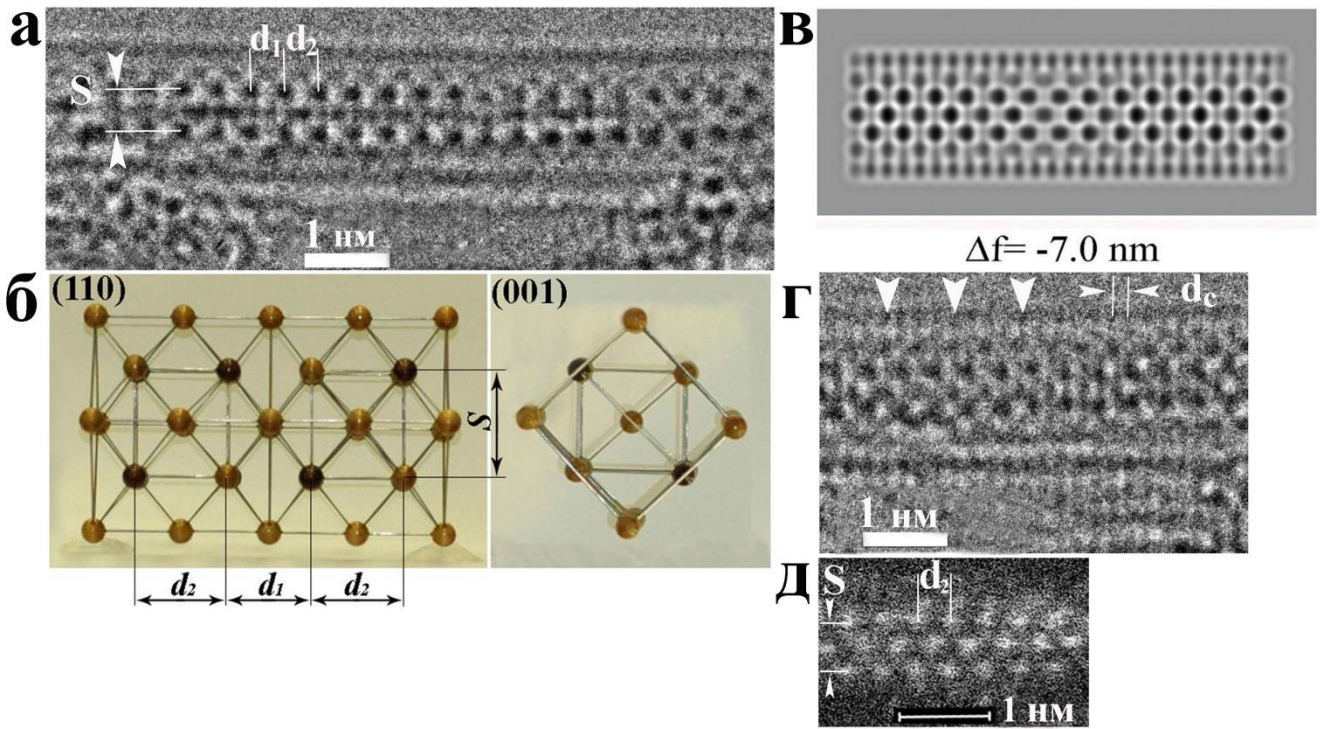


Рис. 3.16. ВРЭМ-изображение первого типа структуры $1D TbBr_x @ OCUNT$ (а), шариковая модель этой структуры в двух проекциях (б), соответствующее расчётное изображение 1D кристалла в ОСУНТ (19,0) (в), фрагмент ВРЭМ-изображения (а) с другой дефокусировкой, где наблюдается характерная для трубки (n,0) периодичность $d_c = 2.06 \text{ \AA}$ (г). Здесь наблюдается квазиэпитаксиальное соответствие кристалла и кластеров С в стенке ОСУНТ (белые стрелки). HAADF HRSTEM-изображение для этой мета-нанотрубки, 300 кВ (д).

Предполагается, что небольшая разница между параметрами d_1 и d_2 объясняется псевдопериодическим расположением атомов брома внутри тетраэдров тербия. Отсутствие атомов брома в центрах тетраэдров подтверждается экспериментально и будет обсуждено ниже. Из-за нагрева под электронным пучком атом брома, расположенный в центре тетраэдра брома (тербия) уходит, и таким образом образуется вакансия, в результате чего ковалентные связи Tb-Br заменяются на металлическую связь Tb-Tb, что сопровождается смещением атомов тербия к центру тетраэдра.

Вторая группа. Один из примеров структуры 1D кристалла, относящийся ко второй группе, показан в левой части ВРЭМ-изображения на рис. 3.17. Он отличается от структуры первого типа появлением клинообразного дефекта (белая стрелка). Мы интерпретируем этот дефект, появляющийся из-за ухода одного атома брома. В правой части ВРЭМ изображения на рис. 3.17 наблюдается иная структура, которая будет обсуждаться ниже.

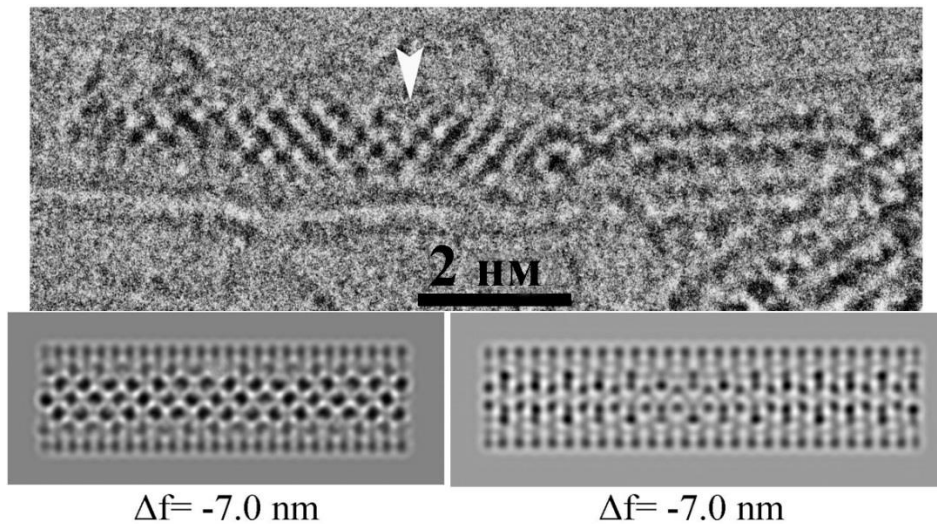


Рис. 3.17. ВРЭМ-изображение второго (левая часть) и третьего (правая часть) типа структуры $1D TbBr_x@OSUNT$ и соответствующие им расчетные изображения. Стрелкой обозначена одиночная вакансия.

ВРЭМ-изображения, приведенные на рис. 3.18а-в, выбраны из серии микрофотографий и представляют собой типичные для второй группы изображения структуры $1D TbBr_x$, где одномерный кристалл вращается внутри нанотрубки, демонстрируя различные проекции. Подобную серию изображений можно назвать времяразрешающей 4D электронной микроскопией. Описание структуры с парными вакансиями целесообразно начать с рис. 3.18б. Эти дефекты образуются благодаря уходу пар атомов брома. На рис. 3.18в такие дефекты одномерного кристалла наблюдаются в проекции (110) и выглядят как поры в форме ромба (белые стрелки). На рис. 3.18б представлена проекция (1-10) структуры нанокристалла, развёрнутая по отношению к описанному изображению на 90° . На этой проекции парные вакансии выглядят как два клинообразных дефекта, которые также отмечены белыми стрелками.

При анализе ВРЭМ-изображений наблюдались большие колебания диаметра вдоль одной и той же ОСУНТ (рис. 3.18), которые коррелируют с изображениями структуры $1D$ кристалла. Диаметры нанотрубок, изображенных на рис. 3.16а и 3.18б, приведены в табл. 3.4. Учитывая колебания диаметра трубки на рис. 3.18, можно предположить, что в левой части рис. 3.18в она имеет в сечении эллипсоидальную форму и проецируется вдоль малой оси эллипса. В правой части ОСУНТ кристалл наблюдается вдоль большой оси эллипса. Это означает, что из-за асимметрии ячейки нанотрубки с диаметром меньше 1.4 нм деформируется $1D$ кристаллом. Расчетное изображение для такой метананотрубки было выполнено условно для трубки с индексами хиральности (17.0).

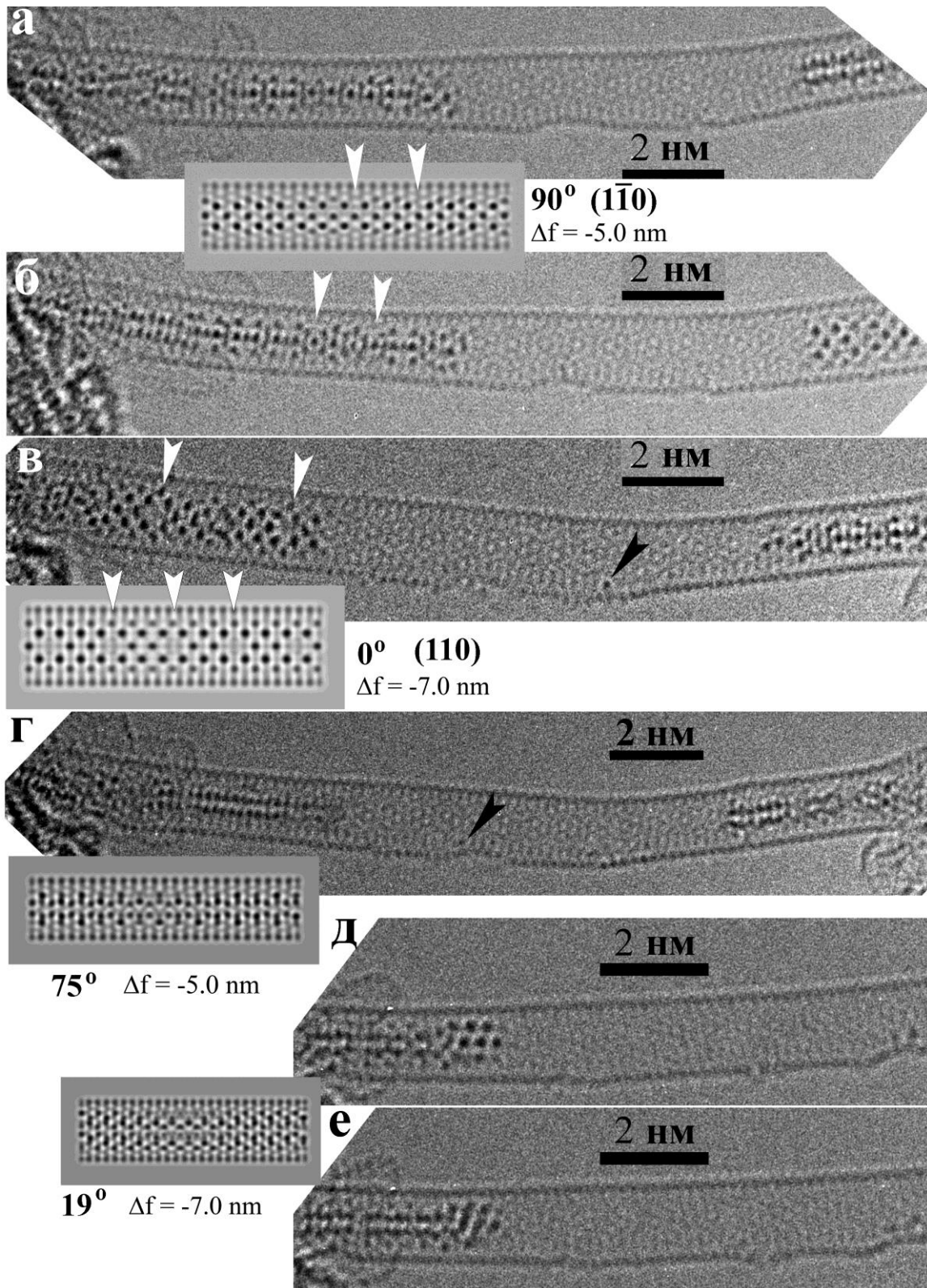


Рис. 3.18. ВРЭМ-изображения нанокompозита $1\text{DTbBr}_x@\text{OSUNT}$, выбранные из последовательной серии кадров и их расчетные изображения: (а, б, в) – второй тип структуры с парными вакансиями, указанными белыми стрелками; (г) – третий тип структуры, где отсутствуют два периферийных и один центральный ряд атомов брома, 1D кристалл повернут на 75° вокруг оси нанотрубки; (д, е) – третий тип структуры, где отсутствует только центральный ряд атомов брома, 1D кристалл повернут на 19° вокруг оси нанотрубки.

Анализ изображений деформированного кристалла показывает, что его структура не может быть интерпретирована с помощью тетрагональной решетки, принятой для первой группы. Можно предположить, что симметрия кристалла понижается до моноклинной ячейки [146]. Элементарная ячейка для такой решётки обозначена на компьютерной модели (рис. 3.20а). Соотношение атомов Вг/Тб на ячейку составляет 2.66.

Таблица 3.4. Характерные размеры для структуры метананотрубок первого (рис. 3.16) и второго (рис. 3.18) типов

	Рис. 3.16а	Рис. 3.18б (левая часть ОСУНТ)	Рис. 3.18б (правая часть ОСУНТ)	Рис. 3.18в (левая часть ОСУНТ)	Рис. 3.18в (правая часть ОСУНТ)
Средний диаметр ОСУНТ	14.4 Å (19,0)	12.6 Å (17,0)	14.6 Å (17,0)	15.4 Å (17,0)	12.3 Å (17,0)
d, Å	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
S ₁ , Å	5.0	3.8	5.0	4.9-5.0	-
S ₂ , Å	8.7	8.7	8.8	8.8	6.0

Периодичность нанокристалла вдоль оси нанотрубки (d) в данном случае сохраняется такой же, как и для исходной структуры (рис. 3.16).

В проекции (110) с ромбическими дефектами кристалл имеет достаточную жесткость для того, чтобы деформировать нанотрубку и придать её сечению эллипсообразную форму (рис. 3.18в). Когда кристалл поворачивается примерно на 90°, он наблюдается в другой проекции, где парные вакансии выглядят как парные клинья (рис. 3.18б, стрелки).

Вариант структуры, относящийся ко второй группе изображений, наблюдается на HAADF STEM-изображениях на рис. 3.19. Эта структура подобна структуре, описанной на рис. 3а-в, с той разницей, что парные вакансии расположены регулярно, т.е. присутствуют в каждой элементарной ячейке (рис. 3.19а), а соотношение атомов Вг/Тб = 2.5. Такие регулярные вакансии наблюдались на длинах 1D кристаллов около 30 нм (рис. 3.19б). В некоторых случаях был виден поворот нанокристалла на 180° вокруг кристаллографического направления [001].

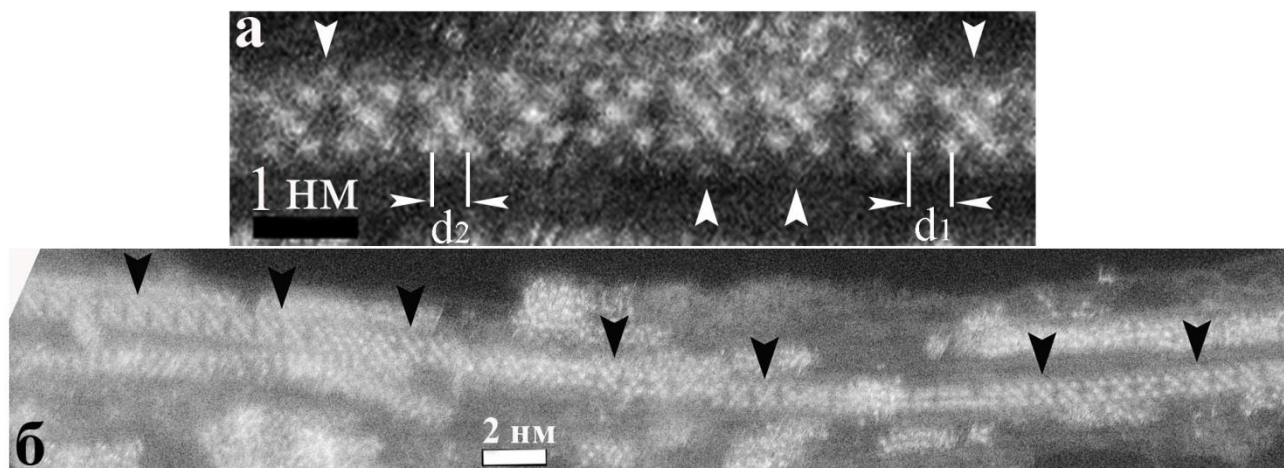


Рис. 3.19. HAADF HRSTEM-изображение второго типа структуры $1D TbBr_x@OSUNT$ с регулярными парными вакансиями, периферийные атомы Br отмечены белыми стрелками (а). Структура наблюдается на продолжительном участке нанокompозита (б).

Третья группа. В каналах ОСУНТ наблюдаются «узкие» кристаллы двух типов с моноклинной ячейкой. Первый характеризуется зигзагообразной структурой, где периферийные атомы брома не визуализируются (рис. 3.17, 3.18г). Второй имеет зигзагообразную структуру с периферийными атомами брома (рис. 3.18д,е). В первом случае модель нанокристалла, соответствующая проекции (110), где центральные и периферийные ряды атомов брома отсутствуют, просматривается повернутой примерно на 75° относительно оси метананотрубки (рис. 3.20в). Во втором случае, модель, соответствующая проекции (110), где отсутствует лишь центральный ряд атомов брома, просматривается повернутой примерно на 19° относительно оси метананотрубки (рис. 3.20г). В результате просматриваются или 4 атома брома, или две пары атомов Tb и Br (рис. 3.18д,е).

На рис. 3.20 представлены модели $1D TbBr_x$ с моноклинной решеткой в искаженной ОСУНТ с индексами хиральности (17,0). Когда ряд атомов брома, расположенных на периферии, уходит из элементарной ячейки одномерного кристалла, эллиптичность нанотрубки увеличивается, и минимальное расстояние между атомами тербия нанокристалла и углерода в графеновом слое стенки ОСУНТ составляет 2.2 \AA . Такая модель объясняет существование «узких» кристаллов, где отсутствуют ряды периферийных и центральных атомов брома (рис. 3.18). В этом случае после поворота на 75° метананотрубки с «узким» кристаллом внутри наблюдались такие же ВРЭМ-изображения, как на рис. 3.17 (правая часть) и рис. 3.18г. Переход от структуры, изображенной на рис. 3.18а (правая часть), к структуре, изображенной на рис. 3.18б (правая часть), может служить частичным подтверждением предложенной модели.

Однако, в случае ВРЭМ-изображений на рис. 3.18д,е, которые являются продолжением серии, периферические атомы хорошо различимы.

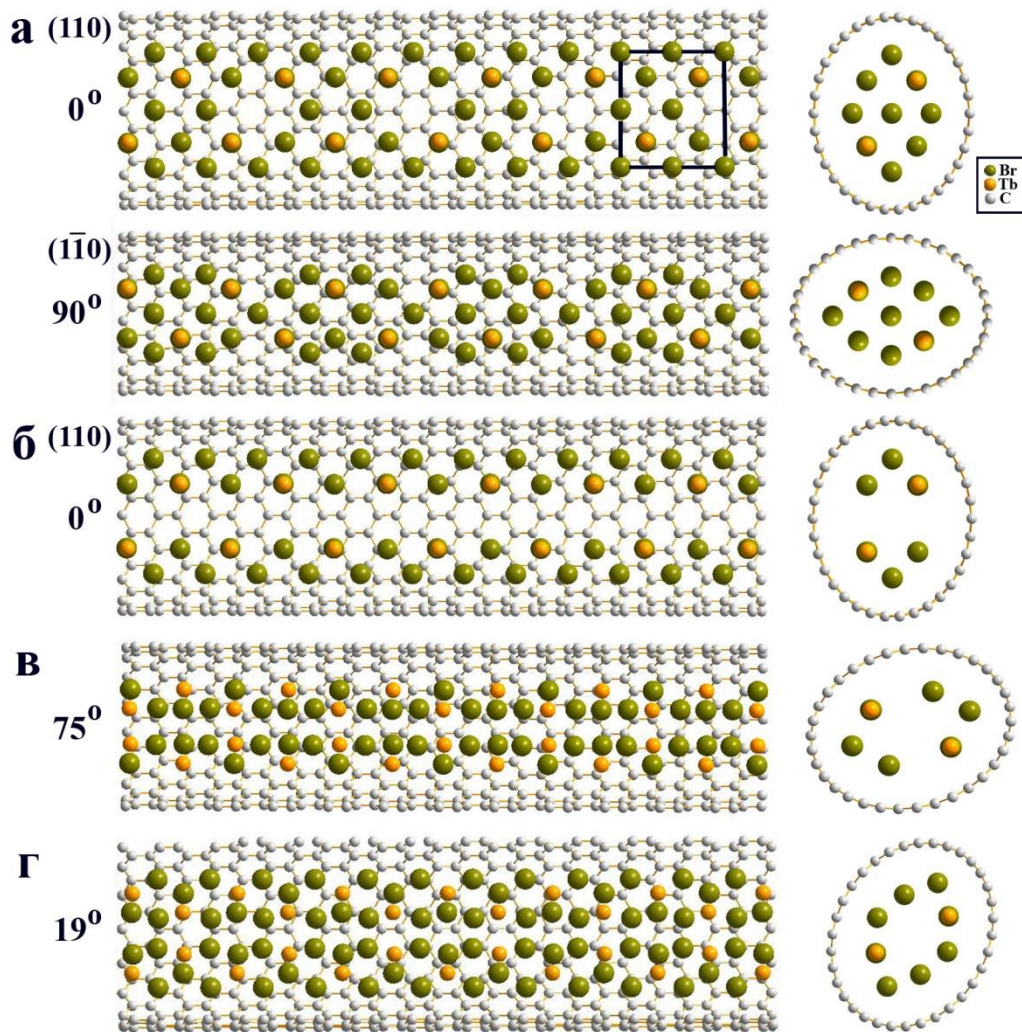


Рис. 3.20. Компьютерные модели структур 1D TbBr_x в деформированных ОСУНТ (17,0): а – две проекции нанокристалла второго типа с парными вакансиями (прямоугольником выделена элементарная ячейка), б – проекция (110) нанокристалла третьего типа с отсутствием центрального и двух периферийных рядов атомов брома, в – та же модель нанокристалла третьего типа (б), повернутая относительно проекции (110) на 75°, г – модель нанокристалла третьего типа с отсутствующим центральным рядом атомов брома, повернутая на 19° относительно проекции (110).

Ещё один тип изображений, относящийся к третьей группе, показан на рис. 3.21. Это тот же тип изображения, который относится к первому варианту «узких» кристаллов, но в проекции (110) без поворота. Шариковая модель этого нанокристалла представлена на рис. 3.21б. Судя по всему, в случае ОСУНТ малого диаметра трубка также будет иметь в сечении эллиптическую форму. В этом случае соотношение Br/Tb = 2.0.

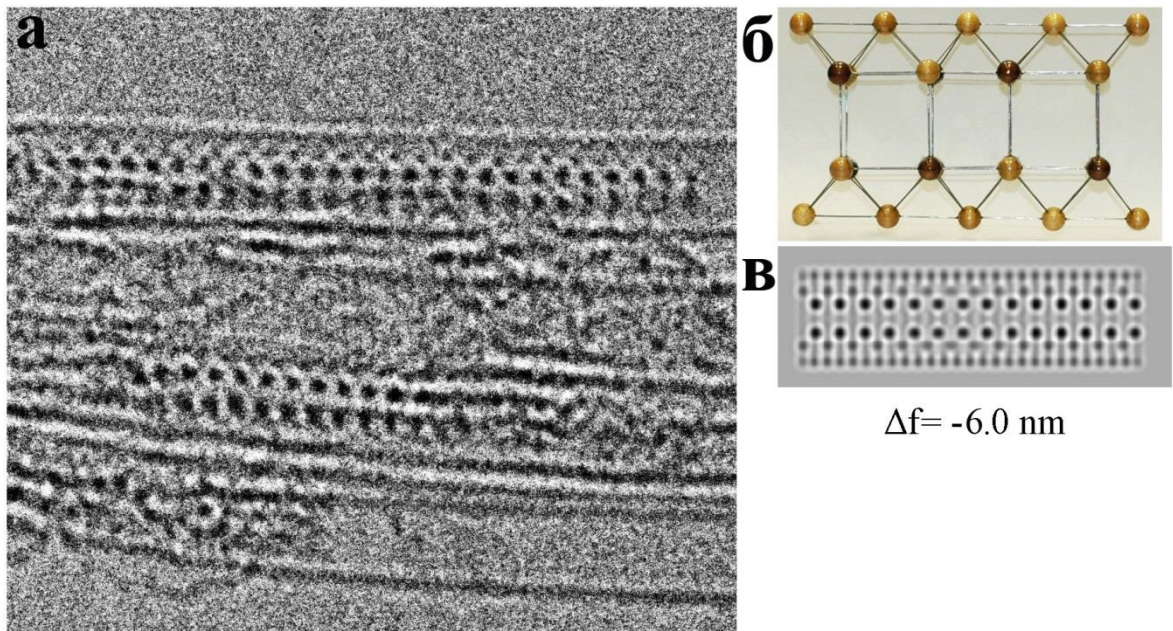


Рис. 3.21. ВРЭМ-изображение третьего типа структуры $1D\text{TbBr}_x@\text{OSUNT}$ (а), шариковая модель 1D кристалла в проекции (110), где отсутствуют центральный и периферийный ряды атомов, (б) и соответствующее расчетное изображение (в).

Электронные свойства

Характерные спектры оптического поглощения ОСУНТ представлены сериями электронных переходов между сингулярностями ван Гоффа в нанотрубках с металлическими (E_{11}^M) или полупроводниковыми (E_{xx}^S , $x = 1,2,3$) свойствами (рис. 3.22). В соответствии с хорошо известным сценарием Катауры [139], спектр для пустых ОСУНТ соответствует трубкам диаметром 1.4 нм. После капсулирования кристалла в нанотрубке этот спектр значительно изменяется: наиболее существенное отличие касается полного подавления электронных переходов E_{11}^S , которые наблюдались ранее. Это может соответствовать сдвигу уровня Ферми ниже самых высоких заполненных или выше самых низких незаполненных сингулярностей ван Гоффа ОСУНТ полупроводникового типа. Первый случай относится к акцепторному поведению кристаллов TbBr_x , т.е. переходу электронов со стенки нанотрубки на кристалл. Второй случай отражает донорное поведение кристаллов TbBr_x и оккупацию пустых сингулярностей ван Гоффа в зоне проводимости ОСУНТ. Дальнейший анализ спектров оптического поглощения показывает незначительный спад энергии перехода E_{11}^M , предполагающий уменьшение ширины энергетических щелей между сингулярностями ван Гоффа в электронной структуре нанокompозитов. Это подразумевает необходимость описания электронной структуры композитов вне модели “жесткой связи” (rigid band structure).

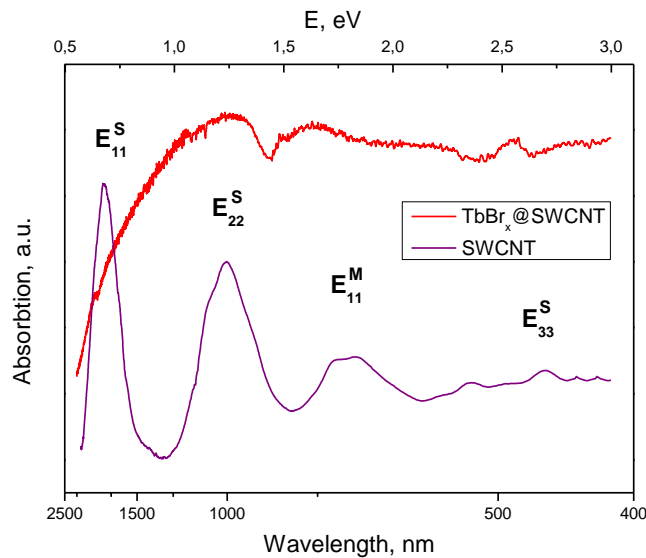


Рис. 3.22. Спектры оптического поглощения для пустых ОСУНТ и нанокompозита 1DTbBr_x@ОСУНТ.

Рамановские спектры нанокompозитов, полученные с использованием источников возбуждения с длинами волн 514, 633 и 685 нм (2.41; 1.96; 1.58 эВ соответственно) демонстрируют значительные изменения как в RBM-области, так и в G-области спектров (рис. 3.23). Обычно капсулирование кристалла внутри трубки вызывает существенный сдвиг резонансных частот Рамановского рассеяния, что приводит к изменениям в RBM-области спектра [142, 147]. С другой стороны, адекватное сравнение спектров можно осуществить в случае резонансного возбуждения для ОСУНТ одинакового типа. Нужно отметить, что RBM-область спектра для нанокompозита 1DTbBr_x@ОСУНТ, возбужденная на длине волны 785 нм, выглядит почти так же, как та же область, полученная для пустых ОСУНТ, при возбуждении на длине волны 633 нм. Принимая во внимание сдвиг зоны оптического поглощения для E_{11}^M в область более низких энергий, можно предположить, что оба этих спектра возникают при наличии резонансно возбужденных нанотрубок с металлическими свойствами той же хиральности и значением диаметра 1.4 нм. Это свидетельствует о наличии дополнительного сдвига G-области на величину 12 cm^{-1} , который происходит для м-ОСУНТ (металлических) диаметром 1.4 нм, благодаря влиянию внедренного кристалла на электронные свойства нанотрубок. G-области других спектров также свидетельствуют о сдвигах в сторону более высоких частот. Все профили G-областей, полученные для нанокompозитов 1DTbBr_x@ОСУНТ, относятся к трубкам с полупроводниковыми свойствами, что указывает на возможность формирования энергетической щели в плотности состояний мета-нанотрубок и необходимости описания их электронной структуры вне модели жесткой связи.

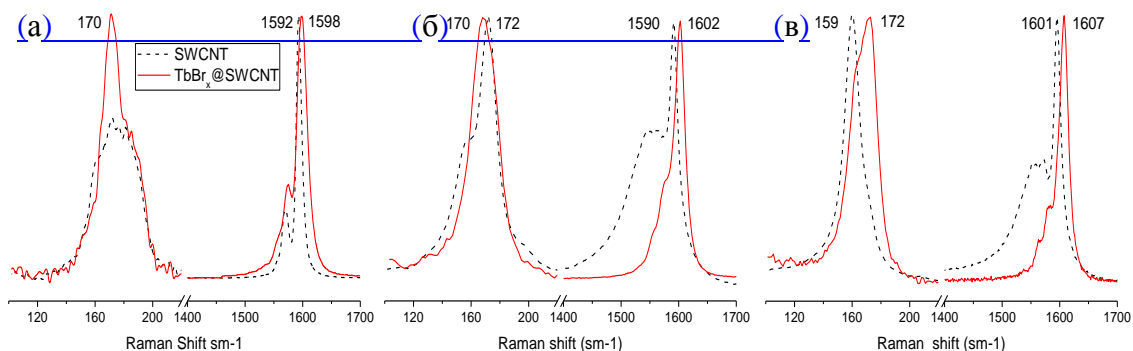


Рис. 3.23. RBM и G-области Рамановских спектров для пустых ОСУНТ и нанокompозита $1D TbBr_x@OСУНТ$, полученных на длинах волн 514 нм ($h\nu=2.41$ эВ) (а), 633 нм ($h\nu=1.96$ эВ) (б) и 785 нм ($h\nu=1.58$ эВ) (в) возбуждения лазера.

В соответствии с более ранними исследованиями [137], изменения, наблюдаемые как с помощью данных, полученных методом оптической адсорбции, так и рамановского рассеяния, могут соответствовать переходу заряда электронов со стенок нанотрубок на нанокристаллы (акцепторное допирование ОСУНТ). Для прояснения природы химического взаимодействия между одномерным бромидом тербия и нанотрубкой был проведен EDX-анализ локальностью около 5 нм индивидуальных нанокompозитов и пучков, состоящих из 3-5 нанокompозитов. Все полученные спектры указывают на то, что стехиометрическое соотношение атомов Tb:Br колеблется в пределах 1:2.4-1:3.2 с небольшим избытком атомов тербия по сравнению со стехиометрией объемного кристалла $TbBr_3$.

