

**Для цитирования:**

Караева А.Р., Жукова Е.А., Урванов С.А., Сенатулин Б.Р., Скрылева Е.А., Мордкович В.З. Модификация поверхности двустенных углеродных нанотрубок фуллереном  $C_{60}$ . *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 12–20.

**For citation:**

Karaeva A.R., Zhukova E.A., Urvanov S.A., Senatulin B.R., Skryleva E.A., Mordkovich V.Z. Modification of surface of double wall carbon nano tubes by fullerene  $C_{60}$ . *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 12–20.

УДК 539.2, 544.032.6

**А.Р. Караева, Е.А. Жукова, С.А. Урванов, Б.Р. Сенатулин, Е.А. Скрылева, В.З. Мордкович**

Аида Разимовна Караева (✉), Екатерина Александровна Жукова, Сергей Алексеевич Урванов, Владимир Зальманович Мордкович

Отдел новых химических технологий и наноматериалов, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, д. 7а, г. Москва, Троицк, Российская Федерация, 142190

E-mail: karaevaar@tisnum.ru (✉), katzhu@tisnum.ru, urvanov@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

Борис Романович Сенатулин, Елена Александровна Скрылева

Кафедра материаловедения полупроводников и диэлектриков, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (Московский институт стали и сплавов), Ленинский просп., 4, Москва, Российская Федерация, 119049

E-mail: borisrs@yandex.ru, easkryleva@gmail.com

**МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДВУСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК  
ФУЛЛЕРЕНОМ  $C_{60}$**

*Получены образцы композитов на основе двустенных углеродных нанотрубок и фуллеренов. Полученные образцы подвергнуты последующей лазерной обработке. Между двумя углеродными компонентами композита методом РФЭС доказано наличие плотного контакта. Эффект дифференциальной зарядки исчезает после лазерной обработки, что вызвано фотополимеризацией кластеров фуллерена. Исследование образцов методом ПЭМ показало, что после облучения на поверхности нанотрубок появляется сплошное плотноупакованное покрытие из сшитых кластеров  $C_{60}$ .*

**Ключевые слова:** композиционный материал, ДУНТ,  $C_{60}$ , РФЭС, эффект дифференциальной зарядки, окислительная модификация, лазерная обработка

**A.R. Karaeva, E.A. Zhukova, S.A. Urvanov, B.R. Senatulin, E.A. Skryleva, V.Z. Mordkovich**

Aida R. Karaeva (✉), Ekaterina A. Zhukova, Sergei A. Urvanov, Vladimir Z. Mordkovich  
Department of New Chemical Technologies and Nanomaterials, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Central str., 7a, Moscow, Troitsk, 142190, Russia,  
E-mail: karaevaar@tisnum.ru (✉), katzhu@tisnum.ru, urvanov@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

Boris R. Senatulin, Elena A. Skryleva  
Department of Materials Science of Semiconductors and Dielectrics, National University of Science and Technology "MISIS" (Moscow Institute of Steel and Alloys), Leninsky ave., 4, Moscow, 119049, Russia  
E-mail: borisrs@yandex.ru, easkryleva@gmail.com

### **MODIFICATION OF SURFACE OF DOUBLE WALL CARBON NANO TUBES BY FULLERENE C<sub>60</sub>**

*The composite samples based on double-wall carbon nano tubes and fullerenes followed by laser treatment were prepared. XPS confirmed existence of essential contact between two components of the composite. The differential charging effect disappears after laser processing, which induces photopolymerization of fullerene clusters. The TEM showed close-packed continuous coating of cross-linked C<sub>60</sub> clusters formed on the surface of nano tubes after laser irradiation.*

**Key words:** DWCNT, C<sub>60</sub>, composites, XPS, differential charging effect, oxidative modification, laser processing

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Углеродные нанотрубки (УНТ) и фуллерены (C<sub>60</sub>), с момента их открытия, привлекают внимание многих исследователей благодаря своим уникальным свойствам и, как следствие, широким спектром возможных путей их практического использования. Эти наноструктуры представляют собой гигантские каркасные однослойные либо многослойные молекулы, состоящие из сочетания углеродных гексагонов и пентагонов. Диаметр фуллерена C<sub>60</sub> равен 0,67 нм, тогда как характерные диаметры одностенных нанотрубок – 1-3 нм, двух- и многостенных – 4–100 нм [1, 2].

Модуль упругости изолированного фуллерена C<sub>60</sub> экстремально высок – 800–900 ГПа [3, 4]. Твердость кристаллов из фуллеренов C<sub>60</sub> (сверхтвердых фуллеритов) выше, чем для алмаза [5]. Не менее интересны механические свойства УНТ – модуль Юнга индивидуальной нанотрубки составляет 800-1200 ГПа [6, 7]. Эти оценки легли в основу гипотезы многих исследователей о возможности получения уникальных углеродных ма-

териалов на основе УНТ и фуллеренов. Серьезной проблемой при создании углеродных материалов на основе УНТ и C<sub>60</sub> является слабая связь между отдельными углеродными нанотрубками и фуллеренами, как связующим компонентом, что связано с высокой химической инертностью последних.

В литературе [8-10] есть подтверждения, что модифицировать фуллеренами и фуллереноподобными материалами поверхность углерода возможно. Например, связать молекулу фуллерена с графитоподобными поверхностями – монофиламентами углеродных волокон. При этом на поверхности монофиламентов образуются фуллереновые наноструктуры [8], повышающие прочность волокна и изменяющие его адгезионные свойства. Этому способствуют высокое сродство фуллеренов и графитовой поверхности [11, 12]. Поверхность УНТ имеет сходное строение с графитовыми плоскостями, однако, в связи с отклонением от плоской структуры, нанотрубки можно функционализировать. В работе [9] смоделировали взаимодействия фуллеренов и монослоя графи-

та – графена: установили, что межмолекулярные взаимодействия даже без образования ковалентной связи, обусловленные лишь силами Ван-дер-Ваальса, играют важную роль в формировании связи между адсорбированными молекулами фуллерена и графена. Авторы [8, 9] делают вывод, что даже при не ковалентном взаимодействии фуллеренов и графена образуется общая электронная структура, что способствует адсорбции фуллерена на графите и подобных ему структурах. Более того, в исследовании [10] экспериментально применили это свойство фуллеренов в создании элемента для солнечных батарей.

