УДК 544.171.44

# РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ И АТОМНОГО МАГНИТНОГО МОМЕНТА В НИКЕЛЬ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ *d*-МЕТАЛЛОВ

© 2020 г. И. Н. Шабанова<sup>*a*, \*</sup>, В. И. Кодолов<sup>*b*</sup>, Н. С. Теребова<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН, Ижевск, 426067 Россия <sup>b</sup>Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова, Ижевск, 426069 Россия \*e-mail: xps@udman.ru Поступила в редакцию 25.02.2020 г. После доработки 22.03.2020 г. Принята к публикации 25.03.2020 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучено модифицирование никель-углеродных нанокомпозитов Ni/C оксидами-модификаторами (NiO, CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в соотношении 0.5-1. В зависимости от вида используемого модификатора, а также его содержания магнитный момент атомов Ni в нанокомпозите изменяется, т.е. в ходе окислительно-восстановительного процесса меняется структура нанокомпозита и усиливается взаимодействие углеродного каркаса и металла модификатора. При наличии акцепторов электронов "спаренные" d-электроны металла нанокомпозита распариваются и переходят на более высокие орбитали. Это свидетельствует о процессах самоорганизации наноструктур, что приводит к росту атомного магнитного момента металла.

Ключевые слова: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, модифицирование, никель-углеродные нанокомпозиты, атомный магнитный момент, *sp*, *sp*<sup>2</sup>, *sp*<sup>3</sup>-гибридизация валентных электронов атомов углерода.

DOI: 10.31857/S1028096020110151

## введение

Механические, термические, электрические, магнитные и другие свойства нанокомпозитов Ме/С (Ме – металл) обусловливают разнообразные возможности их применения [1–3]. С целью улучшения дисперсности, растворимости нанокомпозитов, предотвращения коагуляции в пучки, магнитных, электрических, прочностных свойств нанокомпозиты Ме/С модифицируют sp- [4] и d-элементами. Для изучения образования химической связи между атомами было проведено рентгеноэлектронное исследование внутренних уровней (C1s, O1s, Me2p, Me3s) модифицированных нанокомпозитов. Рентгеновские фотоэлектронные Me3s-спектры используют для оценки спинового состояния атомов 3*d*-металла в изучаемых нанокомпозитах, так как они имеют мультиплетную структуру, которая обусловлена спин-спиновыми взаимодействиями [5-10].

Параметры мультиплетного расщепления в *Me3s*-спектрах коррелируют с числом нескомпенсированных *d*-электронов атомов металла и его спиновым магнитным моментом. Доказано также, что относительная интенсивность максимумов мультиплетов 3s-спектров коррелирует с числом неспаренных *d*-электронов атомов в системах 3d-металлов, а расстояние между максимумами мультиплетов дает информацию об обменном взаимодействии оболочек 3s-3d [11, 12]. По изменениям, происходящим в 3*d*-оболочке (увеличению степени локализации или гибридизации *d*-электронов атомов металла), можно получить информацию об изменении расстояния между соседними атомами и ближнем окружении атомов 3d-металлов. Увеличение числа нескомпенсированных *d*-электронов объясняется участием *d*-электронов атомов металла модификатора в гибридизированной химической связи с р-электронами атомов углерода в нанокомпозитах.

Разработанная модель была применена для определения изменения атомного магнитного момента металла в металлоуглеродных нанокомпозитах по сравнению с массивными образцами



**Рис. 1.** Рентгеновские фотоэлектронные Ni2*p*-спектры для NiO (*1*) и Ni (*2*).

металлов [13]. Показано изменение относительной интенсивности максимумов мультиплетного расщепления и расстояния между ними в нанокомпозитах по сравнению с массивными образцами. Полученные результаты указывают на увеличение числа нескомпенсированных *d*-электронов в атомах *d*-металлов и появление их на оболочках атомов меди в медь-углеродных нанокомпозитах [13].

Цель работы — изучить влияние модифицирования нанокомпозитов Ni/C оксидами металлов на изменение атомного магнитного момента металла методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Была проведена механохимическая обработка никель-углеродных нанокомпозитов с модификатором. Окислительно-восстановительный процесс протекал на границе раздела фаз между веществом, содержащим окисленный элемент, и насыщенной электронами оболочкой никель-углеродных нанокомпозитов. Соотношение модификаторов (NiO, CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) относительно нанокомпозитов Ni/C варьировалось от 0.5 до 1.0. Для активации процесса реакционную смесь увлажняли. После совместного перетирания нанокомпозита Ni/C и оксида в механической ступке при затрате энергии примерно 260-270 кДж/моль образовавшийся нанопродукт подсушивали и выдерживали в закрытом тигле при температуре около 150°C, а затем в вакууме при 100–150°C не более 3 мин. Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводили на магнитном спектрометре с разрешением  $10^{-4}$ , светосила прибора 0.085%, при возбуждении  $AlK_{\alpha}$ -линии с энергией 1486.5 эВ в вакууме  $10^{-8}$ —  $10^{-10}$  Topp [14].