Такое изменение стехиометрии может быть объяснено как с помощью допирования трубки внедренным кристаллом-акцептором, так и деградацией композита под пучком электронов. Стабильность родительской структуры композита $1D TbBr_{3.25}@OСУНТ$ была подтверждена DFT-моделированием. Расчеты также свидетельствуют о допировании ОСУНТ одномерным кристаллом $TbBr_{3.25}$ с понижением уровня Ферми до значения 0.61 эВ (ниже первой сингулярности ван Гоффа) [145]. В соответствии с DFT-моделированием, дальнейшее уменьшение соотношения Tb:Br (структура третьей группы) приводит к появлению локализованных связей Tb-C и дополнительной потере электронов с $2p_z$ орбиталей углеродных связей, а также дальнейшему понижению уровня Ферми.

Таким образом, структура первого типа (первой группы) может формироваться в ОСУНТ с диаметром $D_{cp} \geq 1.4$ нм. Анализ распределения ОСУНТ по диаметрам свидетельствует о том, что таких нанотрубок большинство.

Первоначально мы предполагали, что второй и третий тип структуры (группы) является производным от первого типа, образовавшегося в результате радиационных повреждений.

Однако, второй тип структуры явно кристаллизовался в ОСУНТ малого диаметра ($D_{cp} < 1.4$ нм), что привело к деформации трубок и формированию дефектной структуры нанокристаллов. 1D кристалл $TbBr_x$ в таких метананотрубках мог формироваться с частичной потерей атомов брома.

Радиационные повреждения структуры первого и второго типов могут привести к дальнейшей потере части атомов брома, что ведет к появлению структур третьего типа, как правило, не вызывающих деформации трубок. На такую возможность указывает переход 1D кристалла с клиновидным дефектом (вакансией) в сильно обеднённую бромом структуру третьего типа (рис. 3.17).

При исследовании 1D кристаллов $TbBr_x$ методом HAADF HRSTEM при ускоряющем напряжении 300 кВ мы наблюдали существенно большие повреждения, вплоть до полного распада структуры. Однако отдельные, сильно поврежденные фрагменты наблюдались для всех трёх групп структур.

Тип наблюдаемой структуры 1D $TbBr_x$ определяется следующими факторами.

1. Уменьшением количества атомов брома в ячейке (уход одного или нескольких атомов) при фиксированной подрешетке атомов брома, обусловленным возникновением дефектов типа вакансий.
2. Эллипсообразной деформацией ОСУНТ одномерным кристаллом, в результате чего дополнительно могут уходить периферийные и центральные ряды атомов брома при фиксированной подрешетке атомов тербия.
3. Радиационными повреждениями нанокристалла под пучком электронов

Указанные изменения структуры меняют стехиометрию и распределение заряда в метананотрубке.

На микрофотографиях наблюдаются три основных типа структуры $TbBr_x$. Положения атомов тербия в решетке 1D кристалла не подвержены значительным изменениям. Эти три типа структуры являются результатом формирования неполной ячейки из-за ограниченного пространства внутреннего канала ОСУНТ и облучения пучком электронов в микроскопе. Наблюдается образование ОСУНТ эллиптической формы при формировании кристаллов второй и третьей групп. В этом случае минимальное расстояние между атомами тербия и ближайшими атомами углерода в стенке ОСУНТ снижается до 2.2 Å для деформированной ОСУНТ. Расстояние Tb-C, наблюдаемое для структуры первой группы, с наиболее полной ячейкой составляет 3.5 Å. Существование разнообразия структур кристаллов 1D $TbBr_x$ может быть объяснено различной степенью окисления атомов тербия. Можно предположить, что процесс ухода атомов начинается с ухода атомов брома, расположенных в центрах тетраэдров Br (Tb) в каждой ячейке. При этом атомы тербия сближаются друг с другом. В результате

формируются металлические связи Tb-Tb. Это сопровождается уходом одного или двух периферических атомов брома, что приводит к образованию парных вакансий. Все эти процессы стимулированы деформацией нанотрубки и радиационными повреждениями. Этот эффект наилучшим образом визуализируется при исследовании методом HAADF HRSTEM при ускоряющем напряжении 300 кВ. Рассчитанное соотношение Br/Tb для кристаллов 1D TbBr_x с различной структурой представлено в таблице 3.5. Уменьшение содержания брома в нанокристаллах под воздействием пучка электронов также подтверждается с помощью локального энерго-дисперсионного анализа.

Таблица 3.5. Расчетные соотношения Br/Tb (на 1 атом Tb) для трёх групп 1D кристаллов TbBr_x с различной структурой

	I группа	II группа	III группа
Br/Tb	3.25	2.66-2.5	2.0

Разнообразие стехиометрических соотношений внедренного соединения ведет к появлению избыточного заряда внедренного нанокристалла и акцепторному допированию ОСУНТ. Обнаруженное непрерывное изменение стехиометрии для метананотрубок 1DTbBr_x@ОСУНТ под воздействием электронного излучения открывает возможность контроля электронной структуры ОСУНТ.

Глава 4. Структура нанокompозитов на основе углеродных носителей, декорированных металлами, для каталитических систем

4.1. ОСУНТ со связующими полимерами, декорированные платиной (X/ОСУНТ)

4.1.1. Структура нанокompозита Pt/ ПДДА/ОСУНТ

Приведенные на рис. 4.1 HAADF STEM-изображения демонстрируют общую картину распределения частиц платины/рутения в полимере на тяжах ОСУНТ. В обоих случаях частицы металлов располагаются довольно равномерно (рис. 4.1а-в). Максимальный размер агломератов составляет 20 нм (рис. 4.1а, рамка). При большем увеличении видно, что частицы металлов или их группы имеют тенденцию располагаться вдоль осей ОСУНТ (рис. 4.1б), особенно там, где слой ПДДА тоньше.

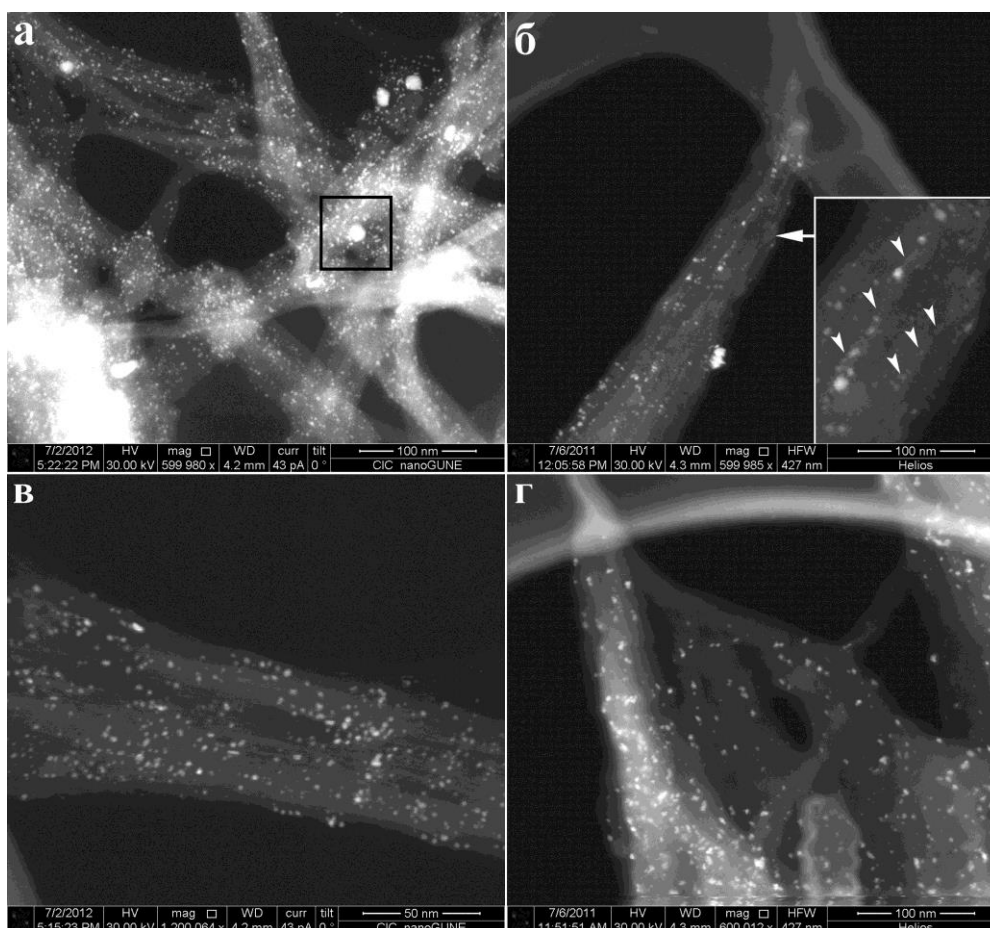


Рис. 4.1. HAADF STEM-изображения композитов с наночастицами Pt и Ru: а – общий вид (квадратом выделен конгломерат максимального размера), б – частицы Pt-Ru, ориентированные вдоль тяжа ОСУНТ, в – изображение с максимальным увеличением, г – равномерное распределение частиц платины на тяжах ОСУНТ.

На рис. 4.2 приведено изображение с высоким разрешением тонкого тяжа ОСУНТ, состоящего из нескольких нанотрубок, и края более толстого тяжа. В этих местах из-за малой толщины объектов можно получить ВРЭМ-изображение композита хорошего качества. Видно, что на краю тяжей слой полимера не образует сплошного покрытия на трубках, поэтому можно различить отдельно фрагменты ПДДА и непокрытые участки ОСУНТ, а также увидеть контраст от стенок нанотрубок сквозь оболочку полимера. Можно наблюдать, что нанотрубки окружены полимером, который покрывает и связывает их тяжи. При этом в местах разрыва или отслоения полимера видно, что он закреплён на стенке углеродной трубки (рис. 4.2, белые стрелки). При этом периодичность структуры ПДДА совпадает с периодичностью, характеризующей расположение атомов в стенке ОСУНТ. С другой стороны, нельзя исключать тот факт, что на краях тяжей, несмотря на низкие ускоряющие напряжения, мы могли наблюдать не сам полимер с исходной структурой, а продукты его разрушения под пучком электронов (например, фуллерены и фрагменты графеновых плоскостей). В этом случае наблюдаемое совпадение периодичности легко объяснимо.

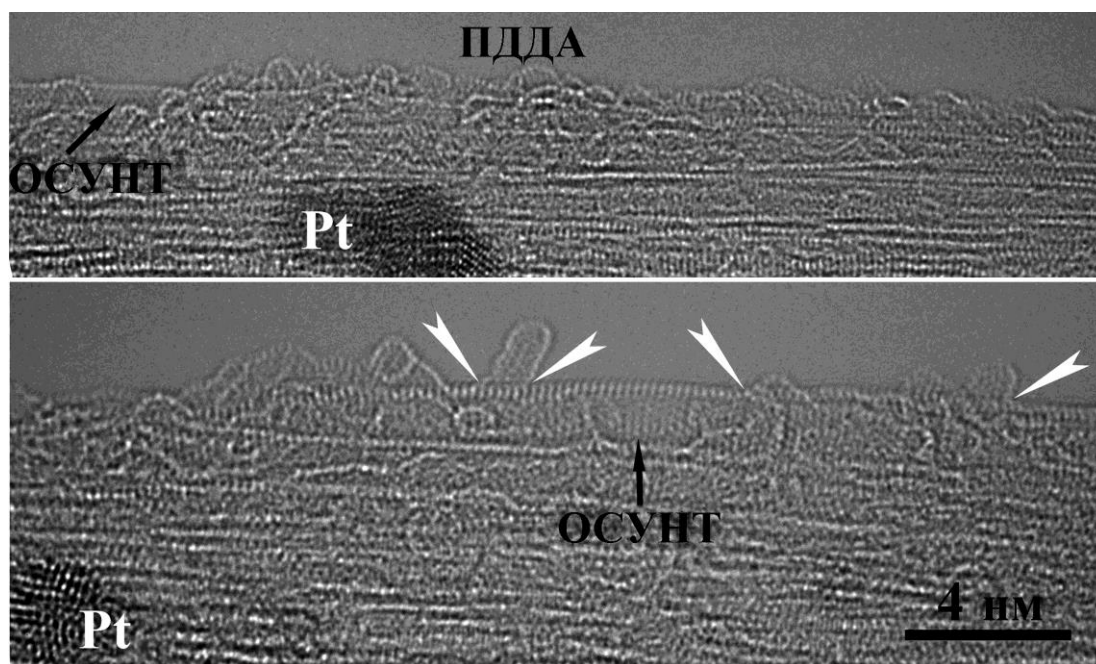


Рис. 4.2. ВРЭМ-изображение фрагментов тяжей ОСУНТ с ПДДА: белые стрелки – места стыковки молекул ПДДА со стенками ОСУНТ; чёрные стрелки – ОСУНТ без ПДДА.

На светлопольных ПЭМ-изображениях хорошо видно, что частицы металлов располагаются на тяжях с полимером в виде агломератов, большинство из которых не превышает 10 нм (рис. 4.3а). В отличие от композитов с наночастицами платины и рутения, в образцах Pt/ПДДА/ОСУНТ наблюдали более мелкие агломераты частиц платины, которые более равномерно распределялись по тяжам ОСУНТ в слое ПДДА. Отдельные частицы также

распределены по поверхности тяжелой ОСУНТ и имеют размеры 1-4 нм. Это хорошо совпадает со средним размером частиц (3.2 нм), рассчитанным, исходя из количества осажденной платины, найденного методом адсорбционно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой, и величины поверхности, определенной электрохимическим методом [9]. Судя по высоте соответствующих энерго-дисперсионных пиков платины и рутения, можно заключить, что количество рутения в образцах значительно меньше, чем платины (рис. 4.3б).

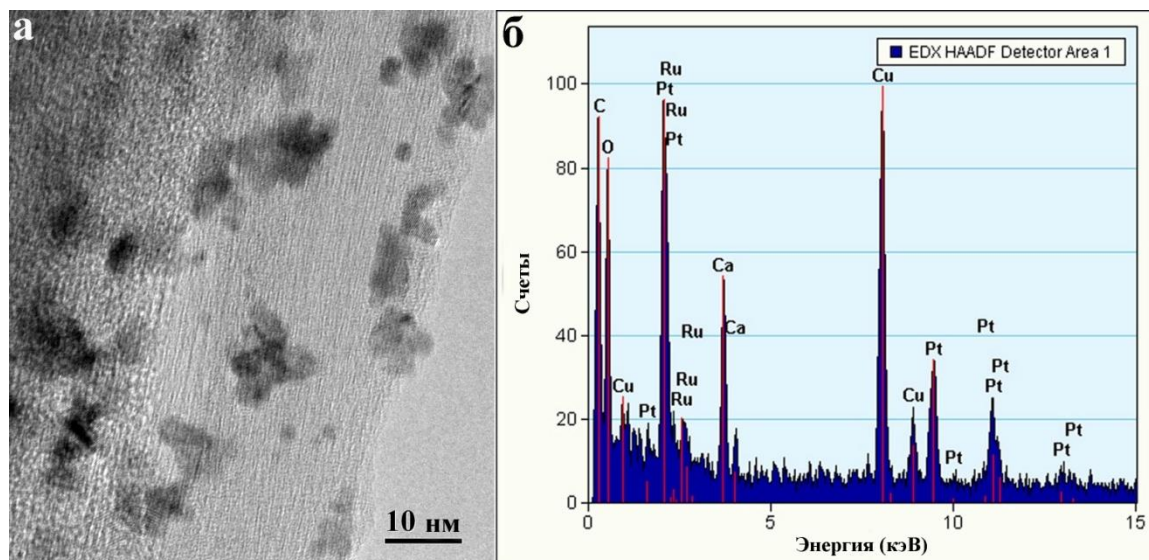


Рис. 4.3. ПЭМ-изображение агрегатов наночастиц платины и рутения (а) и соответствующий энерго-дисперсионный спектр от композита с Pt и Ru (б).

В структуре наночастиц наблюдаются дефекты кристаллического строения, в основном двойники (рис. 4.4). Характерно, что одна частица может содержать несколько двойников (рис. 4.4б-г, плоскости двойникования обозначены белыми стрелками). В случае, когда в центре частицы располагается дисклинация, а границы двойников образуют лучи из центра к периферии, частицы обнаруживают оси симметрии пятого порядка (рис. 4.4в). При этом на поверхности частиц такого малого размера образуются ступени, высота которых сравнима с межатомным расстоянием (рис. 4.4г).

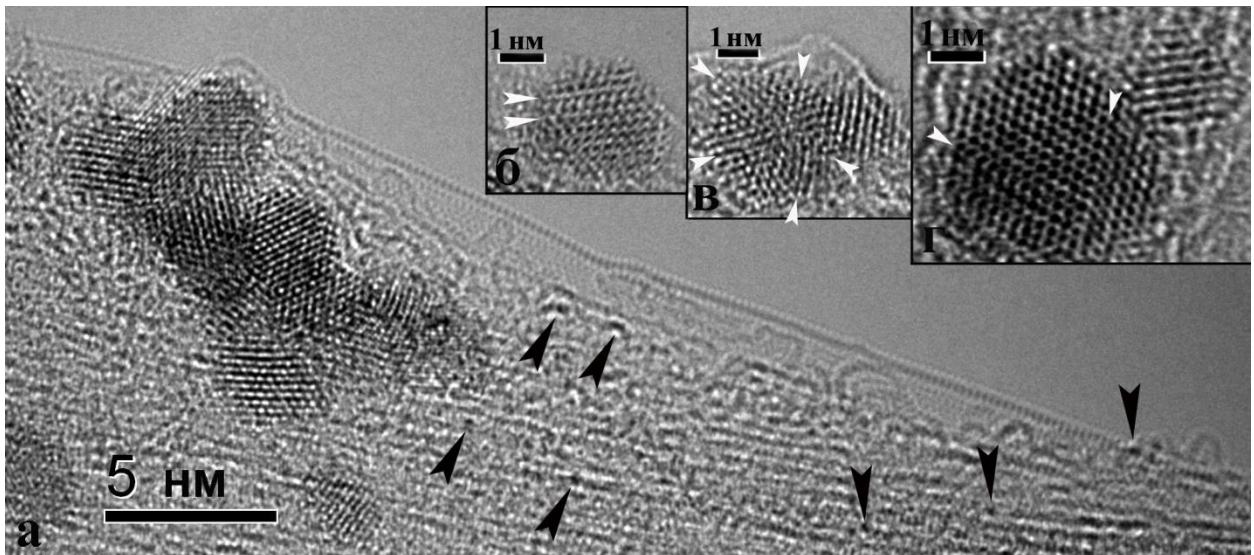


Рис. 4.4. ВРЭМ-изображение структуры Pt/ПДДА/ОСУНТ: конгломераты частиц Pt и отдельные дефектные частицы (на вставках), белыми стрелками обозначены границы двойников, черным – кластеры платины. Конгломераты частиц платины (а) и отдельные дефектные частицы на вставках (б-г).

Причину такого поведения более мелких частиц можно объяснить, исходя из структуры, выявленной на приведенных ВРЭМ-изображениях: ступеньки на поверхности наночастиц металлов, существующие вследствие образования двойников, служат местами преимущественного (облегченного) прикрепления групп атомов, которые при дальнейшей агломерации формируют новые наночастицы с кристаллической структурой, имеющие большую площадь контакта друг с другом. Примеры такого рода агломерации приведены на рис. 4.4а,г, где видно, что более мелкие частицы прикреплены к более крупным в местах выхода на их поверхность ступенек одноатомной высоты. Агломераты частиц также окружены полимером, который покрывает и скрепляет тяжи нанотрубок (рис. 4.5). Необходимо отметить, что качество полученных изображений позволяет различить даже отдельные кластеры атомов, ориентированные вдоль осей нанотрубок, которые ещё не образовали наночастицы с кристаллической решеткой (рис. 4.5, показаны стрелками).

Получение композита на поверхности ОСУНТ проходило, как описано в Главе 2, путем адсорбции катионных групп ПДДА на поверхности ОСУНТ при образовании π -связей с атомами углерода, расположенными в стенках нанотрубок. На следующей стадии формирования композита (в процессе обмена ионами) анионы, содержащие платину (рутений), закреплялись, как предполагалось [10], только в тех местах, где адсорбировались катионы ПДДА, то есть точками закрепления катионных групп, вероятнее всего, являются узлы с ионами азота N^+ .

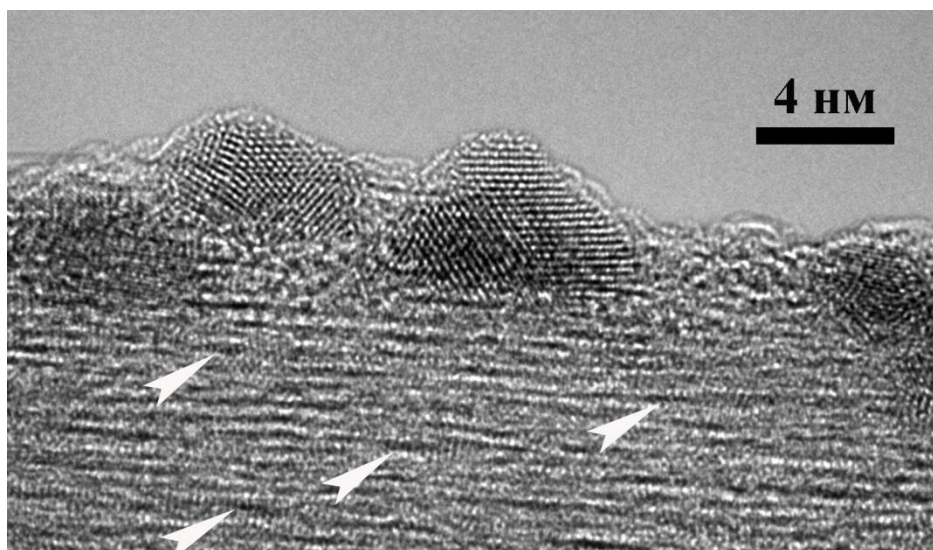


Рис. 4.5. ВРЭМ-изображение наночастиц Pt, покрытых тонким слоем полимера, белыми стрелками обозначены кластеры металлов вдоль стенок ОСУНТ.

На рис. 4.6 представлено изображение трубки на краю тяжа ОСУНТ без покрытия ПДДА и фильтрованное изображение атомов в стенке одиночной ОСУНТ с периодичностью 0.208 нм (правая вставка). На соседнем участке, где трубка покрыта полимером, ВРЭМ-изображения отдельных «чешуек» полимера демонстрирует периодичность 0.221 нм (левая вставка).

Анализ фрагментов ВРЭМ-изображений и сопоставление величин периодичностей ПДДА и ОСУНТ на микрофотографиях позволяет подтвердить предположение о способе прикрепления молекул полимера к стенке углеродной нанотрубки (рис. 4.7). В соответствии с построенной моделью фрагмента полимера расстояние между ионами азота N^+ составляет 0.84 нм, что кратно расстояниям между атомами углерода в стенке ОСУНТ. Однако, учитывая соображения о возможной неустойчивости полимера под пучком электронов, высказанные выше, для однозначной интерпретации способов закрепления ПДДА на стенках ОСУНТ необходимы дальнейшие исследования структуры этих композитов.

На ВРЭМ-изображениях участков полимера, отслоившихся от трубки (либо покрывающих трубки), можно различить более тёмные по контрасту точки, чем те, что наблюдаются в стенках непокрытых участков НТ (чёрные стрелки на рис. 4.4а, белые стрелки на рис. 4.5 и 4.6). Этот контраст, по-видимому, характеризует малые кластеры, закрепленные на полимере, т.к. атомный номер платины намного превышает атомные номера лёгких элементов (С, О, Н, N), входящих в состав полимера.

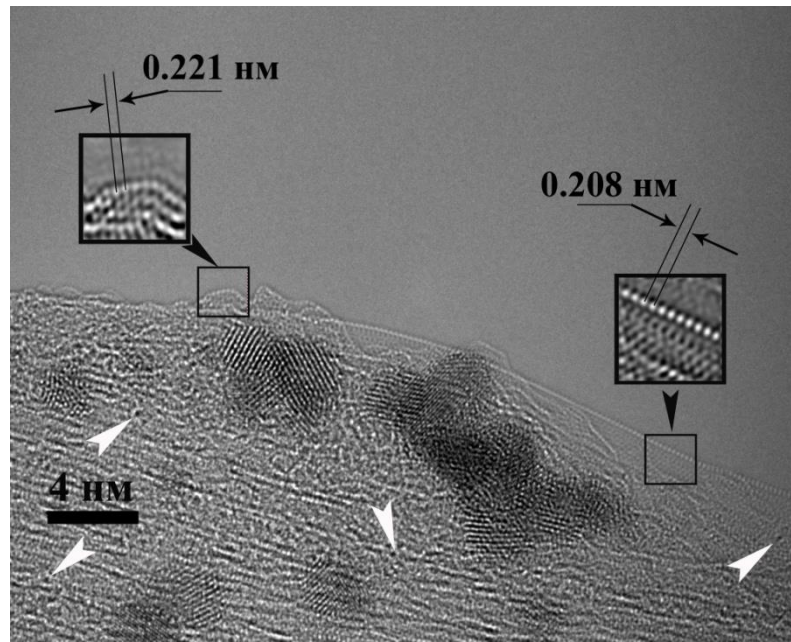


Рис. 4.6. ВРЭМ-изображение композита Pt/ПДДА/ОСУНТ. В левой части дано изображение участка структуры ПДДА после фильтрации, в правой – структуры ОСУНТ после фильтрации.

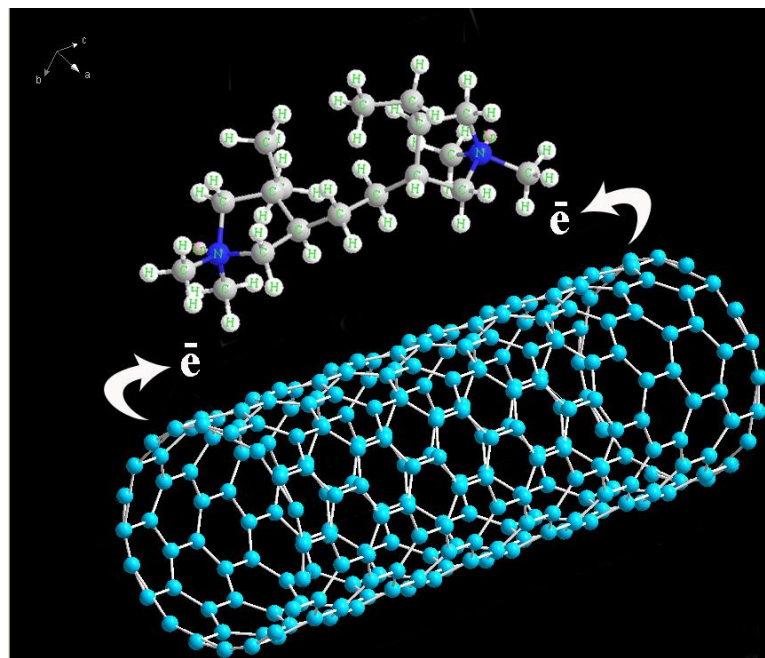


Рис. 4.7. Схема присоединения ПДДА к внешней стенке ОСУНТ.

Высокие каталитические свойства ультратонких слоев катализатора отмечали и другие исследователи [77, 114, 149]. В работах [150-152] авторы приходят к выводу о влиянии ионной структуры полимера на каталитические свойства платины. По нашему мнению, причиной повышенной активности монослоев катализатора могут быть также особенности энергетического состояния отдельных атомов металла, закрепленных на адсорбционных узлах.

Интересно отметить, что в работах [153, 154] установлена связь каталитической активности с размером и формой наночастиц платины. Для бездефектных монокристаллических частиц ГЦК металлов (в том числе и платины), не склонных к агрегации, установлено, что снижение размера частиц приводит к изменению их внешней формы (от близкой к октаэдру до форм, близких к кубу) и, как следствие, изменению соотношения площади кристаллографических плоскостей с различной каталитической активностью. Таким образом, влияние формы частиц в некоторых случаях превалирует над размерными эффектами, и вместо непрерывного увеличения каталитической активности при уменьшении среднего размера частиц, в некоторых случаях наблюдается её снижение.

В нашем случае, как показали электронно-микроскопические исследования, напротив, преобладают частицы, склонные к умеренной агрегации, с двойниками и ступеньками на поверхности. Ранее считалось, что каталитическая активность в реакциях восстановления кислорода определялась атомной структурой поверхности наночастиц, а именно ее ступенчатостью. В работе [155] было показано, что активность частиц платины или ее сплавов размером около 2 нм в реакциях окисления метанола определяется узлами кристаллической решетки, расположенными на ступеньках наночастиц и, следовательно, зависит от ступенчатости их поверхности, в то время как активность в реакциях восстановления кислорода определяется узлами кристаллической решетки, расположенными на поверхности террас (100) и (111).

Учитывая вышесказанное, можно предположить, что повышенная каталитическая активность исследованных нами композитов определяется активностью монослоя и кластеров платины, а в случае наночастиц размером 2-4 нм или их небольших агрегатов – атомной структурой поверхности, т.е. наличием ступенек на их гранях.

Таким образом, изучена структура нанокомпозитов Pt(Ru)/ПДДА/ОСУНТ с функционализированными ОСУНТ, в результате чего показано, что полимер обволакивает тяжи ОСУНТ и закреплён на их стенках. При этом наиболее вероятный способ преимущественного закрепления молекул ПДДА на стенках ОСУНТ – это присоединение ионов азота. Частицы Pt(Ru) находятся в слое полимера, хотя ориентация частиц вдоль тяжей свидетельствует о действии узлов потенциальной адсорбции в межтрубочных пространствах или о преимущественной ориентации вдоль оси нанотрубок точек закрепления полимера на стенках ОСУНТ [156-159].

Показано, что металлические наночастицы в изученном нанокомпозите присутствуют в виде: кластеров, расположенных вдоль осей ОСУНТ и закрепленных в ПДДА, одиночных частиц размером 1-4 нм, небольших агломератов размером, как правило, не более 10 нм, состоящих из частиц с большой площадью контакта. Процессу агрегации наночастиц

способствует образованию множественных ступеней атомной высоты, возникающих на поверхности наночастиц вследствие присутствия в их структуре дефектов кристаллической решетки – двойников.

4.1.2. Каталитические свойства нанокомпозитов Pt(Ru)/ ПДДА/ОСУНТ

Для характеристики полученного композита на рис. 4.8 представлены вольтамперные кривые, измеренные после каждой из четырех последовательных операций адсорбции ПДДА на нанотрубках, выдерживания в растворе ионов платиновых металлов и восстановления Pt и Ru.

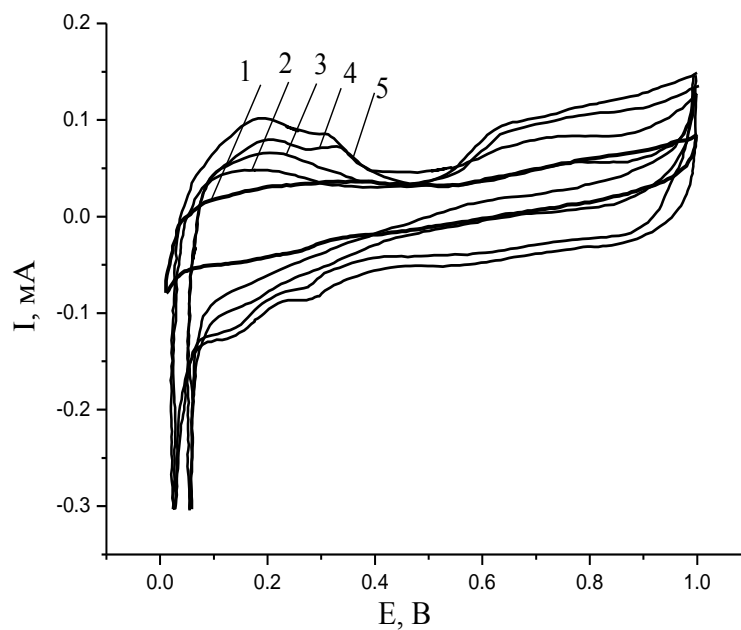


Рис. 4.8. Вольтамперные кривые в 0.5 М растворе H_2SO_4 (10 мВ с^{-1}) на СУ электроде с нанесенными нанотрубками (1), после нанесения первого адсорбционного слоя ПДДА и Pt-Ru на ОСУНТ/СУ (2), после повторных нанесений ПДДА и Pt-Ru (3,4,5) [10].