Отдельный интерес представляют двустенные углеродные нанотрубки (ДУНТ) [13], так как с одной стороны по своим характеристикам они близки к одностенным нанотрубкам, но в то же время дефекты на одном из слоев не так сильно сказываются на их свойствах. Такое строение открывает широкие возможности по функционализации ДУНТ за счет внешнего слоя, что делает их перспективным наномодификатором композиционных материалов.

В данной работе исследовали образцы композитов из углеродных материалов на основе ДУНТ и  $C_{60}$ , где в качестве основного компонента будут выступать нанотрубки, а в качестве связующего – фуллерены. Основной задачей исследования было доказать наличие контакта между нанотрубками и молекулами фуллерена  $C_{60}$ . Для детектирования двух углеродных компонентов композита и установления природы взаимодействия фуллерена и нанотрубок использовали метод РФЭС. Разделение углеродов с различной электронной структурой осуществлялось на основе сравнительного анализа параметров спектров высокого разрешения  $C1s$  образцов ДУНТ и  $C_{60}$ , а также с помощью эффекта дифференциальной зарядки, возникающей при эмиссии электронов из атомов фуллерена и ДУНТ, компонент с различной электрической проводимостью. Для исследований образцов на основе ДУНТ и  $C_{60}$  также использовали электронную микроскопию (ПЭМ/ЭДС, РЭМ), КРС и др.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ДУНТ с диаметром от 3 до 6 нм были получены методом химического газофазного осаждения (CVD-метод) по методике, описанной в [14], и представляли собой извлеченные из реактора массивы малослойных нанотрубок. Образцы исходных ДУНТ обозначим как УНТ1. Исходные нанотрубки подвергали окислительной модифи-

кации: термической (380 °С на воздухе) и химической обработке (65-%  $HNO_3$ ), освобождающей от частиц катализатора, аморфного углерода и других посторонних частиц. Образцы обработанных ДУНТ обозначим как УНТ2. Образцы УНТ1 и УНТ2 модифицировали фуллереном  $C_{60}$  с последующей фотополимеризацией для образования стойких наноструктур.

Согласно [15-17] фотополимеризацию фуллерена ингибирует присутствие кислорода, поэтому все операции по приготовлению раствора  $C_{60}$  и пропитки нанотрубок проводились в защитной атмосфере аргона. Фотополимеризация [18] начинает происходить при облучении с интенсивностью в диапазоне от 1 до 100 Вт/см<sup>2</sup>, однако при интенсивности облучения выше 17 Вт/см<sup>2</sup> начинает происходить процесс термодеструкции полимерной фазы за счет нагрева лазером.

Получали композиты из ДУНТ и  $C_{60}$  в два этапа: модификация образцов ДУНТ фуллереном  $C_{60}$  и лазерная обработка.

На первом этапе фуллерен  $C_{60}$  предварительно растворяли в сероуглероде ( $CS_2$ ). Чистота исходного порошка фуллерена составляла 99,5%. Образцы УНТ1 и УНТ2 погружали в насыщенный раствор  $C_{60}$  в  $CS_2$  выдерживали в течение 1 сут при температуре 25 °С. Пропитанные фуллереном образцы нанотрубок высушивали, и остатки растворителя удаляли в потоке аргона при температуре 100 °С. Таким образом, получали соответственно образцы композитов: КМ1 (УНТ1+ $C_{60}$ ) и КМ2 (УНТ2+ $C_{60}$ ).

На втором этапе синтеза композиты КМ1 и КМ2 подвергали облучению лазером с длиной волны 514 нм и интенсивностью 10,3 Вт/см<sup>2</sup>. Доза облучения образцов с фуллеренами лазером – 9,6 Дж/мм<sup>2</sup>, мощность облучения – 1,3 Вт. Получали образцы композитов на основе полимеризованного фуллерена и ДУНТ, соответственно, КМП1 и КМП2.

Исследования химического состава поверхности образцов отдельных компонент композита и композитов проводили методом РФЭС на спектрометре РН1 5000 *VersaProbe* II, ULVAC-RNI. INC. Использовали монохроматическое  $Al\ K\alpha$  – излучение мощностью 25 или 50 Вт, диаметр области анализа составлял 100 или 200 мкм. Образцы ДУНТ в виде агломерированных нитей закрепляли на держателе так, чтобы фоновый сигнал от держателя отсутствовал. Порошок  $C_{60}$  вдавливали в In фольгу.

Полный элементный состав образцов определяли по обзорным спектрам, снятым в диапа-

зоне от 0 до 1100 эВ при энергии пропускания анализатора 93,9 эВ. Спектры высокого разрешения (ВР) C1s, O1s снимали при энергии пропускания 11,75 эВ, энергетическое разрешение, определенное, как полная ширина на полувысоте (ПШПВ) пика C1s ДУНТ составила 0,55 эВ. Аппроксимацию спектров ВР выполняли нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса-Лоренца с добавлением или без добавления асимметрии. Анализ проводили в нескольких точках на каждом образце.

