

Синхротронные, рентгеновские и электронно-микроскопические исследования каталитических систем на основе многостенных углеродных нанотрубок, модифицированных наночастицами меди

© В.Н. Сивков¹, А.М. Объедков², О.В. Петрова^{1,3}, С.В. Некипелов^{1,3}, А.Е. Мингалев^{1,4}, К.В. Кремлев², Б.С. Каверин², Н.М. Семенов², А.В. Кадомцева⁵, С.А. Гусев⁶, П.А. Юнин⁶, Д.А. Татарский⁶

¹ Федеральное исследовательское учреждение науки Коми научный центр УрО РАН, Сыктывкар, Россия

² Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

³ Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, Сыктывкар, Россия

⁴ Институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия

⁵ Приволжский исследовательский медицинский университет Министерства здравоохранения Российской Федерации, Нижний Новгород, Россия

⁶ Институт физики микроструктур РАН, Нижегородская область, Россия

E-mail: svn@dm.komisc.ru

Поступила в Редакцию 14 ноября 2018 г.

В окончательной редакции 14 августа 2019 г.

Принята к публикации 14 августа 2019 г.

Обсуждаются результаты исследований методами электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и ультрамягкой рентгеновской спектроскопии композита на основе многостенных углеродных нанотрубок, на внешнюю поверхность которых путем пиролиза формиата меди осаждались наноразмерные частицы меди. Установлено, что в инертной атмосфере аргона наночастицы меди осаждаются на поверхности МУНТ в виде наночастиц разного размера, состоящих из ядра металлической меди и оболочки из закиси меди Cu_2O . Однако после выноса на атмосферу, на поверхности наночастиц меди формируется слой оксида меди CuO . Показано, что хорошая адгезия наночастиц меди на поверхности МУНТ обеспечивается образованием химической связи между атомами углерода внешнего графенового слоя нанотрубки и атомами кислорода закиси меди Cu_2O , изначально покрывающей металлическое ядро наночастиц.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, MOCVD, наноразмерные частицы меди, NEXAFS.

DOI: 10.21883/FTT.2020.01.48756.315

1. Введение

Гибридные материалы на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), поверхность которых декорирована различными металлосодержащими наночастицами, представляют собой новый класс функциональных наноматериалов. Роль МУНТ заключается в их способности стабилизировать высокодиспергированные наночастицы металлов, карбидов металлов или оксидов металлов, что в конечном итоге приводит к более высокому удельному площадям поверхности осаждаемых наночастиц. Декорирование поверхности МУНТ наноразмерными металлосодержащими частицами и покрытиями позволяет существенно изменять их физико-химические свойства [1]. Гибридные материалы на основе МУНТ, поверхность которых декорирована металлосодержащими наночастицами (металлами, оксидами металлов или карбидами металлов), имеют большую перспективу применения в качестве нанодисперсных наполнителей металлических, керамических или полимерных матери-

алов, а также в фотокатализе, гетерогенном катализе, газовых сенсорах и в электрохимических конденсаторах [2]. В частности, значительный интерес вызывает использование гибридного материала на основе МУНТ, поверхность которых декорирована наночастицами меди (нанокompозит $\text{Cu}/\text{МУНТ}$), в качестве катализатора восстановления тетрахлорида германия водородом [3]. Авторами было показано, что применение такого катализатора позволило снизить температуру проведения процесса с 1073 К до 723 К и увеличить степень конверсии тетрахлорида германия до 98%.

Важным преимуществом гибридных материалов является большое разнообразие используемых маршрутов синтеза. В настоящее время основными методами синтеза гибридных материалов являются электрохимическое восстановление солей металлов с применением золь-гель процесса, химическое осаждение из паровой фазы металлоорганических соединений (MOCVD-метод) и физическое осаждение (электроннолучевое напыление, термическое напыление и др.). Среди этих методов

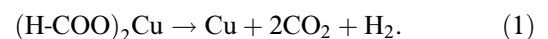
особое место занимает МOCVD-метод, в котором металлосодержащие наночастицы осаждаются на поверхность МУНТ при пиролизе паров металлоорганического соединения (МОС) в результате химических реакций на поверхности МУНТ. Преимущества этого метода перед другими заключаются в том, что существует большой выбор летучих МОС, метод работает при относительно невысоких температурах (573–873 К), летучие продукты реакции выводятся из зоны осаждения твердой фазы покрытия, достигается высокая скорость осаждения и регулирования состава покрытия. Этот метод был использован нами ранее для формирования металлосодержащих наноструктурированных покрытий на поверхности МУНТ, как в виде сплошного слоя наноразмерной толщины, например, пиролитического железа (Fe/МУНТ) [4,5], хрома (Cr/МУНТ) [6], карбида титана (TiC/МУНТ) [7], так и в виде металлосодержащих наночастиц, например, рения (Re/МУНТ) [8], алюминия (Al/МУНТ) [9] и биметаллических рений-вольфрамовых нанодендритов (Re-W/МУНТ) [10]. Таким образом, используемый нами ранее метод МOCVD оказался весьма удачным для получения нанокompозитов на основе МУНТ, поверхность которых декорирована различными металлосодержащими покрытиями или наночастицами. Однако в работе [3] мы отошли от привычного использования металлоорганических соединений для целей получения гибридных наноматериалов. Для синтеза нанокompозита Cu/МУНТ в качестве прекурсора мы использовали неорганическое соединение — формиат меди (соль меди и муравьиной кислоты). Методика синтеза гибридного наноматериала значительно отличается от ранее используемой нами технологии МOCVD. Нанокompозит Cu/МУНТ был получен пиролизом формиата меди, предварительно нанесенного на поверхность МУНТ из водного раствора. Пиролиз проводили в токе аргона. В работе [3] были проведены экспериментальные исследования влияния каталитической системы на основе нанокompозита Cu/МУНТ на кинетику каталитического восстановления тетрахлорида германия водородом. В промышленности широко используется „хлоридный“ метод получения высокочистого германия [11]. Однако проблемой этой технологии является низкий выход германия (не выше 70%), что делает „хлоридную технологию“ достаточно трудоемкой и затратной. Наши исследования показали, что введение в зону реакции катализатора на основе нанокompозита Cu/МУНТ позволяет снизить температуру проведения реакции и достичь конверсии по тетрахлориду германия на уровне 98%. Это существенный результат для практического применения „хлоридной технологии“ получения высокочистого монокристаллического германия [12].

