

Жигалина Виктория Германовна

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

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2015 г.

Работа выполнена в лаборатории электронной микроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук (ИК РАН).

Научный руководитель: **Киселев Николай Андреевич**, доктор биологических наук, член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией электронной микроскопии ИК РАН.

Официальные оппоненты:

1. **Боргардт Николай Иванович**, доктор физико-математических наук, профессор, Национальный исследовательский университет МИЭТ, факультет электроники и компьютерных технологий, кафедра общей физики.
2. **Глезер Александр Маркович**, доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Национального исследовательского технологического университета "Московский институт стали и сплавов" (НИТУ "МИСиС"), кафедра физического материаловедения.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН).

Защита диссертации состоится «_15_» _декабря_ 2015 года в _11_ ч. _00_ мин. на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук, по адресу 119333, г. Москва, Ленинский пр-т, д.59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте (www.crys.ras.ru) ИК РАН.

Автореферат разослан «__» _____ 2015 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 002.114.01
кандидат физико-математических наук

К.В. Фролов

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Последние 15 лет современная наука активно исследует нанокompозиты на основе углерода. Одним из наиболее перспективных направлений является изучение одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) и нанокompозитов на их основе. Наиболее распространенную классификацию таких нанокompозитов предложил Монтъё [1]. Согласно Монтъё, существует пять типов метананотрубок (с греч. *meta*- «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 метананотрубок и нанокompозитов. 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 нанокompозитов на их основе можно ожидать их дальнейшего успешного применения в нанотехнологиях. Для ряда нанокompозитов есть примеры экспериментального использования: например, полевые эмиттеры, для которых получены модельные изделия, метананотрубки X@ОСУНТ (экспериментальные образцы) с контролируемым типом проводимости, материалы для каталитических слоёв топливных элементов X-ОСУНТ и X/ОСУНТ.

Ведущая роль среди альтернативных источников электроэнергии принадлежит водородным топливным элементам (ТЭ), в том числе элементам на твердополимерной протонпроводящей мембране [2]. 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, Me-Me/C и X/УНВ для модельных и экспериментальных каталитических систем электродов ТЭ. Для всех случаев разработанных каталитических систем их электрохимические свойства в несколько раз превышают свойства ныне используемых промышленных катализаторов.

В данной работе исследованы следующие метананотрубки и нанокompозиты.

1. Заполненные метананотрубки 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 наноэлектронники. Первая часть работы целиком выполнена в лаборатории электронной микроскопии ИК РАН, вторая часть работы проведена 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] представляется, что оптимальным объектом для дальнейшей работы являются метананотрубки 1DCuI@ОСУНТ. 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. Функционализированно-декорированные метананотрубки X/ОСУНТ-X-ОСУНТ. 3. Биметаллические катализаторы на саже Me-Me/C. Для данного типа метананотрубок и нанокompозитов было решено две задачи: исследование их структуры, исследование электрохимических свойств. Первая часть работы выполнена в лаборатории электронной микроскопии ИК РАН, вторая часть работы проведена в ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина.

3. Декорированные углеродные нановолокна 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.

Визуализация подобного рода метананотрубок и нанокompозитов осложняется по нескольким причинам:

- установление структуры 1D кристаллов и наночастиц требует атомного разрешения;
- при ВРЭМ-исследовании ОСУНТ подвергаются радиационным повреждениям;
- наличие связующих полимеров значительно ухудшает разрешение на ВРЭМ-изображениях таких сложных для наблюдения объектов, как отдельные ОСУНТ и атомные кластеры металлов;
- 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 выполнить только с помощью самых современных электронных микроскопов последнего поколения с субнангстромным разрешением, оборудованных probe- и image-корректорами сферической аберрации, монохроматором и возможностью реализации низковольтных режимов работы, а также методом электронной томографии.

Цель работы: 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/ПДДА/OCYHT, Pt/ПСС/OCYHT, Pt-Pd/C, Pt/УНВ) с максимальной каталитической активностью.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить **следующие задачи:**

для заполненных OCYHT:

- 1) установление структуры решетки 1D кристаллов, её искажений и возможных дефектов;
- 2) выявление фазовых превращений внутри канала OCYHT и установление порогового значения диаметра для образования 3D кристалла;
- 3) установление связи структура – электрофизические свойства полученных метананотрубок по сравнению с пустыми OCYHT;

для декорированных и функционализированных нанокompозитов:

- 4) отработка условий формирования их оптимальной структуры;
- 5) выявление взаимного расположения составляющих нанокompозитов, относительного распределения, морфологии и тонкой структуры наночастиц металлов;
- 6) определение влияния различных способов нанесения катализатора и обработки поверхности углеродных носителей на структуру нанокompозитов;
- 7) установление связи структуры полученных нанокompозитов со свойствами сформированных каталитических систем.

Научная новизна работы

1. Установлена структура 1D кристаллов $CoI_2, CuI, TbBr_x$, кристаллизованных внутри каналов OCYHT, выявлено изменение стехиометрии и появление дефектов, установлено влияние диаметра OCYHT на структуру 1D $TbBr_x$,
2. 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.

3. Впервые созданы модельные нанокомпозиты Pt/полимер/ОСУНТ 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.
4. Впервые установлено, что активность катализатора в системе Pt-Pd на саже зависит от количества платины: каталитический эффект максимальный при содержании платины $\sim 0.5 \text{ мкг} \times \text{см}^{-2}$.
5. 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.
6. 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 работы. Метананотрубки различного типа начинают активно использоваться при создании аккумуляторных батарей, как катализаторы в топливных элементах, ведутся работы по использованию их в нанoeлектронике.

Электронные свойства ОСУНТ определяются их вектором хиральности. ОСУНТ могут обладать как металлическим, так и полупроводниковым типом проводимости. 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. Получение одномерных нанокомпозитов 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 [4]. 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, 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 и углеродных нановолокон, а также с ультрадисперсными биметаллическими структурами (Pt-Pd) на саже. 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 диссертанта. Автором проводилась пробоподготовка 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 метананотрубок 1DCuI@ОСУНТ получены автором на микроскопе FEI Titan G² 60-300 с image-корректором сферической аберрации при ускоряющем напряжении 80 кВ во время пребывания в исследовательском центре CIC nanoGUNE (г. Сан-Себастьян, Испания). Для метананотрубок 1DX@ОСУНТ (X = CoI₂, TbBr_x) автором были получены просвечивающе-растровые микрофотографии с probe-коррекцией, а также проведена их обработка и расчет структур 1D кристаллов.

Автор проводила 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 выполнила обработку и анализ полученных данных, участвовала в обобщении основных научных результатов, написании статей и представлении результатов работы на конференциях.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Структура 1D кристаллов CoI₂ в канале ОСУНТ, отличная от объемных кристаллов, искажение решётки в канале ОСУНТ, полученных электродуговым методом (D = 1.3-1.4 нм).
2. Структура 1D кристаллов CuI 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 (2.0 нм) для формирования 3D кристалла, обратимые фазовые превращения, происходящие в каналах ОСУНТ для 1D CuI.
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 в период работы автора в лаборатории электронной микроскопии в центре CIC nanoGUNE (г. Сан-Себастьян, Испания).

Основные результаты работы были 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 гг.; XVIII International Microscopy Congress (IMC-2014), Prague 2014.

Публикации

Результаты работы изложены в 41 публикации (15 статей, из них 9 в реферируемых журналах ВАК, 26 тезисов докладов). Список статей приведен в конце автореферата.