Шкала энергий связи,  $E_{св}$ , откалибрована по спектрам металлов: Au4f – 83,96 эВ, Ag3d – 368,27 эВ и Cu2p3/2 – 932,62 эВ. Энергия связи спектра углерода ДУНТ C1s составила  $284,45 \pm 0,05$  эВ.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

##### Двустенные углеродные нанотрубки

Анализ образцов ДУНТ методом РФЭС показал, что в обзорных спектрах УНТ1 присутствуют линии железа и кислорода. Концентрация железа колеблется от 0,5 до 2,0 ат. %, концентрация кислорода не превышает 1,0 ат. %. В образцах УНТ2 линии железа в обзорных спектрах отсутствовали, что указывает на полное удаление катализатора. Концентрация кислорода в образцах УНТ2 увеличилась до 3,0–5,0 ат. %. Эти результаты хорошо согласуются с данными элементного состава образцов, определенного методом микроанализа (ПЭМ/ЭДС).

Увеличение концентрации кислорода после химической очистки связано с появлением функциональных групп, которые проявились на спектрах углерода C1s. Спектр C1s образца УНТ1 имеет характерный для нанотрубок вид: основной асимметричный пик 1 (284,45 эВ), и спутник, обусловленный потерями на возбуждение  $\pi$ - $\pi^*$  переходов и  $\pi$ -плазмона ( $\pi$ -спутник), смещенный от основного пика на 6,1 эВ, (рис. 1а). В спектре C1s образца УНТ2 появились дополнительные пики: пик 2 (286,4–286,9 эВ) – C–ОН и C–O–C– группы, и пик 3 (287,5–288,5 эВ) – C=O, (рис. 1б), [19–21]. Группы –COOC– и –COOH дают пики в области более высоких энергий 288,6–289,4 эВ, при малой концентрации выделение этих пиков на фоне экспоненциального хвоста пика 1 проблематично. В работе [22] явное выделение пика на 288,7 эВ в спектрах C1s карбоксилированных нанотрубок наблюдали при более высоких концентрациях кислорода, 8–13 ат. %.

Наличие в спектрах C1s образцов УНТ2 после очистки двух пиков от связей с кислородом

согласуется со спектрами самого кислорода O1s, в которых одинарную O–C связь наблюдали, как пик в области 532,8 эВ, и двойную связь O=C, как пик в области 531,0 эВ. В образце исходных УНТ1, в котором содержание кислорода минимально, X(O)/X(C) не превышает 0,01, интенсивность спектра кислорода немного превышает уровень фона,  $E_{св}$  около 532 эВ, это адсорбированный кислород.

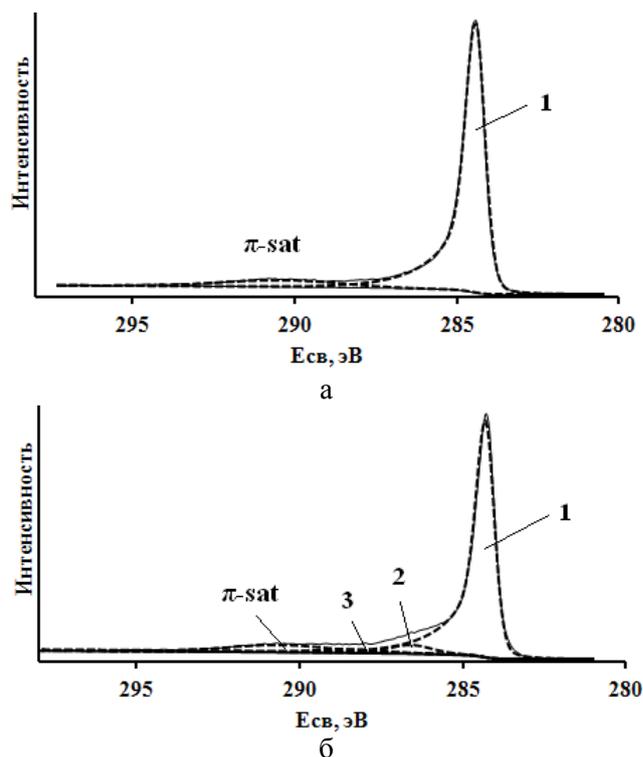


Рис. 1. Спектры C1s образцов: а – УНТ1, б – УНТ2  
Fig. 1. C1s spectra of samples: а – CNT1 and б – CNT2

##### Фуллерены

Анализ обзорных спектров порошка конденсированного C60 не выявил присутствия каких-либо примесей, кроме адсорбированного кислорода (менее 0,3 ат. %). Съёмка спектров образцов C60 сопровождалась довольно сильной электростатической зарядкой, энергетический сдвиг спектров без компенсации зарядки составлял несколько сотен эВ. Как известно, зарядка при использовании монохроматического сфокусированного рентгеновского излучения для анализа непроводящих образцов проявляется заметно сильнее, чем в случае стандартного излучения [23]. Для устранения этой проблемы спектры образца C60 снимали с нейтрализацией заряда, для чего использовали электроны и ионы низких энергий.

Спектр C1s C60 имеет форму, отличную от спектров ДУНТ. Асимметрия спектров C1s ДУНТ

обусловлена потерями на возбуждение электронов в зоне проводимости, у фуллерена нет зоны проводимости, поэтому пик  $C_{1s}$  симметричен. Кроме того,  $\pi$ -спутник  $C_{60}$  состоит из нескольких пиков, отражающих сферическое квантование молекулы  $C_{60}$ , [24]. В образце исследованного порошка  $C_{60}$  четко выделены четыре пика  $\pi$ -спутника, которые смещены от основного пика на энергии  $\Delta E$ , равные 1,7; 3,8; 4,8 и 6,0 эВ. Интенсивность  $\pi$ -са-

теллита в ДУНТ выше, чем в  $C_{60}$ , отношение интенсивностей спутника к основному пику  $I_{\pi sat}/I_1$  в образцах УНТ1 и УНТ2 составило 0,18, в  $C_{60}$  – 0,08 (табл. 1).