В настоящей работе приводятся результаты исследований образцов нанокompозита Cu/МУНТ методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР), рентгенофазового анализа (РФА) и ультрамягкой рентгеновской (УМР) спектроскопии

с применением синхротронного излучения (СИ). При этом особое внимание акцентировалось на изучении ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (near edge x-ray absorption fine structure, NEXAFS) в области $C1s$ - и $Cu2p$ -порогов ионизации, так как NEXAFS-спектроскопия позволяет характеризовать состояние внешней поверхности МУНТ, интерфейсы МУНТ — металл и поверхность металлосодержащей наночастицы без разрушения и модификации [5,13]. Наряду с этим NEXAFS-исследования позволяют определить эффективную площадь покрытия металлосодержащими наночастицами, их химический состав, состояние поверхности МУНТ и исследовать взаимодействие поверхности МУНТ с металлосодержащей наночастицей [4–6].

2. Методы исследования

Синтез МУНТ осуществлялся методом МOCVD с использованием в качестве прекурсоров ферроцена и толуола в печи трубчатого типа. Аппаратура и условия синтеза МУНТ подробно описаны ранее [5,14]. В качестве прекурсора синтеза наночастиц меди использовали формиат меди. Для нанесения формиата меди на поверхность МУНТ навеску формиата меди в количестве 150 мг помещали в стеклянный стакан и растворяли при комнатной температуре в 100 мл дистиллированной воды с добавлением 30 мг порошка МУНТ, который обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 3 ч и затем высушивали при температуре 368 К до выпадения сухого порошкообразного осадка. Синтез гибридного материала проводили в реакторе из пирексового стекла в виде ампулы с боковым отводом при температуре 473 К в токе аргона высокой чистоты. Осаждение наночастиц меди на поверхность МУНТ при пиролизе формиата меди с образованием нанокompозита Cu/МУНТ проходило по схеме



Нанокompозит Cu/МУНТ после извлечения из реактора не требовал дальнейшей обработки в растворителях и был готов к дальнейшему применению. Хранение нанокompозита проводили в объеме, заполненном аргоном высокой степени чистоты.

3. Экспериментальные результаты

Для характеристики МУНТ и Cu/МУНТ привлекались методы рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР), а также ультрамягкой рентгеновской спектроскопии с использованием синхротронного излучения.

3.1. Электронная микроскопия

Для синтеза нанокompозитов Cu/МУНТ использовали МУНТ в виде порошка (рис. 1, а), полученного при раз-