Как видно из рисунка, после первого цикла образования композита послойным методом (кривая 2) появляется лишь небольшое увеличение площади под вольтамперной кривой в области адсорбции-ионизации водорода, связанное с появлением на поверхности атомов платиновых металлов. После 4-х циклов последовательного нанесения ПДДА и платины-рутения на кривой 5 проявляются характерные области адсорбции-ионизации водорода, отсутствующие на кривой 1, измеренной на слое нанотрубок. Общая площадь под анодной и катодной ветвями кривой заметно увеличивается с каждым новым нанесением полимера и платиновых металлов, и более четко проявляются области адсорбции и ионизации водорода и адсорбции кислорода. Это связано с постепенным заполнением молекулами ПДДА поверхности

нанотрубок и образовании при этом новых мест для обмена на анионы платиновых металлов. Исходя из вида вольтамперной кривой, характерной для платины-рутения, можно сделать вывод, что частицы металла, находясь в структуре адсорбционной пленки полимера, контактируют с нанотрубками, нанесенными на СУ диск, играющий роль токоподвода. После 5-6 циклов нанесения полимера и платиновых металлов количество электричества, соответствующее адсорбции-ионизации водорода, перестает возрастать, что говорит о насыщении поверхности молекулами ПДДА и прекращении ионного обмена с анионами Pt и Ru. Образование слоя Pt послойным методом на электроде с нанесенными нанотрубками, судя по вольтамперной кривой, происходило аналогично. При формировании композита на поверхности СУ электрода, не покрытого нанотрубками, насыщение наблюдалось после 2-3 циклов нанесения ПДДА и платиновых металлов, а площадь под вольтамперной кривой была в 4-5 раз меньше. Электрохимически активная поверхность платиновых металлов была определена по адсорбции водорода [10].

На рис. 4.9 показаны тафелевские зависимости для 3-х композитов Pt-Ru/ПДДА/ОСУНТ/СУ, полученных в одинаковых условиях и имеющих близкие значения площади истинной поверхности. Как видно из рисунка, в кинетической области потенциалов (0.3-0.6 В) наблюдается хорошая воспроизводимость результатов.

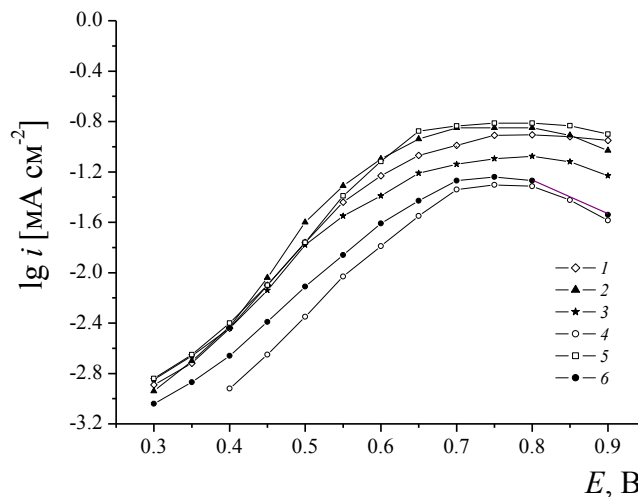


Рис. 4.9. Тафелевские зависимости токов окисления, отнесенных к единице истинной поверхности в 1 М CH_3OH + 0.5 М H_2SO_4 на электродах: Pt-Ru/ПДДА/ОСУНТ/СУ (1, 2, 3); Pt-Ru (эл-осажд)/ОСУНТ/СУ (4); Pt-Ru/ПДДА/ СУ (5); Pt-Ru (ЕТЕК)/СУ (6).

На рис. 4.9, при 0.4-0.5 В истинные токи на композитах, содержащих ультрамалые количества платиновых металлов, превышают токи на коммерческом катализаторе Pt-Ru ЕТЕК (содержащем 100 мкг см^{-2} в расчете на Pt-Ru) в три раза. Учитывая сильное различие в массе

активных металлов, удельные токи должны различаться еще больше. Наблюдается также заметный каталитический эффект при окислении метанола на Pt-Ru/ПДДА/ОСУНТ/СУ композитах и осадках Pt-Ru, электроосажденных на углеродные нанотрубки в очень малых количествах (4 мкг см^{-2}), что подтверждает особенности структурного и энергетического состояния атомов катализатора в слое ПДДА.

На рис. 4.10 представлены аналогичные тафельские зависимости для композита Pt/ПДДА/ОСУНТ/СУ, из которых видно, что в этом случае каталитический эффект значительно больше. Токи окисления метанола на композитах, отнесенные к величине площади истинной поверхности, превышают токи на на коммерческом катализаторе (с содержанием платины - 0.4 мг см^{-2}) примерно на порядок.

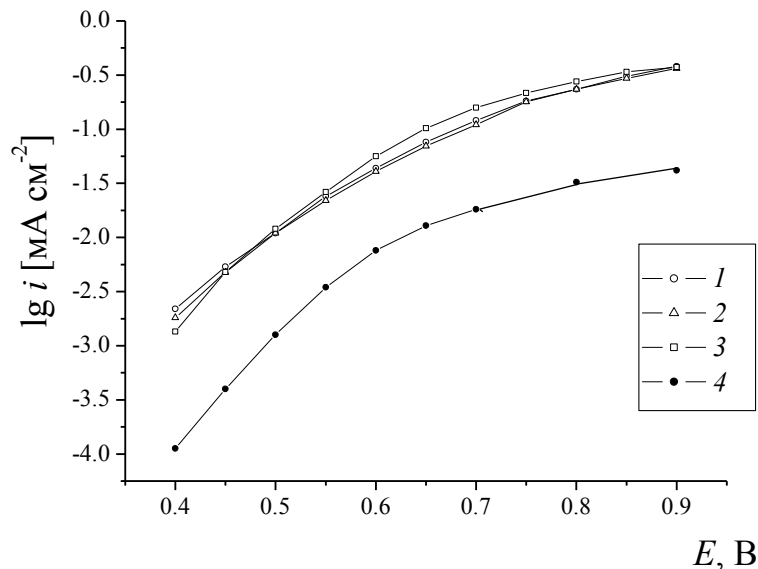


Рис. 4.10. Тафельские зависимости токов окисления, отнесенных к единице истинной поверхности в $1 \text{ М CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ на электродах: Pt/ПДДА/ОСУНТ/СУ (1, 2, 3); Pt (ЕТЕК) /СУ (4) [10].

Как следует из приведенных данных, каталитические эффекты более ярко проявляются на чистых осадках платины. Это может быть связано с тем, что ионный обмен комплексных анионов рутения более затруднен по сравнению с ионами платины, несмотря на их одинаковую концентрацию в растворе для обмена. В результате соотношение этих металлов в композите сильно сдвинуто в сторону платины и отличается от их соотношения 50:50 ат. % в электроосажденных или коммерческих катализаторах. Низкое содержание рутения подтверждается также тем, что наклон тафельских кривых на композитных электродах Pt-Ru/ПДДА/ОСУНТ/СУ в области 0.3-0.6 В близок к наклону аналогичных кривых на

Pt/ПДДА/ОСУНТ/СУ, а токи при потенциале 0.4 В на композитах, содержащих Pt-Ru, лишь вдвое превышают токи на композитах, содержащих только Pt. При соотношении Pt:Ru в осадке 50:50 ат.%, что является оптимальным в каталитическом отношении, различие в токах должно быть значительно больше. Эти данные свидетельствуют о преобладании Pt в осадке. Как следует из данных XPS анализа, не обнаружившего рутения в поверхностном слое, ионы Ru, присутствующие в незначительном количестве, могли проникать в поры дисперсной структуры нанотрубок, в значительной степени недоступные для молекул метанола. Очевидно, что при снижении среднего размера частиц увеличивается площадь их поверхности. Однако склонность к агрегации значительно снижает площадь активной поверхности, способной участвовать в каталитических процессах. В этом смысле большая каталитическая активность композитов с платиной по сравнению с платиной-рутением в данной работе вполне объяснима.

Высокие каталитические свойства ультратонких слоев катализатора, описанные в данной работе, отмечаются в последнее время в работах разных исследователей. В работе Аджича с соотр., связанной с образованием монослоев платины на палладии, отмечено влияние толщины оболочки платины на каталитический эффект, и наибольшие эффекты наблюдались именно при нанесении первого монослоя [76]. Особенно высокий каталитический эффект на монослое платины, нанесенной на второй металл, по сравнению с последующими слоями отмечается также в [114]. Полагают, что core-shell эффекты объясняются влиянием нижнего слоя металла на электронные свойства тонкой оболочки платины [76, 77, 114, 149]. В данной работе механизм каталитического влияния, по-видимому, другой ввиду отсутствия второго металла. В работах [150-152], где исследуются композитные структуры аналогичные использованным в настоящей работе, авторы приходят к выводу о влиянии ионной структуры полимера, на каталитические свойства платины, при этом отмечается влияние природы полимера на каталитический эффект. Причиной повышенной активности монослоев катализатора могут быть также особенности энергетического состояния отдельных атомов металла, закрепленных на адсорбционных местах и связанные с этим изменения его структуры.

4.1.3. Структура нанокомпозитов Pt/ПСС/ОСУНТ

Результаты электронно-микроскопических исследований нанокомпозитов Pt/ПСС/ОСУНТ представлены на рис. 4.11–4.13. Изображения общего вида осадка, полученные при малом увеличении (рис. 4.11), свидетельствуют о том, что платина располагается вдоль тяжей нанотрубок, довольно равномерно покрытых полимером полистиролсульфоновой кислоты (ПСС) (рис. 4.12а, б).

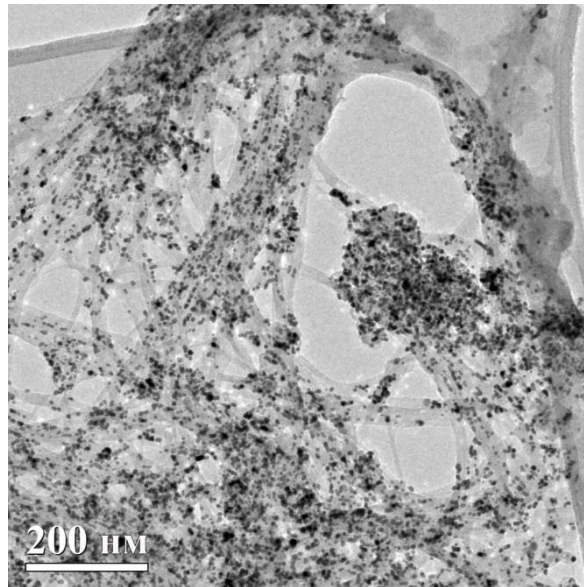


Рис. 4.11. Общий вид нанокompозита Pt/ПСС/ОСУНТ.

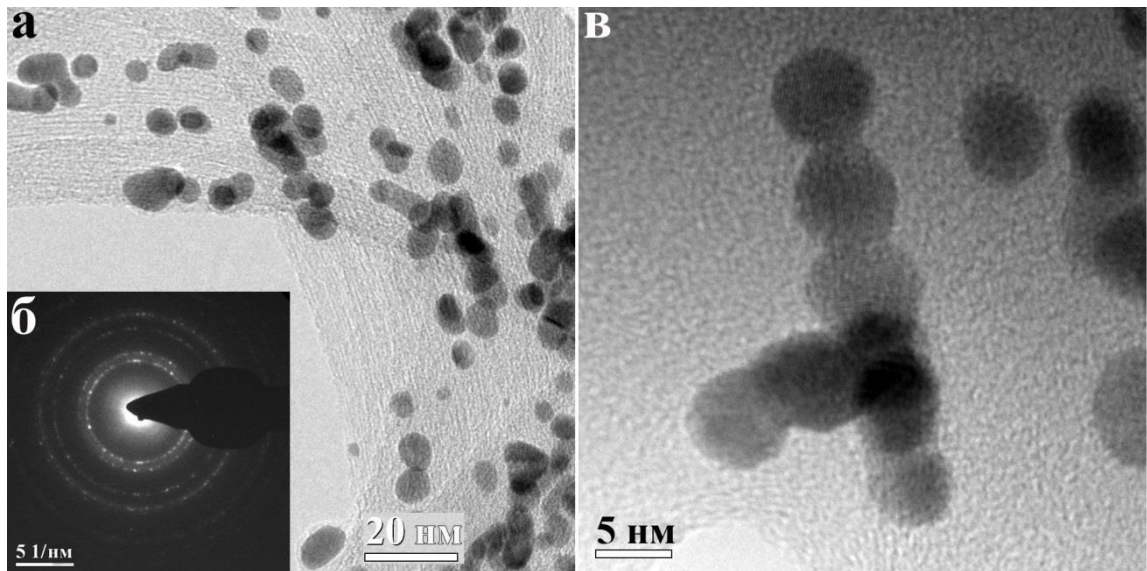


Рис. 4.12. ПЭМ-изображения участков нанокompозита: а – наночастицы платины, распределённые по поверхности тяжёлой ОСУНТ, покрытых полимером ПСС, б – микродифракция от этих наночастиц, в – цепочка наночастиц.

На изображениях, полученных с высоким разрешением (рис. 4.13а,б), видно, что многие частицы имеют идеально сферическую, реже овальную форму. Размер наночастиц составляет 2–10 нм при среднем диаметре 5 нм, как следует из приведённой гистограммы (рис. 4.13в). Необходимо отметить, что средний размер наночастиц, рассчитанный по формуле:

$$d = 6m_{\text{Pt}} / \rho S_{\text{ист}},$$

где $S_{\text{ист}}$ определялась по адсорбции водорода, в предположении сферической формы наночастиц, составил 4.4 нм [9]. Как видно, полученные расчёты хорошо согласуются с данными электронно-микроскопических исследований.

Сравнивая результаты ВРЭМ-исследований композитов Pt/ПСС/ОСНТ/СУ и Pt/ПДДА/ОСНТ/СУ, приведённые в [9-10], нужно отметить, что в случае ПСС частицы больше по размеру в 2-3 раза, они образуют цепочки с малой площадью контакта, ориентируясь вдоль тяжей ОСУНТ (рис. 4.13а,б). Некоторые частицы образуют агломераты, состоящие из 2 или 3 частиц, либо имеют в своей структуре дефекты кристаллического строения, например двойники (рис. 4.13б). Более мелкие частицы (Pt, Pt-Ru) имеют явную тенденцию к образованию агломератов по сравнению с более крупными частицами платины. Аналогичная тенденция была также отмечена в работах [148, 153, 154].

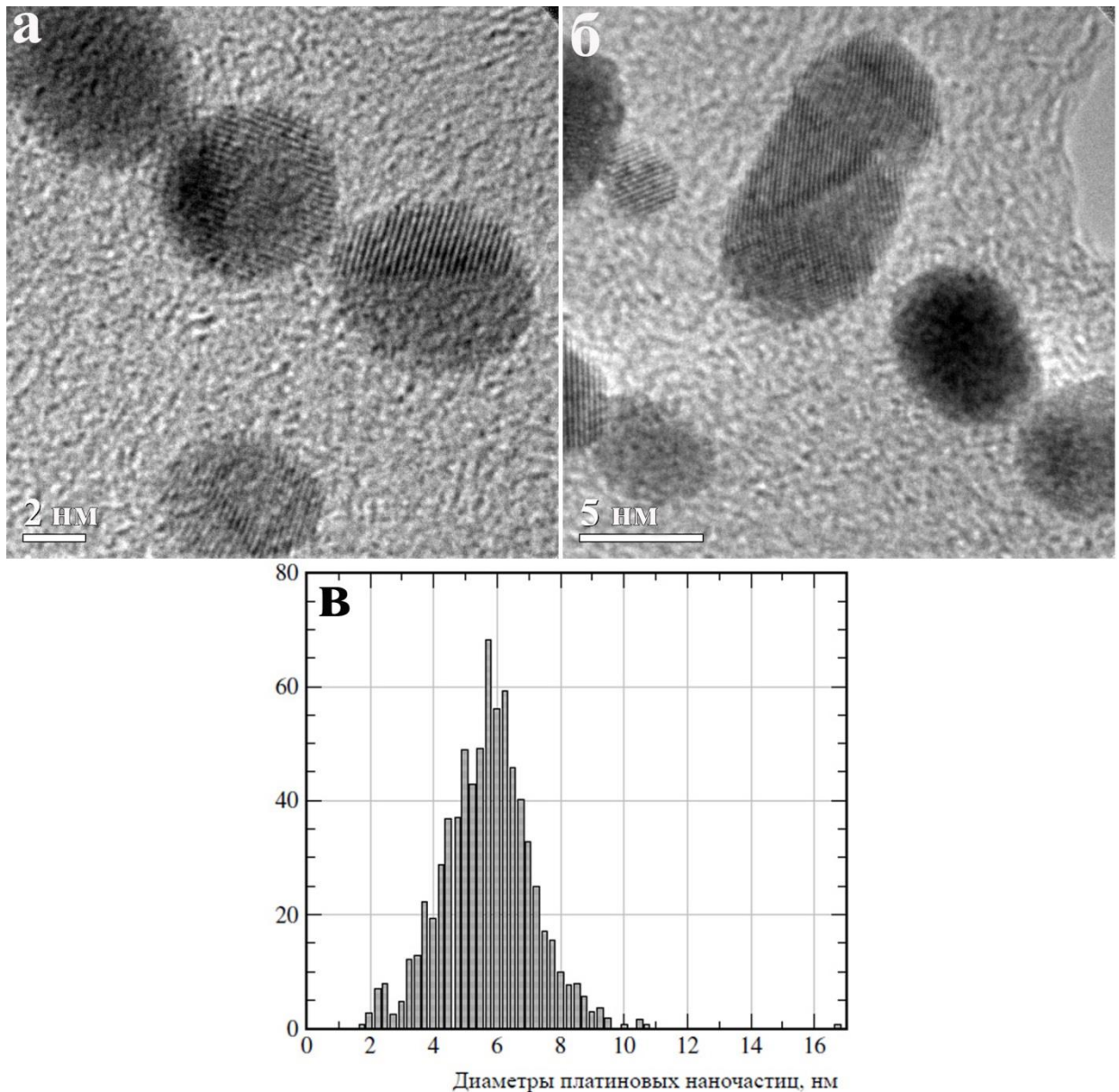


Рис. 4.13. ВРЭМ-изображение цепочек наночастиц с малой площадью контакта и дефектами (а,б); гистограмма распределения Pt по размерам (в).

4.1.4. Каталитические свойства нанокompозитов Pt/ПСС/ОСУНТ

Для оценки каталитической активности полученных композитов платины были измерены стационарные токи окисления метанола. На рис. 4.14 представлены тафелевские зависимости окисления метанола для двух различных нанокompозитов на электродах (кривые 1-2) и коммерческом катализаторе Pt-ЕТЕК, нанесённом на электрод (кривая 3). Как видно из сравнения кривых, композитные электроды более активны, чем коммерческий электрод и, вероятно, значительно превосходят его по удельной активности (содержание платины в композитных электродах составляет 10–15 мкг см⁻²). Наиболее активным является нанокompозит Pt/ПСС/ОСУНТ/СУ: токи на этом электроде в кинетической области потенциалов в 3.5 раза превышают ток на Pt/ПДДА/ОСУНТ/СУ и почти на 2 порядка – ток на Pt-ЕТЕК.

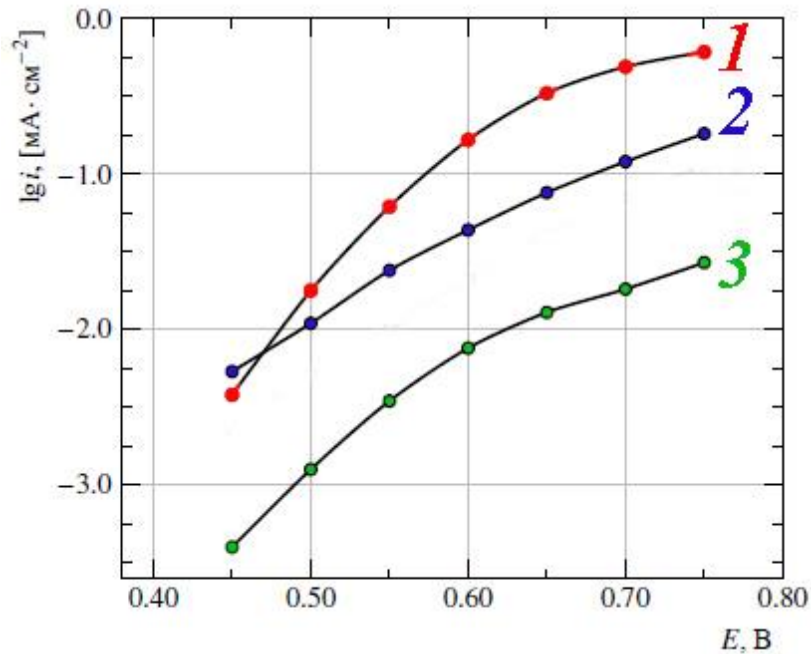


Рис. 4.14. Тафелевские зависимости стационарных токов окисления метанола (CH₃OH) на композитных электродах с количеством Pt (10–15 мкг×см⁻²): Pt/ПСС/ОСУНТ/СУ (1), Pt/ПДДА/ОСУНТ/СУ (2) и на коммерческом катализаторе Pt ЕТЕК (400 мкг×см⁻²) (3). Токи отнесены к единице истинной поверхности.

В исследованных полимерах содержатся различные функциональные группы – анионные для ПСС и катионные для ПДДА. Как следует из литературных данных [160], повышенную активность платиновых наночастиц связывают с наличием анионных функциональных групп, которые повышают плотность электронов вблизи атомов платины, ослабляя прочность связи её с кислородом, что способствует более лёгкому удалению СО_{ад}. Напротив, катионные

функциональные группы ПДДА уменьшают концентрацию электронов вблизи атомов платины, способствуя более ранней и более прочной адсорбции кислорода, что тормозит реакцию окисления метанола и кислорода.

Однако в нашем случае нанокompозит Pt/ПСС/ОСУНТ/СУ совершенно отличается по своим свойствам от композита с полимером ПДДА и от электрода с нанесённой Pt-ЕТЕК. На Pt/ПСС/ОСУНТ/СУ-электроде наблюдается более крутой наклон тафелевской кривой, характерный для гладкого электрода, вплоть до потенциала 0.65 В, положительнее которого начинает сказываться замедленность адсорбционной стадии. Различие в наклонах приводит к тому, что каталитические различия между композитными электродами возрастают с потенциалом. Более крутой наклон тафелевских кривых на Pt/ПСС/ОСУНТ/СУ, характерный для гладкой платины, может быть связан с его оптимальной структурой.

Для нанокompозита Pt/ПСС/ОСУНТ/СУ проявилась ещё одна характерная особенность, представленная на рис. 4.15.

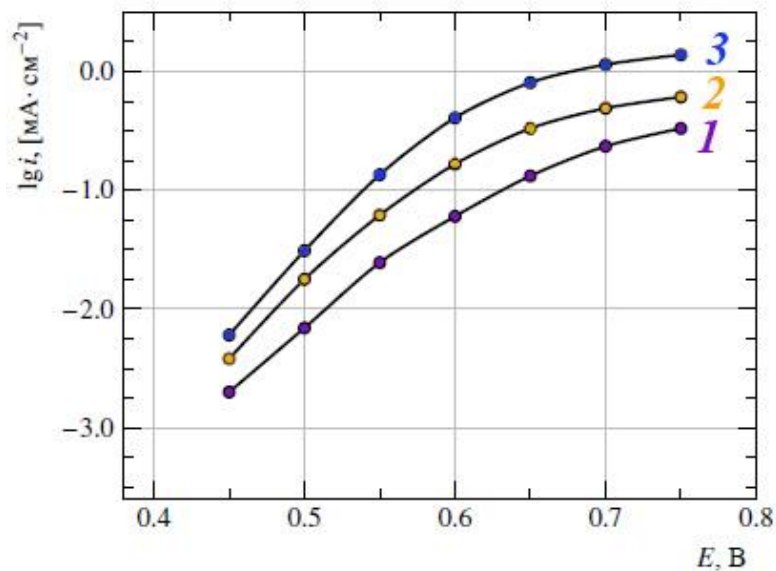


Рис. 4.15. Тафелевские зависимости стационарных токов окисления метанола (CH_3OH) на композитном электроде Pt/ПСС/ОСУНТ/СУ по мере увеличения количества нанесённых слоёв: 1 слой $S_{\text{Pt}} = 0.78 \text{ см}^2$ (1), 2 слоя $S_{\text{Pt}} = 1.87 \text{ см}^2$ (2), 3 слоя $S_{\text{Pt}} = 6.28 \text{ см}^2$ (3). Токи отнесены к единице истинной поверхности.

По мере увеличения числа нанесённых слоёв и количества платины истинные токи окисления метанола возрастали больше, чем увеличивалась истинная поверхность платины, измеренная по адсорбции водорода. Ток окисления метанола, нормированный по величине истинной поверхности, возрастал в 5–6 раз. Наблюдающееся явление можно объяснить тем, что, поскольку вначале поверхность ОСУНТ лишь частично заполнена полимером, платина

может восстанавливаться непосредственно на углероде, а по мере заполнения поверхности полимером доля платины, связанная с ним, возрастает, и не остаётся свободной поверхности углерода для восстановления на нём платины. Это говорит о том, что наночастицы платины, осаждённые на углерод, обладают меньшей каталитической активностью, чем связанные с полимером, и таким образом подтверждают особенные каталитические свойства нанокompозита, содержащего ПСС. Такой особенности мы не наблюдали для других композитов, может потому, что поверхность платины на них изменялась в довольно узких пределах. Таким образом, нанокompозиты на основе ПСС являются более каталитически активными по сравнению с нанокompозитами на основе ПДДА.

4.2. Биметаллические нанокompозиты (Pt-Pd) на саже

4.2.1. Структура биметаллических нанокompозитов Pt-Pd/C

Для последующего сравнения структуры полученных биметаллических композитов-катализаторов Pt-Pd на саже [11, 13, 161] была исследована структура коммерческого катализатора Pd/C ЕТЕК. ПЭМ-изображения свидетельствуют о том, что палладий равномерно распределен по поверхности сажи (рис. 4.16а), форма наночастиц в основном близка к сферической (рис. 4.16а,б). Расчет среднего диаметра наночастиц показал, что он составляет 6.8 нм (рис. 4.16в).

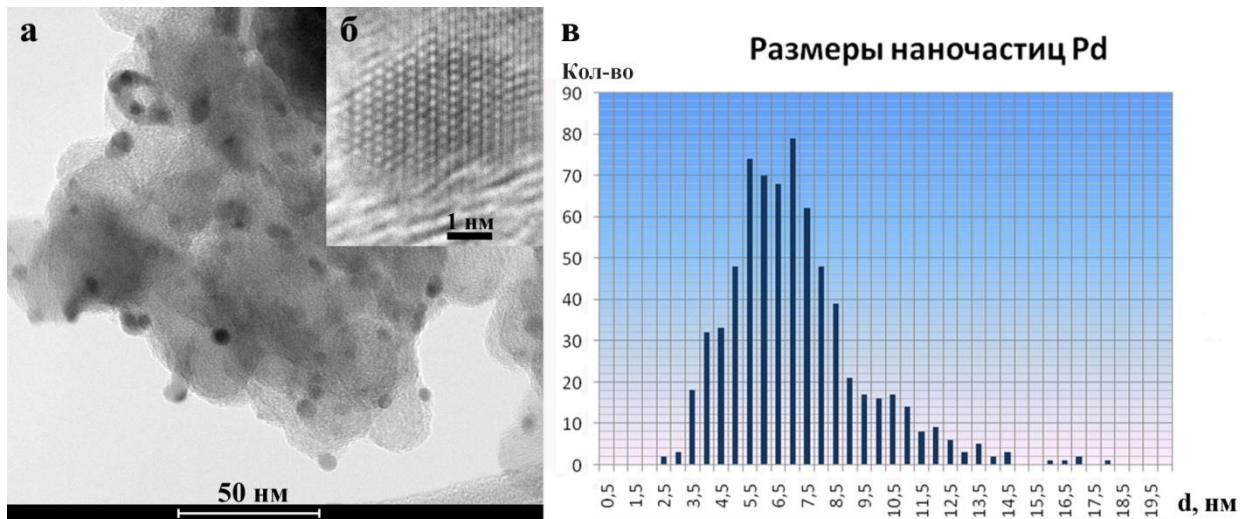


Рис. 4.16. ПЭМ-изображение Pd/C ЕТЕК, общий вид (а); ВРЭМ-изображение отдельной наночастицы Pd (б); график распределения наночастиц Pd по размерам (в).

ПЭМ-изображения, а также спектры ЭДА первой серии образцов, полученных с восстановлением поверхности электрода, показали, что количество осажденной платины намного превышает количество палладия. В соответствии с электрохимическими измерениями

заряда, затраченного на осаждение платины, количество последней составляло 140-150 мкг·см⁻², это хорошо иллюстрирует приведенный на рис. 4.17а энерго-дисперсионный спектр, взятый от области 6×6 мкм (рис. 4.17б). ПЭМ-изображения свидетельствуют о том, что сажа почти полностью покрыта частицами металлов, образующих конгломераты.

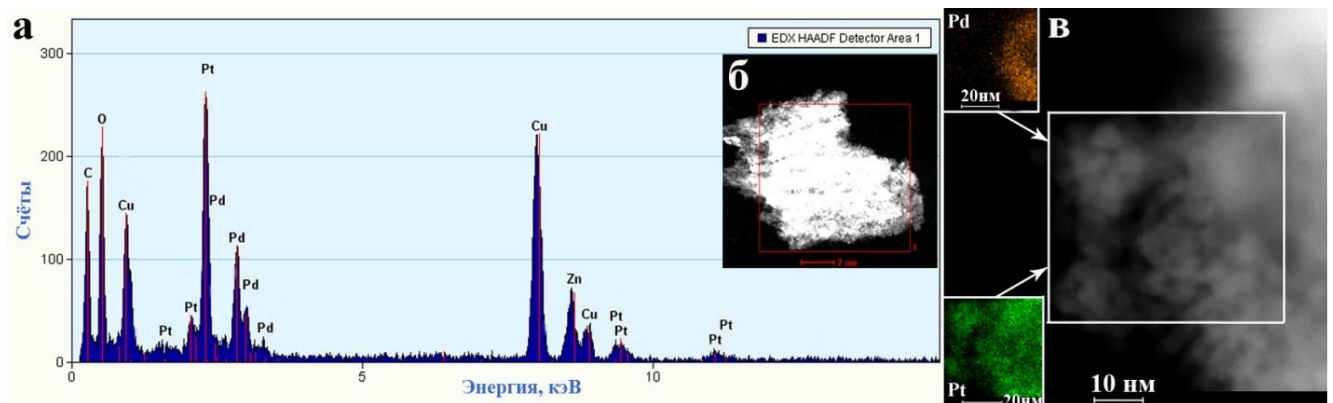


Рис. 4.17. Энерго-дисперсионный спектр, полученный от образца Pt-Pd/C (а); ПЭМ-изображение области 6×6 мкм, от которой был снят спектр (б); ПЭМ-изображение и карты распределения элементов Pd и Pt, снятые от области 40×40 нм (в).

Поскольку периоды решеток у платины и палладия очень близки и составляют 0.2250 и 0.2246 нм соответственно, не удастся определить точное расположение этих металлов друг относительно друга даже по Фурье-дифрактограммам, полученным от ВРЭМ-изображений отдельных наночастиц. Для выяснения взаимного расположения металлов необходимо использовать метод картирования. Карта распределения элементов на поверхности углеродного носителя, полученная от области 40×40 нм, свидетельствует о том, что частицы палладия располагаются в центре этих скоплений (рис. 4.17в), а кристаллы платины группируются вокруг них или образуют самостоятельные скопления на саже.

При получении второй серии образцов методика импульсного осаждения платины была изменена. На торец стеклогуглеродного электрода наносили суспензию катализатора Pd(40%)/C ЕТЕК. Рабочий электрод с нанесенным на него катализатором сразу помещали в раствор серной кислоты. Затем, не восстанавливая поверхности, накладывали нужное количество импульсов сначала в отсутствии, а затем в присутствии H₂PtCl₆.