Сравнительные характеристики спектров  $C_{1s}$ : ПШПВ, длина и высота хвоста, образцов ДУНТ и  $C_{60}$  приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры спектров  $C_{1s}$  образцов ДУНТ и  $C_{60}$   
Table 1. Parameters of  $C_{1s}$  spectra of CNT and  $C_{60}$  samples

Образцы	Пик 1		Асимметрия		$\pi$ -спутник		Интенсивность пиков %	
	ПШПВ, эВ	Длина хвоста отн. ед	Высота хвоста отн. ед	Смещение от пика 1, $\Delta E \pm 0,2$ , эВ	$I_{\pi sat}/I_1, \pm 0,02$	2 286,4–286,9 эВ	3 287,5–288,5 эВ	
УНТ1	0,64–0,68	29–30	0,27–0,33	6,1	0,18	–	–	
УНТ2	0,55–0,62	29–30	0,27–0,33	6,1	0,18	2–5	2	
$C_{60}$	0,80–1,00	–	–	1,7; 3,8; 4,8; 6,0	0,08	–	–	

Параметры асимметрии: длину и высоту хвоста, определяли на образцах УНТ1, где связями с кислородом можно было пренебречь, т.к.  $X(O)/X(C)$  не превышает 0,01. Эти параметры остались неизменными для образцов УНТ2, отмечается лишь уменьшение ПШПВ основного пика 1, что может быть следствием удаления других форм углерода.

Энергия связи пика 1 для образцов нанотрубок составила 284,45 эВ, для образца  $C_{60}$  при съемке без нейтрализации заряда  $E_{св}$  на несколько сотен электрон-вольт выше. При использовании нейтрализатора наблюдали типичный эффект перекompенсации заряда,  $E_{св}$  смещалась в область пониженных энергий, 283–284 эВ. Основные отличия спектров  $C_{1s}$   $C_{60}$  от спектров  $C_{1s}$  ДУНТ – это отсутствие асимметрии и большее значение ПШПВ в  $C_{60}$ . Отсутствие химического сдвига существенно затрудняет разрешение двух аллотропных форм углерода в фотоэлектронных спектрах углерода.

#### Композиты

На рис. 2 спектры  $C_{1s}$  ДУНТ и композитов на их основе показаны в наложении.

Спектры  $C_{1s}$  УНТ2 и спектры, снятые в различных точках композита КМ2, (рис. 2а) заметно отличаются. В композите один из спектров (обозначен пунктирной линией) более широкий, другой спектр (обозначен штриховой линией) значительно искажен и содержит более одного пика.

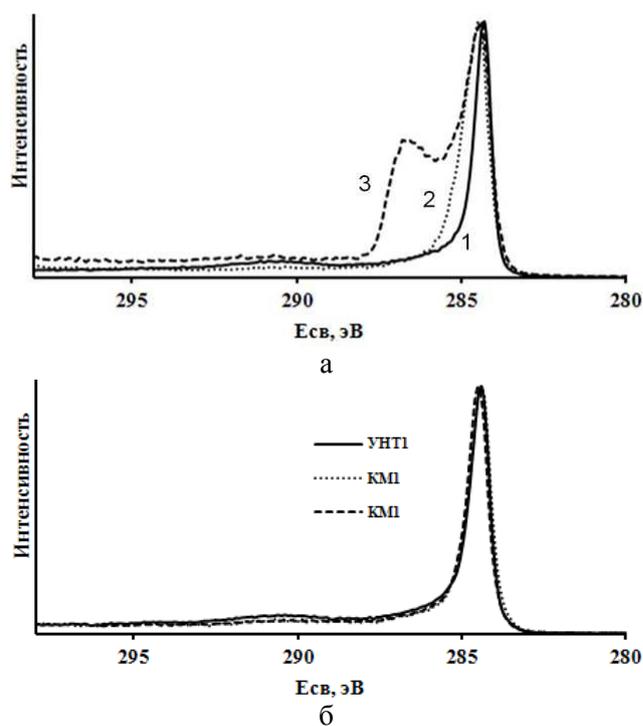


Рис. 2. Нормированные спектры  $C_{1s}$  образцов ДУНТ и композитов на их основе: а) 1 – спектр УНТ2, 2, 3 – спектры композита КМ2; б) спектр УНТ1 и два спектра КМ1

Fig. 2. Normalized  $C_{1s}$  spectra of CNT samples and composites based on CNT: а) 1 – spectrum CNT2, 2, 3 – spectra of composite KM2 б) spectrum of CNT1 and two spectra of KM1

Сравнение спектров  $C_{1s}$  нанотрубок УНТ1 и спектров, снятых в различных точках композита КМ1 (рис. 2б), показывает, что формы спектров подобны, отличие заключается в уменьшении доли  $\pi$ -спутника в общем спектре.

Аппроксимацию спектров композитов выполняли с учетом параметров спектров, определенных на образцах ДУНТ и  $C_{60}$  (рис. 3).