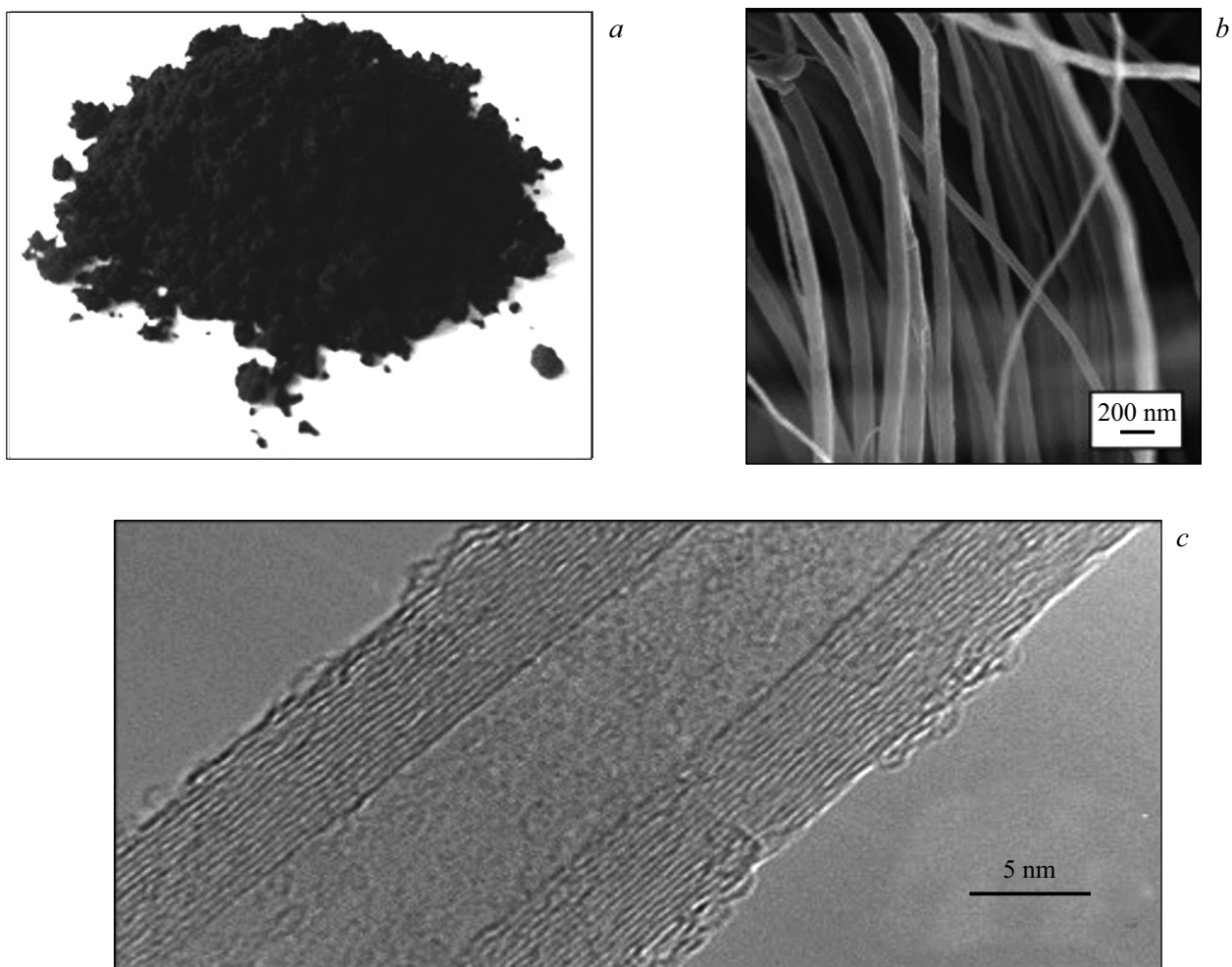


Рис. 1. Фотография порошка МУНТ, полученного при размоле массива МУНТ (а), СЭМ-микрофотография пучка МУНТ (b), ПЭМВР-микрофотография МУНТ (c).

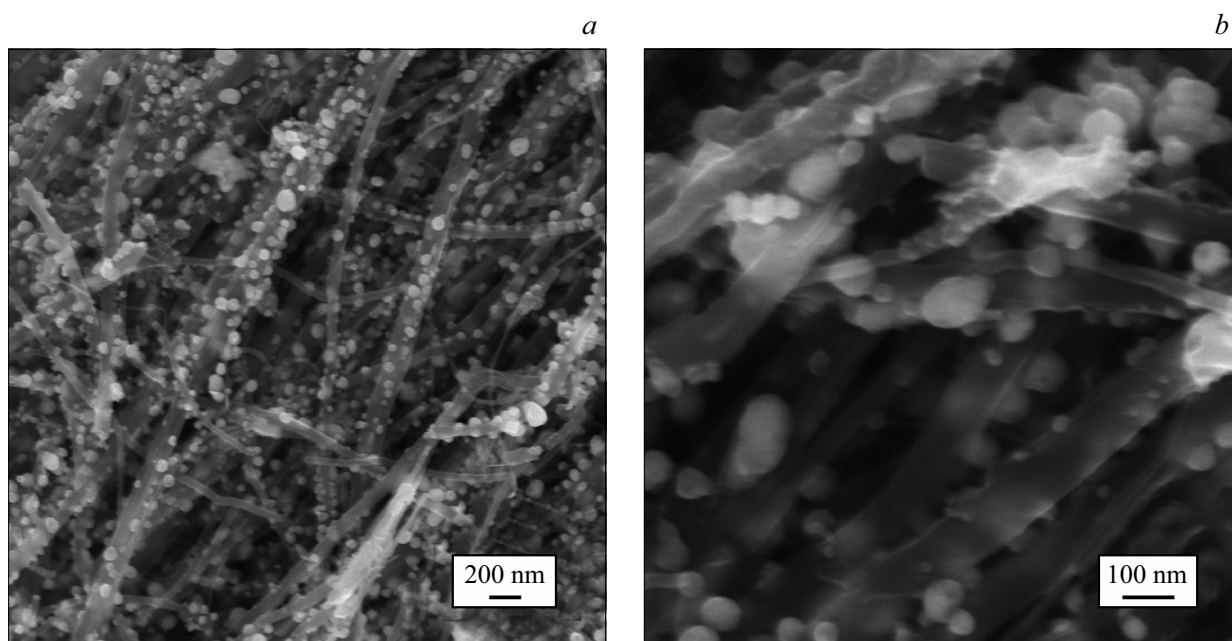


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии образцов нанокompозита Cu/МУНТ с низким (а) и высоким (b) разрешением.

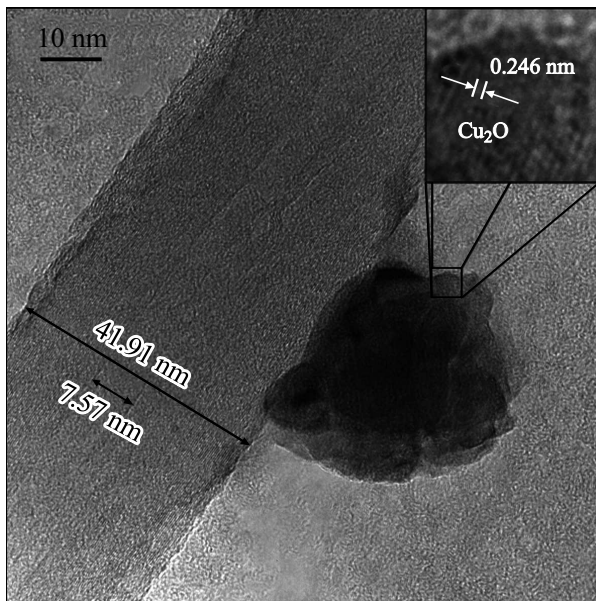


Рис. 3. ПЭМВР-микрофотография МУНТ с осажденной на ее поверхность наночастицей меди, поверхность которой окислена.

моле массива МУНТ. Синтез массива МУНТ проводили согласно методике, приведенной в работах [14,15]. Исследования морфологии поверхности МУНТ проведены на сканирующем электронном микроскопе Supra 50VP фирмы ZEISS (рис. 1, *b*).

Структура поверхности МУНТ была исследована с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения Carl Zeiss LIBRA 200MC (рис. 1, *c*). Средний внешний диаметр МУНТ составил порядка 80 нм, длина от нескольких сотен микрон до нескольких миллиметров (рис. 1, *b*). Боковая поверхность МУНТ сформирована графеновыми слоями, с расстояниями между ними порядка 0.34 нм и на внешней поверхности имеются дефекты в виде остаточных графеновых слоев (рис. 1, *c*).

На рис. 2 приведены СЭМ микрофотографии нанокompозита Cu/МУНТ. Из представленных микрофотографий следует, что медь равномерно осаждается на поверхности МУНТ в виде островковых покрытий (наночастиц меди). При этом наночастицы меди не имеют четкой кристаллической огранки, а имеют форму, близкую к сферической.