При этом избыточное количество платины значительно уменьшилось (по электрохимическим подсчетам, совпадающим с данными ЭДА, оно составляло 7.9-8.5 мкг см⁻²), а морфология скоплений изменилась. На ПЭМ-изображении видно, что частицы металлов образуют звездчатые скопления в отличие от предыдущей серии 1 (рис. 4.18а). Это особенно хорошо иллюстрируют ПЭМ-изображения с z-контрастом (рис. 4.18б), полученные при

больших увеличениях в растровом микроскопе. Исходя из изменений морфологии сростков металлов по сравнению со структурой частиц палладия на саже без платины (рис. 4.16а), можно заключить, что именно кристаллы платины образуют «лепестки» звездчатых скоплений. Этот вывод подтверждается также нашими исследованиями морфологии платиновых наночастиц, выращенных на углеродных нитях. В работах [12, 21, 162] мы наблюдали нанокристаллы платины, которые, вырастая на поверхности углеродных волокон, в определенных условиях имеют анизотропную форму: диаметр – 4-5 нм, длина – до 20 нм. Эти кристаллы не единичны, а растут островками или образуют сплошное покрытие.

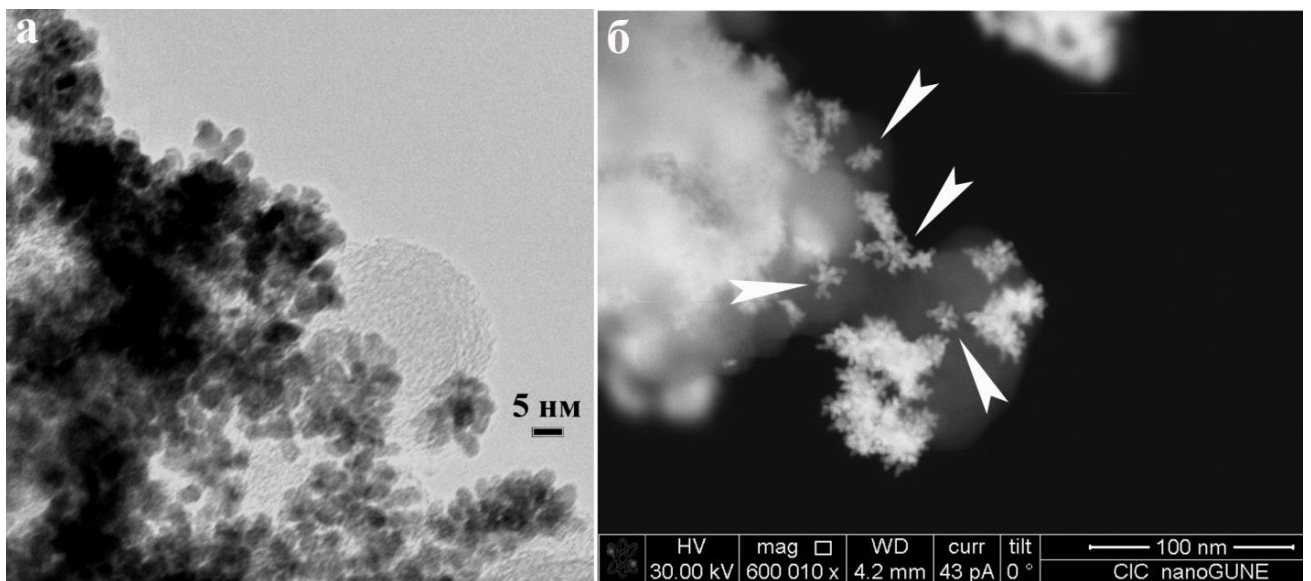


Рис. 4.18. ПЭМ-изображение Pt ($7.9\text{-}8.5 \text{ мкг}\cdot\text{см}^{-2}$) на поверхности сажи (а); ПРЭМ-изображение звездчатых структур (стрелки), образованных Pt на Pd (б), серия 2.

На рис. 4.19 приведено ВРЭМ-изображение сросшихся металлических частиц для серии 2. Расчет Фурье-дифрактограмм выявил присутствие рефлексов, соответствующих межплоскостным расстояниям 2.27 и 1.96 Å, которые с учетом погрешности могут соответствовать обоим металлам. Сравнительный анализ морфологии частиц палладия на саже в исходных образцах и биметаллических композитах позволил заключить, что кристаллы платины произвольной формы растут из центров, которыми, по-видимому, являются наночастицы палладия, образуя звездчатую структуру вокруг единой палладиевой сердцевины. Эти структуры обозначены стрелками на рис. 4.18б.

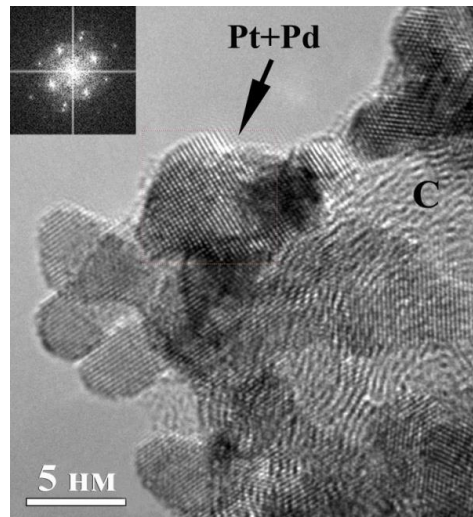


Рис. 4.19. ВРЭМ-изображение сростков металлов на поверхности сажи и Фурье-дифрактограмма, полученная от этого скопления.

Электронно-микроскопические исследования структуры третьей серии катализаторов Pt-Pd на саже, полученных при осаждении ультра малого количества платины ($1.6 \text{ мкг}\cdot\text{см}^{-2}$), показали, что металлические наночастицы равномерно распределены на углеродном носителе (рис. 4.20). На общих видах при относительно малом увеличении (рис. 4.20а) морфология частиц и их небольших скоплений в этой серии почти не отличается от образцов исходного катализатора с палладием (рис. 4.16). ЭДА показал, что количество платины в образце существенно меньше, чем количество палладия (рис. 4.20б), при этом соотношение платины и палладия в вес. % составило $0.273/4.852$, что хорошо совпадает с количеством платины, рассчитанным по величине заряда, затраченного на ее осаждение в процессе одного импульса потенциала [13, 163].

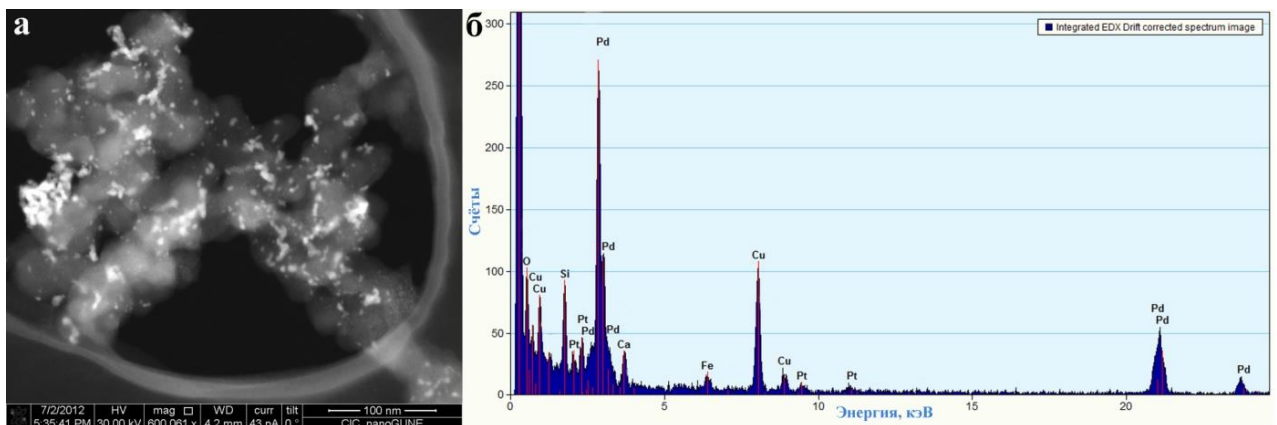


Рис. 4.20. ПРЭМ-изображение катализатора Pt-Pd/C с небольшим количеством Pt, снятое после корректировки способа его получения (а), и спектр ЭДА от каталитической системы с малым количеством Pt (б), серия 3.

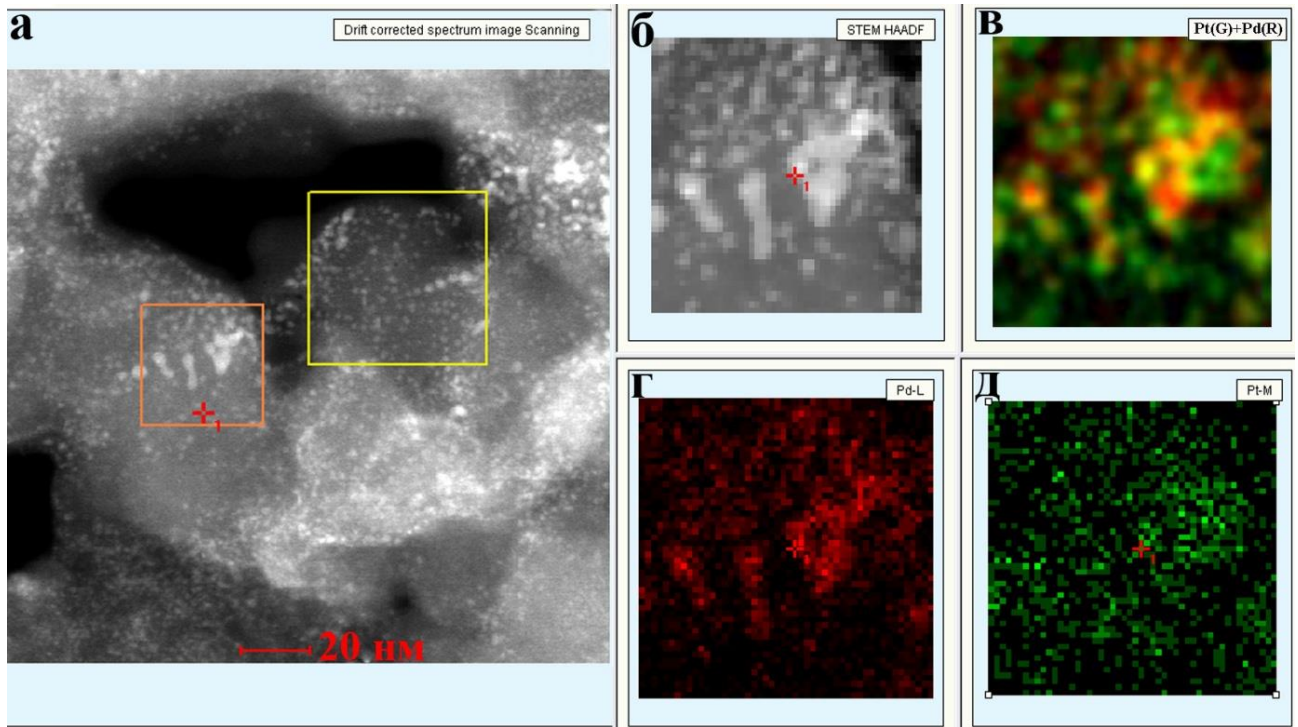


Рис. 4.21. ПРЭМ-изображение металлов на поверхности сажи (а) и карты распределения элементов: суммарная – Pt и Pd (в), Pd (г), Pt (д), снятые от области 30×30 нм (б). Желтым цветом на суммарной карте выявляются участки, соответствующие наложению двух металлов.

На рис. 4.21 представлены ПРЭМ-изображения с z-контрастом и карты распределения металлов, полученные от области 30×30 нм (рис. 4.21а, б). ЭД-картирование от этой области (рис. 4.21в-д) также показало, что кристаллы платины расположены как на поверхности (рис. 4.21в, желтый цвет), так и вокруг палладиевых частиц (рис. 4.21в-д, платина – зеленый цвет, палладий – красный). Как показывают ПРЭМ-изображения с z-контрастом, полученные с высоким разрешением, в образце присутствуют три вида частиц: основная часть - это одиночные частицы в основном округлой формы размером 4-7 нм (рис. 4.22а), встречаются также небольшие скопления в виде сростков звездчатой формы (рис. 4.22б), описанные выше (серия 2), и многочисленные мелкие частицы размером 1-2 нм и менее, равномерно распределенные по поверхности сажи. В силу малых размеров их можно визуализировать только при больших увеличениях на ВРЭМ-изображениях с z-контрастом. В исходном образце с палладием они отсутствовали, так как средний размер частиц составлял 6.8 нм, а минимальный – 2.5 нм. Следовательно, можно предположить, что мелкие частицы (менее 2.5 нм) металла – это платина, нанесенная в процессе электроосаждения.

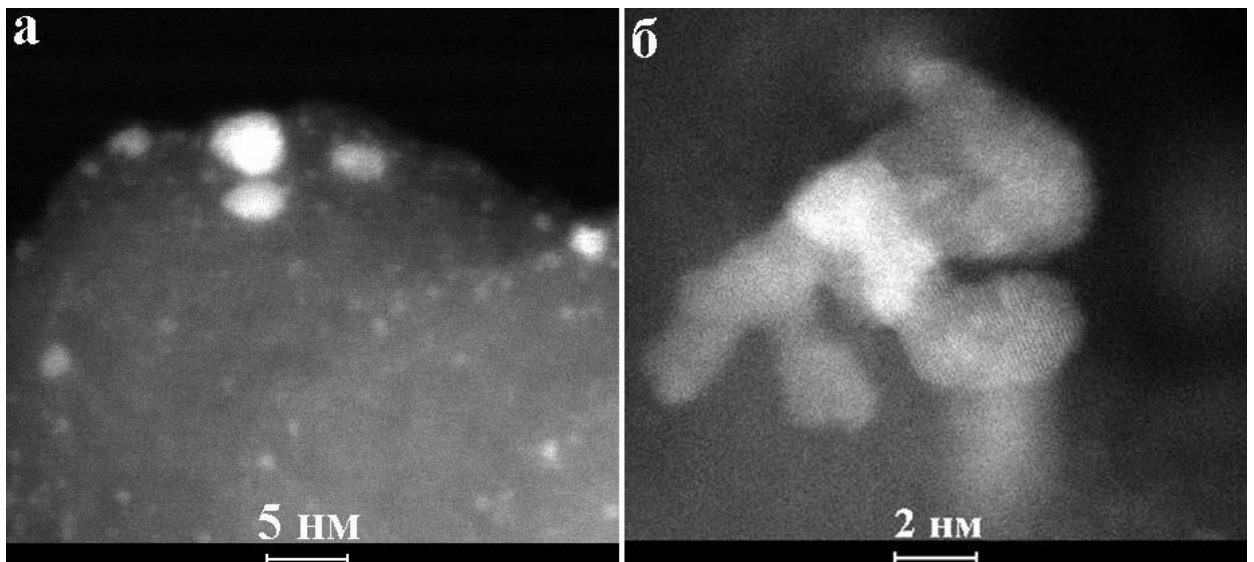


Рис. 4.22. ПРЭМ-изображения с использованием широкоугольного детектора темного поля: а – мелкие наночастицы платины, равномерно распределенные на поверхности сажи; б – сросток кристаллов с лепестками (Pt) и ярко выраженной сердцевинной (Pd).

ВРЭМ-изображения в светлом поле таких ультрамелких частиц, полученные с помощью ПЭМ с image-корректором (рис. 4.23а), показали, что они имеют размеры менее одного нанометра и, по-видимому, образуют кластеры. Частицы размером 2-3 нм имеют огранку и содержат дефекты кристаллического строения, в основном двойники, они образуют ступеньки на поверхности наночастиц, к которым присоединяются новые кластеры платины, разрастающиеся в процессе электроосаждения и образующие скопления нанокристаллов или наночастицы, состоящие из разных блоков. Можно предположить, что биметаллические частицы Pd-Pt размером более 3 нм в некоторых случаях образуют структуру типа ядро-оболочка (рис. 4.23б), а избыточные мелкие частицы платины располагаются на саже (рис. 4.23а).

Были исследованы каталитические свойства полученных систем с различным соотношением Pt-Pd [13]. На образцах Pt/Pd катализатора исследовали восстановление кислорода на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) в 0.5 М растворе H_2SO_4 , насыщенном кислородом при атмосферном давлении и комнатной температуре. Вольтамперные кривые снимали в диапазоне потенциалов 0.2 – 1.0 В при скорости развертки $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ с использованием потенциостата ЭЛ-02.06, сопряженного с персональным компьютером. Скорость вращения электрода изменяли в диапазоне 600 – 4000 об·мин⁻¹. Анализ зависимостей, тока от потенциала показывает, что при нанесении платины на частицы палладиевого катализатора наблюдается значительный каталитический эффект по сравнению с такими же количествами платины, осажденной на углеродный носитель. При этом с уменьшением количества платины тафелевские кривые (зависимость логарифма тока от потенциала- $\lg i/E$) смещаются в область

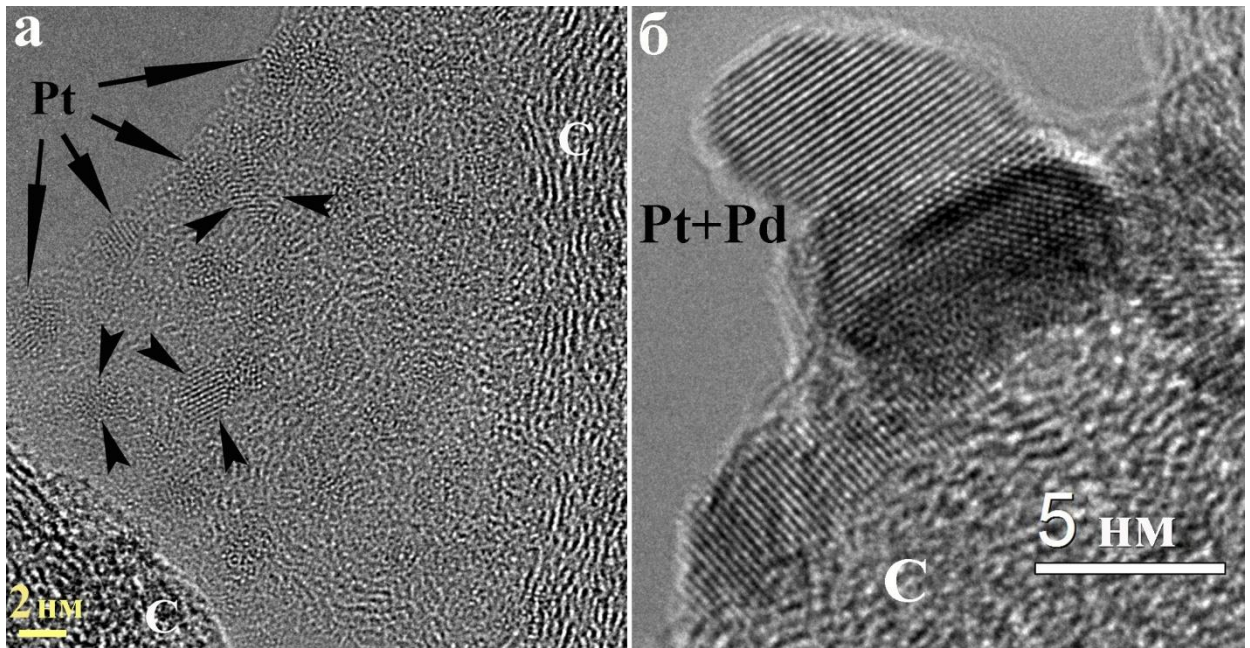


Рис. 4.23. ВРЭМ-изображение ультрамелких наночастиц Pt (черные стрелки) на углеродной подложке (а) и скопление частиц Pt-Pd более крупных размеров (б).

бóльших токов. Из сравнения токов на электродах Pt/C и Pt-Pd/C при количестве нанесенной одинаковым способом платины $2.0-2.5 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$ видно, что величина каталитического эффекта достигает одного порядка. Как следует из приведенных данных, количества электроосажденной платины весьма малы и сопоставимы с монослойными и субмонослойными. Сравнение поведения катализаторов Pt-Pd/C и Pt/Vulcan XC-72 показывает, что наблюдаются два явления: бóльшие удельные токи восстановления кислорода на платине, осажденной на палладиевый катализатор, по сравнению с осадками платины на саже Vulcan XC-72, а также заметное увеличение удельных токов на первом катализаторе при уменьшении количества осажденной платины. В случае Pt/Vulcan XC-72 последний эффект выражен гораздо слабее. Таким образом, возможные структурные изменения осадка при изменении количества платины, по-видимому, не приводят к существенным каталитическим эффектам. Как показывают данные ВРЭМ, при нанесении платины на палладиевый катализатор платина осаждается как на свободные участки углеродного носителя, так и на палладий, и именно частицы платины на палладиевой подложке, по-видимому, дают наибольший вклад в каталитический эффект. Это позволяет предположить, что электронная структура палладия влияет на каталитические свойства нанесенной платины. Таким образом, представления, развитые в работах [97, 164-166], об электронном влиянии металла ядра на электронные свойства металла оболочки, вероятно, применимы и в нашем случае.

Методами РЭМ, ВРЭМ, ПРЭМ, ЭДА и ЭД-картирования исследована структура каталитических систем Pt-Pd/C ЕТЕК с различным соотношением металлов. По полученным

данным можно представить эволюцию структуры биметаллического катализатора на саже при изменении соотношения металлов Pd-Pt в виде схемы. На рис. 4.24 приведена схема структур металлов Pt-Pd на саже для трех серий исследованных катализаторов.

В первом случае кристаллы платины размером несколько нанометров образуют скопления вокруг частиц палладия (рис. 4.24а), при уменьшении количества платины (Pt:Pd = 7:1) металлы на саже в основном располагаются в виде звездчатых скоплений, где в центре, по-видимому, находятся частицы палладия, а «лепестки» представляют собой поликристаллические образования платины размером в несколько нанометров (рис. 4.24б). При соотношении Pt:Pd = 1:25 структура биметаллического катализатора представляет собой в основном отдельные частицы палладия округлой формы или палладий-платина, а также частицы платины менее 1-2 нм, расположенные на саже (рис. 4.24в).

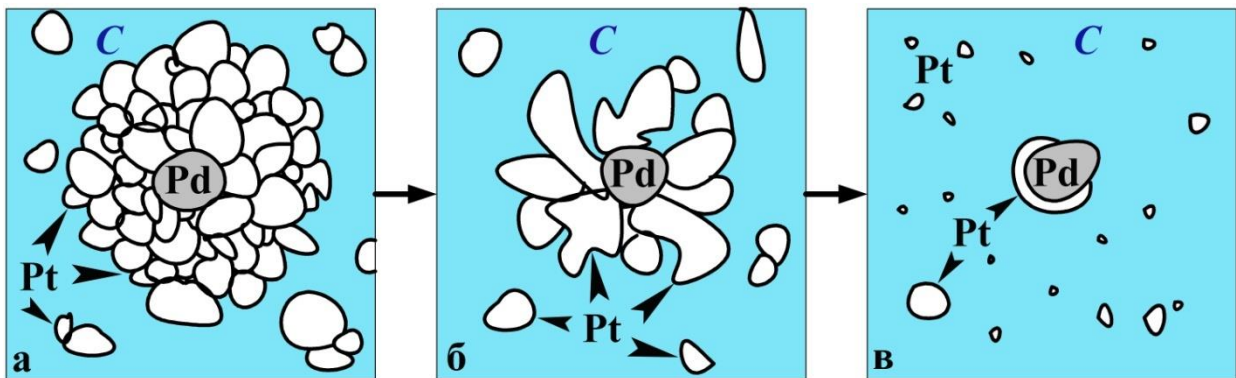


Рис. 4.24. Схематическое изображение структур металлов Pt-Pd на саже для трех серий исследованных катализаторов.

4.2.2. Каталитические свойства нанокомпозитов Pt-Pd/C

Электрохимические измерения активности платино-палладиевых катализаторов показали исключительно высокие токи восстановления кислорода при ультра малом количестве платины [13, 163].

На рис. 4.25 приведены циклические вольт-амперные кривые, зарегистрированные при развертке потенциала со скоростью 0.02 В с^{-1} в диапазоне от 0.02 до 1.0 В в тщательно продутом аргоном фоновом растворе на СУ-электроде с нанесенным Pd/C-катализатором (кривая 1) и после осаждения на Pd/C платины в количестве 60 и 180 мкг см^{-2} (кривые 2 и 3, соответственно). Как видно из рисунка, дополнительное количество электричества, связанное с адсорбцией водорода на платине, даже при таких количествах платины мало по сравнению с общим количеством водорода на палладии, однако достаточно четко указывает на появление

платины на поверхности, так же как и сдвиг потенциала ионизации водорода при анодной развертке потенциала.

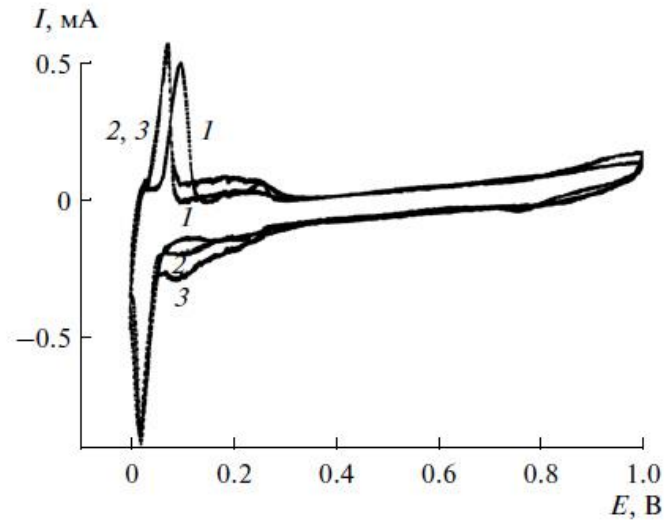


Рис. 4.25. Циклические вольтамперограммы, снятые в атмосфере аргона в 0.5 М H_2SO_4 на Pd/C электроде (1) и на том же электроде после осаждения на него платины в количестве, мкг см^{-2} : 60 (2), 180 (3) [13].

Представляло интерес исследовать каталитические свойства палладиевых катализаторов с разным содержанием электроосажденной платины, учитывая различия в их структуре, обнаруженные методами электронной микроскопии. Поэтому на Pt/Pd/-электродах с разным количеством платины (0.5-15 $\mu\text{г см}^{-2}$) методом вольтамперометрии было исследовано восстановление кислорода.

Анализ зависимостей, приведенных на рис. 4.26, показывает, что при нанесении платины на частицы палладиевого катализатора наблюдается значительный каталитический эффект по сравнению с такими же количествами платины, осажденной на углеродный носитель, при этом с уменьшением количества платины тафелевские кривые смещаются в область больших токов. Из сравнения токов на электродах Pt/Vulcan XC-72 и Pt/Pd/C при количестве нанесенной одинаковым способом платины 2.0-2.5 $\mu\text{г см}^{-2}$ видно, что величина каталитического эффекта достигает одного порядка. Как следует из приведенных данных, количества электроосажденной платины весьма малы и сопоставимы с монослойными и субмонослойными.

Сравнение поведения катализаторов Pt-Pd/C и Pt/Vulcan XC-72 показывает, что в первом случае наблюдается значительное увеличение удельных токов при уменьшении количества осажденной платины; в случае Pt/Vulcan XC-72 этот эффект выражен гораздо более слабо. Таким образом, можно заключить, что каталитические явления, в первую очередь, обусловлены электронным влиянием подслоя палладия, которое усиливается при очень малых количествах

платины. Возможные структурные изменения осадка при изменении количества платины, по-видимому, не приводят к существенным каталитическим эффектам.

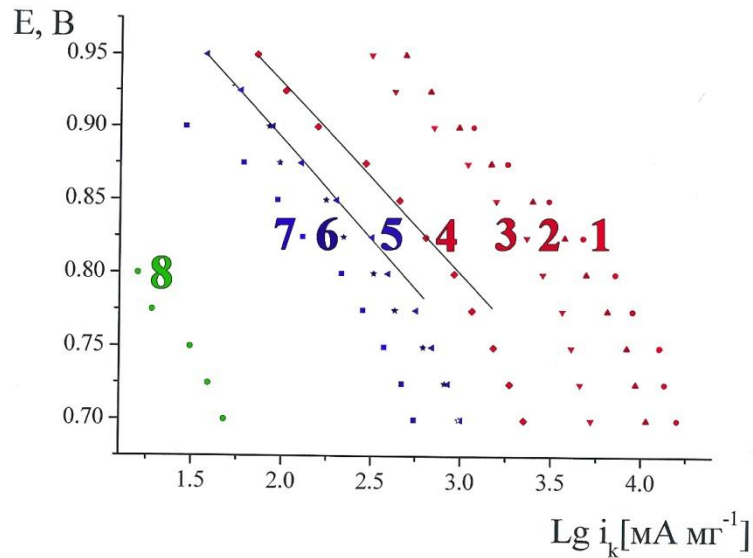


Рис. 4.26. Табелевские зависимости удельных кинетических токов восстановления кислорода на Pt, нанесенной импульсным электроосаждением на Pd/C ETEK катализатор в количестве ($\mu\text{г см}^{-2}$) 0,42 (1), 0,84 (2), 2,0 (3), 7,9 (4); на Vulcan XC-72 в количестве $\mu\text{г см}^{-2}$: 2,5 (6) и 7,2 (7). (5) и (8) - аналогичные кривые для коммерческих катализаторов Pt ETEK ($7,0 \mu\text{гPt см}^{-2}$) и Pd/C ETEK ($14 \mu\text{гPd см}^{-2}$), соответственно [13].

На рис. 4.27 представлена зависимость удельных токов восстановления кислорода на Pt/Pd/C и Pt/Vulcan XC-72 электродах от количества осажденной платины. Как видно из рисунка, на Pt/Pd/C электроде эти токи резко падают с увеличением количества платины и достигают примерно постоянного значения при ее содержании 8-15 мкг см^{-2} (что соответствует, согласно [77], 2-4 монослоям); при этом каталитический эффект по сравнению с Pt/Vulcan XC-72 сохраняется. Аналогичная зависимость в случае осаждения платины на углеродный носитель выражена слабо и находится в области очень малых величин удельных токов. Следует заметить, что токи восстановления кислорода на Pt/Vulcan XC-72 с ультра малым количеством платины при потенциале 0,9 В не могли быть измерены с достаточной точностью ввиду их малой абсолютной величины. Величина удельного тока восстановления кислорода при потенциале 0,9 В на Pt/Pd/C электродах с содержанием платины $\sim 1 \text{мкг см}^{-2}$ достигает $0,88 \text{ А мг}^{-1}$, что в 2 раза превосходит значение, заданное Министерством энергетики США в качестве цели к 2015 г (DOI target 2015 – $0,44 \text{ А мг}^{-1}$) и характеризует высокую удельную активность полученных катализаторов. При этом, однако, плотности тока на электродах со столь малым количеством платины остаются пока недостаточными ($0,37 \text{ мА см}^{-2}$ при 0,9 В) с точки зрения практического использования.

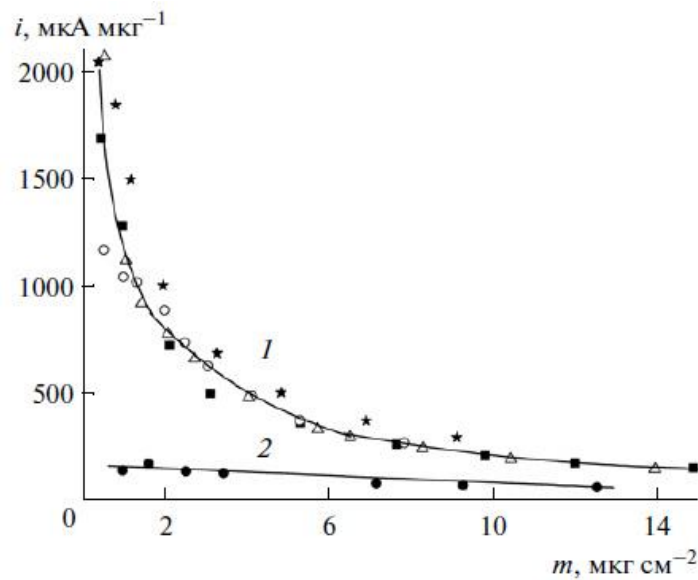


Рис. 4.27. Зависимость удельных токов восстановления кислорода при потенциале электрода 0.85 В на Pt-Pd/C ETEK (1) и Pt/Vulcan XC-72 (2) от количества осажденной платины. Разные символы относятся к разным сериям экспериментов [13].