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав с выводами и списком литературы из 172 наименований. Общий объём диссертации – 149 страниц, включая 100 рисунков и 10 таблиц. В первой главе приведен обзор литературы, во второй главе описаны материалы и методы исследования, в третьей, четвертой и пятой главах изложены экспериментальные результаты, полученные в работе.

Содержание работы

Во введении приводится общая характеристика работы: показана актуальность темы исследований, сформулированы цели, представлены положения, выносимые на защиту, отражена научная новизна, показана практическая ценность полученных результатов, приведены сведения об апробации работы.

В первой главе приведен обзор литературы по теме диссертационной работы. Описаны особенности структуры одностенных углеродных нанотрубок и основные способы их получения, приведена классификация метананотрубок. Рассмотрены топливные элементы, их принцип работы и применение, а также использование наночастиц благородных металлов и электроспиннинговых углеродных нановолокон в МЭБ ТЭ. Описаны современные методы

электронной микроскопии для исследования метананотрубок и нанокompозитов, такие как высокоразрешающая электронная микроскопия с коррекцией сферической аберрации, низковольтная электронная микроскопия.

Во второй главе описаны особенности методик получения исследуемых объектов и примененные в работе методы их исследования. Заполненные метананотрубки были получены на факультете новых материалов в МГУ им. М.В. Ломоносова группой к.х.н. Елисеева А.А. [3]. Декорированные метананотрубки Pt/полимер/ОСУНТ и биметаллические нанокompозиты Pt-Pd/C модельных каталитических систем были сформированы в ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина под руководством к.х.н. Хазовой О.А.. Нанокompозиты Pt/УНВ были получены в ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова группой д.х.н. Пономарева И.И. [5].

Исследование морфологии поверхности, тонкой структуры, фазового и элементного состава метананотрубок и нанокompозитов, а также 3D-изображений нановолокон проводили методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ) с коррекцией сферической аберрации, в том числе в низковольтном режиме, просвечивающе-растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) с применением широкоугольного детектора тёмного поля (HAADF) и с коррекцией аберрации, поэлементного картирования, энерго-дисперсионного анализа (ЭДА), электронной дифракции и электронной томографии (ЭТ) на микроскопах FEI Tecnai G² 12, 30ST, Philips EM430 ST, FEI Tecnai Osiris (ИК РАН, г. Москва), FEI Titan 80-300 (НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва), FEI Quanta 250F, Helios 600 DualBeam™, FEI Titan 60-300 (CIC nanoGUNE, г. Сан-Себастьян, Испания), JEOL ARM 200F (Warwick university, Оксфорд, Великобритания и Tokyo university, Япония) и FEI Tecnai G² 20 (ЦКП Медицинского университета, г. Грац, Австрия). Образцы для электронно-микроскопических исследований готовили с помощью нанесения обработанной ультразвуком взвеси на медные сетки с микродырчатой углеродной пленкой. Для обработки и анализа полученных изображений использовали программы Gatan Digital Micrograph, TIA ES Vision. Моделирование ВРЭМ-изображений 1D кристаллов проводилось при помощи программ Diamond 3.0a, SimulaTEM. Статистический количественный анализ ВРЭМ-изображений проводился в программе Image Scope. Для описания структур различных соединений, а также металлов использовали базы данных ICSD (программа FindIt) и PDF (программа PCPDFWIN). Для получения электронных томограмм нановолокон серии ПЭМ-изображений обрабатывались с помощью программы Explorer 3D, визуализация 3D-изображений структуры осуществлялась с помощью программы Amira 5.2.0.

В третьей главе представлены результаты исследований структуры заполненных метананотрубок 1Dкристалл@ОСУНТ, где 1D кристалл = CoI_2 , CuI и TbBr_x .

$1\text{DCoI}_2@ОСУНТ$. Структура нанокристаллов CoI_2 в каналах ОСУНТ диаметром 1.3-1.4 нм, полученных электродуговым методом, была выявлена по двум типам ВРЭМ-изображений (рис. 1). Анионы йода формируют гексагональную решетку, удлинненную в направлении [001] по сравнению с 3D кристаллом на 12%. Это обусловлено ограничением пространства внутреннего канала ОСУНТ.

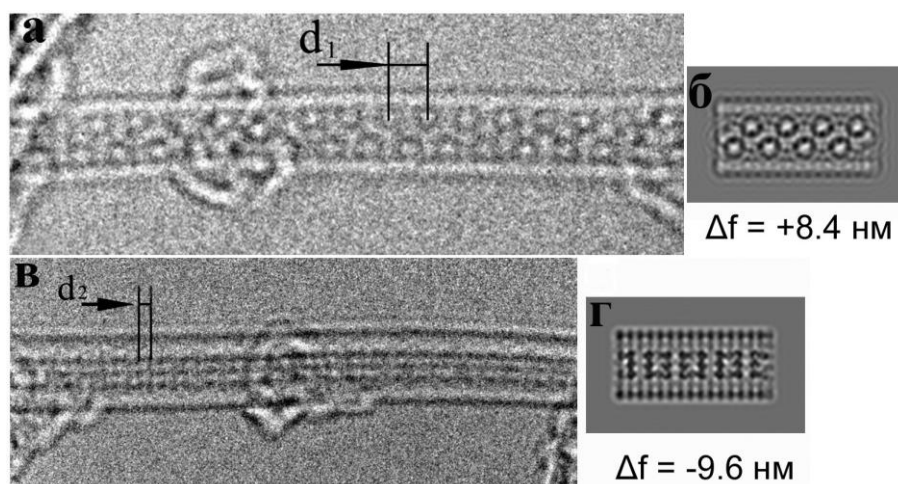


Рис. 1. ВРЭМ-изображения $1\text{DCoI}_2@ОСУНТ$ двух проекций структуры (80 кВ), повернутых относительно друг друга на 90° (а,в) и соответствующие расчетные изображения (б,з).

$1\text{D}(3\text{D})\text{CuI}@ОСУНТ$. На диаграмме состояния Cu-I присутствуют три фазы: α -фаза с кубической решеткой (стр. тип NaCl), β -фаза с гексагональной решеткой и кубическая γ -фаза (стр. тип ZnS). Сначала были рассмотрены кристаллы, формирующиеся в нанотрубках диаметром 1.5-1.8 нм. В трёх проекциях была приведена шариковая модель 1D кубического кристалла CuI без деформации решётки, на основании которой интерпретировались полученные ВРЭМ-изображения. По данным ВРЭМ были выявлены два основных типа изображений: в соответствии с расчетными изображениями I тип – это проекция (1-10) 1D кристалла CuI , II тип соответствует его проекции (001). По ВРЭМ-изображениям в серии было обнаружено, что в нанокомпозитах наблюдается фазовое превращение 1D CuI из γ в α -фазу – судя по расчетным изображениям катионы меди переходят из тетраэдрических в октаэдрические пустоты (рис. 2а,г). Анализ микрофотографий также выявил поворот кристалла на 20° вокруг оси ОСУНТ и его наклон относительно перпендикулярной оси (рис. 2е,и). Таким образом, происходит вращение кристалла внутри трубы. На некоторых участках метананотрубок анионы йода 1D кристалла совпадают с рядами атомов углерода в стенке

нанотрубки. Мы предполагаем, что в данном случае наблюдается квазиэпитаксиальное соответствие.