В настоящее время в мировой практике используют серийные электростатические электронные спектрометры. Магнитные рентгеновские фотоэлектронные спектрометры раньше создавали в Швеции под руководством Нобелевского лауреата К. Зигбана [15], но после его смерти это направление исчезло. В России оно сохранилось под руководством ученика К. Зигбана профессора В.А. Трапезникова [14]. Преимущества рентгеновских фотоэлектронных магнитных спектрометров обусловлены тем, что магнитный энергоанализатор конструктивно отделен от вакуумной камеры спектрометра. Это позволяет применять технологическое воздействие на образец, сопровождающееся агрессивным газовыделением. Кроме того, магнитные спектрометры характеризуются более высокой контрастностью спектров, чем электростатические.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нанокомпозит Ni/C, модифицированный оксидом NiO

Исследован нанокомпозит Ni/C, модифицированный оксидом NiO в соотношениях: Ni/C : NiO = 1 : 0.5 и 1 : 1. На рис. 1 приведен Ni2p-спектр образца нанокомпозита, модифицированного оксидом никеля NiO в соотношении 1 : 1. На поверхности образца присутствуют кислородные загрязнения, и максимум Ni2p-спектра соответствует энергии 854.2 эВ (кривая *I*). После очистки образца в камере спектрометра максимум спектра сдвигается в сторону меньшей энергии связи 852 эВ (кривая *2*), что характерно для неокисленного никеля и свидетельствует о восстановлении металла модификатора при механохимической обработке.

На рис. 2 показаны рентгеновские фотоэлектронные Ni3s-спектры двух образцов. В табл. 1 приведены полученные из спектров Ni3s данные об атомных магнитных моментах металла для немодифицированных нанокомпозитов Ni/C и двух образцов нанокомпозитов, модифицированных NiO. Видно, что атомный магнитный момент Ni изменяется от  $1.8\mu_{\rm B}$  в случае немодифицированного нанокомпозита [13] до  $3.0\mu_{\rm B}$  в модифициро-



**Рис. 2.** Рентгеновские фотоэлектронные Ni3s-спектры для Ni/C : NiO = 1 : 0.5 (*I*) и 1 : 1 (*2*).

ванном образце состава Ni/C : NiO = 1 : 0.5 и до 4.0µ<sub>Б</sub> в образце состава 1 : 1. В спектре С1*s* эталонного образца немодифицированного нанокомпозита Ni/C (рис. 3, кривая 1) присутствуют три составляющие: 285 (С-Н), 284 (С-С, *sp*<sup>2</sup>-гибридизация), 286 эВ (С-С, *sp*<sup>3</sup>-гибридизация электронов атомов углерода). В спектре C1s образца состава Ni/C : NiO = 1 : 0.5 растет составляющая 284 эВ (С-С, *sp*<sup>2</sup>). Для образца Ni/C : NiO = 1 : 1 в спектре C1s (рис. 3, кривая 3) растет составляющая 286 эВ С-С-связи с *sp*<sup>3</sup>-гибридизацией валентных электронов атомов углерода. Увеличение атомного магнитного момента никеля в нанокомплексах связано с изменением их структуры. о чем свидетельствуют изменения спектров C1s. Увеличение составляющей С-С-связи с *sp*<sup>3</sup>-ги-



**Рис. 3.** Рентгеновские фотоэлектронные C1*s*-спектры для наноструктуры Ni/C (*1*), Ni/C : NiO = 1 : 0.5 (*2*), Ni/C : NiO = 1 : 1 (*3*).

бридизацией валентных электронов дополнительно к С—С-связям с  $sp^2$ -гибридизацией приводит к значительному увеличению атомного магнитного момента металла в модифицированном нанокомпозите.