Полученные результаты подтверждают отмеченную в работах [76-77] высокую каталитическую активность ультрамалого количества платины, нанесенной на стандартный Pd/C катализатор, в реакции восстановления кислорода. Проведенные нами исследования показывают, что особой активностью отличаются осадки платины, которые эквивалентны по количеству субмонослойным и, по данным ВРЭМ-исследований, не образуют сплошной оболочки на частицах палладия. Последние, играя роль металла ядра, оказывают влияние на электронную структуру платины и связанные с ней адсорбционные свойства по отношению к атомам кислорода и ионами OH^- . Наблюдавшиеся в данной работе каталитические эффекты указывают на высокую эффективность ультрамалых количеств платины, что представляет интерес не только для теории электрокатализа, но и открывает пути для создания на этой основе высокоэффективных катализаторов с максимально высокой степенью использования платины.

Глава 5. Формирование структуры нанокompозитов Pt/УНВ для каталитических систем нового мембранно-электродного блока топливного элемента

5.1. Структура ПАН-матов и отдельных УНВ, полученных методом электроспиннинга

РЭМ-изображение ПАН-матов в исходном состоянии, полученных методом электроспиннинга, представлено на рис. 5.1. Толщина матов составляла 10-100 мкм, при этом оптимальная толщина – 50-90 мкм. Механические характеристики полученных матов таковы, что их можно складывать или сворачивать в трубки, т.е. с ним удобно работать даже после отжига при $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Исследования структуры и поверхности отдельных нановолокон методом РЭМ показали, что их длина составляет в основном несколько десятков микрон (рис. 5.1а), но может достигать и сотен микрон, а толщина колеблется в широких пределах – 50-400 нм, диаметр большинства нановолокон лежит в интервале 100-150 нм. Некоторые волокна могут иметь неровные стенки, свидетельствующие об их дефектности, поверхностном рельефе или периодической нестабильности режима получения (рис. 5.1в) [162, 167, 168].

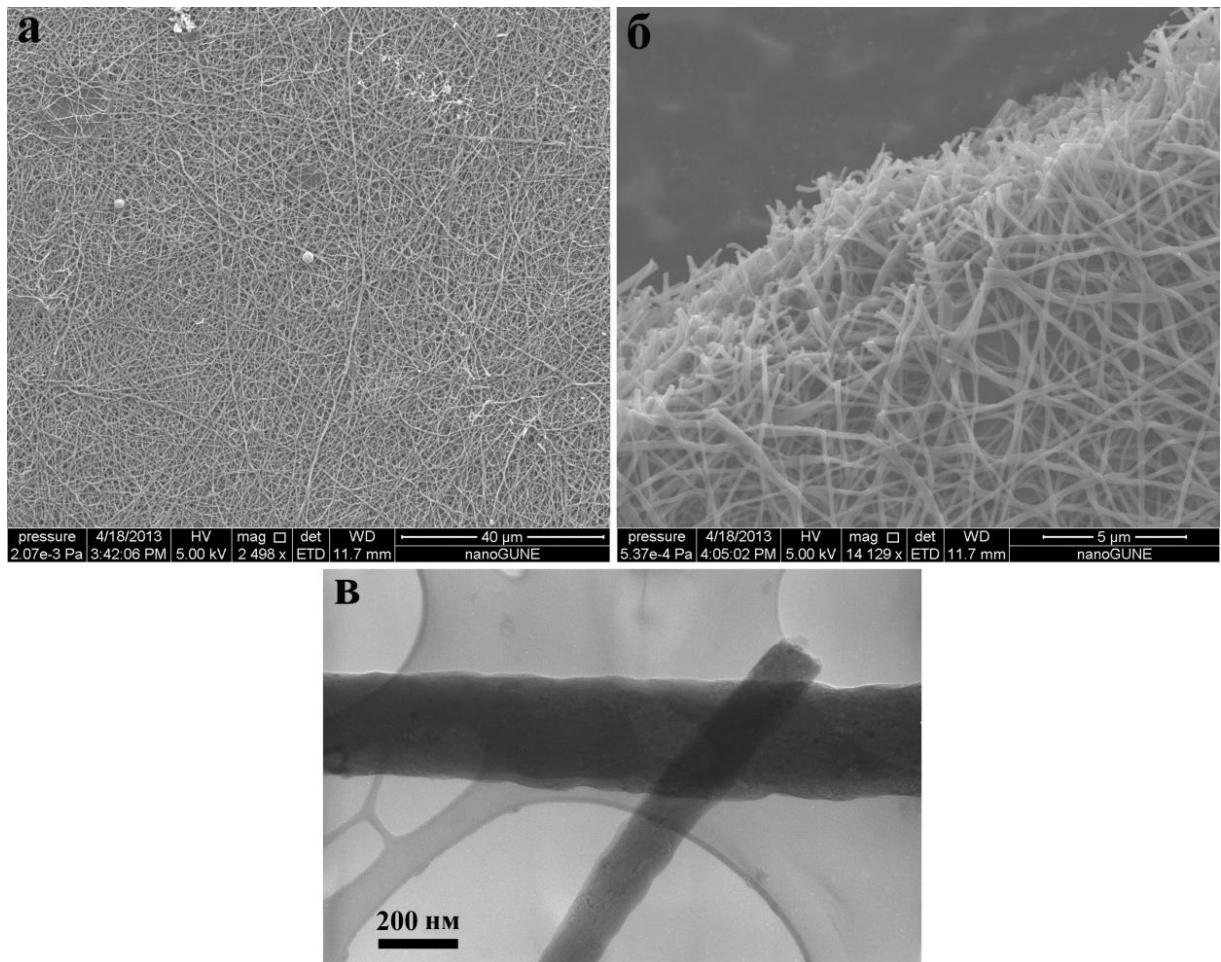


Рис. 5.1. Структура ПАН-матов: РЭМ, общий вид (а), РЭМ, увеличенное изображение края ПАН-мата (б); ПЭМ-изображение фрагментов нановолокон разных диаметров с неровными стенками (в).

При исследовании нановолокон в просвечивающем электронном микроскопе с полевой эмиссией проявлялась их нестабильность под пучком электронов, т.е. изменение их структуры вследствие нагрева. На рис. 5.2 показаны последовательные стадии изменения структуры отдельного нановолокна под воздействием пучка электронов. Время воздействия до разрушения нановолокон составляет около одной минуты.

Видно, что при увеличении времени воздействия пучка на стенках исходного нановолокна (рис. 5.2а) появляется однородный по контрасту слой, толщина которого увеличивается со временем (рис. 5.2б-г). При этом сердцевина волокна становится более дефектной. ВРЭМ-изображения этого слоя свидетельствуют о том, что он не имеет кристаллической структуры, является аморфным (рис. 5.2в). На рис. 5.2г хорошо видно, что окончание волокна деформировано и потеряло свою форму.

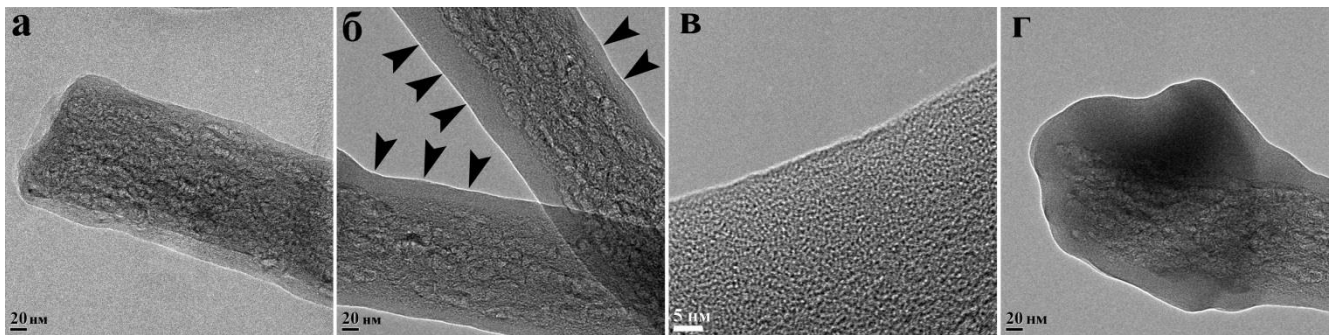


Рис. 5.2. Изменение структуры УНВ под пучком электронов. а – исходное состояние нановолокна; б – образование дефектной структуры и рост аморфного слоя (стрелки) на стенках УНВ; в – ВРЭМ-изображение аморфного слоя; г – деформация окончания нановолокна.

Для увеличения площади поверхности и пористости нановолокон были успешно сформированы маты, состоящие из смесей полимеров ПАН, ПВП и ПИ в разных пропорциях (например, рис. 5.3). Исследования нановолокон, полученных из смесей полимеров ПАН-ПВП-250, показывают, что исходные волокна ещё не имеют кристаллической структуры (рис. 5.3а).

Поскольку полимер поливинилпирролидон (ПВП) хорошо растворяется в воде и спирте, с помощью экстракции можно достаточно полно извлечь его из ПАН-матов (согласно данным ИК-Фурье спектров остаточное содержание ПВП после его удаления составляет менее 5%) и, тем самым, изменить морфологию поверхности нановолокон. Ожидалось, что такое удаление ПВП из смеси ПАН-ПВП приведет к появлению рельефной поверхности и свободного объема в форме полостей или каналов внутри нановолокон.

Согласно литературным данным, электропроводность углеродных ПАН нановолокон возрастает на 2 порядка в интервале температур отжига 1200-1500 °С [115], поэтому одной из первоочередных задач исследования было изучение влияния температуры отжига на их

структуру. В связи с этим, образцы матов были подвергнуты высокотемпературному отжигу с целью их максимальной графитизации. Задачи графитизации заключались в следующем: стабилизация структуры нановолокон, увеличение их электропроводности и дальнейшее увеличение площади поверхности для дальнейшего декорирования металлом. Действительно, как свидетельствуют РЭМ-изображения, на поверхности нановолокон заметны дефекты, возникшие после отжига при $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 5.3б).

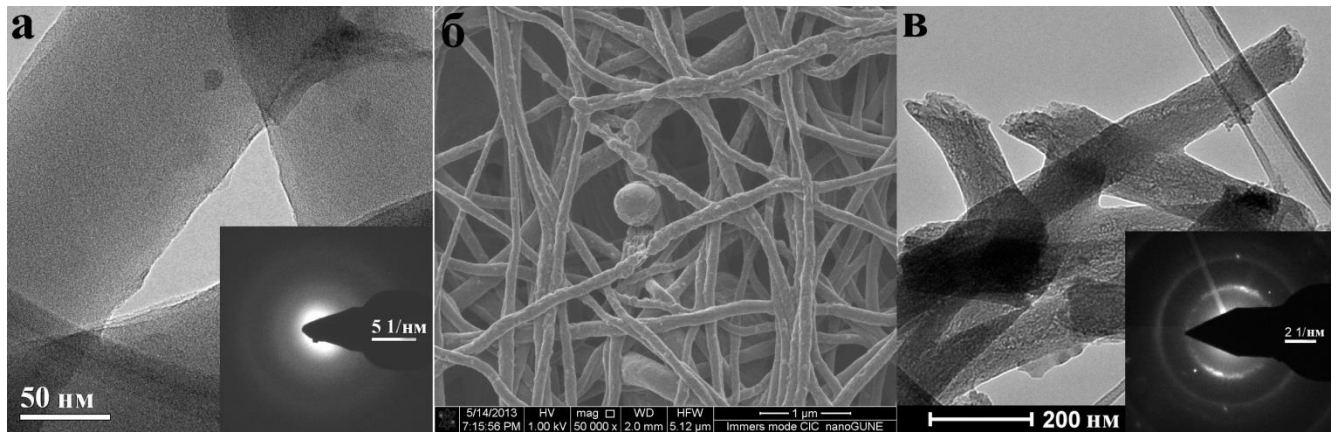


Рис. 5.3. Структура УНВ, полученных из смесей полимеров: а – ПЭМ-изображение волокон ПАН-ПВП после отжига при $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ и их дифракция; б – РЭМ-изображение нановолокон мата ПАН-ПВП-ПИ после отжига при $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$; в – ПЭМ-изображение и дифракционная картина графитизированных волокон ПАН-ПВП после отжига при $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Как показывают ПЭМ-изображения, характерной особенностью отожженных образцов является более упорядоченная структура нановолокон (рис. 5.3в). На дифракционной картине, полученной от такого нановолокна, видны не только кольца, но и так называемые «дужки» – более яркие фрагменты колец, характеризующие степень разориентации кристаллических графеновых плоскостей относительно оси углеродного нановолокна, а не гало, как в случае отжига при $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Необходимо отметить, что нановолокна сохраняют свою форму после отжига при $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Исследования углеродных нановолокон, подвергнутых дополнительному отжигу при $T = 2800\text{ }^{\circ}\text{C}$ показывают, что степень кристаллизации волокон возрастает, в их структуре преобладают «пачки» прямых параллельных графеновых плоскостей, в основном ориентированных вдоль оси волокна, о чем свидетельствуют узкие «дужки» на соответствующей дифракционной картине (рис. 5.4б-в). В целом, волокна все еще сохраняют свою форму (рис. 5.4а-б).

Исследования углеродных нановолокон, полученных из смесей ПАН-ПВП, также подвергнутых дополнительному отжигу при $T = 2800\text{ }^{\circ}\text{C}$, показывают, что прежде всего

нарушается внешняя форма волокон (рис. 5.5а,б) по сравнению с волокнами без ПВП (рис. 5.4). Структура графеновых плоскостей несколько иная и характеризуется большей разупорядоченностью (рис. 5.5в). При этом на ВРЭМ-изображениях хорошо видны графеновые слои во всём объеме УНВ, аморфные участки уже отсутствуют.

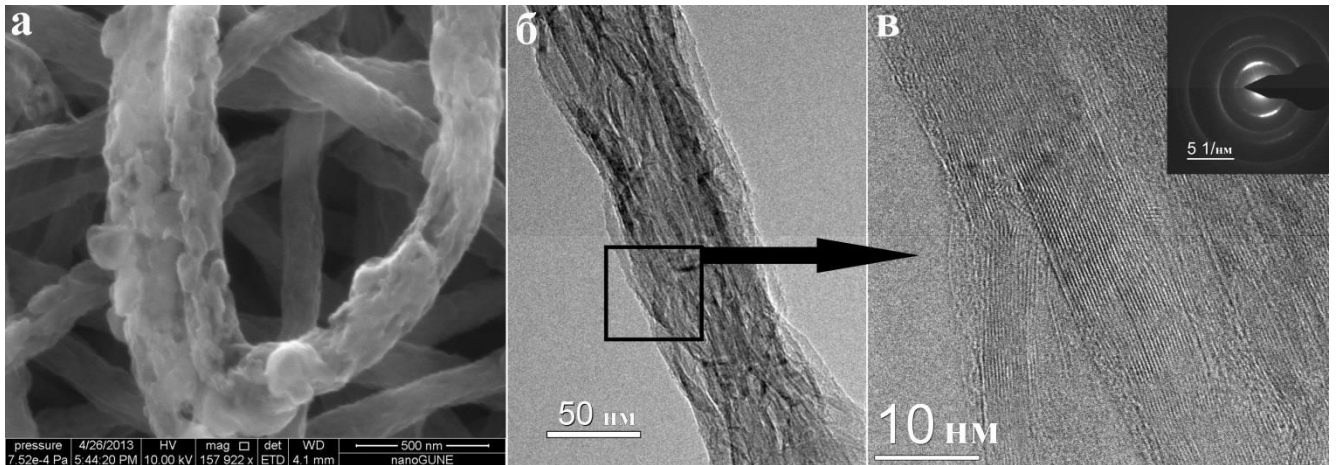


Рис. 5.4. Структура УНВ после отжига при $T = 1200$ и 2800 °С без добавления ПВП: а – РЭМ-изображение; б – ПЭМ-изображение графитизированного волокна; в – ВРЭМ-изображение участка, где видны параллельные графеновые плоскости, ориентированные вдоль оси волокна, и яркие «дужки» на дифракционной картине.

Эти изменения структуры волокон в объеме наиболее наглядно и убедительно иллюстрируют изображения, полученные методом электронной томографии. На рис. 5.6 представлены ПЭМ-изображения фрагмента волокна при повороте его вокруг своей оси. Можно видеть, что во всем объеме присутствуют полости размером до $1/5$ диаметра волокна, образованные витками «пачек» параллельных графеновых плоскостей. Учитывая такую структуру, становится понятно, почему в отличие от волокон ПАН-2800, волокна ПАН-ПВП-2800 значительно хуже сохраняют свою форму. Очевидно, каналы и пустоты возникли в объеме волокон из-за удаления ПВП еще при более низкой температуре обработки (на начальных стадиях), а последующая высокотемпературная графитизация (при 2800 °С) закрепила эту структуру с большей разориентированностью кристаллических плоскостей.

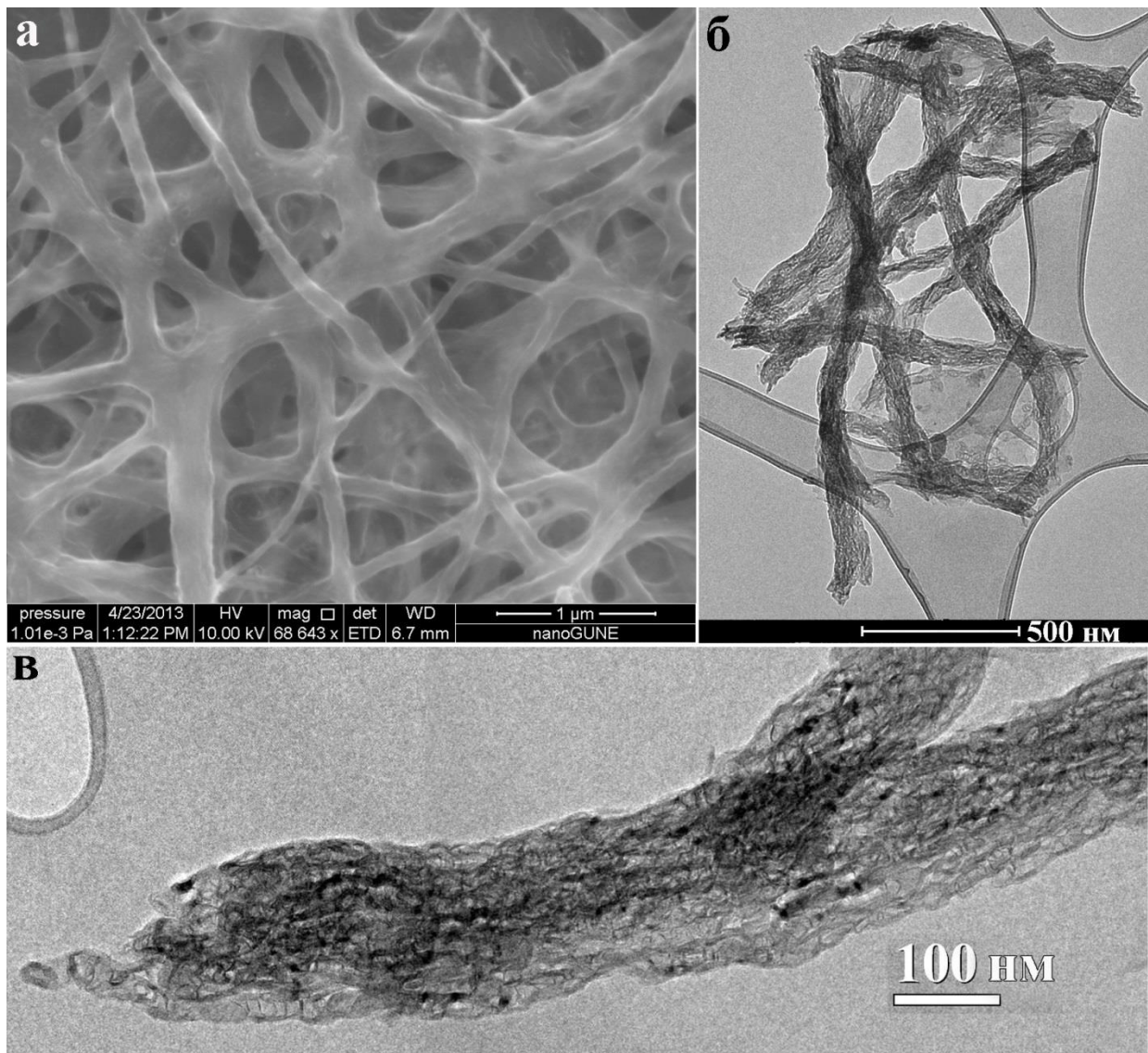


Рис. 5.5. Структура УНВ, состоящих из смеси полимеров ПАН и ПВП после отжига при $T=1200$ и 2800 °С: а, б – РЭМ- и ПЭМ-изображения нановолокон с нарушенной формой, в – отдельное волокно с разупорядоченными графеновыми плоскостями.

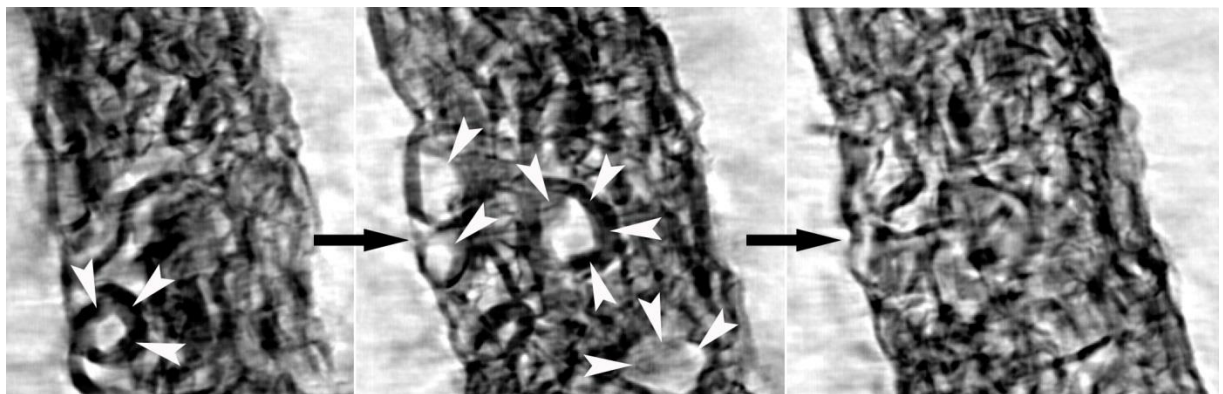


Рис. 5.6. Последовательные ПЭМ-изображения фрагмента волокна ПАН-1200-2800, полученные из томограммы при повороте волокна вокруг своей оси. Белыми стрелками отмечены полости, образованные витками «пачек» параллельных графеновых плоскостей.

Начальные стадии такого процесса хорошо прослеживаются в случае отжига при $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ на ПЭМ-изображениях отдельного нановолокна с «сердечником», представленных на рис. 5.7. При повороте вокруг оси УНВ можно видеть, что центральная часть волокна содержит канал, образованный витками графеновых плоскостей, а области на периферии еще не имеют явной кристаллической структуры.

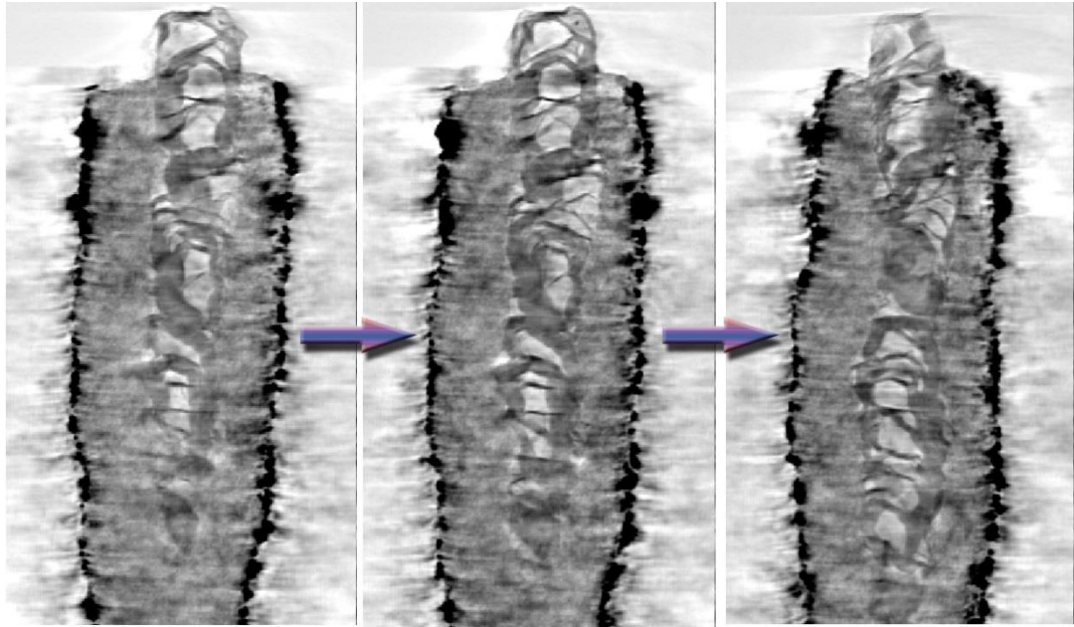


Рис. 5.7. Последовательные ПЭМ-изображения фрагмента волокна ПАН-1200 с «сердцевинкой», полученные из томограммы при повороте волокна вокруг своей оси.

5.2. Графитизация УНВ в присутствии частиц железа

В процессе структурных исследований углеродных матов неожиданно была выявлена уникальная особенность полученных нановолокон в процессе их прогрева в вакууме $\sim 10^{-5}$ Торр при температуре $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, если прогрев матов осуществлялся между пластинами из трансформаторного железа. Необычный процесс наблюдался только в случае отжига образцов свыше двух часов.

Процесс графитизации отдельных нановолокон наиболее явно проявлялся при исследовании образцов матов, полученных из смеси полимеров в разных пропорциях с последующим удалением поливинилпирролидона: (ПАН+ПИ)-ПВП-(1/1/1)-1200 и (ПАН+ПИ)-ПВП-(1/2/1)-1200. На рис. 5.8а-б представлены ПЭМ-изображения фрагментов волокон с характерными «дорожками», расположенными вдоль их оси. В области «дорожек» структура волокон отличается наличием кристаллических плоскостей и аналогична структуре УНВ с коническими стенками и внутренними «шапками», описанными во многих работах по изучению углеродных нанотрубок [1, 24]. Анализ структуры различных волокон показал, что в

образце присутствуют УНВ с разной долей таких кристаллизованных и аморфных областей. Например, на рис. 5.8в можно видеть нановолокно, во всем объеме которого присутствуют изогнутые разориентированные графеновые слои. Интересно отметить, что такая структура принципиально отличается от кристаллической структуры образцов, рассмотренных выше, где графеновые плоскости представляли собой в основном «пакеты» прямолинейных плоскостей. По-видимому, случай, приведенный на рис. 5.8а,б, характеризует начальную стадию процесса образования изогнутых кристаллических плоскостей, подобно процессу образования конических плоскостей в каналах углеродных нанотрубок (рис. 5.9), как было рассмотрено в [169].

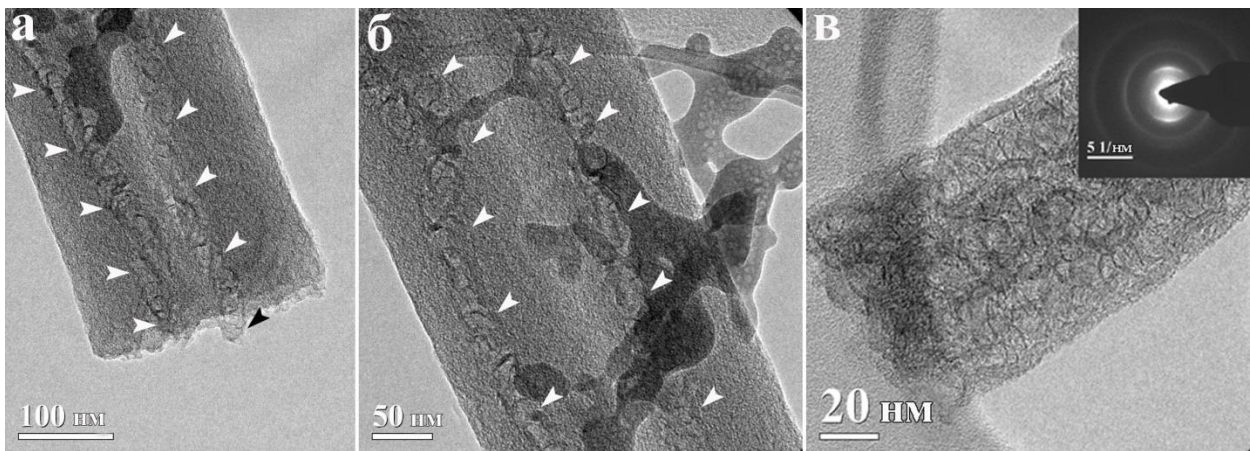


Рис. 5.8. ПЭМ-изображения структуры отдельных нановолокон: а,б – начальная стадия графитизации (каналы отмечены стрелками), в – высокая степень графитизации.

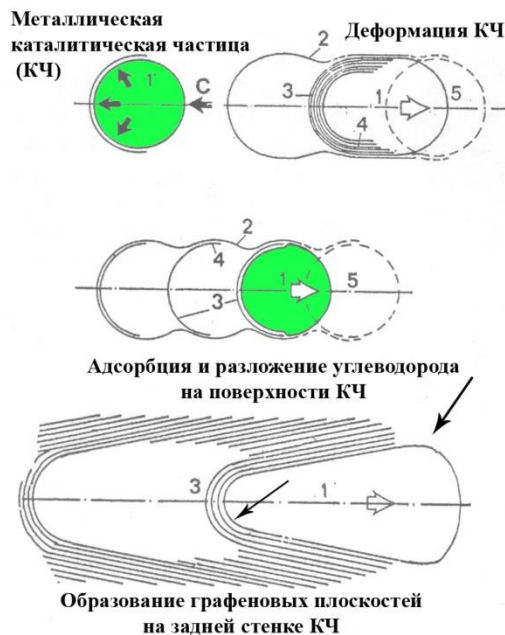


Рис. 5.9. Схема движения каталитических частиц металла с образованием каналов растущих нанотрубок с внутренними «шапками» и коническими стенками [169].

Часто на поверхности таких УНВ наблюдались частицы произвольной формы размером от нескольких единиц до 100 нм (рис. 5.10). Энергодисперсионный анализ матов (рис. 5.11) выявил в их химическом составе, помимо железа, присутствие небольшого количества таких элементов, как кремний и кислород, которые, скорее всего, были внесены в образцы на стадии окисления ПАН-матов при 250 °С в специальной стеклоткани.

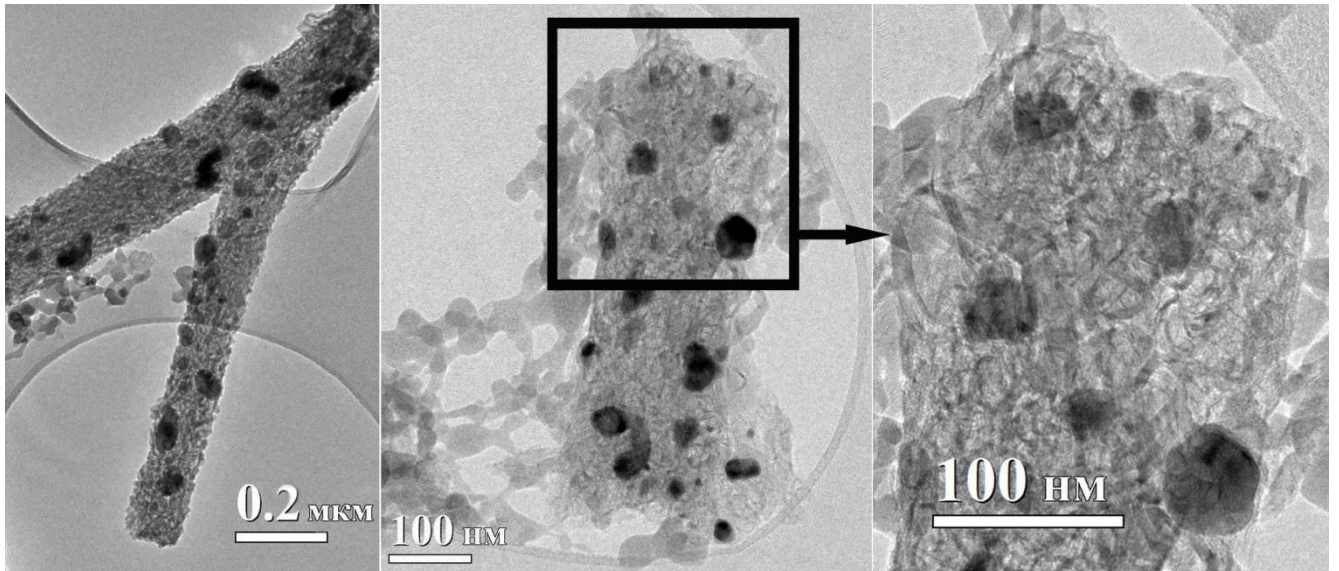


Рис. 5.10. ПЭМ-изображения волокна образца (ПАН+ПИ)-ПВП-(1/2/1)-1200, прогретого между железными пластинами в вакууме 10^{-5} Торр, где частицы Fe располагаются на УНВ с высокой степенью графитизации.