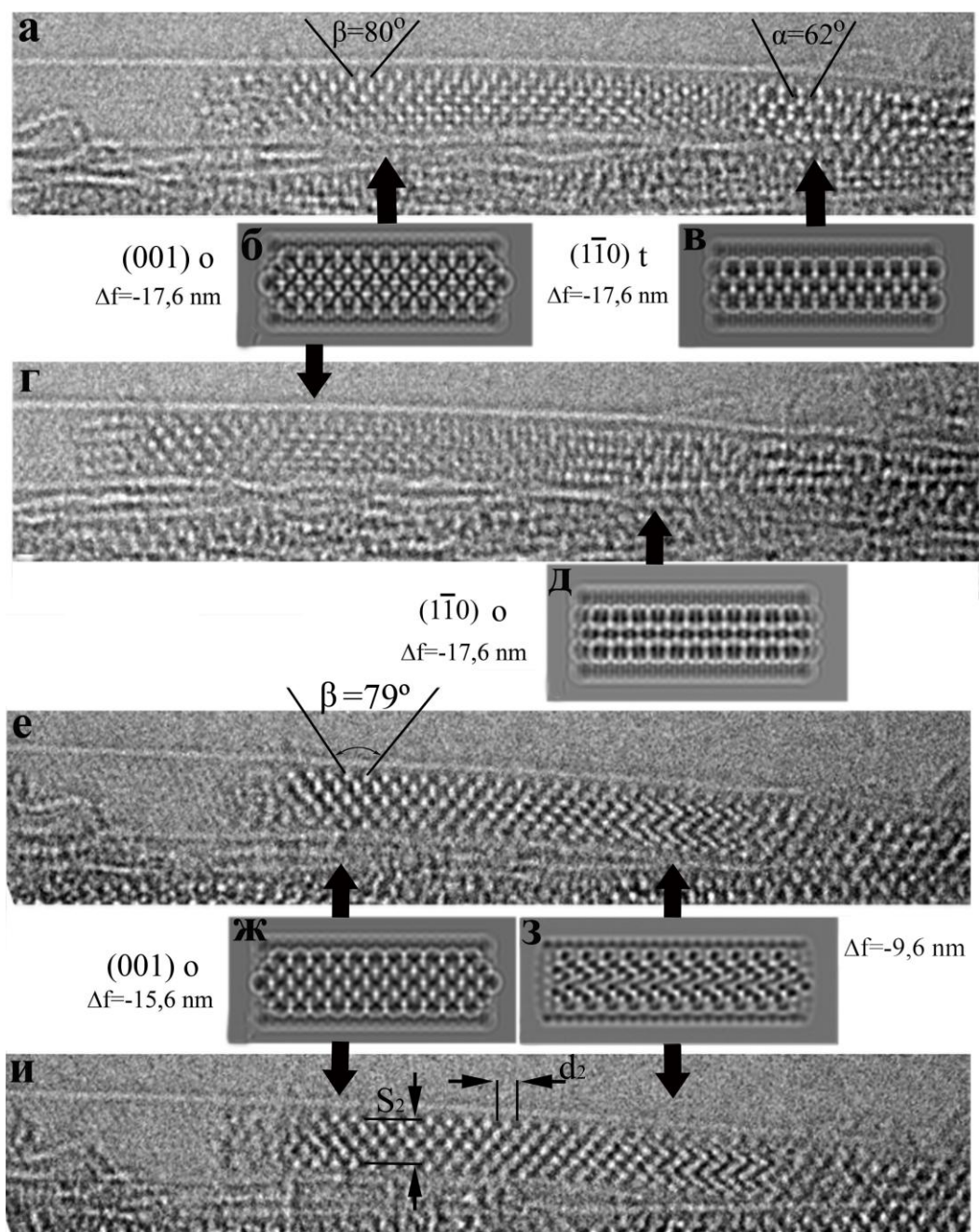


Рис. 2. ВРЭМ-изображения $1D\text{CuI}@\text{OCYHT}$ в серии (80 кВ) и их расчётные изображения, соответствующие двум проекциям нанокристалла (1-10) и (001) и расположению катионов меди в тетраэдрических (t) и октаэдрических (o) пустотах.

Были измерены значения структурных характеристик 1D кристалла в обеих проекциях по микрофотографиям на недеформированной и деформированной моделях 1D кристалла. Расчёты свидетельствуют о том, что деформация 1D CuI в канале ОСУНТ составляет 16,7 % относительно объёмного кристалла.

Исследование нанокристаллов, формирующихся в трубках с диаметром $D \geq 2.0$ нм, показало, что мотив структуры, кубическая решётка и ориентация кристалла относительно

ОСУНТ сохраняются, однако наблюдается образование дополнительных рядов атомов. Таким образом, внутри ОСУНТ большего диаметра происходит радиальный рост и образуется 3D кристалл. В этом случае также наблюдались фазовые переходы и одной кубической модификации CuI в другую.

$1D TbBr_x@OCUNT$. Интересное разнообразие структур было выявлено в случае исследования метананотроек $1D TbBr_x@OCUNT$. Получено три варианта структур, отличающихся количеством атомов брома на ячейку (см. табл. 1). Структура наиболее полной ячейки кристалла в ОСУНТ с $D \geq 1.4$ нм описывается тетрагональной анионной подрешеткой брома и относится к первому типу, проекция (110) нанокристалла (рис. 3). На ВРЭМ-изображениях для этой структуры наблюдается квазиэпитаксиальное соответствие в расположении атомов Вг и С в стенке ОСУНТ (рис. 3г).

Таблица 1. Соотношение атомов Вг к Тб для трех типов структур $1D TbBr_x$

	I тип	II тип	III тип
Вг/Тб	3.25	2.66-2.5	2.0

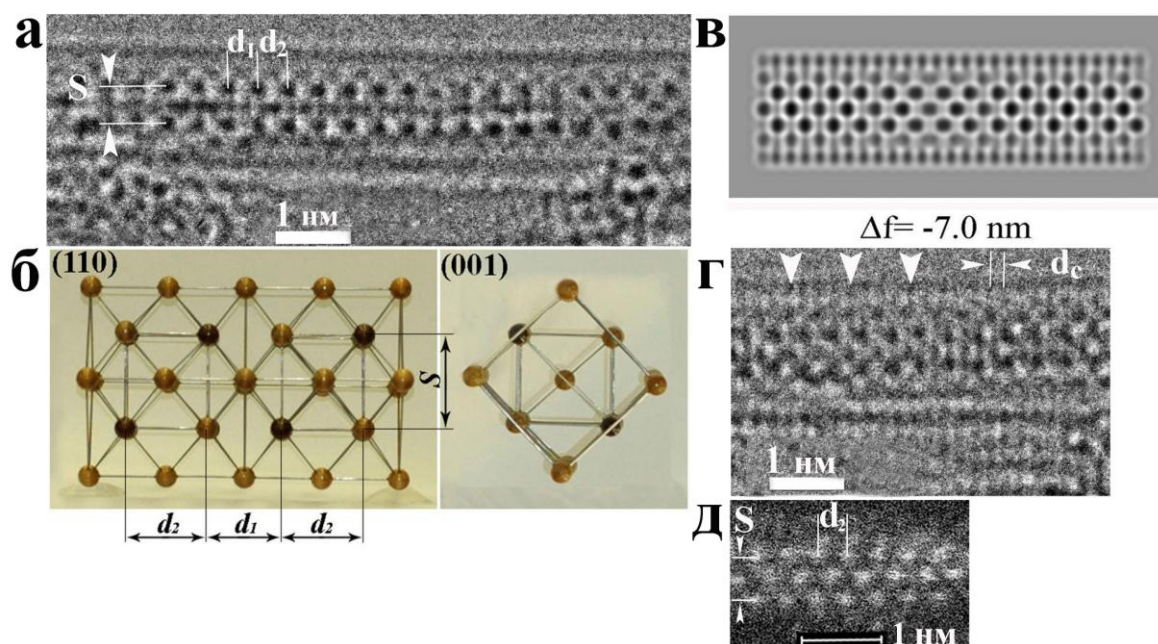


Рис. 3. Метананотрубка $1D TbBr_x@OCUNT$ первого типа: ВРЭМ-изображения, 80 кВ (а,г), шариковая модель в двух проекциях (б), расчетное изображение (в) и HAADF STEM-изображение, 300 кВ (д). D ОСУНТ = 1.43 нм.