На ПЭМВР микрофотографии, выполненной в режиме атомного разрешения, которое достигается только для поверхностных слоев (рис. 3), видно, что поверхность таких наночастиц состоит из ядра и множества пластинчатых доменов, расположенных вокруг центрального ядра. Измеренное межплоскостное расстояние в пластинчатых доменах, равное 0.246 нм, соответствует межплоскостному расстоянию в кристаллической закиси меди Cu_2O в направлении (111).

3.2. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ образцов проводили для исходных МУНТ и образцов композита Cu/МУНТ при $\text{CuK}\alpha$ -излучении на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover в симметричной $\theta-2\theta$ геометрии с зеркалом Гёбеля, экваториальной щелью Соллера с угловой расходимостью 2.5° и щелью 1.5 мм на первичном пучке. Результаты исследования МУНТ с помощью РФА представлены на рис. 4, *a*. На приведенной дифрактограмме наблюдаются три пика, характерные для МУНТ [(002), (100) и (004)], причем самый сильный пик в области угла 26° в спектре графита соответствует дифракции на плоскостях, образуемых его sp^2 -углеродными слоями (графеновыми слоями). В интервале углов 2θ от 37 до 51° градусов обнаружены небольшие пики при углах 44 и 51° , отнесенные к γ -Fe и к фазе карбида железа Fe_3C . Эти фазы локализованы во внутреннем объеме МУНТ. Для идентификации пиков использована база данных (PDF2 release 2011).

На дифрактограмме образца нанокompозита (рис. 4, *b*) установлено наличие фазы углеродных нанотрубок, меди (Cu) и закиси меди (Cu_2O). Межплоскостное расстояние в нанокристаллитах, окружающих основной кристалл меди, составляет 0.246 нм, что соответствует

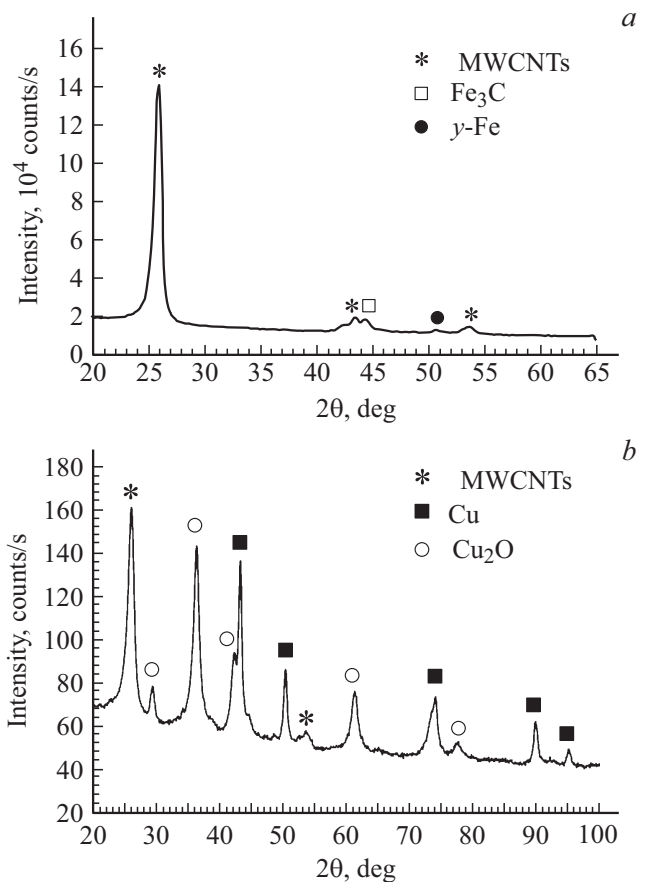


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы образцов МУНТ (*a*) и гибридного нанокompозита $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}/\text{МУНТ}$ (*b*).

межплоскостному расстоянию в кристалле закиси меди (Cu_2O) в направлении (111). Наличие в нанокompозите фазы Cu_2O может говорить о том, что данный оксид меди образовался в процессе синтеза и наиболее вероятно осажденные частицы морфологически представляют собой наночастицу меди, имеющую оболочку из закиси меди, что хорошо согласуется с результатами ПЭМВР исследований (рис. 3). Наличие в образцах этих фаз означает, что синтезированные образцы композита являются гибридным нанокompозитом $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}/\text{МУНТ}$.

4. NEXAFS-спектроскопия

NEXAFS исследования исходных МУНТ и нанокompозита $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}/\text{МУНТ}$ в области $\text{C}1s$ - и $\text{Cu}2p$ -краёв поглощения и обзорные измерения в широком интервале энергий квантов проводились методом полного электронного выхода (Total electron yield, TEY) с использованием синхротронного излучения Русско-Германского канала выхода и монохроматизации СИ на BESSY-II [16]. Энергетическое разрешение при изучении NEXAFS $\text{C}1s$ - и $\text{Cu}2p$ -спектров поглощения составляло 0.05 и 0.1 eV, а точность привязки элементов NEXAFS по энергии не хуже 0.1 eV. Нормировка спектров проводилась путем деления сигнала TEY образца на сигнал TEY от слоя чистого золота, деленный на сечение атома Au [17]. В обоих случаях измерения проводились с корректным учетом немонохроматического фона и коротковолнового излучения кратных порядков дифракции с использованием трансмиссионных титановых фильтров для подавления и измерения фонового излучения [18]. В качестве образцов для NEXAFS-исследований использовались мелкодисперсные порошки, которые вдавливались в металлический индий и механически фиксировались на медных держателях.