Расчет и анализ дифракционных картин, полученных от частиц, выявил присутствие фазы α -Fe (ОЦК-решётка, $Im\bar{3}m$) и графита (рис. 5.12). Соответствующие кристаллографические индексы плоскостей приведены на электронограмме (рис. 5.12в). Дефектная структура волокон (ПАН+ПИ)-ПВП-(1/1/1)-1200 и (ПАН+ПИ)-ПВП-(1/2/1)-1200, очевидно, обусловлена осаждением частиц железа в процессе прогрева, которые, как известно, служат общепризнанным катализатором, способствующим образованию углеродных нанотрубок. В этом случае частицы железа, оказавшись на поверхности волокон, двигаются и образуют вокруг себя графеновые слои внутри и на поверхности УНВ, способствуя процессу их графитизации. На ВРЭМ-изображениях таких волокон видны графеновые плоскости, окаймляющие частицу железа (рис. 5.12г). Нановолокна (ПАН+ПИ)-ПВП-(1/1/1)-1200 частично графитизированы. Эти нити имеют в своей структуре дефектные области, где наблюдаются графеновые плоскости. Так на рис. 5.8а-б видны «дорожки» или «каналы», образовавшиеся в процессе отжига.

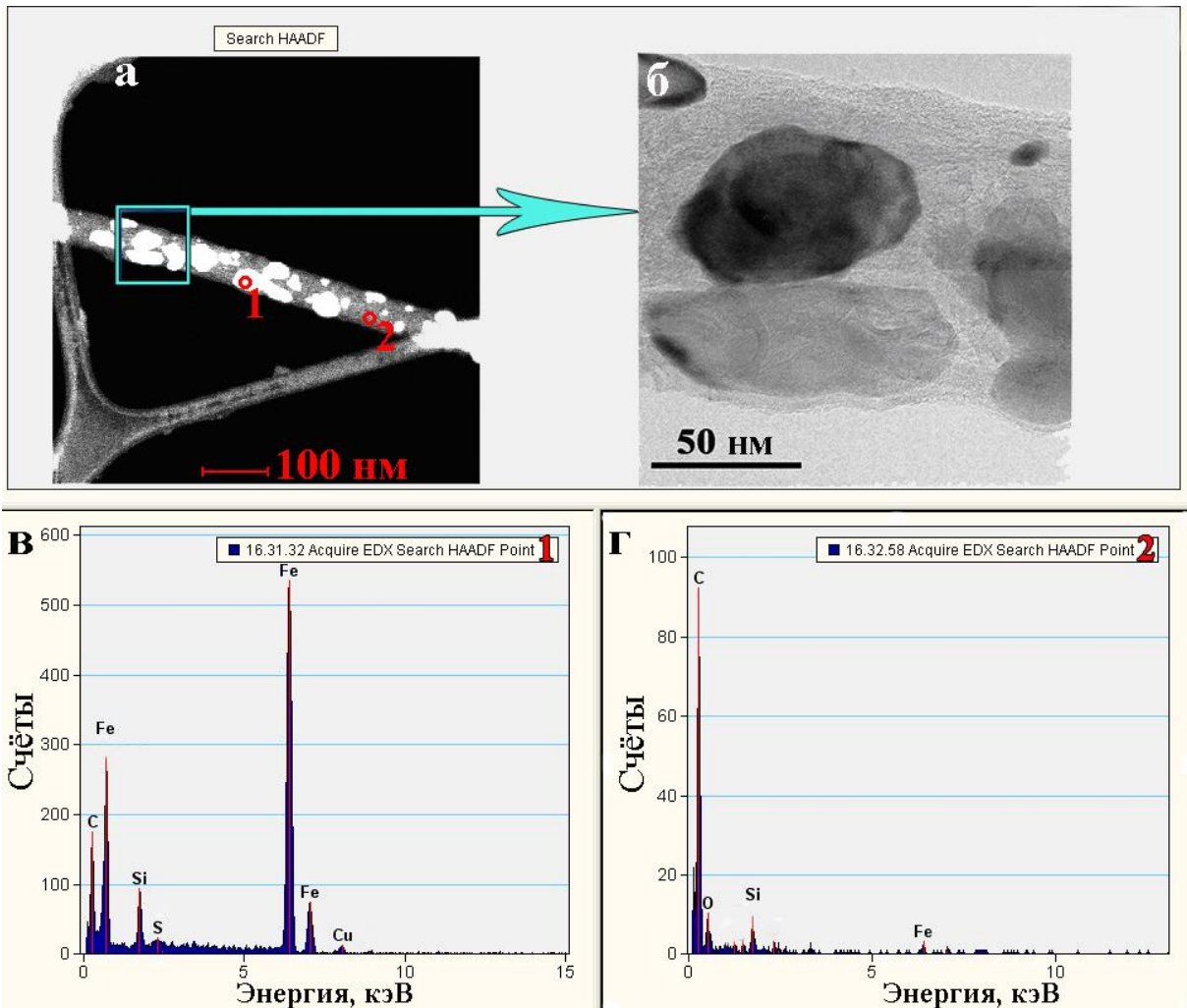


Рис. 5.11. ПРЭМ-изображение (а) и ЭД-спектры (в,г), снятые с разных мест нановолокна (1,2), ПЭМ-изображение этого волокна с частицами железа (б).

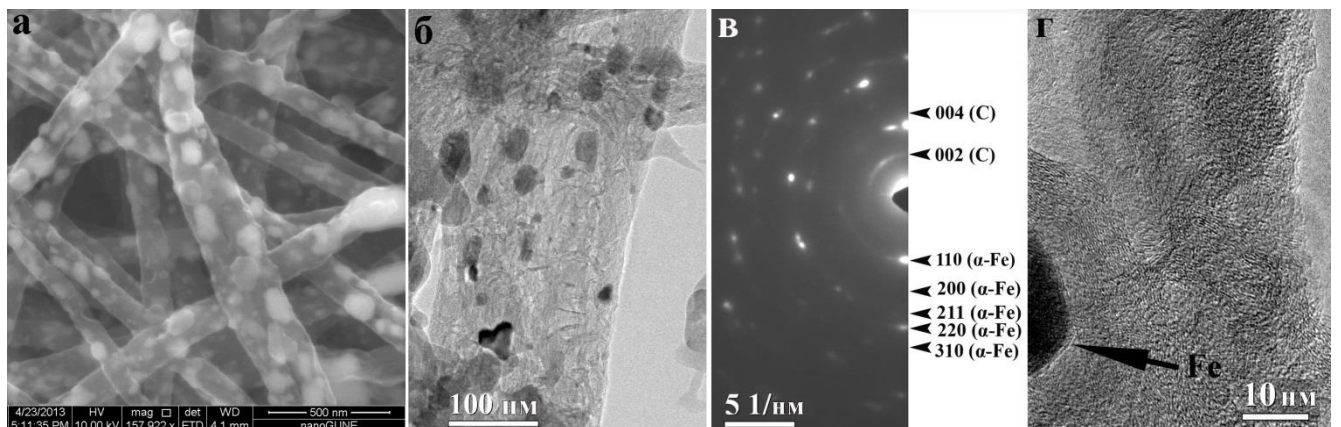


Рис. 5.12. Структура графитизированных углеродных нановолокон (ПАН+ПИ)-ПВП-(1/2/1)-1200 с частицами железа: а – РЭМ-изображение, общий вид, б,в – ПЭМ-изображение и дифракционная картина, г – частица Fe в теле УНВ, окруженная графеновыми плоскостями.

Действительно, в теле некоторых УНВ можно проследить траектории («треки»), на соответствующих фотографиях они отмечены стрелками (рис. 5.8). Кроме того, видно, что волокна, покрытые частицами, имеют кристаллическую структуру с изогнутыми графеновыми плоскостями, а там, где частиц металла нет, они «гладкие». Таким образом, чем больше частиц было на поверхности отдельного волокна, тем в большей степени оно было подвержено графитизации.

Ещё более наглядная картина изменения структуры УНВ под действием частиц железа получена при более длительном, 17-часовом нагреве матов ПАН-ПВП(1/1)-250 между железными пластинами при температуре 1200 °С в вакууме. В этом случае на поверхности УНВ наблюдали не только отдельные частицы, но и агрегаты частиц железа.

Интересно отметить, что по данным элементного анализа на волокна (ПАН-ПВП)-1200 после 17-часового прогрева осаждалось 23.2% Fe, а на волокна без полимера поливинилпирролидон ПАН-1200 – лишь 2.8%. Можно предполагать, что это связано с различной структурой поверхности и пористостью исходных волокон ПАН-ПВП-250 и ПАН-250, так как удельная поверхность волокон, сформированных из смеси полимеров ПАН и ПВП, составляет 40 м²/г, а УНВ из полимера ПАН – лишь 25 м²/г [170-171].

Для использования полученных углеродных наноматериалов в качестве электрокатализаторов и носителей каталитических наночастиц платины необходимыми являются исследования их электропроводящих свойств, а также зависимость электропроводности от химического состава углеродной матрицы, как до нанесения платины, так и после. Так, химический анализ графитизированного при T = 1200 °С в вакууме ПАН-мата перед нанесением Pt выявил следующий состав: С-84.56%; Н-0.77%; N-1.58%. Сравнительно невысокое содержание углерода и достаточно большое остаточное количество азота в образцах свидетельствуют о том, что процесс графитизации ПАН-матов при T = 1200 °С в вакууме остается незавершенным.

Свойства ПАН-матов, в частности, удельная электропроводность, были подробно изучены в [12]. Измеренное значение электропроводности σ матов УНВ с пористостью 80-90% после полной графитизации для ПАН-ПВП-2800 составляет ~324 S/см. Был специально охвачен широкий диапазон температурной обработки матов (T = 600-2800 °С) с тем, чтобы проследить эволюцию свойств углеродных наноматериалов и получить данные для объяснения поведения изделий на их основе в условиях, требуемых для работы электрохимических устройств. С увеличением температуры отжига наблюдается заметный рост электропроводности, достигающий максимума после обработки при T = 2800 °С. Повышение температуры отжига от 600 до 2800 °С приводит к увеличению содержания углерода от ~70 до почти 100%. Содержание азота и водорода при этом, наоборот, падает практически до нуля. РФЭС-анализ

нановолокон (глубина $\sim 10 \text{ \AA}$), отожженных при температурах 600 и 900 °C свидетельствует о том, что графитизация материала протекает в большей степени на их поверхности, чем во всем объеме.

В целом, исследованные маты можно считать пригодными в качестве носителей для осаждения наночастиц металлов (в том числе платины), т.е. носителей для получения разнообразных электрокатализаторов.

5.3. Структура углеродных нановолокон, декорированных Pt (Pt/УНВ)

Значения электропроводности матов ПАН-1200 составляют 17-59 S/см и, в ряде случаев, равны или чуть ниже электропроводности исходных матов. Главным условием с точки зрения использования полученных матов в качестве электрокатализаторов является качественный контакт наночастиц платины с углеродным материалом.

Электронно-микроскопические исследования платинированного образца ПАН-1200-Pt-T (51.5% Pt), полученного из полимера ПАН при отжиге $T = 1200 \text{ °C}$, показывают, что в этом случае волокна покрыты тонким слоем металла, который образует небольшие сгустки размером несколько десятков нанометров (микронеоднородности) (рис. 5.13) [172-173]. Наблюдается также макронеоднородность покрытия – некоторые волокна покрыты полностью, на других покрытие отсутствует. На рис. 5.14 и 5.15 видно отслоившееся покрытие металла, которое образует «ковёр». На РЭМ-изображениях с большим увеличением видно, что покрытие действительно практически сплошное и состоит из наночастиц, наиболее однородных по размеру и форме для данного образца по сравнению со всеми исследованными образцами. Анализ размеров наночастиц платины показал, что их средний размер составляет 3.01 нм (таблица 5.1).

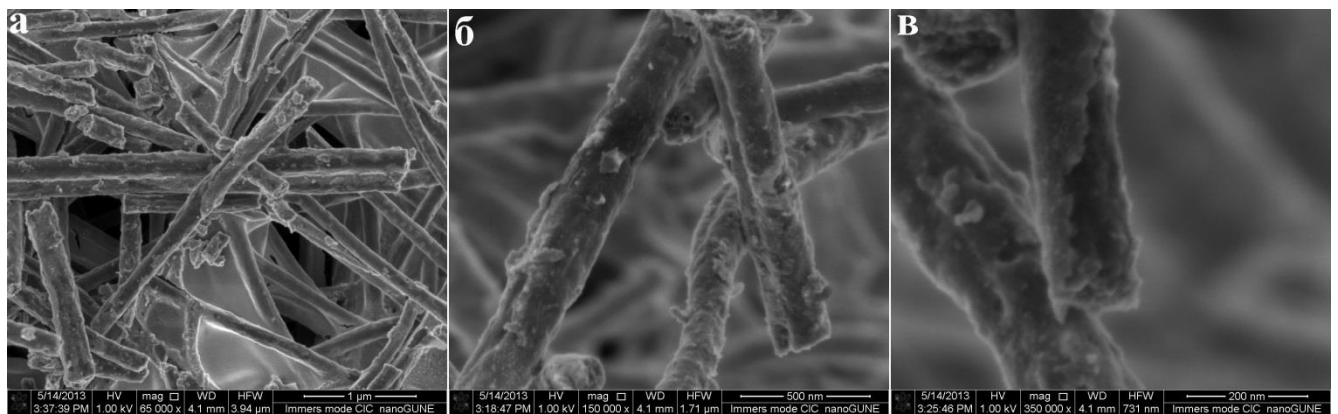


Рис. 5.13. РЭМ-изображения нанокомпозита ПАН-1200-Pt-T: а – общий вид волокон, б, в – изображение отдельных волокон, покрытых слоем платины.

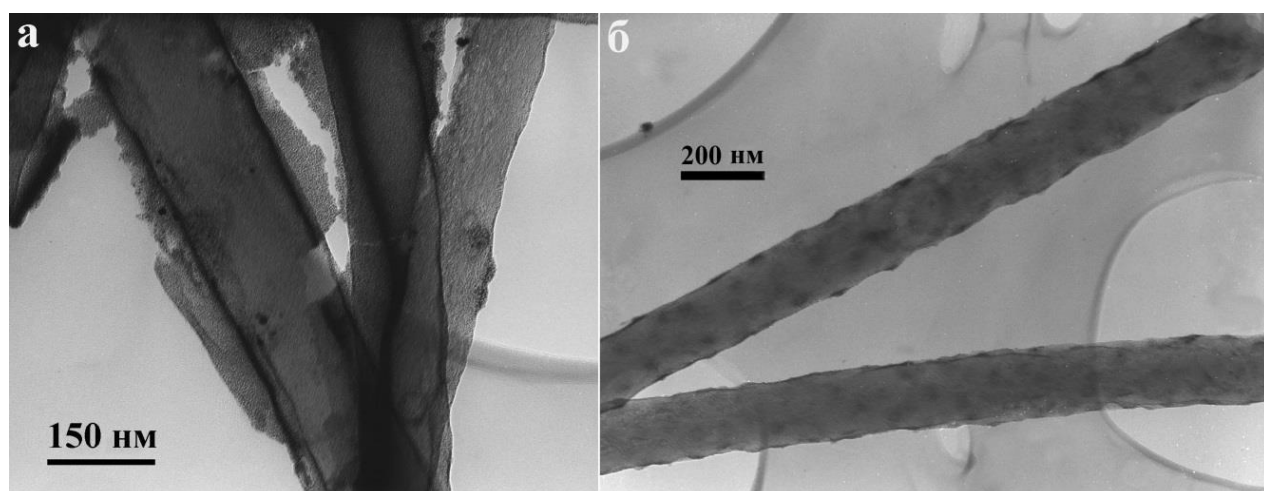


Рис. 5.14. ПЭМ-изображения нанокompозита ПАН-1200-Pt-T: а – волокна с отслоившимся покрытием частиц платины, б – отдельные волокна.

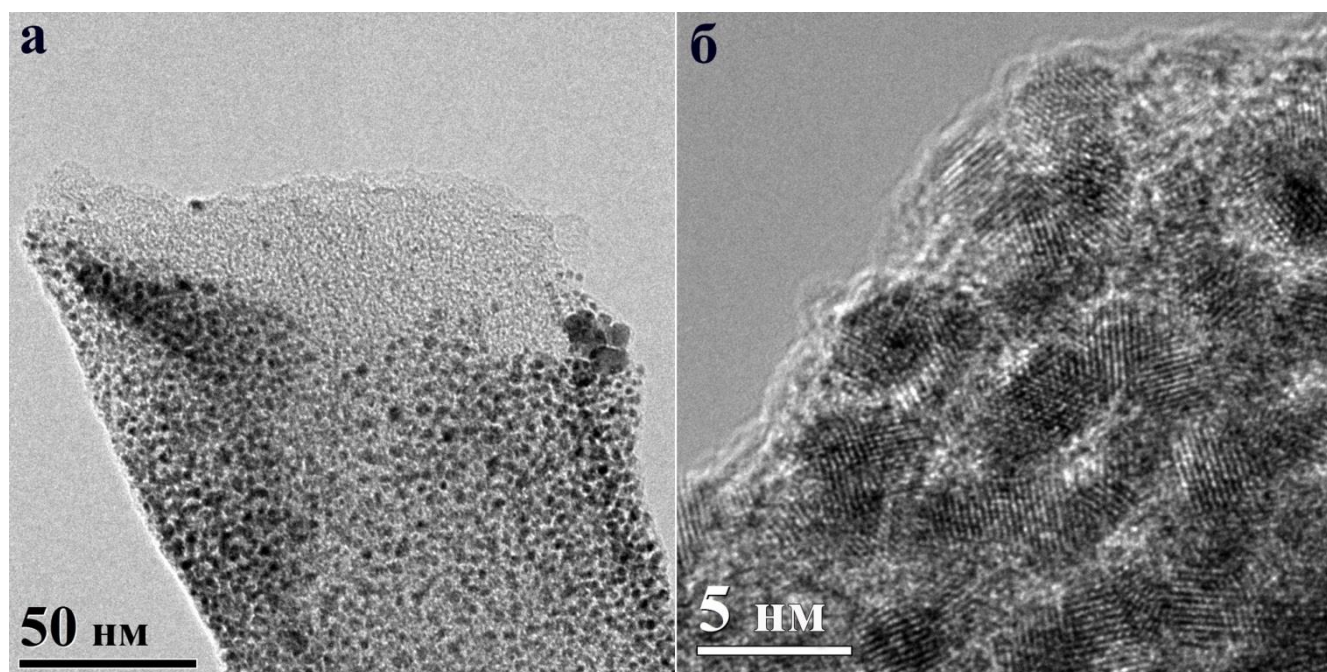


Рис. 5.15. ПЭМ-изображение окончания нанокompозита ПАН-1200-Pt-T (а) и ВРЭМ-изображение наночастиц платины на стенке УНВ (б).

Таблица 5.1. Распределение частиц платины по размерам в образце ПАН-1200-7Т.

Кол-во изображений	10
Общая длина хорд L , нм	255
Количество зёрен N	85
Средний диаметр D , нм	3.01
СКО от среднего S , нм	1.33

Наночастицы имеют округлую или сферическую форму, они расположены на поверхности или в приповерхностном слое углеродных нановолокон, обнаруживают произвольную ориентацию, дефекты кристаллического строения (двойники, дислокации) и очень большую площадь поверхности (рис. 5.15). Частицы продолговатой формы отсутствуют. Эти морфологические особенности, по-видимому, могут влиять на каталитическую активность платины. Энерго-дисперсионный анализ фрагмента нановолокна также подтверждает наличие платины и углерода в спектре.

Похожие изображения получены для матов из смеси полимеров (ПАН-ПВП)-1200-Pt-T, отожженных при $T = 1200$ °C. Наночастицы платины также располагаются на поверхности и в приповерхностном слое нановолокон. Форма наночастиц сферическая, они однородны по размеру, их диаметр составляет 3-4 нм. Хорошо заметна кристаллическая структура нановолокон.

Более серьёзные отличия имеют образцы матов нановолокон (ПАН-ПВП)-1200-2800-Pt-T, полученные платинированием матов из смеси полимеров ПАН-ПВП при температуре отжига $T = 1200-2800$ °C. Значительный вклад в изменение структуры такого нанокompозита вносит поверхностная неоднородность углеродных нановолокон, на которые наносится платина (рис. 5.16). Волокна теряют свою форму – контуры их размыты, между ними образуются «перепонки», также покрытые разномерным слоем наночастиц платины. Форма наночастиц остается сферической, но они неоднородны по размеру, их диаметр увеличивается и может достигать 15 нм, при этом частицы могут образовывать конгломераты (рис. 5.16).

РЭМ- и ПРЭМ-изображения волокон матов ПАН-1200-Pt-МК, платинированных при комнатной температуре, представлены на рис. 5.17. При малом увеличении на РЭМ-изображении общего вида можно заметить, что все волокна мата покрыты ровным сплошным слоем платины (рис. 5.17а-б). Это подтверждает энерго-дисперсионный спектр, где присутствуют только углерод и платина (рис. 5.17в). Пики, соответствующие меди, как обычно, появляются из-за присутствия медной сетки и медных частей держателя образца в микроскопе.

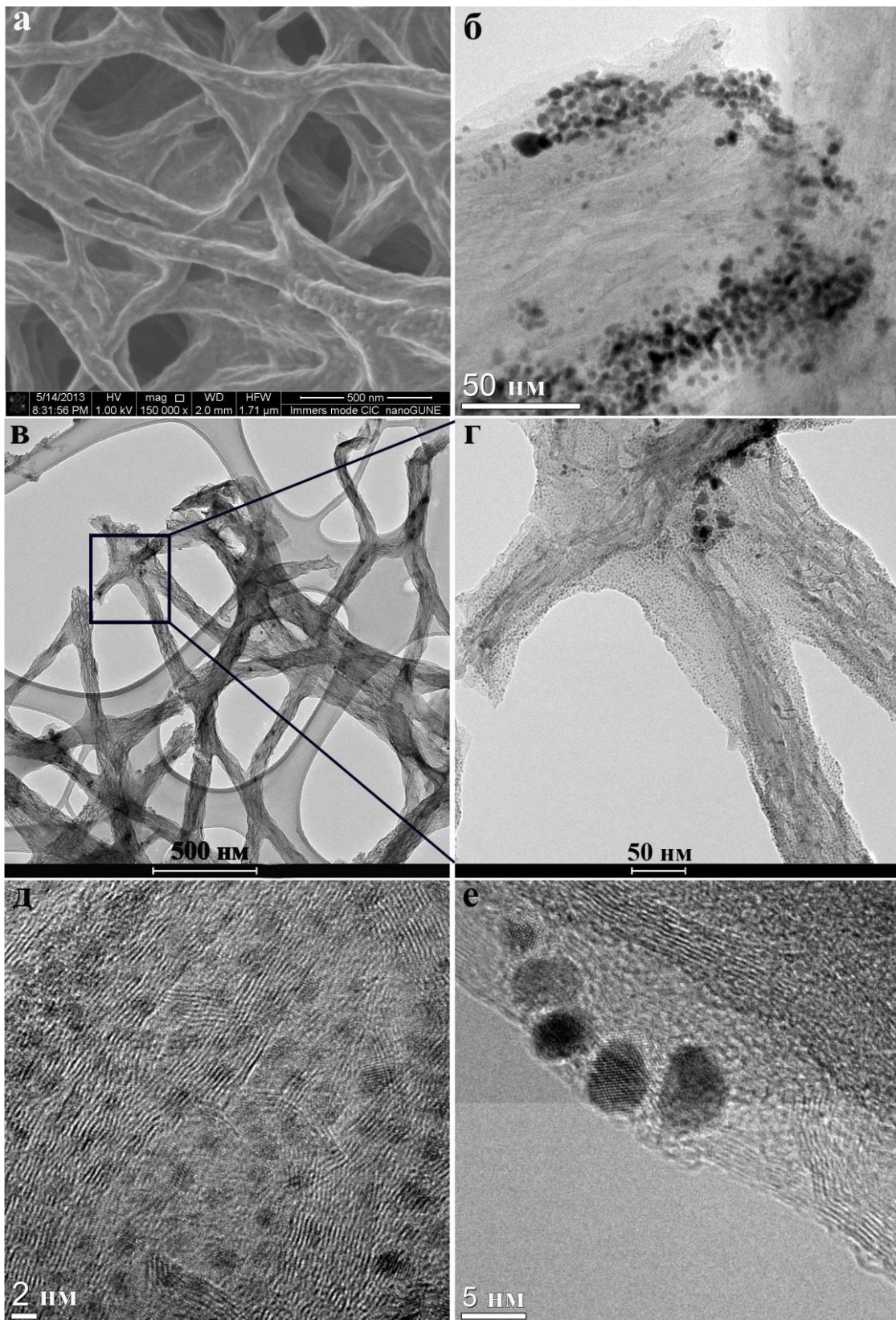


Рис. 5.16. Микрофотографии структуры платинированных нановолокон ПАН-ПВП-2800-Pt-T при отжиге $T = 1200-2800$ °C: а – РЭМ-изображения поверхности мата; б – ПЭМ-изображение неравномерного распределения наночастиц на окончании УНВ; в,г – нановолокна с отслоившимся покрытием наночастиц платины; д, е – ВРЭМ-изображения графитизированных стенок волокон и наночастиц в графеновых слоях УНВ.

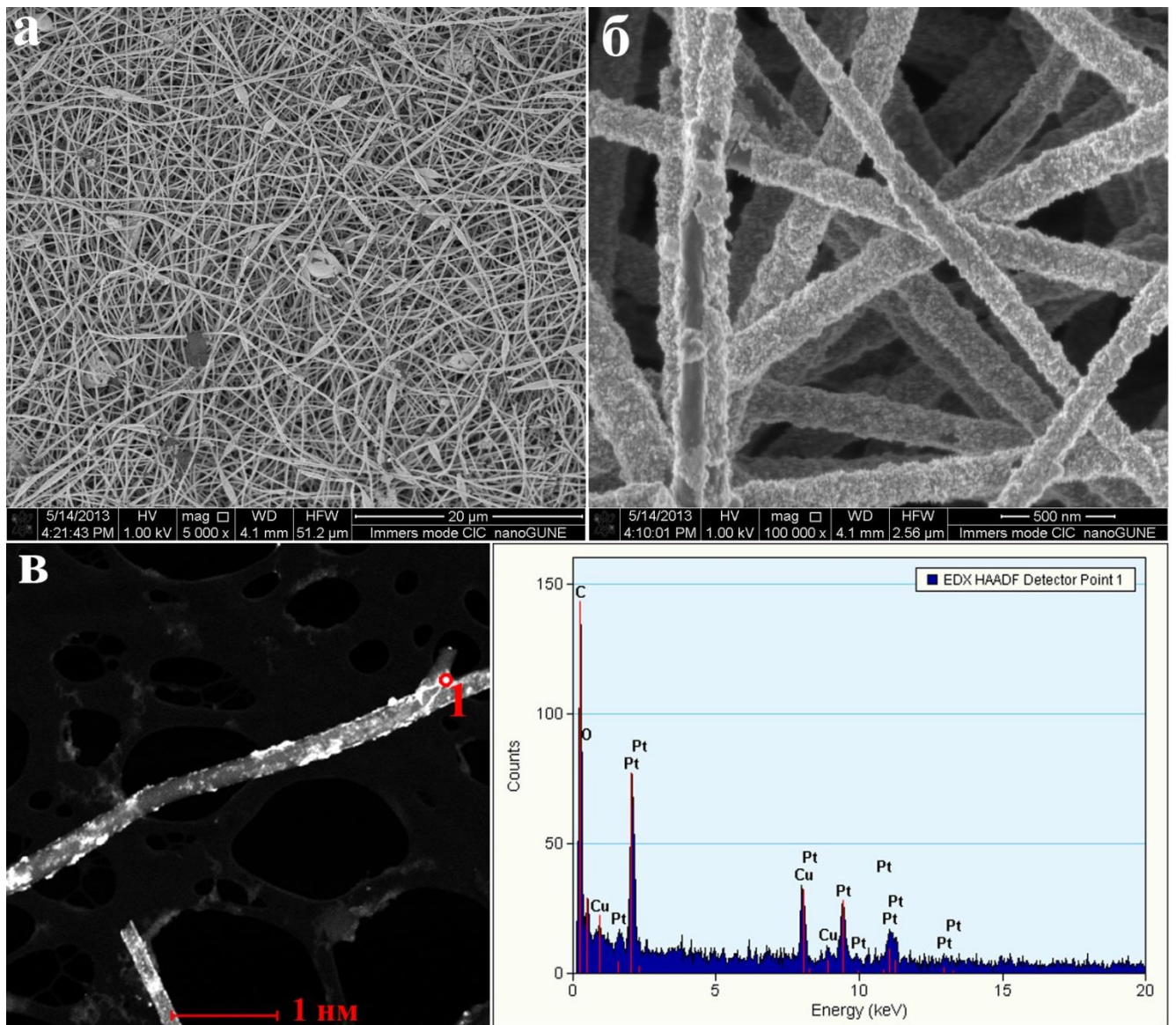


Рис. 5.17. УНВ матов ПАН-1200-Pt-МК, платинированных при комнатной температуре: а – РЭМ-изображение общего вида мата, б – РЭМ-изображение отдельных УНВ с равномерным покрытием платины, в – HAADF STEM-изображение отдельного волокна и энерго-дисперсионный спектр, полученный от точки 1 этого волокна.

ПЭМ-изображения общего плана свидетельствуют о том, что УНВ без покрытия металлом практически отсутствуют. Неравномерность покрытия отдельных волокон также невелика (рис. 5.18). При большем увеличении видно, что покрытие состоит из частиц разной морфологии: большинство из них вытянутой формы и образуют «бахрому» на поверхности углеродных нановолокон (рис. 5.18а). Ориентировка длинной оси таких нанокристаллов платины примерно одинакова – они растут перпендикулярно (или почти перпендикулярно) оси УНВ. Длина таких частиц может достигать 20 нм при толщине 2-4 нм. ВРЭМ-изображения свидетельствуют о том, что это в основном монокристаллы вытянутой формы, при этом плоскости (111) расположены перпендикулярно направлению их роста (длинной оси). Анализ

ВРЭМ-изображений и Фурье-дифрактограмм показал, что частицы имеют ГЦК-решетку, а межплоскостное расстояние немного больше или такое же, как у массивной платины – 0.226 нм. Механизм роста нанокристаллитов вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ объясняется, по-видимому, очень низкой скоростью восстановления при комнатной температуре и принципом минимума энергии. ВРЭМ-изображения разных участков поверхности нановолокон показали, что часть наночастиц все же имеет правильную сферическую форму (рис. 5.18б) средним размером 4.3 нм (см. табл. 5.2), а также немалая часть – это конгломераты из нескольких наночастиц или кристаллы произвольной формы. Форма наночастиц платины для платинированного мата ПАН-1200-Pt-МК наиболее разнообразная.