Второй тип структур с D ОСУНТ < 1.4 нм характеризуется моноклинной решеткой и появлением единичных, парных и регулярных вакансий в решетке $1D TbBr_x$ из-за ухода некоторых атомов Вг из своей подрешетки. Характерные изображения структуры $1D TbBr_x$

этого типа даны на ВРЭМ-изображениях, выбранных из серии кадров (рис. 4), где 1D кристалл вращается внутри ОСУНТ, демонстрируя различные проекции. Серию таких изображений можно назвать времяразрешающей 4D электронной микроскопией. На рис. 4 дана структура с парными вакансиями, которые образуются благодаря уходу пар атомов Вг. В проекции (110) эти дефекты 1D кристалла выглядят как поры в форме ромба (белые стрелки) (рис. 4б). На рис. 4а представлена проекция (1-10) этой же структуры нанокристалла, повернутая на 90° . В этой проекции вакансии выглядят как два клинообразных дефекта (белые стрелки).

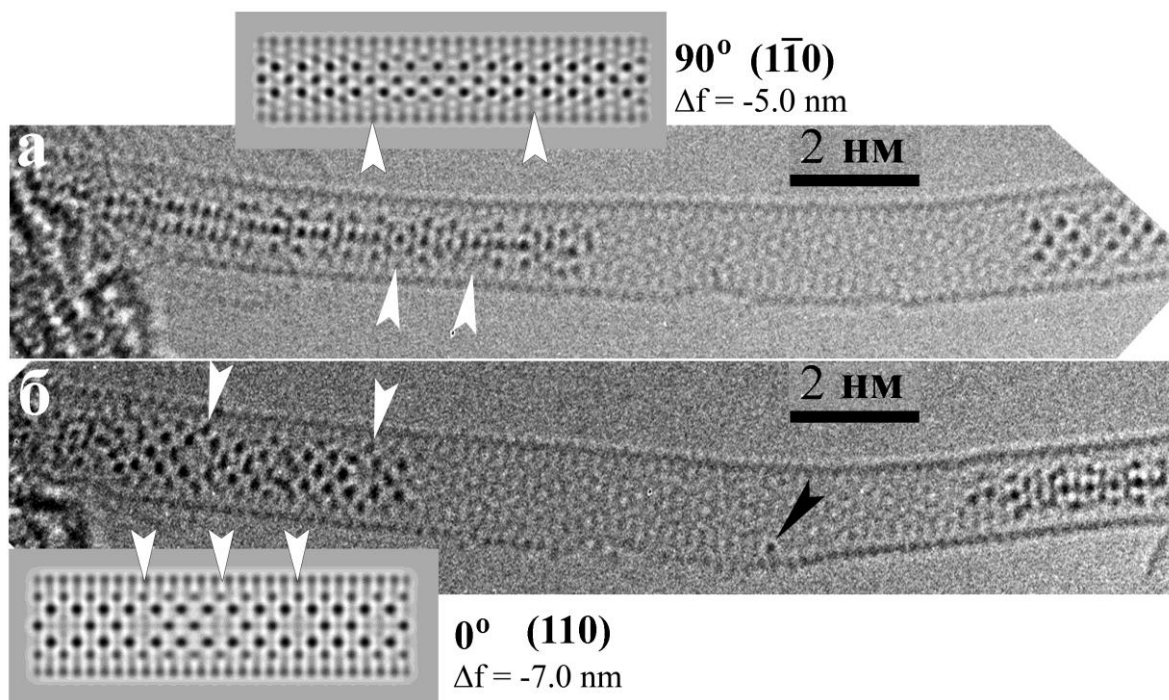


Рис. 4. ВРЭМ-изображения второго типа структуры $1D TbBr_x @ ОСУНТ$, выбранные из последовательной серии кадров, и их расчетные изображения: а – метананотрубка в проекции (1-10), б – проекция (110). Парные вакансии указаны белыми стрелками.

При анализе ВРЭМ-изображений второго типа наблюдались большие колебания диаметра вдоль одной и той же ОСУНТ (рис. 4), которые коррелируют с изображениями структуры 1D кристалла. Учитывая это, можно предположить, что ОСУНТ имеет в сечении эллипсоидальную форму и проецируется на рис. 4а вдоль малой оси эллипса. На рис. 4б ОСУНТ кристалл наблюдается вдоль большой оси эллипса. Это означает, что из-за асимметрии ячейки нанокристалла нанотрубка диаметром $D < 1.4$ нм деформируется нанокристаллом. Расчетное изображение в этом случае было получено для трубки с индексами хиральности (17,0).

Для данных 1D кристаллов впервые был применён метод HAADF STEM, который показал, что характер расположения парных вакансий в структуре $TbBr_x$ этого типа становится регулярным (рис. 5).

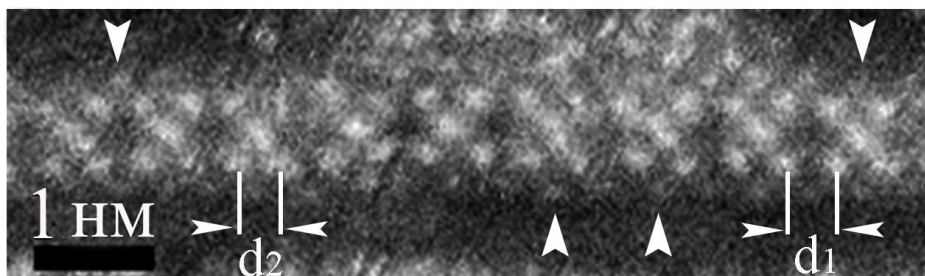


Рис. 5. HAADF STEM-изображение второго типа структуры $1DTbBr_x@OCУНТ$ с регулярными парными вакансиями (80 кВ).

Третий тип структур описывается 1D кристаллами с моноклинной решеткой со значительной потерей как периферийных, так и центральных рядов атомов Br. Разнообразие полученных структур обусловлено различной степенью окисления атомов тербия, а также постепенным разрушением анионной подрешётки брома, вследствие радиационных повреждений под пучком электронов.

Метананотрубки $1DCuI@OCУНТ$ и $1DTbBr_x@OCУНТ$ были исследованы методом Рамановской спектроскопии, который выявил влияние заполнения ОСУНТ 1D кристаллами на электронную структуру нанотрубки. Судя по изменению спектров, полученных от пустых и заполненных нанотрубок, ОСУНТ в метананотрубках проявляют полупроводниковые свойства.