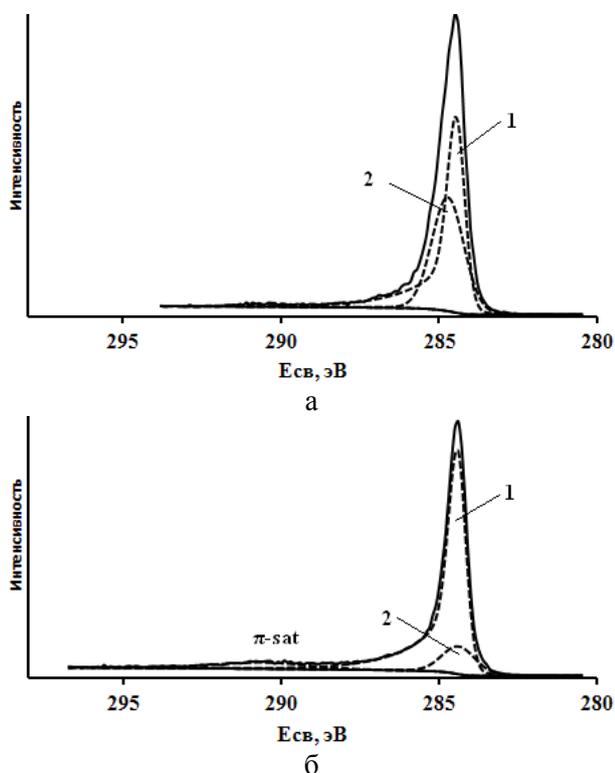


Рис. 3. Спектры  $C_{1s}$  образцов композитов: а) КМ2 и б) КМ1  
Fig. 3.  $C_{1s}$  spectra of composite samples: а) КМ2 and б) КМ1

Пик 1 – это асимметричный пик от ДУНТ, ПШПВ – менее 0,7 эВ. Дополнительные симметричные пики, обозначенные на рис. 3 цифрой 2, имеют ПШПВ более 1,0 эВ, обусловлены углеродом фуллерена, т.к., концентрация кислорода слишком мала, чтобы можно было связать эти пики с функциональными группами. В образце КМ2 дополнительные пики смещены относительно пика 1 на величину  $\Delta E$ , которая составляла от 0,4 до 2,6 эВ, в образце КМ1 дополнительные пики совпадали по Есв с положением основного пика 1.

Результаты аппроксимации спектров  $C_{1s}$  всех исследованных образцов композитов приведены в табл. 2.

Положительное смещение дополнительных пиков в образце КМ2 по шкале энергий связи обусловлено эффектом дифференциальной зарядки, связанной с присутствием в композите компонент с различной электрической проводимостью: проводящих ДУНТ и диэлектрических  $C_{60}$ . Съемку спектров композитов осуществляли без использования нейтрализатора, при этом стекание заряда

на фуллерене происходит через электрический контакт с поверхностью проводящих ДУНТ. Если электрический контакт отсутствует, что реализуется или на отдельных кластерах, или на толстых слоях  $C_{60}$ , то эффект дифференциальной зарядки раздвигает пики ДУНТ и  $C_{60}$ . Интенсивности и количество дополнительных пиков различались в отдельных областях анализа образца, суммарная их интенсивность результатам анализа в пяти областях анализа менялась в широких пределах: от 25 до 70%. Отношение интенсивности  $\pi$ -сателлита к пику 1,  $I_{\pi sat}/I_1$ , значительно меньше, чем в ДУНТ – 0,08-0,11.

Таблица 2

Параметры спектров  $C_{1s}$  образцов композитов  
Table 2. Parameters of  $C_{1s}$  spectra of composite samples

Образец	Пик 1		$I_{\pi sat}/I_1$	Дополнительные пики	
	Есв, эВ	ПШПВ, эВ		Интенсивность, %	$\Delta E$ , эВ
КМ2	284,45	0,55–0,62	0,08–0,11	25–70	0,4–2,6
КМП2	284,45	0,55–0,65	0,05–0,10	25–35	$\pm 0,05$
КМ1	284,45	0,56–0,59	0,13–0,18	15–20	$\pm 0,05$
КМП1	284,45	0,60–0,70	0,13–0,18	24–38	$\pm 0,05$

В образце композита КМ1 дифференциальная зарядка не наблюдалась, отношение  $I_{\pi sat}/I_1$  почти равно значению в ДУНТ – 0,13-0,18.

Согласно работе [25] фуллерен может закрепляться на пучках ДУНТ в виде покрытия, а может образовывать и отдельные кластеры различных размеров, которые имеют малую контактную площадь с нанотрубками. Именно кластеры  $C_{60}$  могут вызывать дифференциальную зарядку при фотоэмиссии, что приводит к появлению смещенных дополнительных пиков. Это так называемая латеральная зарядка, [23]. Чем больше смещение  $\Delta E$  (табл. 2), тем меньше контактная площадь с ДУНТ. Из этого следует вывод, что в образце КМ1 достигнут более плотный контакт между  $C_{60}$  и ДУНТ.

В композитах КМП1 и КМП2 после облучения дифференциальная зарядка не наблюдалась. Этот результат можно объяснить, если предположить, что после облучения происходит полимеризация  $C_{60}$ , которая состоит в образовании химических связей между молекулами  $C_{60}$  и между  $C_{60}$  и

углеродными атомами нанотрубок. Электропроводность полимеризованного  $C_{60}$  увеличивается, эффект дифференциальной зарядки исчезает.

Сравнение параметров спектров  $C_{1s}$  образцов композитов КМ1 и КМ2, полученных из исходных и обработанных нанотрубок, соответственно, указывает на более высокое содержание  $C_{60}$  в композитах КМ2. Однако пространственное распределение  $C_{60}$  в данном композите неоднородное и имеет более изолированный характер, чем в случае КМ1.

Сравнительный анализ микрофотографий ПЭМ исходного образца ДУНТ (рис. 4) и образца с  $C_{60}$  до облучения (рис. 5а) показал, что поверхность нанотрубок покрыта рыхлым слоем фуллере-

ренов. При этом исследования показали, что молекулы  $C_{60}$  адсорбируются сначала на дефектной поверхности, а затем по всей поверхности и далее молекулы  $C_{60}$  присоединяются к ранее адсорбированным фуллеренам. На рисунке 6а виден контраст атомных плоскостей кристаллической решетки фуллерена (пересечения плоскостей  $\{111\}$ ,  $\{200\}$  и  $\{220\}$ ), что подтверждается Фурье-образом (рис. 6б) данного изображения. После облучения зеленым лазером на поверхности образца нанотрубок с  $C_{60}$  (рис. 5б) появляется преимущественно сплошное плотноупакованное покрытие толщиной 2-3 нм, что может свидетельствовать о полимеризации кластеров фуллерена  $C_{60}$ .