Применение метода полного электронного выхода для изучения NEXAFS позволяет эффективно проводить исследования наноразмерных слоев и интерфейса наночастица/подложка без их разрушения и модификации. Сигнал TEY в области NEXAFS формируется за счет Оже-электронов, энергия которых варьируется в пределах сотни eV, а глубина выхода, согласно универсальной зависимости длины свободного пробега фотоэлектронов, от энергии составляет около 1 nm [19]. В случае таких нанокompозитов, как $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}/\text{МУНТ}$ метод TEY позволяет одновременно исследовать с помощью NEXAFS $\text{Cu}2p$ -спектра атомно-химический состав внешних слоев наночастиц меди, а NEXAFS $\text{C}1s$ -спектра внешнюю поверхность МУНТ, и из сравнения последнего с NEXAFS $\text{C}1s$ -спектром исходной МУНТ оценить степень модификации ее внешней поверхности.

Величина сигнала TEY прямо пропорциональна сечению поглощения (СП) рентгеновского излучения и интенсивности падающего монохроматизированного пучка СИ. При этом коэффициент пропорциональности является монотонной функцией от энергии кванта. Пола-

гая этот коэффициент независимым от энергии в узкой припороговой области спектра, относительную величину сечения поглощения можно определить путем деления спектральной зависимости сигнала TEY на спектральную зависимость интенсивности падающего пучка СИ. При этом благодаря малой глубине выхода фотоэлектронов с поверхности образца искажающим влиянием „эффекта толщины“ на спектральный ход СП можно пренебречь.

Необходимым условием успешного использования метода TEY является измерение и подавление присутствующего в монохроматизированном излучении немонохроматического фона, состоящего из рассеянного длинноволнового ВУФ-излучения и коротковолнового излучения кратных порядков отражения от дифракционной решетки. Это особенно важно при использовании высокоинтенсивного синхротронного излучения, когда составляющая немонохроматического фона велика и приводит к появлению дополнительной структуры во втором порядке дифракции в падающем СИ. Это создает серьезные проблемы при нормировке исследуемых спектров. В настоящей работе применен оригинальный метод определения спектральной зависимости интенсивности монохроматизированного СИ в относительных единицах с корректным учетом вклада в интенсивность СИ длинноволновой рассеянной и коротковолновой кратных порядков составляющих немонохроматического фона. При этом для определения интенсивности СИ использовались фотокатод из чистого Au, а для подавления и измерения немонохроматического фона в СИ-титановый абсорбционный фильтр в виде Ti пленки толщиной 150 nm, закрепленной на золотой сетке. Методика получения спектральных зависимостей сечений поглощения нами ранее использовалась при изучении нанокompозитов Fe/МУНТ и Cr/МУНТ, которая подробно описана в работах [4–6] и здесь не обсуждается.

На рис. 5 показаны спектральные зависимости СП в области $\text{Cu}2p$ -края поглощения композита $\text{Cu}/\text{МУНТ}$ после выноса на атмосферу и ряда соединений: окиси меди CuO , закиси меди Cu_2O с небольшим содержанием CuO , металлической меди и атомарной меди [20]. Проведенные ранее исследования электронной конфигурации меди в атомном и твердотельном состояниях [20] показали, что NEXAFS в области $\text{Cu}2p_{3/2}$ -края поглощения очень чувствительна к степени заполнения d - или s -подобных состояний, и позволяет легко обнаруживать изменение валентности меди. На рис. 5 показан $\text{Cu}2p$ -спектр полного фотоионного выхода (the total photoion yield, TPIY) атомов Cu, воспроизведенный из работы [20]. Атомный спектр Cu отображает четкую структуру, соответствующую $2p_{3/2,1/2} \rightarrow 4s$ и $4d$ -переходам, со спин-орбитальным расщеплением 20 eV. При этом в спектре атома меди не обнаруживается $2p_{3/2} \rightarrow 3d$ -перехода, энергетическое положение которого должно наблюдаться на 1.5 eV выше, чем энергия $2p_{3/2} \rightarrow 4s$ -перехода [22]. Следует отметить, что сечение $2p_{3/2,1/2} \rightarrow 3d$ -возбуждения более чем в 100 раз больше

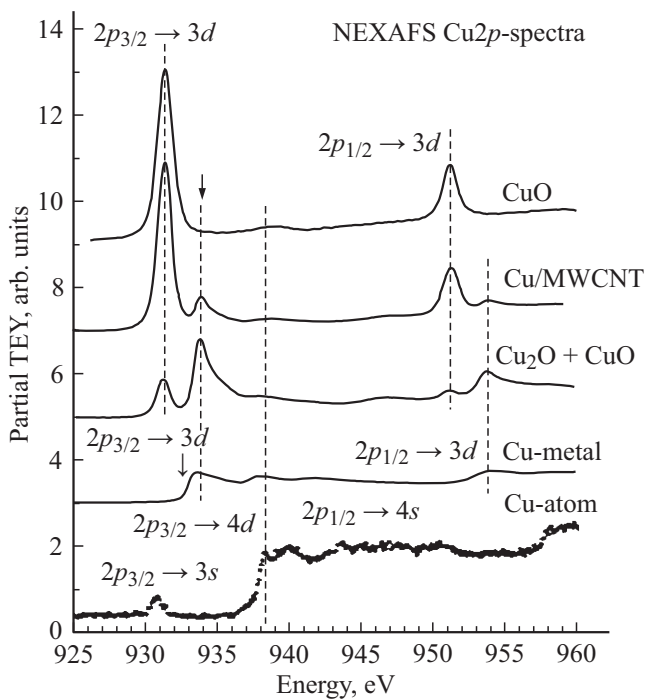


Рис. 5. NEXAFS $Cu2p$ -спектров поглощения твердотельных соединений меди и полного фотоионного выхода ТРІУ атомарной меди [20]. Стрелками указаны энергии связи $2p_{3/2}$ -электронов [21] в металлической меди (932.6 eV) и оксиде CuO (933.6 eV).