В четвертой главе представлены результаты исследований структуры метананотрубок Pt/полимер/ОСУНТ с полимером ПДДА (полидиаллилдиметиламмония хлорид) и ПСС (полимером полистиролсульфоновой кислоты) и нанокompозитов Pt-Pd/сажа для модельных каталитических систем.

Было выявлено, что для метананотрубок Pt/ПДДА/ОСУНТ наночастицы Pt располагаются как равномерно, так и вдоль тяжей ОСУНТ (рис. ба), большая их часть образует агломераты размером около 10 нм. Микрофотографии с субангстремным разрешением свидетельствуют о том, что тяжи ОСУНТ окружены полимером ПДДА, который покрывает и связывает их, образуя места стыковки молекул полимера со стенками трубок. Наночастицы Pt имеют средний размер около 3 нм и дефектную структуру – двойники, частицы с осью симметрии пятого порядка, ступени моноатомной высоты, к которым присоединяются наночастицы меньших размеров (рис. бв-д). В полимере наблюдаются кластеры атомов платины.

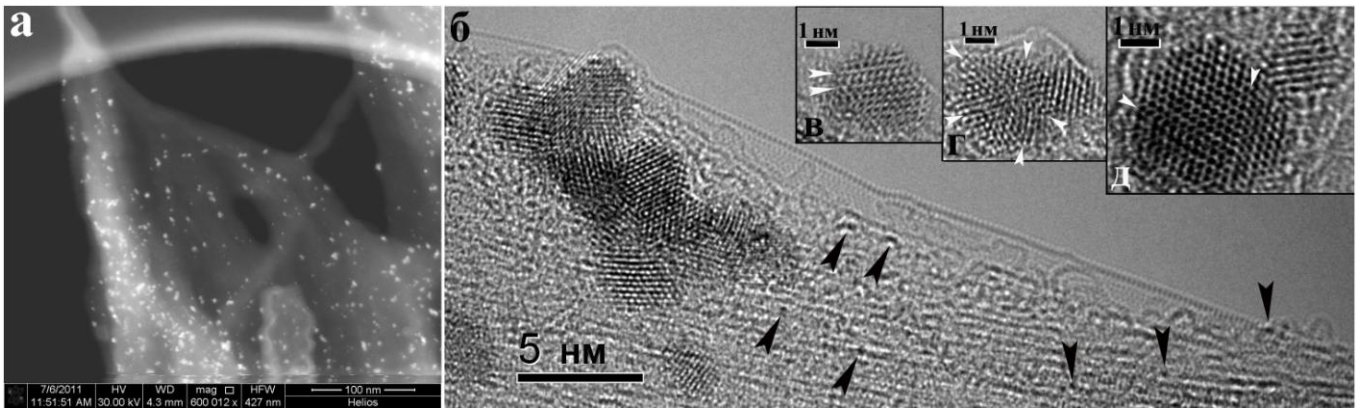


Рис. 6. Метананотрубки Pt/ПДДА/ОСУНТ: HAADF STEM-изображение платины на тяжках нанотрубок (а), ВРЭМ-изображение метананотрубок (б) и отдельных дефектных наночастиц Pt (в-д). Белыми стрелками обозначены границы двойников, черными – кластеры Pt в полимере.

Структура метананотрубок Pt/ПСС/ОСУНТ иная: наночастицы имеют округлую форму без огранки и образуют цепочки с малой площадью контакта, располагающиеся по длине тяжей, средний размер – около 6 нм.

Зависимости стационарных токов окисления свидетельствуют о том, что все полученные композиты имеют значительно более высокую каталитическую активность, чем применяемый коммерческий катализатор Pt (рис. 7). Наилучшими свойствами обладает нанокомпозит с полимером ПСС.

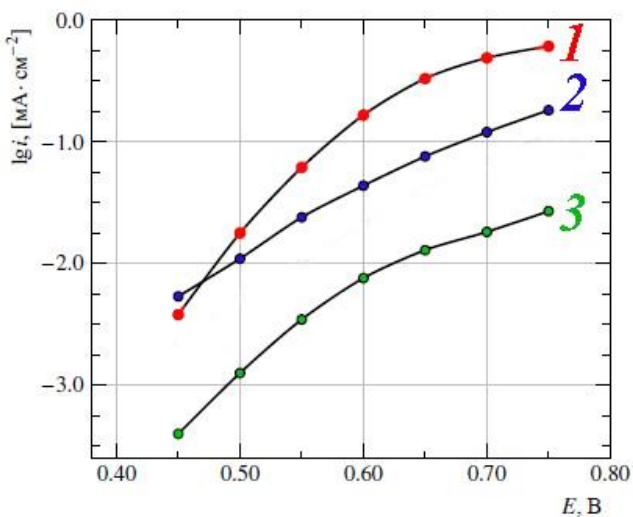


Рис. 7. Тафелевские зависимости стационарных токов окисления метанола на электродах с метананотрубками: с количеством Pt ($10\text{--}15 \text{ мкг} \times \text{см}^{-2}$): Pt/ПСС/ОСУНТ/СУ (1), Pt/ПДДА/ОСУНТ/СУ (2) и на коммерческом катализаторе Pt ETEK ($400 \text{ мкг} \times \text{см}^{-2}$) (3). Токи отнесены к единице истинной поверхности.

Биметаллические нанокомпозиты Pt-Pd на саже в зависимости от количества нанесенной Pt обладали различной структурой. В результате применения комплекса методов ВРЭМ, HAADF STEM, электронной дифракции, энерго-дисперсионного анализа и поэлементного картирования была представлена схема эволюции структуры данного нанокомпозита (рис. 8). При соотношении Pt/Pd = 7/1 (рис. 8б) частицы металлов образуют звездчатые скопления на саже. При соотношении Pt/Pd = 1/25 (рис. 8в) присутствуют три

вида частиц: основную часть составляют наночастицы размером менее 2 нм, также выявлены сростки звездчатой формы и наночастицы 2-7 нм округлой формы.

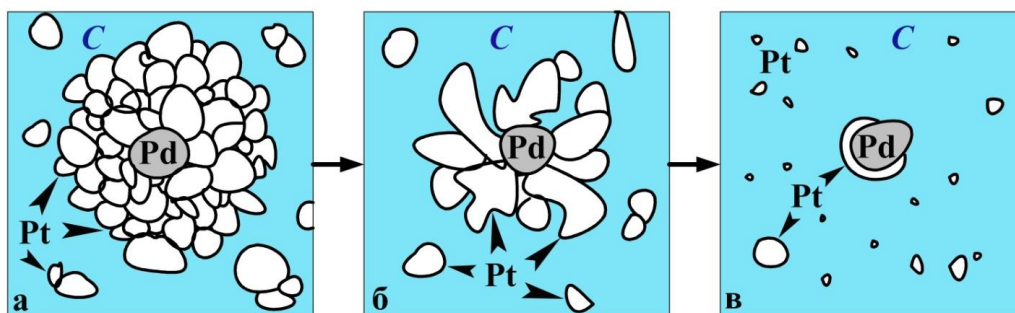


Рис. 8. Схема эволюции биметаллических структур Pt-Pd на саже при уменьшении соотношения металлов Pt/Pd.

Зависимости удельных кинетических токов восстановления O_2 на Pt показывают, что минимальный каталитический эффект достигается на коммерческих катализаторах Pd на саже. Каталитический эффект увеличивается для Pt на саже. Максимальный каталитический эффект достигается при использовании биметаллических наноконпозитов, особенно при ультрамалых количествах платины.