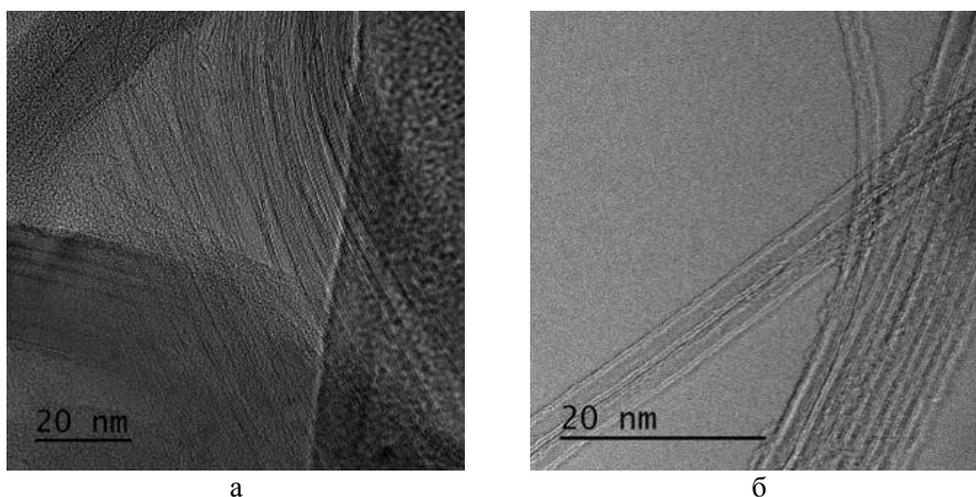


Рис. 4. Микрофотография ПЭМ исходного образца ДУНТ: а – пучки и б – отдельные ДУНТ  
Fig. 4. TEM of sample of DWCNT: а – bunch and б – separate DWCNT

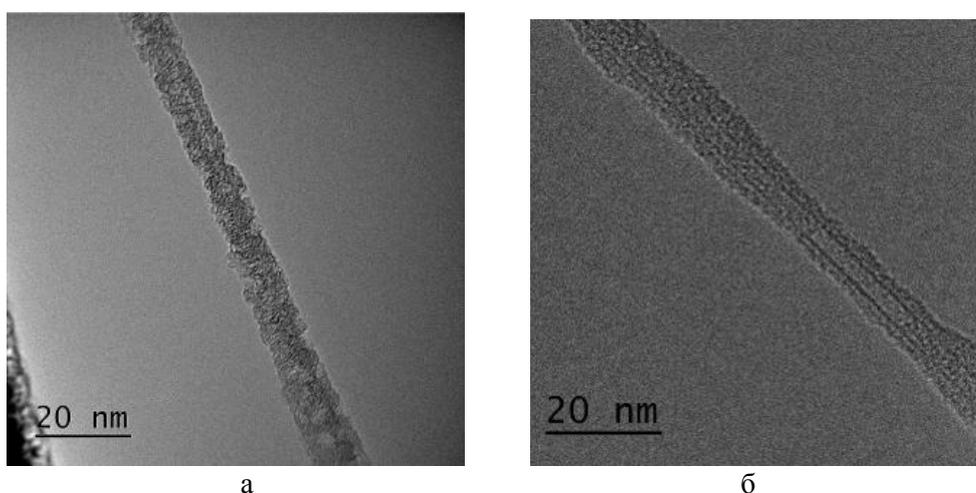


Рис. 5. Микрофотография ПЭМ образца ДУНТ, покрытых оболочкой  $C_{60}$ : а – до облучения и б – после облучения  
Fig. 5. TEM of samples of DWCNT covered by shell of  $C_{60}$ : а – before irradiation and б – after irradiation

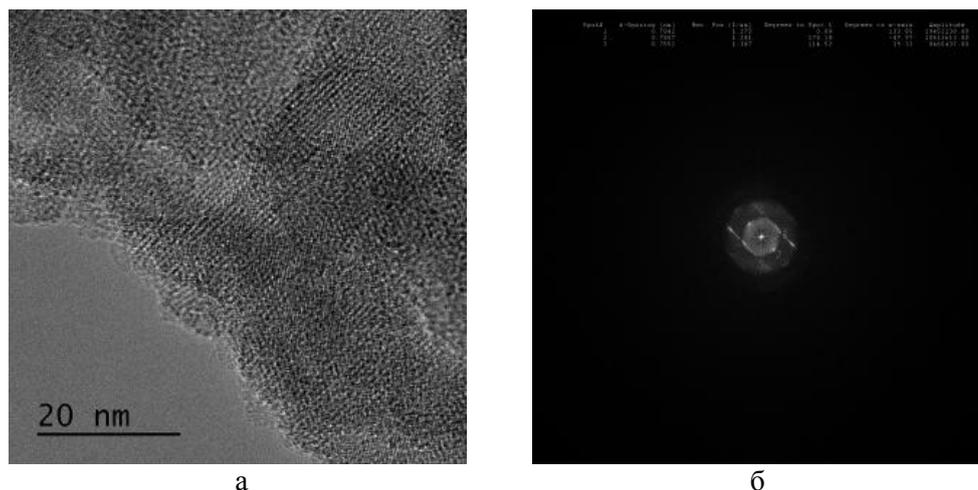


Рис. 6. Микрофотография ПЭМ образца ДУНТ, покрытых оболочкой фуллеренов: а) атомные плоскости кристаллической решетки фуллерена (пересечения плоскостей  $\{111\}$ ,  $\{200\}$  и  $\{220\}$ ) на поверхности ДУНТ, б) Фурье образ изображения  
 Fig. 6. TEM of samples of DWCNT covered by shell of fullerenes: a) atomic planes of crystal lattice of fullerene (crosses of planes of  $\{111\}$ ,  $\{200\}$  and  $\{220\}$ ) on DWCNT surface, б) Fourier transform of image