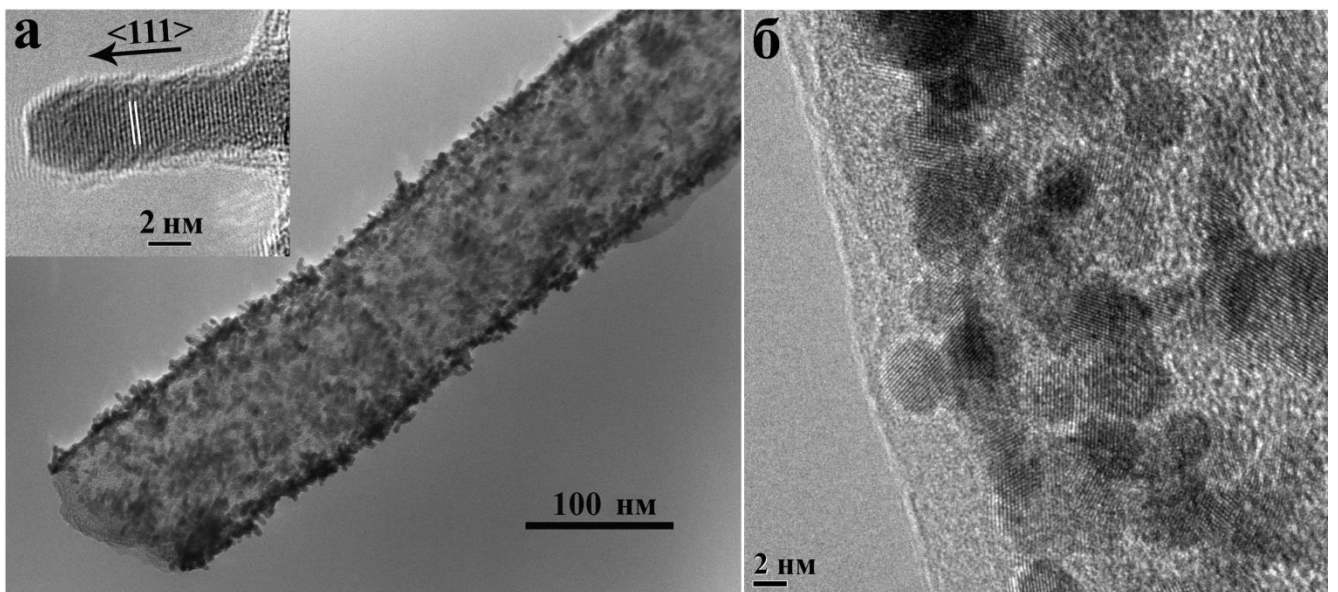


Рис. 5.18. Микрофотографии структуры наноконкомпозита ПАН-1200-Pt-МК, платинированных при комнатной температуре: а – ПЭМ-изображение отдельного нановолокна, покрытого кристаллитами платины вытянутой формы, и ВРЭМ-изображение монокристалла Pt, растущего в направлении $\langle 111 \rangle$; б – ВРЭМ-изображение наночастиц Pt сферической формы и их конгломератов на краю волокна.

Таблица 5.2. Распределение наночастиц платины сферической формы по размерам

Кол-во изображений	12
Общая длина хорд L, нм	410
Количество зёрен N	96
Средний диаметр D, нм	4.27
СКО от среднего S, нм	1.11

Уникальные результаты получены при платинировании мата из смеси полимеров (ПАН-ПВП)-1200-Fe-Pt-МК, платинированного в присутствии железа. Его изображения представлены на рис. 5.19-5.21. Было обнаружено, что при погружении такого нанокompозита в водный раствор H_2PtCl_6 с добавками муравьиной кислоты (МК) происходит значительное вытеснение с поверхности нановолокон наноразмерного α -Fe и её заполнение нанокристаллической платиной (рис. 5.19, 5.20).

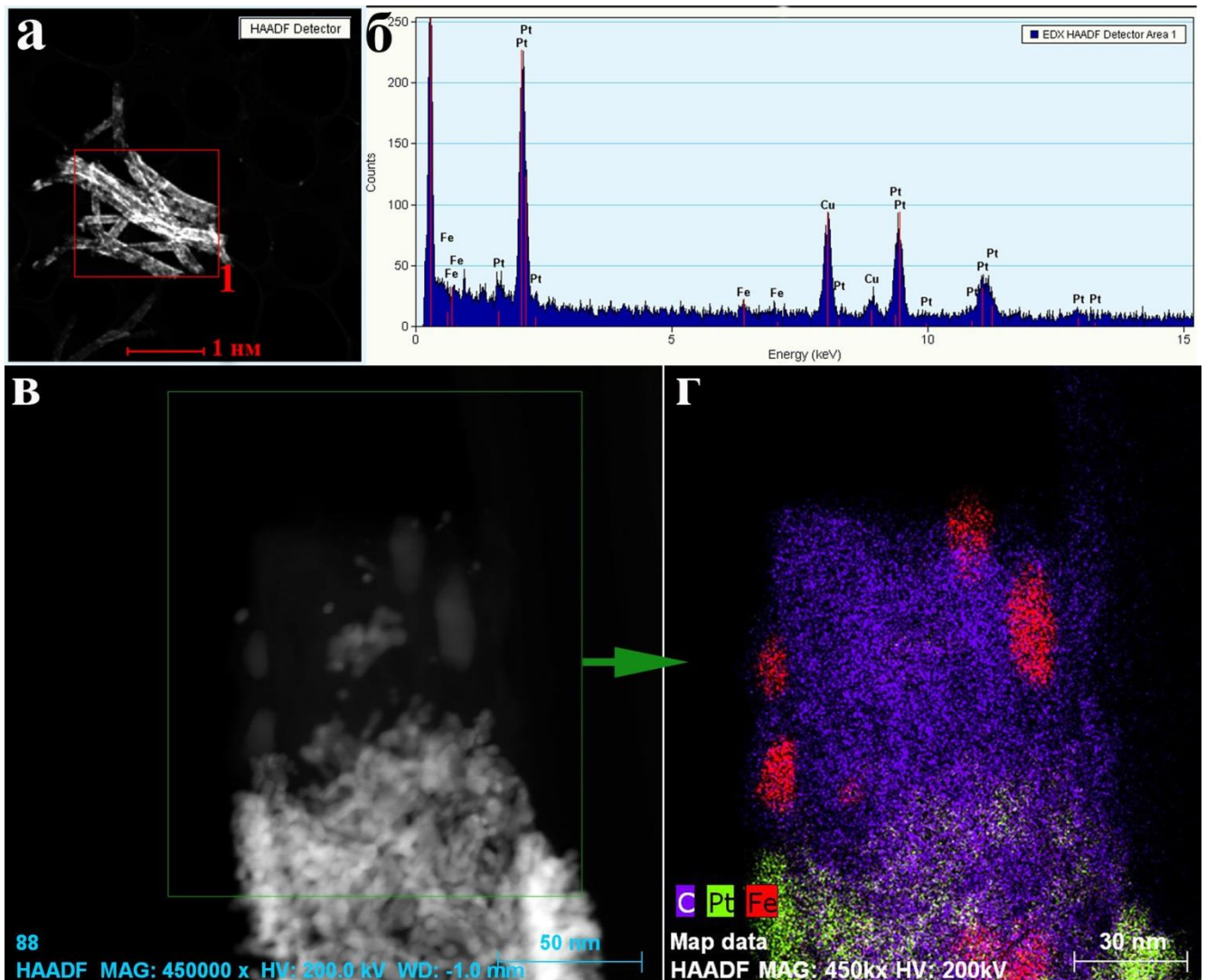


Рис. 5.19. ПРЭМ-изображение (а) и ЭД-спектр от области с несколькими нановолокнами (ПАН-ПВП)-1200-Fe-Pt-МК, покрытыми платиной, который свидетельствует о присутствии лишь фонового количества Fe (б), ПРЭМ-изображение окончания единичного нановолокна (в) и карта распределения элементов (C, Pt и Fe) (г), снятая от области, выделенной зелёной рамкой.

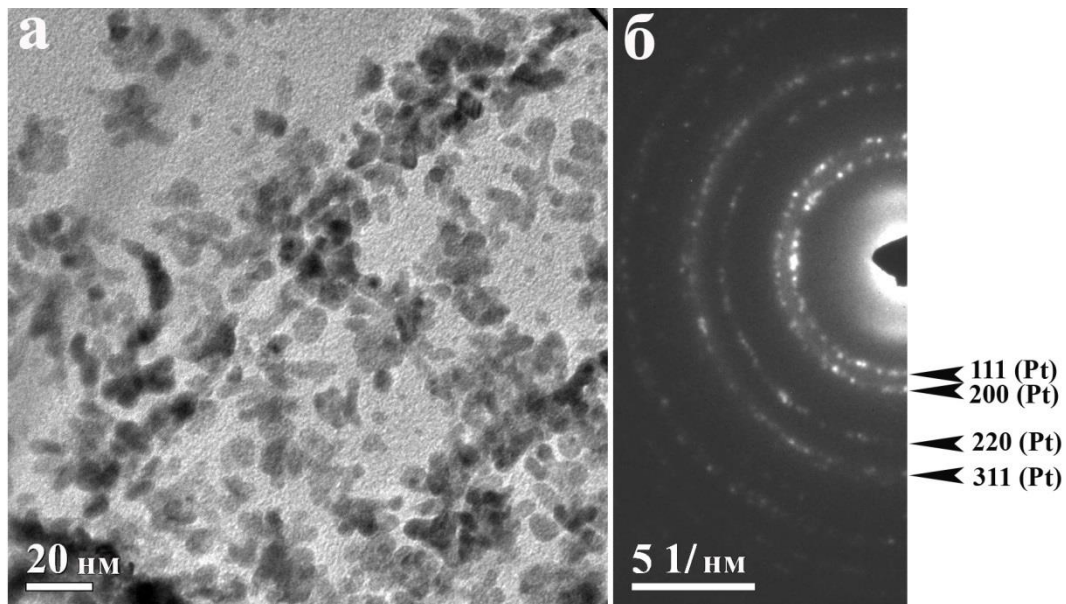


Рис. 5.20. ПЭМ-изображение поверхности углеродного нановолокна нанокompозита (ПАН-ПВП)-1200-Fe-Pt-МК с наночастицами платины (а) и её микродифракция, свидетельствующая о наличии только одного металла (б).

Анализ дифракционной картины убедительно показывает, что в образце присутствует один металл – хорошо видны только рефлексы платины (рис. 5.20). ПЭМ-исследования данного образца выявили равномерное особенно «густое» покрытие наночастицами платины поверхности УНВ (рис. 5.21). При этом наночастицы имеют произвольную форму: от сферической до анизотропной вытянутой, длиной до 20 нм. Изображения с высоким разрешением массивов наночастиц выявили большое количество дефектов – ступенек субнанометрового размера на их поверхности (рис. 5.21д). Подобные дефекты могут способствовать увеличению каталитической активности платины.

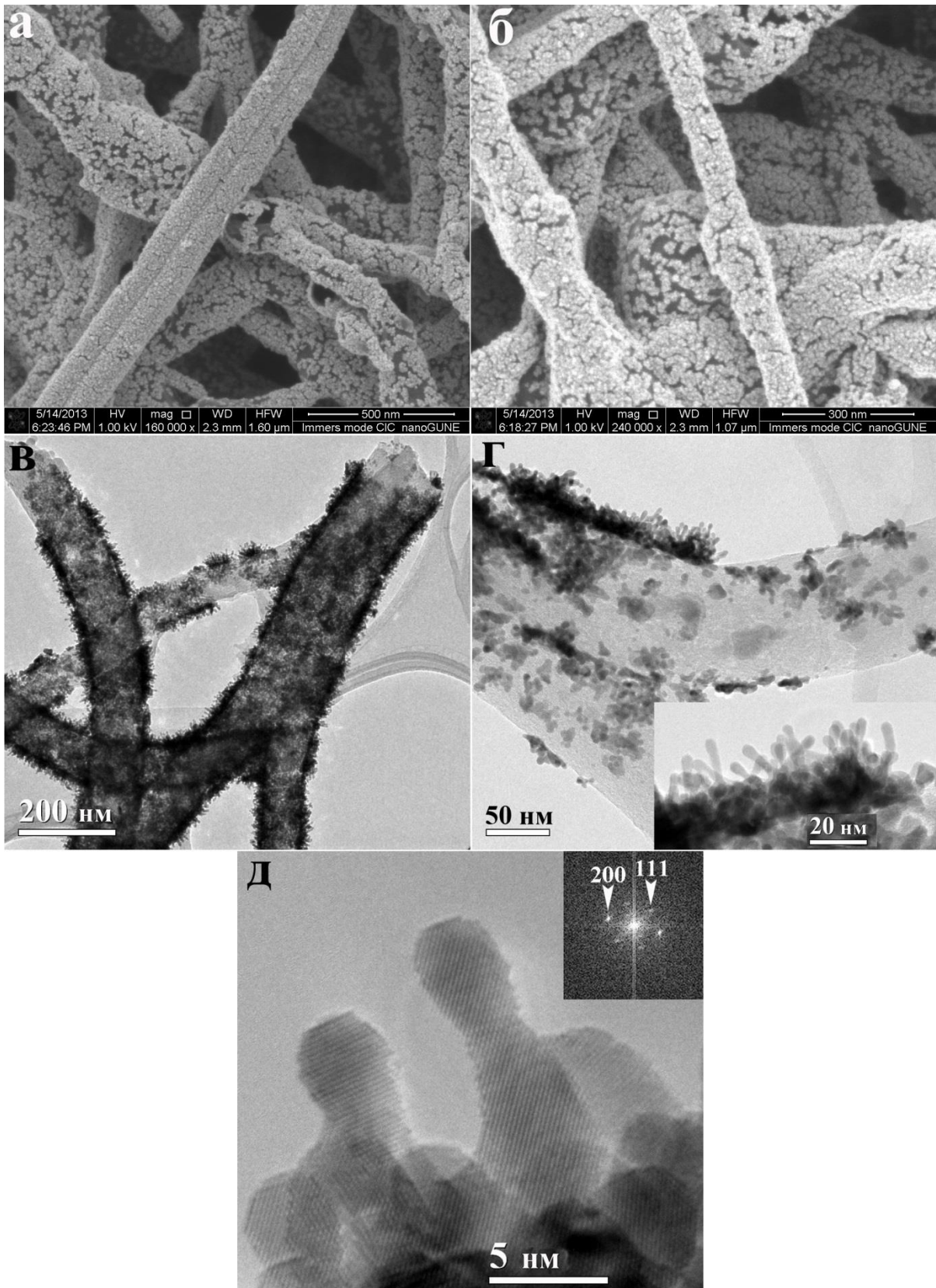


Рис. 5.21. Структура нанокompозита ПАН-ПВП-1200-Fe-Pt-МК после замещения железа: а-б – РЭМ-изображения УНВ с особенно густым покрытием Pt на поверхности; в-г – ПЭМ-изображения УНВ с игольчатыми наночастицами Pt; д – ВРЭМ-изображение сростка игольчатых монокристаллов Pt, где хорошо видны «ступеньки» кристаллической решетки, и соответствующая Фурье-дифрактограмма от одного из монокристаллов.

5.4. Тестирование нанокompозитов в качестве слоев МЭБ ТЭ

Исследованные нанокompозиты были успешно протестированы в качестве электродов МЭБ (на основе мембраны ПБИ-О-ФТ) как анодов, так и катодов [12, 170-171]. В качестве электродов сравнения использовали электроды фирмы BASF. Из таблицы 5.3 видно, что в ряде случаев характеристики приближаются к эталонным. При использовании нанокompозитов с наночастицами платины ячейка демонстрирует до 97% мощности. При использовании нанокompозитов, содержащих столбчатые монокристаллы платины, ячейка отлично работает как при 160, так и при повышенных температурах – 180 °С. При этом загрузка металла уменьшается в 2.5 раз. Таким образом, создан прототип нового конкурентоспособного МЭБ.

Таблица 5.3. Характеристики МЭБ на основе мембраны ПБИ-О-ФТ и различных типов электродов

АНОД	КАТОД	Загрузка Pt, мг/см ²	НПЦ, В	U, В при J=0.2 А/см ²	U, В при J=0.4 А/см ²	R МЭБ, мОм	Рабочая T, °C
P1000(BASF)	P1000(BASF)	0.9	0.90	0.665	0.600	15	160
ПАН-1200- Pt-Т (ГДС* BASF)	P1000(BASF)	1.0	0.79	0.645 (97% BASF)	0.574 (96% BASF)	18	160
ПАН-1200- Pt-Т (ГДС ПАН- 1200)	P1000(BASF)	1.0	0.88	0.626 (94% BASF)	0.542 (90% BASF)	20	160
ПАН-1200- Pt-МК (ГДС BASF)	P1000(BASF)	0.2	0.82	0.595	0.480	22	160
ПАН-1200- Pt-МК (ГДС BASF)	P1000(BASF)	0.2	0.82	0.617	0.514	20	180
ПАН- 900/сажа-Pt- Т (ГДС BASF)	ПАН- 900/сажа-Pt- Т (ГДС BASF)	1.0	0.86	0.590	0.520	15	180
ПАН- 900/сажа-Pt- Т (ГДС BASF)	ПАН- 900/сажа-Pt- Т (ГДС BASF)	1.0	0.86	0.565	0.500	16	160

Выводы

1. Исследована структура 4 типов нанокмозитов, предназначенных для дальнейшего применения в наноэлектронике и в топливных элементах:

- заполненные метананотрубки 1Dкристалл@ОСУНТ, где 1D кристалл = CoI_2 , CuI , TbBr_x ;
- декорированные-функционализированные метананотрубки Pt/полимер/ОСУНТ;
- биметаллические катализаторы Pt-Pd/C;
- декорированные нановолокна Me/УНВ

методами растровой, аналитической просвечивающей, высокоразрешающей просвечивающей и просвечивающе-растровой электронной микроскопии, а также электронной томографии.

2. Впервые установлено влияние диаметра ОСУНТ (CCVD) на структуру 1D кристаллов CuI : при $D = 1.5-2.0$ нм образуется кубическая модификация 1D CuI с полной ячейкой. Наблюдается фазовый переход из структурных типов $\text{ZnS} \rightarrow \text{NaCl}$. Пороговым значением является диаметр $D \geq 2.0 \pm 0.01$ нм, больше которого в нанотрубке формируется 3D кристалл.

3. Показано, что 1D кристалл TbBr_x формирует в ОСУНТ тетрагональную ячейку с возможной частичной потерей атомов брома в тетраэдрах. При кристаллизации в ОСУНТ с $D < 1.4$ нм 1D кристалл формирует моноклинную решетку и деформирует нанотрубку в направлении $[1-10]$, которая приобретает эллипсообразную форму. Периферийные ряды атомов брома могут утрачиваться. Вследствие особенности кристаллизации в узкий нанотрубках и в результате изменения степени окисления атомов тербия стехиометрия соединения меняется. Появляются две модификации 1D кристаллов. Одна из них характеризуется одиночными, парными или регулярными вакансиями в структуре нанокристалла. В другом случае утрачиваются ряд центральных атомов брома и часть периферийных. Появлению этих модификаций может способствовать облучение электронами.

4. Комплексное исследование заполненных метананотрубок показали, что оптимальным объектом для дальнейших электрофизических исследований, а также для применения в наноэлектронике является нанокмозит 1DCuI@ОСУНТ. В исследованных заполненных метананотрубках ОСУНТ проявляют полупроводниковые свойства.

5. На основе структурных исследований методом послойного нанесения созданы модельные каталитические системы Pt/ПДДА, ПСС/ОСУНТ и Pt-Pd на саже с ультрамалым количеством платины. В случае Pt/полимер/ОСУНТ показано, что высокая электрохимическая активность нанокмозитов определяется в большей степени природой связующего полимера, чем морфологией и дисперсностью наночастиц Pt. Для нанокмозитов Pt-Pd/C по полученным данным представлена модель эволюции структуры при изменении количества Pt. Полученные данные электронной микроскопии позволили впервые установить, что в такой системе

максимальный каталитический эффект достигается при минимальном количестве Pt ($\sim 0.5-4.0$ мкг см⁻²).

6. Показано, что исходные ПАН-маты состоят из УНВ средним диаметром 150 нм, не имеют выраженной кристаллической структуры, а после отжига при $T = 1200$ °С происходит частичная их графитизация без изменения формы. Графитизация увеличивает пористость, проводимость и термическую стабильность в 3-5 раз и формирует рельефную поверхность волокон, что приводит к образованию сплошного и более равномерного покрытия частицами платины. Установлено, что монокристаллические частицы Pt-катализатора осаждаются на поверхности углеродных нановолокон с образованием ГЦК-фазы. Морфология и размеры наночастиц катализатора определяются способом его нанесения. Исследованные нанокомпозиты были успешно протестированы в качестве электродов МЭБ как анодов, так и катодов. При использовании всех полученных нанокомпозитов ячейка демонстрирует до 97% мощности. При использовании нанокомпозитов, содержащих столбчатую Pt, ячейка работает при повышенных температурах (180 °С). При этом загрузка Pt уменьшается в 2.5 раза. Таким образом, методами просвечивающей электронной микроскопии при участии автора создан новый прототип газодиффузионных электродов на основе композитов - платинированных электроспиннинговых УНВ для конкурентоспособного МЭБ высокотемпературного водородно-воздушного ТЭ.

Список сокращений

ОСУНТ	– одностенные углеродные нанотрубки
МСУНТ	– многостенные углеродные нанотрубки
УНТ	– углеродные нанотрубки
УНВ	– углеродные нановолокна
CCVD	– catalytic chemical vapor deposition (каталитическое химическое осаждение из газовой фазы)
X:ОСУНТ	– допированные одностенные углеродные нанотрубки
X-ОСУНТ	– функционированные одностенные углеродные нанотрубки
X/ОСУНТ	– декорированные одностенные углеродные нанотрубки
X@ОСУНТ	– заполненные одностенные углеродные нанотрубки
X*ОСУНТ	– гетерогенные одностенные углеродные нанотрубки
1D	– квазиодномерный (кристалл)
3D	– трехмерный (кристалл)
C_s	– коэффициент сферической аберрации
C_c	– коэффициент хроматической аберрации
D	– диаметр нанотрубок
D_{cp}	– средний диаметр нанотрубок
(n,m)	– индексы хиральности нанотрубок
d_c	– расстояние на изображении между кластерами углерода в нанотрубке
hex	– гексагональная решетка
cubic	– кубическая решетка
ЭМ	– электронная микроскопия
РЭМ	– растровая электронная микроскопия
ПЭМ	– просвечивающая электронная микроскопия
АПЭМ	– аналитическая просвечивающая электронная микроскопия
ВРЭМ	– высокоразрешающая электронная микроскопия
ПРЭМ	– просвечивающе-растровая электронная микроскопия
(HR)STEM	– (high resolution) scanning transmission electron microscopy
HAADF	– high-angle annular dark-field
EDX	– energy dispersive X-ray
ЭДА	– энергодисперсионный анализ
EELS	– electron energy loss spectroscopy
XPS	– X-ray photoelectron spectroscopy

СХПЭЭ	– спектроскопия характеристических потерь энергии электронов
ССД	– прибор с зарядовой связью (charge-coupled device)
ПДДА	– полидиметиламмония хлорид
ПСС	– полистиролсульфоновая кислота
СУ	– стеклоуглеродный (электрод)
ГХПК	– гексахлорплатиновая кислота
ТЭ	– топливный элемент
МЭБ	– мембранно-электродный блок
ППМ	– протонпроводящая мембрана
ПБИ	– полибензимидазол
ЭС	– электроспиннинг
ННМ	– нановолокнистый нетканый материал
ПБИ-О-ФТ	– кардовый ПБИ
ПАН	– полиакрилонитрил
ПВП	– поливинилпирролидон
ПИ	– полиимид
(ПАН+ПВП)	– смесь полиакрилонитрила с поливинилпирролидоном
(ПАН-ПВП)	– ПВП удален из мата смеси полиакрилонитрила с поливинилпирролидоном экстракцией
(ПАН-ПВП)-1200	– полиакрилонитрил после экстракции ПВП из их смеси и пиролизированный в вакууме при $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$
ПНБИ-О	– полинафтоиленбензимидазол
ПАН-600, 900, 1050, 1200, 2800	– полиакрилонитрил, пиролизированный в вакууме при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ и т.д.
ПАН-1200-Pt-T	– платинированные углеродные нановолокна пиролизованного при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ПАН-мата; платина восстановлена термически при $280\text{ }^{\circ}\text{C}$
ПАН-1200-Pt-МК	– платинированные углеродные нановолокна пиролизованного при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ПАН; платина восстановлена муравьиной кислотой при комнатной температуре из раствора H_2PtCl_6 в воде

Список литературы

1. Monthioux M. Carbon Meta-nanotubes: Synthesis, Properties and Applications / Ed. M. Monthioux. – Chichester: J. Wiley & Sons, Ltd., 2012.–448 p.
2. Wilson M., Madden P.A. Growth of ionic crystals in carbon nanotubes // J. Am. Chem. Soc.–2001.–Т. 123.–С. 2101-2102.
3. Sloan J., Novotny M.C., Bailey S.R., Brown G., Xu C., Williams V.C. et al. Two layer 4:4 coordinated KI crystals grown within single walled carbon nanotubes // Chem. Phys. Lett.–2000.–Т. 329.–С. 61-65.
4. Yashina L.V., Eliseev A.A., Kharlamova M.V., Volykhov A.A., Egorov A.V., Savilov S.V. et al. Growth and characterization of onedimensional SnTe crystals within the single-walled carbon nanotube channels. // J. Phys. Chem. C.–2011.–Т. 115, 9.–С. 3578-3586.
5. Chernysheva M.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Savilov S.V., Kiselev N.A. et al. Filling of single-walled carbon nanotubes by CuI nanocrystals via capillary technique. // Physica E.–2007.–Т. 37.–С. 62–65.
6. Kiselev N.A., Zakalyukin R.M., Zhigalina O.M., Grobert N., Kumskov A.S., Grigoriev Yu.V. et al. The structure of 1D CuI crystals inside SWNTs // Journal of Microscopy.–2008.–Т. 232, 2.–С. 335-342.
7. Kiselev N.A., Kumskov A.S., Zakalyukin R.M., Vasiliev A.L., Chernisheva M.V., Eliseev A.A. et al. The structure of nanocomposites 1D cationic conductor crystal@SWNT. // Journal of Microscopy.–2012.–Т. 246, 3.–С. 309-321.
8. Dong Z., Kennedy S.J., Wu Y. Electrospinning materials for energy-related applications and devices // J. Power Sources.–2011.–Т. 196.–С. 4886-4904.
9. Тусеева Е.К., Жигалина В.Г., Жигалина О.М., Жилов В.И., Хазова О.А. Каталитические слои на основе композитов из полимерных материалов, углеродных нанотрубок и адсорбированных слоев платины // Электрохимическая энергетика.–2014.–Т. 14, 1.–С. 26-34.
10. Тусеева К.Е., Жигалина О.М., Чувилин А.Л., Наумкин А.В., Хазова О.А. Ультрадисперсные каталитические слои на носителе из углеродных нанотрубок и полимера поли(диаллилдиметиламмония)хлорида. // Электрохимия.–2013.–Т. 49, 3.–С.
11. Жигалина В.Г., Жигалина О.М., Майорова Н.А., Хазова О.А., Хмеленин Д.Н. INTERMATIC-2013 // Электронно-микроскопическое исследование формирования структур типа «ядро-оболочка» для каталитических систем.–Москва, 2013.–Т. 1.–С. 185-188.
12. Пономарев И.И., Пономарев Ив.И., Филатов И.Ю., Филатов Ю.Н., Разоренов Д.Ю., Волкова Ю.А. и др. Дизайн электродов на основе углеродного нановолкнистого нетканого материала

- для мембранно-электродного блока топливного элемента на полибензимидазольной мембране. // ДАН. Сер. физ.–2013.–Т. 448, 6.–С. 670-674.
13. Майорова Н.А., Жигалина О.М., Жигалина В.Г., Хазова О.А. Pt/Pd/C катализатор с ультра малым количеством платины для реакции восстановления кислорода. // Электрохимия.–2014.–Т. 50, 3.–С. 251-259.
14. Harris P.J.F. Carbon Nanotubes and Related Structures.–Cambridge: Cambridge University Press, 1999.–301 с.
15. Corio P., Santos A.P., Santos P.S., Temperini M.L.A., Brar V.W., Pimenta M.A., Dresselhaus M.S. Characterization of single wall carbon nanotubes filled with silver and with chromium compounds. // Chem. Phys. Lett.–2004.–Т. 383.–С. 475-480.
16. Saito Y., Yoshikawa T., Okuda M., Fujimoto N., Yamamuro S., Wakoh K., et al. Iron particles nesting in carbon cages grown by arc-discharge. // Chem. Phys. Lett.– 1993.–Т. 212.–С. 379-383.
17. Krestinin A.V., Kiselev N.A., Raevskii A.V., Ryabenko A.G., Zakharov D.N., Zvereva G.I. Perspective of single-wall carbon nanotube production in the arc-discharge process. // Euroasian Chem. Tech. J.–2005.–Т. 5.–С. 718.
18. Жигалина В.Г., Рябенко А.Г., Дон А.К., Купцов А.Х. XIV Национальная конференция по росту кристаллов НКРК-2010 // Оптимизация структуры углеродных нанотрубок, полученных методом CVD.–Москва, 2010.–Т. 2.–С. 249.
19. Жигалина В.Г., Чувилин А.Л., Жигалина О.М., Тусеева Е.К., Хазова О.А., Никулина Е. А., Киселев Н.А. Электронная микроскопия композитов «одностенные углеродные нанотрубки – полимер – Pt (Ru). // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.–2015.–Т. 4.–С.
20. Жигалина В.Г., Жигалина О.М., Пономарев И.И., Хмеленин Д.Н., Разоренов Д.Ю., Пономарев Ив.И., Киселев Н.А. INTERMATIC-2012 // Электронная микроскопия декорированных нетканых углеродных нановолокон для каталитических систем.–Москва, 2012.–Т. 2.–С. 108-111.
21. Жигалина В.Г., Жигалина О.М., Пономарев И.И., Хмеленин Д.Н., Разоренов Д.Ю., Пономарев Ив.И., Киселев Н.А. Просвечивающая электронная микроскопия декорированных нетканых углеродных нановолокон для каталитических систем. // Наноматериалы и наноструктуры — XXI век.–2012.–Т. 4.–С. 36-40.
22. Жигалина В.Г., Жигалина О.М., Майорова Н.А., Хазова О.А., Чувилин А.Л., Хмеленин Д.Н. Электронно-микроскопическое исследование формирования биметаллических структур Pt-Pd на саже для каталитических систем. // Российские нанотехнологии.–2014.–Т. 9, 9-10.–С. 6-12.
23. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature.–1991.–V. 354.–P. 56-58.

24. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века.– Москва: Техносфера, 2003.–С. 335.
25. Hamada N., Sawada S.I., Oshiyama A. New-one dimensional conductors, graphite microtubules. // Phys. Rev. Lett.–1992.–Т. 68.–С. 1579-1781.
26. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. and Saito R. Carbon fibers based on C_{60} and their symmetry // Phys. Rev. B.–1992.–Т. 45.–С. 6234-6242.
27. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. and Eklund P.C. Science of fullerenes and carbon nanotubes.– San Diego: Academic Press, 1996.
28. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. and Saito R. Physics of carbon nanotubes. // Carbon.–1995.–Т. 33.–С. 883.
29. Jishi R.A., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Symmetry properties of chiral carbon nanotubes. // Phys. Rev. B. –1993.–Т. 47.–P. 16671.
30. Jishi R.A., Inomata D., Nakao K., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Electronic and lattice properties of carbon nanotubes. // J. Phys. Soc. Japan.–1994.–Т. 63.–P. 2252.
31. Ebbesen T.W. Carbon Nanotubes // Physics Today.–1996.–Т. 6.–С. 26-32.
32. Cassell A., Raymakers J., Kong J., Dai H. Large scale CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes. // J. Phys. Chem. B.–1999.–Т. 103.–С. 6484-6492.
33. Crouse C. A., Maruyama B., Colorado R. Jr., Back T., Barron A. R. Growth, New Growth, and Amplification of Carbon Nanotubes as a Function of Catalyst Composition // J. Am. Chem. Soc.–2008.–Т. 130.–С. 7946–7954.
34. Nguyen Tuan Hong, Ken Ha Koh, Ngo Thi Thanh Tam, Phan Ngoc Minh , Phan Hong Khoi, Soonil Lee Combined model for growing mechanism of carbon nanotubes using HFCVD: effect of temperature and molecule gas diffusion // Thin Solid Films.–2009.–Т. 517.–С.3562–3565.
35. Bystrzejewski M., Huczko A., Byszewski P., Doman´ska M., Ru`mmeli M. H., Gemming T., Lange H. Systematic Studies on Carbon Nanotubes Synthesis from Aliphatic Alcohols by the CVD Floating Catalyst Method Fullerenes. // Nanotubes and Carbon Nanostructures.–2009.–Т. 17.–С. 298–307.
36. Yamada T., Maigne A., Yudasaka M., Mizuno K., Futaba D. N., Yumura M., et al. Revealing the Secret of Water-Assisted Carbon Nanotube Synthesis by Microscopic Observation of the Interaction of Water on the Catalysts // Nano Lett.–2008.–Т. 8, 12.–С. 4288-4292.
37. Rakov E. G., Grishin D. A., Gavrilov Yu. V., Rakova E. V., Nasibulin A. G., Jiang H., Kauppinen E. I. The Morphology of Pyrolytic Carbon Nanotubes with a Small Number of Walls. // Russian Journal of Physical Chemistry.–2004.–Т. 78, 12.–С. 1966–1971.
38. Nikolaev P., Bronikowski M. J., Bradley R. K., Rohmund F., Colbert D. T., Smith K.A., Smalley R. E. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide // Chem. Phys. Lett.–1999.–Т. 313.–С. 91–97.