В пятой главе представлены результаты исследований структуры наноконпозитов на основе декорированных углеродных нановолокон (Pt/УНВ). Предварительный этап обработки углеродных нановолокон (УНВ), полученных методом электроспиннинга, состоял в их графитизации для стабилизации структуры. Исследования показали, что в исходном состоянии УНВ не имели кристаллической структуры, их диаметр составлял от 50 до 400 нм, длина – десятки микрон (рис. 9а).

Отжиг при $1200^{\circ}C$ нановолокон из смеси полимеров ПАН-ПВП (поливинилпирролидон) приводил к появлению параллельных кристаллических плоскостей в теле волокон, о чем свидетельствует и микроэлектроннограмма (рис.9б). В целом форма нановолокон сохранялась. Тот же отжиг в присутствии частиц Fe приводил к появлению разориентированных кристаллических плоскостей, а также образованию канала вдоль оси УНВ с коническими стенками (рис. 9в). При высокотемпературном отжиге до $2800^{\circ}C$ кристаллические слои присутствовали во всём объёме УНВ, однако волокна теряли свою форму. Наиболее наглядно изменения структуры волокон видны с помощью изображений, полученных методом электронной томографии (рис. 10).

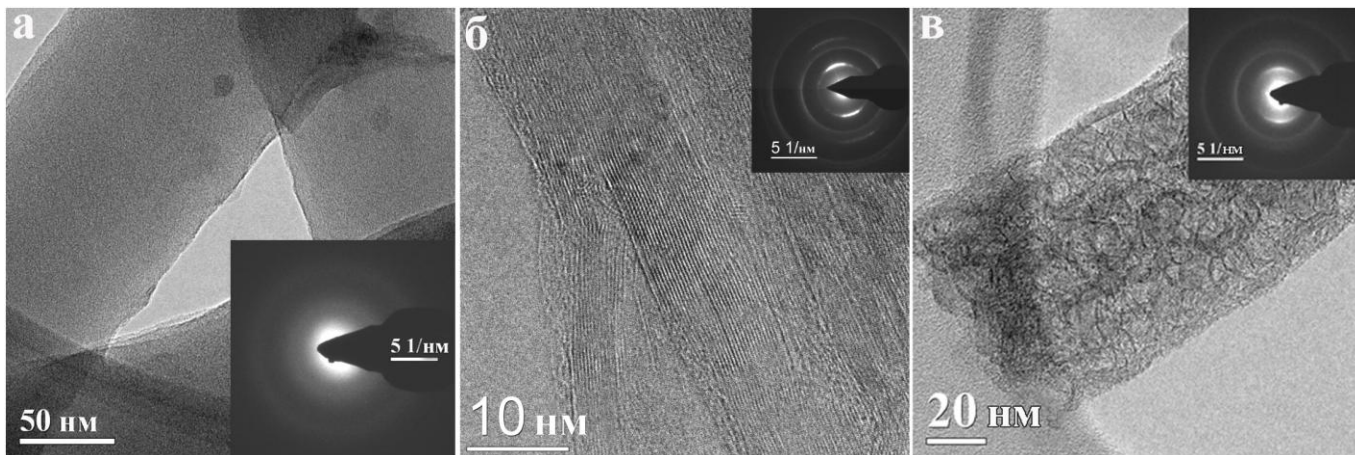


Рис. 9. ПЭМ- и ВРЭМ-изображения структуры УНВ при графитизации и соответствующие электронные дифракции: исходное нановолокно (а), отжиг при 1200 °С (б) и отжиг в присутствии частиц железа (в).

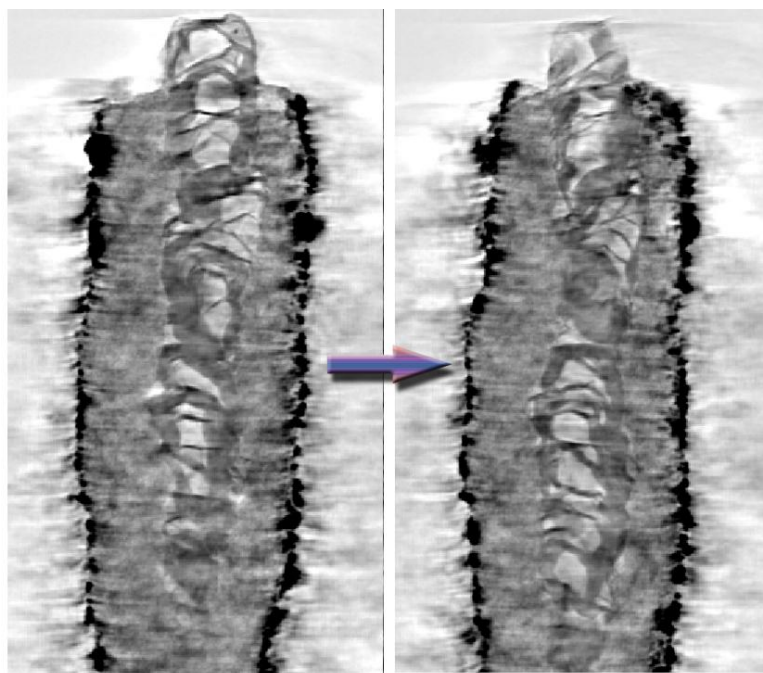


Рис. 10. ПЭМ-изображения структуры фрагмента углеродного нановолокна с «сердцевинной» после отжига при $T=1200^{\circ}\text{C}$, полученные при повороте нановолокна вокруг своей оси.

На графитизированные УНВ при различных условиях была нанесена платина. ПЭМ-исследования показали, что морфология частиц Pt может быть различной. При повышенной температуре платинирования (280 °С) произвольно ориентированные наночастицы Pt с ГЦК-решёткой имели сферическую форму и средний размер 3 нм (рис. 11а). При комнатной температуре формировались анизотропные монокристаллы длиной до 20 нм, ориентированные вдоль направления $\langle 111 \rangle$ перпендикулярно оси нановолокна (рис. 11б).