### ВЫВОДЫ

Исследования методом РФЭС позволили установить отличия между спектрами углерода C1s композита и спектрами C1s отдельных его компонент, заключающиеся в уширении спектров и появлении дополнительных пиков, связанных с эффектом дифференциальной зарядки. Установленные изменения интерпретированы с точки зрения наложения спектров C1s отдельных компонент в условиях различного электрического контакта между фуллеренами и нанотрубками. Лазерная обработка приводит к исчезновению дифференциальной зарядки, что можно объяснить фотополимеризацией кластеров фуллерена. С помощью ПЭМ исследований показано, что после облучения на поверхности образцов появляется пре-

имущественно сплошное плотноупакованное покрытие из кластеров  $C_{60}$  толщиной 2-3 нм.

Таким образом, получены композиты на основе двустенных углеродных нанотрубок с равномерно распределенным плотным слоем сшитых кластеров фуллерена на поверхности нанотрубок.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации: грант № 14.577.21.0094 с уникальным идентификатором для прикладных научных исследований RFMEFI57714X0094. Мы благодарим лабораторию электронной микроскопии за оказание помощи при исследовании образцов: Б.А. Кульницкого, Л.А. Иванова и И.А. Пережогина.*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Desselhaus M.S., Desselhaus G., Eklund P.S. Science of fullerenes and nanotubes. London: Academic Press. 1996. 965 p.
2. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Университ. книга. Логос. 2006. 376 с.
3. Ruoff R.S., Ruoff A.L. Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59. N 13. P. 1553–1555. DOI: 10.1063/1.106280.
4. Ruoff R.S., Ruoff A.L. Nature. 1991. V. 350. N 6320. P. 663–664. DOI: 10.1038/350653a0.
5. Трефилов В.И., Щур Д.В., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Черногоренко А.В., Пишук В.К., Загинайченко С.Ю. Фуллерены – основа материалов будущего. Киев: Адеф-Украина. 2001. 148 с.
6. Popov V. N. Mater. Sci. Engin. R. 2004. V. 43. N 2. P. 61–102. DOI: 10.1016/j.mser.2003.10.001.
7. Rafii-Tabar H. Phys. Rep. 2004. V. 390. N 4–5. P. 235–452. DOI: 10.1016/j.physrep.2003.10.012.

### REFERENCES

1. Desselhaus M.S., Desselhaus G., Eklund P.S. Science of fullerenes and nanotubes. London: Academic Press. 1996. 965 p.
2. Rakov E.G. Nanotubes and fullerenes. M.: University book. Logos. 2006. 376 p. (in Russian)
3. Ruoff R.S., Ruoff A.L. Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59. N 13. P. 1553–1555. DOI: 10.1063/1.106280.
4. Ruoff R.S., Ruoff A.L. Nature. 1991. V. 350. N 6320. P. 663–664. DOI: 10.1038/350653a0.
5. Trefilov V.I., Shchur D.V., Tarasov B.P., Shulga Yu. M., Chernogorenko A.V., Pishchuk V.K., Zaginaiychenko S.Yu. Fullerenes are a basis of future materials. Kiev: ADEF-Ukraine. 2001. 148 p. (in Russian).
6. Popov V.N. Mater. Sci. Engin. R. 2004. V. 43. N 2. P. 61–102. DOI: 10.1016/j.mser.2003.10.001.
7. Rafii-Tabar H. Phys. Rep. 2004. V. 390. N 4–5. P. 235–452. DOI: 10.1016/j.physrep.2003.10.012.