сечения перехода на $4s$ -состояния [20], поэтому их появление резко изменило бы спектр. Отсутствие переходов в $3d$ -состояния ясно указывает, что в основном состоянии электронная конфигурация атомов Cu является $[Ar]3d^{10}4s^1$. Тонкая структура $Cu2p$ -спектра металлической меди резко отличается от спектра атома проявлением $2p_{3/2,1/2} \rightarrow 3d$ -переходов, что обусловлено неполным заполнением $3d$ -состояний вследствие $3d-4s$ -гибридизации и изменением электронной конфигурации атомов меди в металле $[Ar]3d^{10-x}4s^{1+x}$ $x = 0.4-4.5$ [23,24]. В приближении чисто ионной модели валентные состояния атома меди должны быть Cu^0 в металле, Cu^I в закиси Cu_2O и Cu^{II} в окиси CuO меди, а их электронные конфигурации $[Ar]3d^{10}4s^1$, $[Ar]3d^{10}4s^0$ и $[Ar]3d^94s^0$ соответственно. Однако эта модель не может быть применена к металлической меди, которая имеет не полностью заполненную $3d$ -оболочку. Влияние окисления на электронную структуру металлической меди исследовалось в работах [23–25], и было показано, что для оксидов Cu_2O и CuO электронные конфигурации отличаются от ожидаемых в чисто ионной модели числом $3d$ -электронов порядка 9.5 и 9.35–9.4 на атом Cu в случае Cu_2O и CuO соответственно. Как видно из спектров на рис. 5 основным вкладом в NEXAFS $Cu2p$ -края оксидов Cu_2O и CuO являются $2p \rightarrow 3d$ -переходы, как и в металле. Видно также, что край поглощения в спектре образца закиси Cu_2O находится примерно в том же положении,

что и металла, а край поглощения окиси CuO смещается в область высоких энергий примерно на 2 eV. При этом $2p \rightarrow 3d$ -пик смещается в область перед $Cu2p_{3/2}$ порогом ионизации. Резкое увеличение интенсивности первой полосы в NEXAFS $2p$ -спектре CuO происходит в результате кулоновского взаимодействия между сильно локализованными рентгеновской $2p$ -вакансией и возбужденного $3d$ -электрона. Конечным состоянием является так называемый „остовный экситон“ (core exciton), что подтверждается данными XPS [23]: наблюдаемый пик в $Cu2p$ -спектре поглощения CuO ниже энергии связи $Cu2p_{3/2}$ -электрона (отмечено стрелкой на рис. 5). Приведенные на рисунке $Cu2p$ -спектры атома, металла и оксидов меди наглядно показывают, что NEXAFS $Cu2p$ -спектров поглощения дают информацию о степени окисления и заполнения $3d$ -состояний в соединениях меди. Анализ формы спектров и энергетических положений элементов тонкой структуры $Cu2p$ -спектра композита определенно демонстрируют, что на поверхности нанотрубок присутствуют оксиды CuO и Cu_2O . Это хорошо видно из сравнения NEXAFS $Cu2p$ спектров поглощения металлической меди, оксида CuO и образца закиси меди Cu_2O с небольшой примесью CuO .

Рентгенофазовый анализ образцов композита, не имевших контакта с атмосферным кислородом, показал наличие на поверхности МУНТ медных металлических частиц в окружении наночастиц закиси меди. Вероятно, CuO формируется на поверхности наночастиц меди под действием атмосферного кислорода. Как отмечалось ранее при анализе данных СЭМ (см. рис. 2) покрытие из меди оказывается не сплошным, а в виде наночастиц разного размера, которые обладают хорошей адгезией к внешней поверхности МУНТ. Это указывает на наличие химического взаимодействия между частицами и внешними графеновыми слоями МУНТ. В связи с этим представляется интересным сопоставление NEXAFS $C1s$ -спектров поглощения исходной МУНТ и композита после выноса на атмосферу.

На рис. 6 приведены спектральные зависимости парциальных $C1s$ сечений поглощения МУНТ и нанокompозита $Cu/МУНТ$, а также исследованных ранее композитов $Cr/МУНТ$ и $Fe/МУНТ$ [4–6]. На рис. 6 хорошо видно, что в спектре композита сохраняются элементы структуры (π и σ резонансы), характерные для спектра исходной МУНТ, что указывает на отсутствие существенной деструкции внешних слоев МУНТ. Однако в промежуточной между π и σ резонансами энергетической области 285.4–291.8 eV обнаруживается дополнительная структура в виде широкой полосы, малоинтенсивного пика и наплыва с энергиями 277.5, 288.4 и 290.4 eV соответственно. Положения этих пиков хорошо согласуется с энергетическими положениями элементов NEXAFS $C1s$ -спектра поглощения оксида графита [26,27] соответствующих эпоксидным (C–O–C) и двойным (C=O, O–C–O) связям и карбонатной группы $[CO_3]^{2-}$ [28].

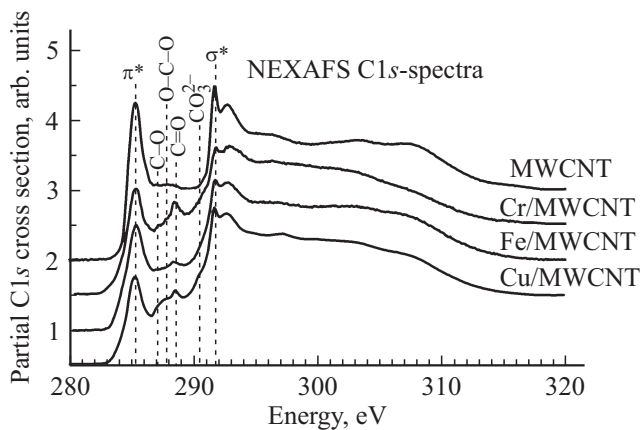


Рис. 6. NEXAFS $C1s$ -спектров поглощения композитов Cr/МУНТ [6], Fe/МУНТ [4] и Cu/МУНТ.