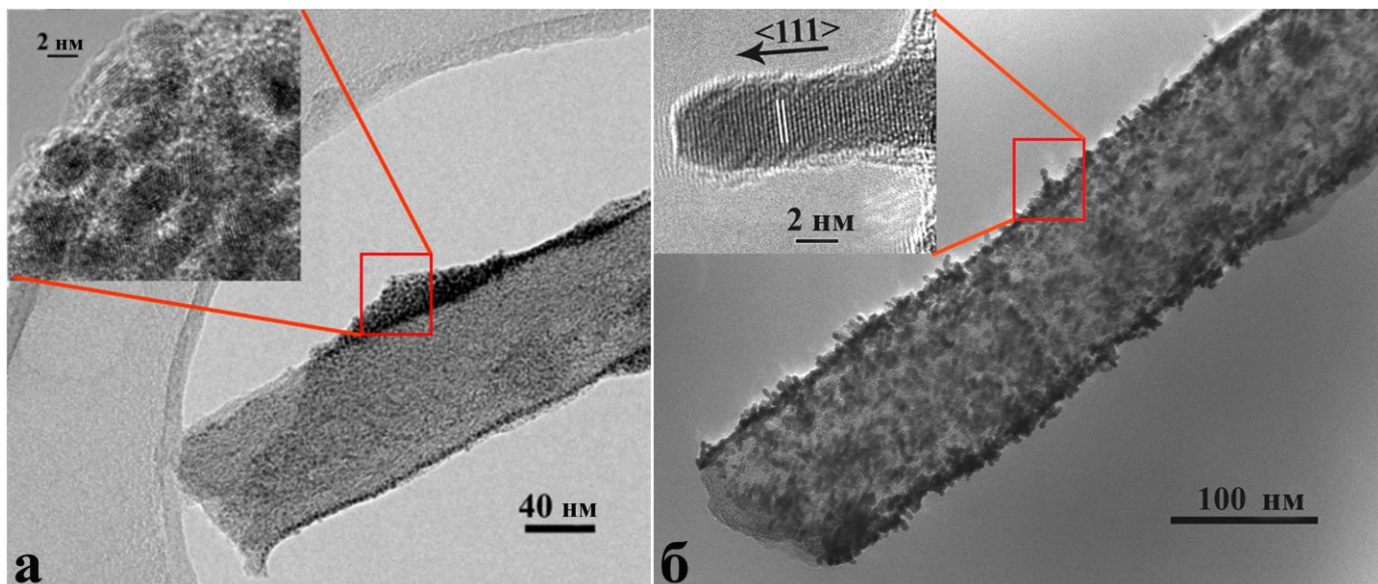


Рис. 11. ПЭМ- и ВРЭМ-изображения структуры УНВ, декорированных платиной при разных температурах: $T = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а) и $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б).

Интересный результат был обнаружен при платинировании нанокomпозитов в присутствии частиц железа. В этом случае образованное покрытие платины было наиболее густым и равномерным (рис. 12а-б), так как сростки анизотропных кристаллов (рис. 12в) хорошо закреплялись на дефектной, пористой поверхности волокон, предварительно сформированной частицами железа в процессе графитизации (рис. 13).

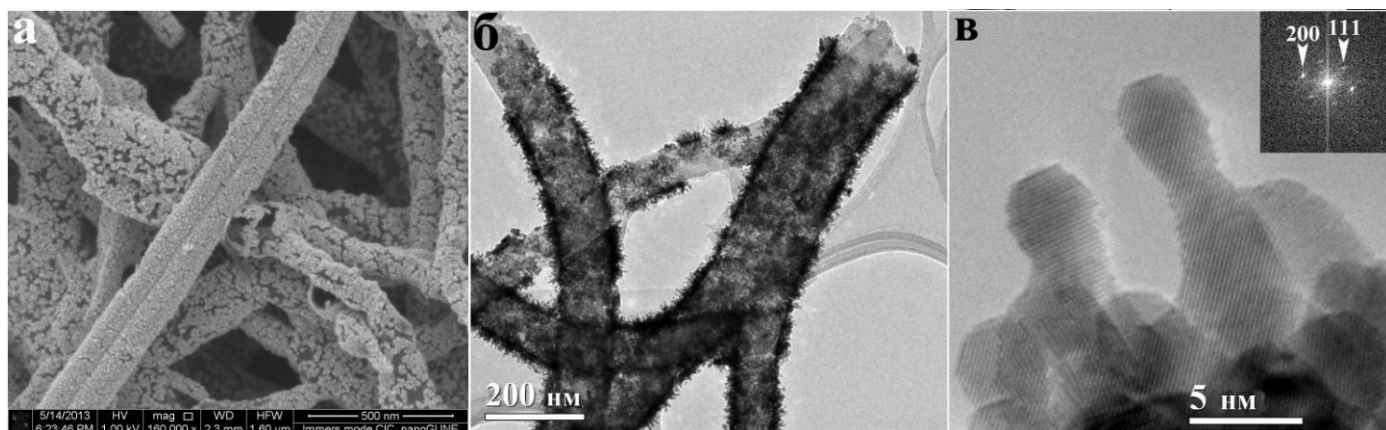


Рис. 12. РЭМ- (а), ПЭМ- (б) и ВРЭМ-изображения (в) структуры УНВ, декорированных платиной после графитизации в присутствии частиц железа.

Исследованные нанокomпозиты были успешно протестированы в качестве каталитических слоёв электродов мембранно-электродного блока (МЭБ) на основе мембраны ПБИ-О-ФТ как анодов, так и катодов. В качестве электродов сравнения использовали электроды фирмы BASF. Было показано, что в ряде случаев характеристики сравнимы с эталонными. При использовании нанокomпозитов с наночастицами Pt сферической формы ячейка демонстрирует до 97% мощности. При использовании нанокomпозитов, содержащих

столбчатые монокристаллы платины, ячейка отлично работает как при 160 °С, так и при повышенных температурах 180 °С. При этом загрузка катализатора уменьшается в 2.5 раз.

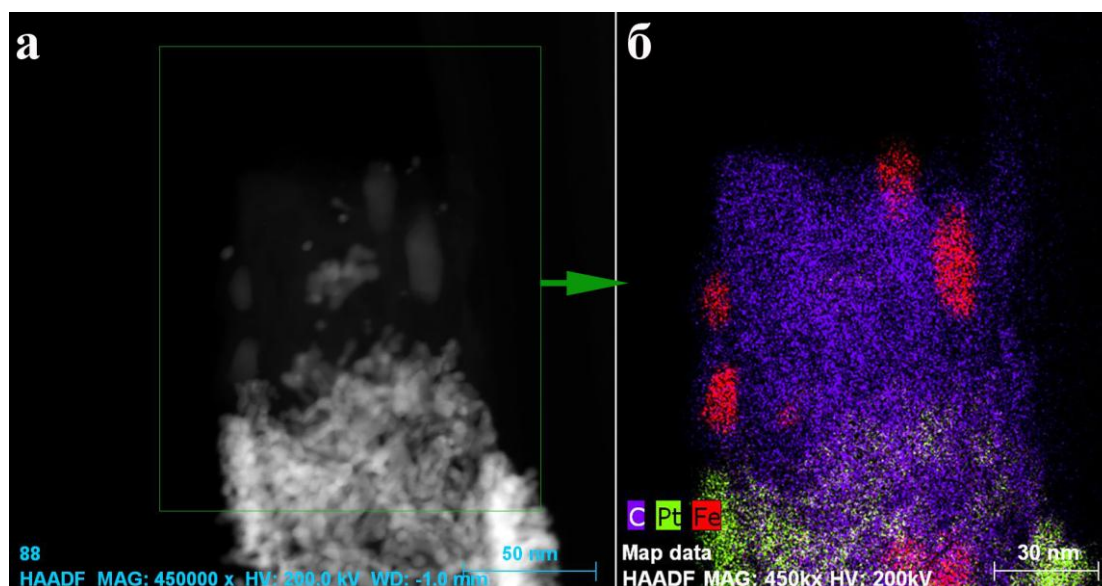


Рис. 13. ПРЭМ-изображение окончания единичного нановолокна (а) и карта распределения элементов (С, Pt и Fe) (б), снятая от области, выделенной зелёной рамкой (а).

Выводы

1. Исследована структура четырёх типов нанокompозитов, предназначенных для дальнейшего применения в нанoeлектронике и в топливных элементах:

- заполненных метананотрубок 1Dкристалл@ОСУНТ, где 1D кристалл = CoI_2 , CuI , TbBr_x ;
- декорированных-функционализированных метананотрубок Pt/полимер/ОСУНТ;
- биметаллических катализаторов Pt-Pd/C;
- декорированных нановолокон Me/УНВ.

Использованы методы 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 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 эллипсоидальную форму сечения. Периферийные

ряды атомов брома могут утрачиваться. Вследствие особенности кристаллизации в узких 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 утрачивается ряд центральных атомов брома и часть периферийных. Появлению этих модификаций может способствовать облучение электронами.