8. **Sheka E.** Fullerenes: Nanochemistry, Nanomagnetism, Nanomedicine, Nanophotonics. CRC Press. 1 edition. 2011. 328 p.
9. **Manna A.K., Pati S.K.** *Chem.Phys.Chem.* 2013. V. 14. N 9. P. 1844–1852. DOI: 10.1002/cphc.201300155.
10. **Yu D., Park K., Durstock M., Dai L.** *J. Phys. Chem. Lett.* 2011. V. 2. N 10. P. 1113–1118. DOI: 10.1021/jz200428y.
11. **Guerin H.** *J. Chim. Phys.* 1998. V. 95. N 3. P. 561–573. DOI: 10.1051/jcp:1998168
12. **Smith R., Webb R.P.** *Proceedings: Mathematical and Physical Sciences.* 1993. V. 441. N 1913. P. 495–499. DOI: 10.1098/rspa.1993.0075.
13. **Shen C., Brozena A. H., Wang Y.H.** *Nanoscale.* 2011. V. 3. N 2. P. 503–518. DOI: 10.1039/c0nr00620c.
14. **Karaeva A.R., Khaskov M.A., Mitberg E.B., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Ivanov L.A., Denisov V.N., Kirichenko A.N., Mordkovich V.Z.** *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.* 2012. V. 20. N 4–7. P. 411–418. DOI: 10.1080/1536383X.2012.655229.
15. **Иванов А.Л., Маврин Б.Н., Матвеев Ю.А., Степанов А.Г., Чекалин С.В.** *Квантовая электроника.* 1998. Т. 25. № 8. С. 709–711.
16. **Мастеров В.Ф.** *Сорос. образоват. журн.* 1997. № 1. С. 92–99.
17. **Werner H., Wohlers M., Herein D., Bublak D., Blöcker J., Schlögl R., Reller A.** *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.* 1993. V. 1. N 2. P. 199 – 219. DOI: 10.1080/10641229308018363H.
18. **Semenov K.N., Charykov N.A., Keskinov V.A., Poartman A.K., Blokhin A.A., Kopyrin A.A.** *J. Chem. Eng. Data.* 2010. V. 55. N 1. P. 13–36. DOI: 10.1021/jc900296s.
19. **Zschoerper N.P., Katzenmaier V., Vohrer U., Haupt M., Oehr C., Hirth T.** *Carbon.* 2009. V. 47. N 9. P. 2174 – 2185. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.03.059.
20. **Kundu Sh., Wang Y., Xia W., Muhler M.** *J. Phys. Chem. C.* 2008. V. 112. N 43. P. 16869–16878. DOI: 10.1021/jp804413a
21. **Li L., Yao X., Li H., Liu Zh., Ma W., Liang X.** *J. Chem. Eng. Japan.* 2014. V. 47. N 1. P. 21–27. DOI: 10.1252/jcej.13we193.
22. **Ivanova T.M., Maslakov K.I., Savilov S.V., Ivanov A.S., Egorov A.V., Linko R.V., Lunin V.V.** *Rus. Chem. Bull. Inter. Edit.* 2013. V. 62. N 3. P. 640–645. DOI: 10.1007/s11172-013-0086-1.
23. **Yu X., Hantsche H.** *Fresenius J Anal Chem.* 1993. V. 346. N 1. P. 233–236. DOI: 10.1007/BF00321421.
24. **Weaver J.H., Martins J.L., Komeda T., Chen Y., Ohno T.R., Kroll G.H., Troullier N.** *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 66. N 13. P. 1741–1744. DOI: 10.1103/PhysRevLett.66.1741.
25. **Umeyama T., Tezuka N., Fujita M., Hayashi S., Kadota N., Matano Y., Imahori H.** *Chem. Eur. J.* 2008. V. 14. N 16. P. 4875–4885. DOI: 10.1002/chem.200702053.
8. **Sheka E.** Fullerenes: Nanochemistry, Nanomagnetism, Nanomedicine, Nanophotonics. CRC Press. 1 edition. 2011. 328 p.
9. **Manna A.K., Pati S.K.** *Chem.Phys.Chem.* 2013. V. 14. N 9. P. 1844–1852. DOI: 10.1002/cphc.201300155.
10. **Yu D., Park K., Durstock M., Dai L.** *J. Phys. Chem. Lett.* 2011. V. 2. N 10. P.1113–1118. DOI: 10.1021/jz200428y.
11. **Guerin H.** *J. Chim. Phys.* 1998. V. 95. N 3. P. 561–573. DOI: 10.1051/jcp:1998168
12. **Smith R., Webb R.P.** *Proceedings: Mathematical and Physical Sciences.* 1993. V. 441. N 1913. P. 495–499. DOI: 10.1098/rspa.1993.0075.
13. **Shen C., Brozena A. H., Wang Y.H.** *Nanoscale.* 2011. V. 3. N 2. P. 503–518. DOI: 10.1039/c0nr00620c.
14. **Karaeva A.R., Khaskov M.A., Mitberg E.B., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Ivanov L.A., Denisov V.N., Kirichenko A.N., Mordkovich V.Z.** *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.* 2012. V. 20. N 4–7. P. 411–418. DOI: 10.1080/1536383X.2012.655229.
15. **Ivanov A.L., Mavrin B.N., Matveets Yu.A., Stepanov A.G., Chekalin S.V.** *Quantum Electronics.* 1998. V. 28. N 8. P. 689–691. DOI: 10.1070/QE1998v028n08ABEH001295.
16. **Masterov V.F.** *Sorosov Educ. J.* 1997. N 1. P. 92–99.
17. **Werner H., Wohlers M., Herein D., Bublak D., Blöcker J., Schlögl R., Reller A.** *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.* 1993. V. 1. N 2. P. 199 – 219. DOI: 10.1080/10641229308018363H.
18. **Semenov K.N., Charykov N.A., Keskinov V.A., Poartman A.K., Blokhin A.A., Kopyrin A.A.** *J. Chem. Eng. Data.* 2010. V. 55. N 1. P. 13–36. DOI: 10.1021/jc900296s.
19. **Zschoerper N.P., Katzenmaier V., Vohrer U., Haupt M., Oehr C., Hirth T.** *Carbon.* 2009. V. 47. N 9. P. 2174 – 2185. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.03.059.
20. **Kundu Sh., Wang Y., Xia W., Muhler M.** *J. Phys. Chem. C.* 2008. V. 112. N 43. P. 16869–16878. DOI: 10.1021/jp804413a
21. **Li L., Yao X., Li H., Liu Zh., Ma W., Liang X.** *J. Chem. Eng. Japan.* 2014. V. 47. N 1. P. 21–27. DOI: 10.1252/jcej.13we193.
22. **Ivanova T.M., Maslakov K.I., Savilov S.V., Ivanov A.S., Egorov A.V., Linko R.V., Lunin V.V.** *Rus. Chem. Bull. Inter. Edit.* 2013. V. 62. N 3. P. 640–645. DOI: 10.1007/s11172-013-0086-1.
23. **Yu X., Hantsche H.** *Fresenius J Anal Chem.* 1993. V. 346. N 1. P. 233–236. DOI: 10.1007/BF00321421.
24. **Weaver J.H., Martins J.L., Komeda T., Chen Y., Ohno T.R., Kroll G.H., Troullier N.** *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 66. N 13. P. 1741–1744. DOI: 10.1103/PhysRevLett.66.1741.
25. **Umeyama T., Tezuka N., Fujita M., Hayashi S., Kadota N., Matano Y., Imahori H.** *Chem. Eur. J.* 2008. V. 14. N 16. P. 4875–4885. DOI: 10.1002/chem.200702053.

Поступила в редакцию 21.06.2016  
Принята к опубликованию 18.07.2016

Received 21.06.2016  
Accepted 18.07.2016