Принимая это во внимание, хорошую адгезию частиц меди к МУНТ можно объяснить образованием химической связи через атомы кислорода между оксидом и внешней поверхностью МУНТ. Явное сходство тонкой структуры $C1s$ -спектров композитов позволяет интерпретировать изменения в спектре композита по сравнению со спектром исходной нанотрубки, как результат образования химической связи между атомами углерода из внешнего слоя МУНТ и атомами кислорода осажденных медьсодержащих наночастиц. В отличие от композитов Cr/МУНТ и Fe/МУНТ, где покрывающие наноразмерные слои оксидов Cr_2O_3 и Fe_3O_4 оказываются сплошными, поверхность композита Cu/МУНТ только частично покрыта частицами меди (см. рис. 2). Поэтому $C1s$ -спектр Cu/МУНТ представляет собой суммарный спектр открытой поверхности многостенной нанотрубки, спектра интерфейса между наночастицей меди и внешней поверхностью нанотрубки и спектра поверхности крупных частиц, размеры которых больше глубины выхода рентгеновских фотоэлектронов и вторичных электронов, то есть порядка 100 nm и более. Не смотря на большое сходство тонкой структуры $C1s$ -спектров композитов хрома, железа и меди, имеются некоторые различия, в частности, в спектрах композитов хрома и меди наблюдается заметная ступенька на подъеме сечения поглощения перед σ -резонансом, энергетическое положение которого (290.4 eV) хорошо согласуется с энергией π -резонанса в плоском анионе $[CO_3]^{2-}$ [28,29]. Об участии функциональных групп кислорода, которые формируются в процессе термического разложения металлоорганических соединений на графеновых поверхностях, в образованиях химических связей между графеном и частицами металлов и их оксидами отмечается и в других работах [30,31], в которых проводились исследования взаимодействия наночастиц меди приготовленных методом МOCVD на поверхности оксида графена и МУНТ методами XPS- и NEXAFS-спектроскопии. В работе [30] на основании появления полосы с энергией

531.7 eV в фотоэлектронном $O1s$ -спектре сделан вывод, что ступенька с энергетическим положением 290.4 eV в NEXAFS $C1s$ -спектра композита CuO/(оксид графенового слоя) обусловлена формированием связи Cu–O–C. Однако не очевидно, что присоединение атома меди к группе C–O будет приводить к сдвигу соответствующей полосы поглощения в область больших энергий на 3 eV, наоборот должно наблюдаться „красное“ смещение [32]. Существенно отметить, что положение полосы в XPS $O1s$ -спектре этой работы близко к величине характерной для карбонатной группы 531.5 eV в карбонате меди $CuCO_3$ [21]. В работе [31] проводились исследования нанокompозита SnO/МУНТ до и после облучения ионами аргона и было показано, что в результате облучения в NEXAFS $C1s$ -спектра композита формируется спектральная особенность с энергией 290.4 eV, которую авторы ссылаясь на данные работы [30] связывают с образованием связи Sn–O–C. При этом авторы указывают на появление в XPS $O1s$ -спектре облученного композита полосу с энергией 530.7 eV, которая входит в область энергий связи 531.5–532.5 eV, характерную для карбонатной группы в различных соединениях [21]. Принимая во внимание вышесказанное, появление элемента тонкой структуры с энергией 290.4 eV в NEXAFS $C1s$ -спектра поглощения композита Cu/МУНТ следует связать с образованием аниона $[CO_3]^{2-}$. Возможность образования таких анионов на поверхности оксида графита подтверждена экспериментально методами NEXAFS-спектроскопии [33]. Следует также отметить, что первоначально при осаждении в инертной атмосфере аргона на внешней поверхности MWCNT осаждается металлическая медь. Это дает основания полагать возможность образования карбидов меди и тем самым частично объяснить хорошую адгезию наночастиц меди к поверхности МУНТ формированием связи Cu–C. Однако тонкая структура карбидов $3d$ -переходных металлов накладывается на NEXAFS $C1s$ -спектров поглощения их оксидов [34], потому необходимо в будущем провести исследования композитов металл/МУНТ методами фотоэлектронной спектроскопии.

5. Заключение

Исследования нанокompозитов Cu/МУНТ, проведенные методами рентгеновской дифрактометрии и ультрамягкой рентгеновской спектроскопии, продемонстрировали взаимодополняемость этих методов при изучении наноструктурированных материалов. Показано, что разработанная технология нанесения на поверхность МУНТ наночастиц меди является эффективной для приготовления композитных материалов. Установлено, что в инертной атмосфере аргона наночастицы меди осаждаются на поверхности МУНТ в виде частиц разного размера, состоящих из ядра металлической меди и оболочки из закиси меди. Однако после выноса на атмосферу на поверхности наночастиц частиц меди