39. Ajajian P.M., Lambert J.M., Bernier P. et al. Growth morphologies during cobalt-catalyzed single-shell carbon nanotube synthesis. // *Chem. Phys. Lett.*–1993.–Т. 215, 5.–С. 509-517.
40. Saito Y., Yoshikawa T., Okuda M. et al. Carbon nanocapsules encaging metals and carbides. // *J. Phys. Chem. Solids.*–1993.–Т. 54, 2.–С. 1849-1860.
41. Saito Y., Yoshikawa T., Okuda M. et al. // *Chem. Phys. Lett.*–1993.–Т. 212, 3-4.–С. 379-383.
42. Journner C., Maser W.K., Bernler P. et al. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. // *Nature.*–1997.–Т. 338.–С. 756-758.
43. Guo T., Nikolaev P., Rinzber A.G., Tomanek D., Colbert D.T., Smalley R.E. Self assembly of tubular fullerenes. // *J. Phys. Chem.*–1995.–Т. 99, 10. С. 10694-10697.
44. Guo T., Nikolaev P., Thess A., Colbert D.T. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. // *Chem. Phys. Lett.*–1995.–Т. 243.–С. 49-54.
45. Yudasaka M., Komatsu T., Ichihashi T., Iijima S. Single-wall carbon nanotube formation by laser ablation using double-targets of carbon and metal. // *Chem. Phys. Lett.*–1997.–Т. 278.–С. 102-106.
46. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок. // *Успехи химии.*–2001.–Т. 70, 10.–С. 934-973.
47. Monthioux M., Flahaut E., Cleuziou J.-P. Hybrid carbon nanotubes: strategy, progress and perspectives. // *J. Mater. Res.*–2006.–Т. 21.–С. 2774-2793.
48. Monthioux M, Flahaut E. Meta- and hybrid-CNTs: a clue for the future development of carbon nanotubes. // *Mater. Sci. Eng. C.*–2007.–Т. 27.–С. 1996-2101.
49. Bell D.C. Low voltage electron microscopy: principles and applications. / Ed. D.C. Bell, N. Erdman.– Chichester: J. Wiley & Sons. Ltd., 2013.–203 p.
50. Крестинин А.В., Харитонов А.П., Шульга Ю.М., Жигалина О.М., Кнерельман Е.И., Dubois М. и др. Получение и характеристика фторированных однослойных углеродных нанотрубок. // *Российские нанотехнологии.*–2009.–Т. 4, 1-2.–С. 67-83.
51. Hutchison J.L., Sloan J., Kirkland A.I., Green M.L.H. Growing and characterizing one-dimensional crystals within single-walled carbon nanotubes. // *Journal of Electron Microscopy.*–2004.–Т. 53, 2.–С. 101-106.
52. Kumskov A.S., Eliseev A.A., Freiteg B., Kiselev N.A. HRTEM of 1D SnTe@SWCNT nanocomposite located on thin layers of graphite. // *Journal of Microscopy.*–2012.–Т. 248, 2.–С. 117-119.
53. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: учебное пособие.–Москва: Университетская книга, Логос, 2006.–376 с.
54. Baker R.T.K., Barber M.A., Harris P.S. et al. Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene // *J. Catal.*–1972.–Т. 26.–С. 51-52.

55. Chen X.H., Wang J.X., Yang H.S. et al. Preparation, morphology and microstructure of segmented graphite nanofibers. // *Diamond and Related Materials*.—2001.—T. 10.—C. 2057-2062.
56. Musatov A.L., Izrael'yants K.R., Ormont A.B. et al. Field emission from carbon layers containing very long and sparse nanotubes/nanofilaments // *Appl. Phys. Lett.*—2005.—T. 87.—C. 1-3.
57. Yoon S.H., Park C.W., Yang H. et al. Novel carbon nanofibers of high graphitization as anodic materials for lithium ion secondary batteries // *Carbon*.—2004.—T. 42.—C. 21-32.
58. Kim D.K., Park S.H, Kim B.C., Chin B.D, Jo S.M., Kim D.Y. Electrospun Polyacrylonitrile based Carbon Nanofibers and Their Hydrogen Storage. // *Macromolecular Research*.—2005.—T. 13, 6.—C. 521-528.
59. Park S.H., Kim B.C., Jo S.M., Kim D.Y., Lee W.S. Carbon Nanofibrous Materials Prepared from Electrospun Polyacrylonitrile Nanofibers for Hydrogen Storage. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*—2005.—T. 837.—C. 71-76.
60. Miao J., Miyauchi M., Simmons T.J., Dordick J.S., Linhardt R.J. Electrospinning of nanomaterials and applications in Electronic components and devices. // *J. Nanoscience and nanotechnology*.—2010.—T. 10.—C. 5507-5519.
61. Tamura T., Kawakami H. Aligned electrospun nanofiber composite membranes for fuel cell electrolytes. // *Nano Lett.*—2010.—T. 10.—C. 1324-1328.
62. Zhou Zh., Lai Ch., Zhang L., Qian Y., Hou H., Reneker D.H., Fong H. Development of carbon nanofibers from aligned electrospun polyacrylonitrile nanofiber bundles and characterization of their microstructural, electrical and mechanical properties. // *Polymer*.—2009.—T. 50.—P. 2999-3006.
63. Li M., Zhao Sh., Han G., Yang B. Electrospinning-derived carbon fibrous mats improving the performance of commercial Pt/C for methanol oxidation. // *J. Power Sources*.—2009.—T. 191.—C. 351-356.
64. Nataraj S.K., Kim B.H., Yun J.H., Lee D.H., Aminabhavi T.M., Yang K.S. Morphological characterization of electrospun carbon nanofiber mats of polyacrylonitrile containing heteropolyacids. // *Synthetic Metals*.—2009.—T. 159.—C. 1496-1504.
65. Liu Ch.-K., Lai K., Liu W., Yao M., Sun R.-J. Preparation of carbon nanofibers through electrospinning and thermal treatment. // *Polym. Int.*—2009.—T. 58.—C. 1341-1349.
66. *Membranes for Energy Conversion*. / Ed. K.-V. Peinemann, S. P. Nunes.—Wiley:Vch Verlag Gmdy & Co, 2008.
67. Mader J., Xiao L., Schmidt T.J., Benicewicz B.C. Polybenzimidazole/acid complexes as high-temperature membranes // *Adv. Polym. Sci.*—2008.—T. 216.—C. 63–124.
68. Li Q., Jensen J. O., Savinell R. F., Bjerrum N. J. High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells // *Progress in Polymer Science*.—2009.—T. 34, 5.—C. 449–477.

69. Пономарев И.И., Рыбкин Ю.Ю., Волкова Ю.А., Разоренов Д.Ю. Способ получения полибензимидазолов на основе 4,4'-дифенилфталиддикарбоновой кислоты. Патент РФ № 2332429. Оpubл. 27.08.2008. Бюл. № 24.
70. Фоменков А.И., Благодатских И.В., Тимофеева Г.И., Ронова И.А., Пономарев И.И., Хохлов А.Р. и др. // *Высокомолек. соед. Б.*–2008.–Т. 50, 12.–С. 2167–2173.
71. Фоменков А.И., Благодатских И.В., Пономарев И.И., Волкова Ю.А., Пономарев И.И., Хохлов А.Р. // *Высокомолек. соед. Б.*–2009.–Т. 51, 5.–С. 874–882.
72. Пономарев И.И., Чалых А.Е., Алиев А.Д., Герасимов В.К., Разоренов Д.Ю., Стадничук В.И., Пономарев И.И. и др. Дизайн мембранно-электродного блока топливного элемента на полибензимидазольной мембране. // *Доклады АН.*–2009.–Т. 429, 3.–С.350–354.
73. Пономарев И. И., Горюнов Е. И., Петровский П. В., Пономарев И. И., Волкова Ю. А., Разоренов Д. Ю., Хохлов А. Р. Синтез нового мономера 3,3'-диамино-4,4'-бис[*n*-[(диэтоксифосфорил)метил]фениламино]дифенилсульфона и полибензимидазолов на его основе. // *Доклады АН.*–2009.–Т. 429, 5.–С. 621–626.
74. Пономарев И.И., Пономарев И.И., Петровский П.В., Волкова Ю.А., Разоренов Д.Ю., Горюнова И.Б. и др. Синтез *N*-фосфонэтилированного карбонового полибензимидазола и испытания протонпроводящих мембран на его основе. // *Доклады АН.*–2010.–Т. 432, 5.–С. 632–638.
75. Watanabe M., Motoo S.J. // *J. Electroanal. Chem.*–1975.–Т. 60.–С. 267.
76. Sasaki K., Wang J.X., Naohara H., Marinkovic N., More K., Inada H., Adzic R.R. Recent advances in platinum monolayer electrocatalysts for oxygen reduction reaction: scale-up synthesis, structure and activity of Pt shells on Pd cores. // *Electrochim. Acta.*–2010.–Т. 55.–С. 2645.
77. Zang J., Mo Y., Vukmirovic M.B., Klie R., Sasaki K., Adzic R.R. Platinum monolayer Electrocatalysts for O₂ reduction: Pt monolayer on Pd (111) and on carbon-supported Pd nanoparticles // *J. Phys. Chem. B.*–2004.–Т. 108.–С. 10955–10964.
78. Venkatesan P., Santhanalakshmi J. Core-shell bimetallic Au-Pd nanoparticles: synthesis, structure, optical and catalytic properties. // *Nanoscience and Nanotechnology.*–2011.–Т. 1, 2.–С. 43–47.
79. Tao F. et al. // *Science.*–2011.–Т. 322.–С. 932.
80. Radmilovic V., Ophus C., Marquis E.A., Tolley A., Rossell M.D., Gautam A., et al. // *Nature Materials.*–2011.–Т. 10.–С. 710–715.
81. Haussler D., Schaffer B., Hofer F., Jager W. 15th European Microscopy Congress // Aberration-corrected STEM of Sn-Pd nanoparticles with core-shell structures.–Manchester, 2012.
82. Kiely C.J., He Q., Herzing A.A., Tiruvalam R., Weng W., Zhou W., Hutchings G.J. Proceedings of the 15th European Microscopy Congress // Manchester, 2012.–С. 827–828.
83. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. // *Chemical Review.*–2008.–Т. 108.–С. 845.

84. Brydson R. Aberration-corrected Analytical transmission electron microscopy. / Ed. R. Brydson. A John Wiley & Sons, Ltd., 2011.–280 p.
85. Haider M. et al. Electron microscopy image enhanced. // Nature.–1998.–Т. 392.–С. 768.
86. Uhlemann S., Haider M.. // Ultramicroscopy.–1998.–Т. 72.–С. 109.
87. Groen B., Foord D., Freitag B. et al. Tecnai Basic. General introduction. FEI Electron Optics B.V.–Eindhoven, 2002.
88. Ramasse Q. M., Bleloch A. L. // Ultramicroscopy.–2005.–Т. 106.–С. 37.
89. Lin J.A., Cowley J.M. Calibration of the operating parameters for an HB5 Stem instrument. // Ultramicroscopy.–1986.–Т. 19.–С. 31.
90. Фульц Б., Хау Дж. М. Просвечивающая электронная микроскопия и дифрактометрия материалов.–Москва: Техносфера, 2011.–904 с.
91. Синдо Д., Оикава Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия.–Москва: Техносфера, 2006.–256 с.
92. Sasaki T., Sawada H., Hosokawa F., Kohno Y., Tomita T., Kaneyama T. et al. Performance of low-voltage STEM/TEM with delta corrector and cold field emission gun. // J. Electr. Microsc.–2010.–Т. 59.–С. 1-7.
93. Krivanek O.L., Dellby N., Murfitt M.F., Chisholm M.F., Pennycook T.J., Suenaga K., Nicolosi V. Gentle STEM: ADF imaging and EELS at low primary energies. // Ultramicroscopy.–2010.–Т. 110–С. 935-945.
94. Kaiser U.A., Biskupek J., Meyer J.C., Leschner J., Lechner L., Rose H.H. et al. Transmission electron microscopy at 20 kV for imaging and spectroscopy. // Ultramicroscopy.–2011.–Т. 111.–С. 1239-1246.
95. Kaiser U. Foreword to the special issue low-voltage electron microscopy. // Ultramicroscopy.–2014.–Т. 145.–С. 1.
96. Bell D.C., Russo C.J., Kormykov D.V. 40 kV atomic resolution TEM. // Ultramicroscopy.–2012.–Т. 114.–С. 31-37.
97. Zewall A.H., Thomas J.M. 4D Electron Microscopy.–Imperial College Press, 2010.
98. Ищенко А.А., Гиричев Г.В., Тарасов Ю.И. Дифракция электронов: структура и динамика свободных молекул и конденсированного состояния вещества.–Москва: Физматлит, 2013.–616с.
99. Bethune D.S., Kiang C.H., de Vries M.S., German G., Savoy R., Vasquez J., Beyers R. Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. // Nature.–1993.–Т. 363.–С. 605-607.
100. Крестинин А.В. Проблемы и перспективы развития индустрии углеродных нанотрубок в России. // Российские нанотехнологии.–2007.–Т. 2, 5-6.–С. 18-83.

101. Krestinin A.V., Raevskii A.V., Kiselev N.A. et al. // *Chem. Phys. Lett.*—2003.—Т. 381, 5-6.—С. 529.
102. Krestinin A.V., Kiselev N.A., Raevskii A.V. et al. // *Eurasian. Chem. Tech. J.*—2003.—Т. 5, 1.—С. 7.
103. Krestinin A.V., Kiselev N.A., Raevskii A.V., Ryabenko A.G., Zakharov D.N., Zvereva G.I. Perspective of single-wall carbon nanotube production in the arc-discharge process. // *Euroasian Chem. Tech. J.*—2005.—Т. 5.—С. 718.
104. Жигалина О.М., Крестинин А.В., Зверева Г.И., Харитонов А.П., Жигалина В.Г., Киселев Н.А. XXII Российская конференция по электронной микроскопии. ЭМ-2008 // Просвечивающая электронная микроскопия фторированных одностенных углеродных нанотрубок.—Черноголовка, 2008.—С. 24.
105. Крестинин А.В., Дремова Н.Н., Кнерельман Е.И., Блинова Л.Н., Жигалина В.Г., Киселев Н.А. Характеризация ОСУНТ-продуктов Российского производства и перспективы их промышленного применения. // *Российские нанотехнологии.*—2015.—Т. 10, 7-8.—С. 30-38.
106. Жигалина В.Г., Рябенко А.Г., Николенко Д.Ю. Вторая школа молодых ученых по физике наноструктурированных и кристаллических материалов, 2011. // Исследование влияния ультразвука на длину и оптические свойства углеродных нанотрубок методом просвечивающей электронной микроскопии.—Нижний Новгород, 2011.—С. 101.
107. Kumskov A.S., Zhigalina V.G., Chuvilin A.L., Verbitskiy N.I., Ryabenko A.G., Zaytsev D.D., Eliseev A.A., Kiselev N.A. The structure of 1D and 3D CuI nanocrystals grown within 1.5–2.5 nm single wall carbon nanotubes obtained by catalyzed chemical vapor deposition. // *Carbon.*—2012.—Т. 50.—С. 4696-4704.
108. Ya-Li Li, Liang-Hong Zhang, Xiao-Hua Zhong, Alan H Windle. Synthesis of high purity single-walled carbon nanotubes from ethanol by catalytic gas flow CVD reactions. // *Nanotechnology.*—2007.—Т. 18.—С. 225604.
109. Li Y.-L., Kinloch I.A., Windle A.H. Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis. // *Science.*—2004.—Т. 304.—С. 276–278.
110. Eliseev A.A., Kharlamova M.V., Chernysheva M.V., Lukashin A.V., Tretyakov Y.D., Kumskov A.S., Kiselev N.A. Preparation and properties of single-walled nanotubes filled with inorganic compounds. // *Russian Chemical Reviews.*—2009.—Т. 78, 9.—С. 833-854.
111. Eliseev A., Yashina L., Kharlamova M., Kiselev N. One-Dimensional Crystals inside Single-Walled Carbon Nanotubes: Growth, Structure and Electronic Properties. / *Electronic Properties of Carbon Nanotubes.* Ed. J.M. Marulanda.—InTech., 2011.—P. 127-156.

112. Chernysheva M.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Savilov S.V. et al. Filling of single-walled carbon nanotubes by CuI nanocrystals via capillary technique. // *Physica E*.–2007.–Т. 37, 1-2.–С. 62–65.
113. Майорова Н.А., Тусеева Е.К., Сосенкин В.Е., Рычагов А.Ю., Вольфкович Ю.М., Крестинин А.В. и др. // *Электрохимия*.–2009.–Т. 45.–С. 1168.
114. Kulp C., Chen X., Puschhof A., Schwamborn S., Somsen C., Schuhmann W., Bron M. // *Chem. Phys. Chem.*–2010.–Т. 11.–С. 2854.
115. Конкин. А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы / А.А. Конкин. – Москва: Химия, 1974.–376 с.
116. Gasteiger H. A., Kocha S. S., Sompalli B., Wagner F. T. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. // *Applied Catalysis B: Environmental*.–2005.–Т. 56.–С.9-35.
117. De Graf M. *Introducing to conventional transmission electron microscopy*.–Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2003.
118. Kirkland E.J. *Image Simulation in Transmission Electron Microscopy*.–New-York: Ithaca, Cornell University, 2006.
119. Rodríguez A. G., Beltrán L. M. SimulaTEM: a program for the multislice simulation of images and diffraction patterns of non-crystalline objects. // *Rev. Latin Am. Met. Mat.*–2001.–Т. 21.–С. 46-50.
120. Kirkland E.R. *Plenum // Advanced computing in electron microscopy*. — New York, 1998.
121. Чувилин А.Л. // Разработка и применение программ для моделирования электронномикроскопических изображений высокого разрешения. Дисс. к.ф.-м.н.:01.07.14/Чувилин Андрей Леонидович. — Новосибирск, 1998.
122. Philip E., Sloan J., Kirkland A.I., Meyer R.R., Friedrichs S., Hutchison J.L., Green M.L.H. An encapsulated helical one-dimensional cobalt iodide nanostructure. // *Nature Mat.*–2003.–Т. 2.–С. 788-791.
123. Кумсков А.С., Жигалина В.Г., Закалюкин Р.М., Васильев А.Л., Елисеев А.А., Крестинин А.В. XXIII Российская конференция по электронной микроскопии, 2010 // Структура нанокompозита $1D\text{CoI}_2@O\text{CNT}$.–Черноголовка, 2010.–С. 10.
124. Кумсков А.С., Жигалина В.Г., Закалюкин Р.М., Васильев А.Л., Елисеев А.А., Крестинин А.В. Статья в сборнике материалов VII Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения», INTERMATIC-2010. // Моделирование структуры одномерного кристалла CoI_2 во внутреннем канале OCHT.–Москва, 2010.–Т.1.–С. 40-43.

125. Кумсков А.С., Жигалина В.Г., Закалюкин Р.М., Васильев А.Л., Елисеев А.А., Крестинин А.В. Моделирование структуры одномерных кристаллов CoI_2 во внутреннем канале ОСНТ. // Научно-технические технологии.–2011.–Т. 12, 7.–С. 21.
126. Ferrari A., Giorgio F. Crystal structure of the iodides of divalent metals. // Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti.–1929.–Т. 10.–С. 522-527.
127. Kumskov A.S., Verbitskiy N.I., Zhigalina V.G., Yashina L.V., Eliseev A.A., Vasiliev A.L., Chuvilin A.L., Kiselev N.A. Proceedings of Carbon conference 2013. // Deformation of 1D nanocrystals as a function of unit cell size and SWCNTs diameter.–Rio de Janeiro, 2013.
128. Кумсков А.С., Жигалина В.Г., Вербицкий Н.И., Чувилин А.Л., Рябенко А.Г., Елисеев А.А., Киселев Н.А. XXIV Российская конференция по электронной микроскопии, РКЭМ-2012 // Структура нанокмполитов 1DCuI@SWNT (CVD) и 3DCuI@SWNT (CVD).–Черноголовка, 2012.–С. 34.
129. Kiselev N.A., Kumskov A.S., Zhigalina V.G., Vasiliev A.L., Chuvilin A.L., Eliseev A.A. et al. Electron Microscopy Congress, 2012. //The structure of 1D and 3D CuI nanocrystals grown within 1.5 – 2.5 nm SWCNTs (CCVD).–Manchester, 2012.–Т. 1.–С. 871.
130. Kiselev N.A., Kumskov A.S., Zhigalina V.G., Verbitskii N.I., Yashina L.V., Chuvilin A.L., et al. 18th Microscopy of Semi-Conducting Materials 2013, MSM-XVIII //The structure and electronic properties of meta-nanotubes 1DCuHal@SWCNTs .–Oxford, 2013.
131. Kumskov A., Verbitskiy N., Zhigalina V., Yashina L., Eliseev A., Vasiliev A. et al. Carbon-2013 // Deformation of 1D nanocrystals as a function of unit cell size and SWCNTs diameter.–Rio de Janeiro, 2013.–С. 89.
132. Merrill L. Behavior of the AB-type compounds at high pressures and high temperatures. // J. Phys. Chem. Ref. Data.–1977.–Т. 6, 4.–С. 1205-52.
133. Honerlage B. CuI: phase transitions, p-T phase diagram. // SpringerMaterials – The Landolt-Bornstein Database. Ed. U. Roessler.–Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
134. Ivanov-Shitz A.K., Murin I.V. Solid State Ionics.–St. Petersburg: St. Petersburg University Press; 2000.–Т. 1.
135. Ivanov-Shitz A.K. Computer simulation of superionic conductors: II. Cationic conductors. // Crystallogr. Rep.–2007.–Т. 52.–С. 302315.
136. Buehrer W., Haelg W. Crystal structure of high temperature cuprous iodide and cuprous bromide. // Electrochim. Acta.–1977.–Т. 22.–С.701-704.
137. Eliseev A.A., Yashina L.V., Verbitskiy N.I., Brzhezinskaya M.M., Kharlamova M.V., Chernysheva M.V. et al. Interaction between single walled carbon nanotube and 1D crystal in CuX@SWCNT (X = Cl, Br, I) nanostructures. // Carbon.–2012.–Т. 50, 1.–С.4021-4039.

138. Kiselev N.A., Kumskov A.S., Zhigalina V.G., Verbitskiy N.I., Yashina L.V., Chuvilin A.L. et al. The structure and electronic properties of meta-nanotubes 1DCuHal@SWCNTs. // *Journal of Physics: Conference Series*.—2013.
139. Kataura H., Kumazawa Y., Maniwa Y., Umezumi I., Suzuki S., Ohtsuka Y., Achiba Y. Optical properties of single-wall carbon nanotubes. // *Synthetic Metals*.—1999.—Т. 103.—С. 2555-2558.
140. Alvarez L., Righi A., Guillard T., Rols S., Anglaret E., Laplaze D. et al. Resonant Raman study of the structure and electronic properties of single-wall carbon nanotubes. // *Chem. Phys. Lett.*—2000.—Т. 316.—С.186-190.
141. Piscanec S., Lazzeri M., Robertson J., Ferrari A.C., Mauri F. Optical phonons in carbon nanotubes: Kohn anomalies, Peierls distortions, and dynamic effects. // *Phys. Rev. B*.—2007.—Т. 75.—С. 035427.
142. Eliseev A.A., Yashina L.V., Brzhezinskaya M.M., Chernysheva M.V., Kharlamova M.V., Verbitskiy N.I. et al. Structure and electronic properties of AgX (X=Cl, Br, I)-intercalated single-walled carbon nanotubes. // *Carbon*.—2010.—Т. 48, 10.—С.2708–2721.
143. Киселев Н.А., Кумсков А.С., Елисеев А.А., Вербицкий Н.И., Васильев А.Л., Жигалина В.Г., Слоан Дж. XXV Российская конференция по электронной микроскопии, РКЭМ-2014. // *Электронная микроскопия высокого разрешения и просвечивающая растровая электронная микроскопия нанокмполитов 1DTbBr₃@ОСНТ*.—Черноголовка, 2014.—Т. 1.—С. 26-27.
144. Kiselev N.A., Kumskov A.S., Eliseev A.A., Vasiliev A.L., Zhigalina V.G., Sloan J. 18th International Microscopy Congress, IMC-2014. // *The structure of 1D TbBr_x crystals inside the SWCNTs*.—Prague, 2014.
145. Kiselev N.A., Kumskov A.S., Zhigalina V.G., Eliseev A.A., Vasiliev A.L., Verbitskiy N.I., Sloan J. Microscopy of Semiconducting Materials, MSM-XIX. // *Continuous changing of 1D TbBr_x stoichiometry inside the SWCNTs under the electron beam*.—Cambridge, 2015.—С. 82-83.
- [146] Berroth K., Mattausch H.J., Simon A. Neue reduzierte Halogenide der Lanthanoide mit kondensierten Clustern: Tb₆ Br₇ und Er₆ I₇. // *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie*.—1980.—Т. 35.—С. 626-630.
147. Eliseev A.A., Chernysheva M.V., Verbitskii N.I., Kiseleva E.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. et al. Chemical reactions within single-walled carbon nanotube channels. // *Chem. Mater.*—2009.—Т. 21, 21.—С. 5001-5003.
148. Guterman V.E., Pakharev A.Y., Tabachkova N.Y. // *Appl. Catal. A: General*.—2013.—Т. 453.—С. 113.
149. Ando Y., Sasaki K., Adzic R. // *Electrochem. Comm.*—2009.—Т. 11.—С. 1135.

150. Wang S., Jiang S.P., Wang X. Polyelectrolyte functionalized carbon nanotubes as a support for noble metal electrocatalysts and their activity for methanol oxidation // *Nanotechnology*.–2008.–Т. 19.–С. 265601.
151. Wang S., Jiang S.P., White T.J., Wang X. // *Electrochim. Acta*.–2010.–Т. 55.–С. 7652.
152. Wang S., Yang F., Jiang S.P., Chen S., Wang X. // *Electrochem. Comm.*–2010.–Т. 12.–С. 1646-1649.
153. Leontyev I.N., Chernyshov D.Yu., Guterman V.E. et al. // *Appl. Catal. A: General*.–2009.–Т. 357.–С. 1.
154. Leontyev I.N., Belenov S.V., Guterman V.E. et al. // *J. Phys. Chem. C*.–2011.–Т. 115.–С. 5429.
155. Lee Seung Woo, Chen Shuo, Suntivich Jin et al. // *J. Phys. Chem. Lett.*–2010.–Т. 1.–С. 1316.
156. Жигалина О.М., Никулина Е.А., Жигалина В.Г., Хазова О.А., Тусеева Е.К. III международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии и наноматериалы»-2012. // Визуализация структуры композита ОСНТ-ПДДА-Pt(Ru) методом STEM HAADF.–Москва, 2012.–С. 224-226.
157. Жигалина О.М., Чувилин А.Л., Жигалина В.Г., Никулина Е.Н., Тусеева Е.К., Хазова О.А., Киселев Н.А. XXIV Российская конференция по электронной микроскопии, РКЭМ-2012 // Электронная микроскопия ультратонких слоев металла на носителе ОСНТ.–Черноголовка, 2012.–С. 21.
158. Zhigalina O.M., Ponomarev I.I., Zhigalina V.G., Chuvilin A.L., Khazova O.A., Tuseeva E.K. et al. Electron Microscopy Congress 2012 // Electron Microscopy Characterization of Me-Decorated CNTs/CNFs for Catalytic systems.–Manchester, 2012.–Т. 1.–С. 509.
159. Zhigalina O.M., Chuvilin A.L., Zhigalina V.G., Tuseeva E.K., Nikulina E.N., Khazova O.A. International Conference on Diamond and Carbon Materials-2013 // Electron microscopy study of Pt(Ru)-decorated SWCNTs in polymer.–Riva del Garda, 2013.
160. Wang S., Yang F., Jiang S. P., Chen S., Wang X. // *Electrochem. Comm.*–2010.–Т. 12.–С. 1646-1649.
161. Жигалина В.Г., Жигалина О.М., Чувилин А.Л., Майорова Н.А., Хазова О.А., Хмеленин Д.Н. XXV Российская конференция по электронной микроскопии, РКЭМ-2014 // Электронная микроскопия биметаллических структур Pt-Pd на саже.–Черноголовка, 2014.–Т. 1.–С. 24-25.
162. Zhigalina V.G., Zhigalina O.M., Ponomarev I.I., Razorenov D.Y., Ponomarev I.I., Kiselev N.A. 24th International Conference on Diamond and Carbon Materials-2013 // TEM structural investigation of Pt-decorated carbon nanofibers for fuel cell electrodes.–Riva del Garda, 2013.
163. Mayorova N.A., Zhigalina O.M., Zhigalina V.G., Khazova O.A. 64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry-2013 // Pt/Pd/C quasi core-shell structures with submonolayer platinum amounts.–Santiago de Querétaro, 2013.

164. Mavrikakis M., Hammer B., Norskov J.K. // *Physical Review Letters*.–1998.–Т. 81.–С. 2819.
165. Ruban A., Hammer B., Stoltze P., Skriver H.L., Norskov J.K. // *J. Mol. Catal. A: Chem.*–1997.–Т. 115.–С. 421.
166. Kitchin J.R., Norskov J.K., Barteau M.A., Chen J.G. // *J. Chem. Phys.*–2004.–Т. 120, 21.–С. 10240.
167. Zhigalina V.G., Ponomarev I.I., Razorenov D.Yu., Ponomarev Iv.I. 18th International Microscopy Congress, IMC-2014 // Surface formation of electrospun carbon nanofiber mats controlled by HRSEM.–Prague, 2014.
168. Жигалина В.Г., Пономарев Ив.И., Жигалина О.М., Пономарев И.И. XIX Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел, РЭМ-2015 // Морфология поверхности электро-спиннинговых матов после различной обработки по данным РЭМ.–Черноголовка, 2015.–С. 250-251.
169. Захаров Д.Н. // Исследование углеродные нанотрубок методами электронной микроскопии. Дисс. к.ф.-м.н.: 01.04.07/Захаров Дмитрий Николаевич – Москва, 2001.
170. Пономарев И.И., Скупов К.М., Разоренов Д.Ю., Жигалина В.Г., Жигалина О.М., Пономарев Ив.И. и др. Десятые Петряновские и первые Фуковские чтения-2015 // Новые электродные материалы для водородно-воздушного топливного элемента с газодиффузионными электродами нового поколения на основе платинированных углеродных нановолокнистых электроспиннинговых матов, полученных пиролизом азотсодержащих полимеров.–Москва, 2015.–С. 63.
171. Пономарев И.И., Скупов К.М., Разоренов Д.Ю., Жигалина В.Г., Жигалина О.М., Пономарев Ив.И. и др. III Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» // Нановолокнистые электроспиннинговые пирополимерные электроды для высокотемпературного топливного элемента на полибензимидазольной мембране.–Черноголовка, 2015.
172. Жигалина О.М., Пономарев И.И., Жигалина В.Г., Хмеленин Д.Н., Гребенев В.В., Разоренов Д.Ю. и др. XXIV Российская конференция по электронной микроскопии-2012 // Электронная микроскопия платинированных углеродных носителей для каталитических систем топливных элементов.–Черноголовка, 2012.–С. 19.