4. Комплексные исследования заполненных метананотрубок показали, что оптимальным объектом для дальнейших электрофизических экспериментов, а также для применения в нанoeлектронике является нанокompозит 1DCuI@OCYHT. В изученных заполненных метананотрубках OCYHT проявляют полупроводниковые свойства.

5. На основе структурных исследований методом послойного нанесения созданы модельные каталитические системы Pt/ПДДА,ПСС/OCYHT и Pt-Pd на саже с ультрамалым количеством платины. В случае Pt/полимер/OCYHT показано, что высокая электрохимическая активность нанокompозитов определяется в большей степени природой связующего полимера, чем морфологией и дисперсностью наночастиц Pt. Для нанокompозитов 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 ($\sim 0.5-4.0 \text{ мкг} \times \text{см}^{-2}$).

6. Показано, что исходные ПАН-маты состоят из УНВ средним диаметром 150 нм, не имеют выраженной кристаллической структуры, а после отжига при $T = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 нанокompозиты были успешно протестированы в качестве электродов МЭБ как анодов, так и катодов. При использовании всех полученных нанокompозитов ячейка демонстрирует до 97% мощности. При использовании нанокompозитов, содержащих столбчатую Pt, ячейка работает при повышенных температурах ($180 \text{ }^\circ\text{C}$). 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 цитируемой литературы

1. Monthioux M. Carbon Meta-nanotubes: Synthesis, Properties and Applications / Ed. M. Monthioux.– Chichester: J. Wiley & Sons, Ltd., 2012.–448 с.
2. Dong Z., Kennedy S.J., Wu Y. Electrospinning materials for energy-related applications and devices // J. Power Sources.–2011.–Т. 196.–С. 4886-4904.
3. 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.
4. 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.
5. Конкин. А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы / Ред. А.А. Конкин. – Москва: Химия, 1974.–376 с.

Список опубликованных статей по теме диссертации

1. Крестинин А.В., Харитонов А.П., Шульга Ю.М., Жигалина О.М., Кнерельман Е.И., Dubois M., Бржезинская М.М., Виноградов А.С., Преображенский А.Б., Зверева Г.И., Кислов М.Б., Мартыненко В.М., Коробов И.И., Давыдова Г.И., Жигалина В.Г., Киселев Н.А. Получение и характеристика фторированных однослойных углеродных нанотрубок // Российские нанотехнологии.–2009.–Т. 4, № 1-2.–С. 67-83.
2. Кумсков А.С., Жигалина В.Г., Закалюкин Р.М., Васильев А.Л., Елисеев А.А., Крестинин А.В. 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.–2010.–Т. 1.–С. 40-43.
3. 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.
4. 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.
5. Жигалина В.Г., Жигалина О.М., Пономарев И.И., Хмеленин Д.Н., Разоренов Д.Ю., Пономарев Ив.И., Киселев Н.А. Электронная микроскопия декорированных нетканых углеродных нановолокон для каталитических систем // Статья в сборнике материалов IX Международной научно-технической

- конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» INTERMATIC-2012.–2012.–Т. 2.–С. 108-111.
6. 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.
7. Пономарев И.И., Пономарев Ив.И., Филатов И.Ю., Филатов Ю.Н., Разоренов Д.Ю., Волкова Ю.А., Жигалина О.М., Жигалина В.Г., Гребенев В.В., Киселев Н.А. 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. Kiselev N.A., Kumskov A.S., Zhigalina V.G., Verbitskiy N.I., Yashina L.V., Chuvilin A.L., Vasiliev A.L., Eliseev A.A. The structure and electronic properties of meta-nanotubes 1DCuHal@SWCNTs // Journal of Physics: Conference Series.–2013.
9. Kumskov A.S., Verbitskiy N.I., Zhigalina V.G., Yashina L.V., Eliseev A.A., Vasiliev A.L., Chuvilin A.L., Kiselev N.A. Deformation of 1D nanocrystals as a function of unit cell size and SWCNTs diameter // Proceedings of Carbon conference.–2013.
10. Жигалина В.Г., Жигалина О.М., Майорова Н.А., Хазова О.А., Хмеленин Д.Н. Электронно-микроскопическое исследование формирования структур типа «ядро-оболочка» для каталитических систем // Статья в сборнике материалов X Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения», INTERMATIC-2013.–2013.–Т. 1.–С. 185-188.
11. 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.
12. Тусеева Е.К., Жигалина В.Г., Жигалина О.М., Жилон 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.
13. 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.
14. 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.–№ 4.–С. 44-52.

15. 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.

Список наиболее значимых тезисов конференций по теме диссертации

1. Жигалина О.М., Крестинин А.В., Зверева Г.И., Харитонов А.П., Жигалина В.Г., Киселев Н.А. XXII Российская конференция по электронной микроскопии, РКЭМ-2008 // Просвечивающая электронная микроскопия фторированных одностенных углеродных нанотрубок.–Черноголовка, 2008.–С. 24.
2. 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.
3. Zhigalina V.G., Zhigalina O.M., Kiselev N.A., Artemov V.V., Eliseev A.A., Krestinin A.V. PCAM Summer School 2011. Electron and Optical Properties of Nanoscale Materials // TEM study of 1D crystal@filaments with SWNT.–San Sebastian, 2011.–С. 75.
4. Kiselev N.A., Kumskov A.S., Zhigalina V.G., Vasiliev A.L., Chuvilin A.L., Eliseev A.A., Zaytsev D.D., Verbitsky N.I., Ryabenko A.G. XV Electron Microscopy Congress, EMC-2012 // The structure of 1D and 3D CuI nanocrystals grown within 1.5 – 2.5 nm SWCNTs (CCVD).–Manchester, 2012.–Т. 1.–С. 871.
5. Zhigalina O.M., Ponomarev I.I., Zhigalina V.G., Chuvilin A.L., Khazova O.A., Tuseeva E.K., Ponomarev Iv.I., Razorenov D.Yu., Kiselev N.A. XV Electron Microscopy Congress, EMC-2012 // Electron microscopy characterization of Me-decorated CNTs/CNFs for catalytic systems.–Manchester, 2012.–Т. 1.–С. 509.
6. Kiselev N.A., Kumskov A.S., Zhigalina V.G., Verbitskii N.I., Yashina L.V., Chuvilin A.L., Vasiliev A.L., Eliseev A.A. XVIII Microscopy of Semi-Conducting Materials, MSM- XVIII // The structure and electronic properties of meta-nanotubes 1DCuHal@SWCNTs.–Oxford, 2013.
7. Zhigalina V.G., Zhigalina O.M., Ponomarev I.I., Razorenov D.Y., Ponomarev I.I., Kiselev N.A. International Conference on Diamond and Carbon Materials, DIAM-2013 // TEM structural investigation of Pt-decorated carbon nanofibers for fuel cell electrodes.–Riva del Garda, 2013.
8. 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.
9. Zhigalina V.G., Ponomarev I.I., Razorenov D.Yu., Ponomarev Iv.I. XVIII International Microscopy Congress, IMC-2014 // Surface formation of electrospun carbon nanofiber mats controlled by HRSEM.–Prague, 2014.
10. Kiselev N.A., Kumskov A.S., Zhigalina V.G., Eliseev A.A., Vasiliev A.L., Verbitskiy N.I., Sloan J. XIX 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.