наблюдается образование оксида меди CuO. Показано, что хорошая адгезия наночастиц меди на поверхности МУНТ обеспечивается образованием химической связи между атомами углерода внешнего графенового слоя нанотрубки и атомами кислорода оксида меди (Cu₂O), покрывающего ядро наночастицы.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке двухсторонней программы RGBL на BESSY II, грантов РФФИ № 19-32-5062/19 мол_нр и № 18-33-00776, поддержанного РФФИ, программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект № 18-10-2-23, в рамках выполнения Госзадания ИМХ РАН тема 45.8 и при использовании оборудования ЦКП „Физика и технология микро- и наноструктур“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C.N.R. Rao, A.K. Cheetham. *J. Mater. Chem.* **11**, 2887 (2001).
- [2] D. Eder. *Chem. Rev.* **110**, 1348 (2010).
- [3] А.В. Кадомцева, А.В. Воротынцев, В.М. Воротынцев, А.Н. Петухов, А.М. Обьедков, К.В. Кремлев, Б.С. Каверин. *ЖПХ* **88**, 563 (2015).
- [4] V.N. Sivkov, S.V. Nekipelov, O.V. Petrova, A.M. Obiedkov, B.S. Kaverin, A.I. Kirillov, G.A. Domrachev, V.A. Egorov, S.A. usev, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov. *Fuller., Nanotub., Carbon Nanostructures* **23**, 17, (2015).
- [5] В.Н. Сивков, А.М. Обьедков, О.В. Петрова, С.В. Некипелов, К.В. Кремлев, Б.С. Каверин, Н.М. Семенов, С.А. Гусев. *ФТТ* **57**, 185(2015).
- [6] O.V. Petrova, S.V. Nekipelov, A.E. Mingaleva, V.N. Sivkov, A.M. Obiedkov, B.S. Kaverin, K.V. Kremlev, S.Yu. Ketkov, S.A. Gusev, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov. *J. Phys.: Conf. Ser.* **741**, 012038 (2016).
- [7] К.В. Кремлев, А.М. Обьедков, С.Ю. Кетков, Б.С. Каверин, Н.М. Семенов, С.А. Гусев, Д.А. Татарский, П.А. Юнин. *Письма в ЖТФ* **42**, 10, 40 (2016).
- [8] К.В. Кремлев, А.М. Обьедков, С.Ю. Кетков, Б.С. Каверин, Н.М. Семенов, Г.А. Домрачев, С.А. Гусев, Д.А. Татарский, П.А. Юнин. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 7, 45 (2015).
- [9] К.В. Кремлев, А.М. Обьедков, Н.М. Семенов, Б.С. Каверин, С.Ю. Кетков, С.А. Гусев, П.А. Юнин, А.И. Елкин, А.В. Аборкин. *Письма в ЖТФ* **44**, 19, 24 (2018).
- [10] Б.С. Каверин, А.М. Обьедков, С.Ю. Кетков, К.В. Кремлев, Н.М. Семенов, С.А. Гусев, Д.А. Татарский, П.А. Юнин, И.В. Вилков, М.А. Фаддеев. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* 7, 54 (2018).
- [11] *Химия и технология редких и рассеянных элементов.* / Под ред. К.А. Большакова. Высш. шк., М. (1976). Ч. 1. 360 с.
- [12] В.М. Воротынцев, А.В. Гусев, Г.Г. Девярых. *Высококачественные вещества* 1, 5 (1988).
- [13] В.Н. Сивков, А.А. Ломов, А.Л. Васильев, С.В. Некипелов, О.В. Петрова. *ФТП* **47**, 8, 1048 (2013).
- [14] А.И. Кириллов, А.М. Обьедков, В.А. Егоров, Г.А. Домрачев, Б.С. Каверин, Н.М. Семенов, Т.И. Лопатина, С.А. Гусев, А.Д. Мансфельд. *Нанотехника* 1 (25), 72 (2011).
- [15] А.М. Обьедков, Б.С. Каверин, В.А. Егоров, Н.М. Семенов, С.Ю. Кетков, Г.А. Домрачев, К.В. Кремлев, С.А. Гусев, В.Н. Перевезенцев, А.Н. Москвичев, А.А. Москвичев, А.С. Родионов. *Письма о материалах* **2**, 152 (2012).
- [16] S.A. Gorovikov, S.L. Molodtsov, R. Follath. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **441**, 506 (1998).
- [17] B.L. Henke, E.M. Gullikson, J.L. Devis. *At. Data. Nucl. Data Tables* **54**, 181 (1993).
- [18] K. Kummer, V.N. Sivkov, D.V. Vyalikh, V.V. Maslyuk, A. Bluher, S.V. Nekipelov, T. Bredow, I. Mertig, M. Mertig, S.L. Molodtsov. *Phys. Rev. B* **80**, 155433-11 (2009).
- [19] J. Stohr. *NEXAFS spectroscopy*. Springer, Berlin (1992). 403 p.
- [20] U. Arp, K. Iemura, G. Kutluk, M. Meyer, T. Nagata, M. Sacchi, B. Sonntag, S. Yagi, A. Yagishita. *J. Phys. B* **27**, 3389, (1994).
- [21] *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Ed. Jill Chastain Roger C. King. Physical Electronics, Inc. 6509 Plying Cloud Drive Eden Prairie, Minnesota, 55344 United State of America (1995). 261 p.
- [22] O. Cheshnovsky, K.J. Taylor, J. Conceicao, R.E. Smalley. *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1785 (1990)
- [23] M. Grioni, J.B. Goedkoop, R. Schoorl, F.M.F. de Groot, J.C. Fuggle, F. Schäfers, E.E. Koch, G. Rossi, J.-M. Esteve, R.C. Karnatak. *Phys. Rev. B* **39**, 1541, (1989).
- [24] H. Ebert, J. Stöhr, S.S.P. Parkin, M. Samant, A. Nilsson. *Phys. Rev. B* **53**, 16067, (1996).
- [25] M. Grioni, M.T. Czyżyk, F.M.F. de Groot, J.C. Fuggle, B.E. Watts. *Phys. Rev. B* **39**, 4886 (1989).
- [26] M. Grioni, J.F. van Acker, M.T. Czyżyk, J.C. Fuggle. *Phys. Rev. B* **45**, 3309 (1992).
- [27] H.-K. Jeong, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, M.H. Jin, C.Y. Park, Y.H. Lee. *Europhys. Lett.* **82**, 67004 (2008).
- [28] R.J. Madix, J.L. Solomon, J. Stöhr, *Surf. Sci.* **197**, L253 (1988).
- [29] K. Benzerara, N. Menguy, P. López-García, T.-H. Yoon, J. Kazmierczak, T. Tyliczszak, F. Guyot, G.E. Brown. *Proc. Natura Acad. Sci. USA* **103**, 9440 (2006).
- [30] X. Zhang, J. Zhou, H. Song, X. Chen, Yu.V. Fedoseeva, A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 19, 17236 (2014).
- [31] S.N. Nesov, P.M. Korusenko, S.N. Povoroznyuk, V.V. Bolotov, E.V. Knyazev, D.A. Smirnov. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **410**, 222 (2017).
- [32] А.В. Генералов, М.М. Бржезинская, А.С. Виноградов, R.P. Puttner, М.В. Чернышева, А.В. Лукашин, А.А. Елисеев. *ФТТ* **53**, 598 (2011).
- [33] J. Diaz, S. Anders, A. Cossy-Favre, M. Samant, J. Stohr. *J. Appl. Phys.* **9**, 8265 (2001).
- [34] J.G. Chen. *Surf. Sci. Rep.* **30**, 1-152 (1997).

Редактор Ю.Э. Кутаев