Таким образом, при модифицировании никельуглеродного нанокомпозита оксидом никеля

Образец	$I_2/I_{1\mathrm{Ni}}$	$\Delta_{\rm Ni}$ , эВ	$\mu_{Ni}, \mu_{\overline{b}}$	$I_2/I_{1Cu}$	$\Delta_{\rm Cu}$ , эВ	$\mu_{Cu}, \mu_{B}$	$I_2/I_{1\mathrm{Fe}}$	$\Delta_{\mathrm{Fe}},$ эВ	$\mu_{Fe}, \mu_{B}$
Ni/C	0.32	3.0	1.8						
Cu/C				0.2	3.5	1.3			
Fe/C							0.5	4.0	2.5
Ni/C : NiO = 1 : 0.5	0.6	2.6	3.0						
Ni/C : NiO = 1 : 1	0.8	2.2	4.0						
Ni/C : CuO = 1 : 1	0.5	3.0	2.5	0.4	3.0	2.0			
$Ni/C: Fe_2O_3 = 1:1$	0.5	2.4	2.5				0.6	2.0	3.0

**Таблица 1.** Параметры *Me3s*-спектров и атомные магнитные моменты атомов *d*-металла в эталонах и образцах наноструктур Ni/C : NiO = 1 : 0.5, Ni/C : NiO = 1 : 1, Ni/C : CuO = 1 : 1 и Ni/C : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 : 1

Примечание.  $I_2/I_1$  – отношение интенсивностей максимумов линий мультиплетного расщепления;  $\Delta$  – энергетическое расстояние между максимумами мультиплетного расщепления в 3*s*-спектрах, определяющее обменный интеграл между 3*s*-и 3*d*-электронами атома металла, зависящий от перекрытия его 3*s* и 3*d*-оболочек.



Рис. 4. Рентгеновские фотоэлектронные спектры Ni3s (a) Cu3s (б) для Ni/C : CuO = 1 : 1.

атомный магнитный момент никеля увеличивается значительно. Наибольший атомный магнитный момент никеля наблюдается при модифицировании нанокомпозита оксидом никеля (NiO) в соотношении 1 : 1. По спектрам Ni2p отмечено восстановление никеля из оксида. Освобожденный кислород связывается с атомами водорода из фрагментов С–Н нанокомпозита. Одновременно увеличивается в спектре C1s составляющая, характерная для С–С-связи с  $sp^3$ -гибридизацией валентных электронов. Расход электронов с поверхности фрагментов С–С нанокомпозита увеличивается за счет связи с атомами восстановленного металла-модификатора.

# Нанокомпозит Ni/C и модификатор CuO

На рис. 4 показаны рентгеновские фотоэлектронные Ni3s- и Cu3s-спектры образца. В табл. 1 приведены данные об атомных магнитных моментах металла для нанокомпозита Ni/C, модифицированного CuO. Видно, что атомный магнитный момент Ni изменяется от  $1.8\mu_{\rm B}$  в случае немодифицированного нанокомпозита до  $2.5\mu_{\rm B}$  в модифицированного нанокомпозита до  $2.5\mu_{\rm B}$  в модифицированном, а также появляется атомный магнитный момент меди  $2.0\mu_{\rm B}$  в модифицированном, а также появляется атомный магнитный момент меди  $2.0\mu_{\rm B}$  в модифицированном, а также появляется атомный магнитный момент меди  $2.0\mu_{\rm B}$  в модифицированном образце состава Ni/C : CuO = 1 : 1, что заметно больше, чем в ранее изученных наноструктурах Cu/C ( $1.3\mu_{\rm B}$ ) [13].

Спектр C1s образца Ni/C : CuO состоит из трех составляющих: 284 (C–C,  $sp^2$ ), 286 (C–C,  $sp^3$ ) и 285 эВ, которая соответствует C–H. Таким образом, модифицирование нанокомпозита Ni/C оксидом меди по сравнению с модифицированием этого образца оксидом никеля приводит к меньшему росту атомного магнитного момента никеля, но одновременно растет магнитный момент восстановленных атомов меди.

### Нанокомпозит Ni/C и модификатор $Fe_2O_3(1:1)$

В этом образце при нагреве до 150°С сохраняется оксид железа на поверхности, который разрушается в камере спектрометра при нагреве до 500°С, и атомы железа внедряются в нанокомпозит Ni/C, взаимодействуя с атомами углерода, имеющего свободные связи. Результаты мультиплетного расщепления Ni3s и Fe3s-спектров приведены в табл. 1 и на рис. 5. Наблюдается изменение атомного магнитного момента Ni от  $1.8\mu_{\rm B}$ в случае немодифицированного нанокомпозита Ni/C до  $2.5\mu_{\rm B}$  в модифицированном, а также изменение атомного магнитного момента железа от  $2.5\mu_{\rm B}$  в нанокомпозите Fe/C [13] до  $3.0\mu_{\rm B}$  в изученном образце.

Таким образом, в случае модификации никель-углеродных нанокомпозитов оксидом меди или железа атомный магнитный момент никеля увеличивается незначительно. Это можно объяснить тем, что оксиды меди или железа восстанавливаются ступенчато. В случае оксида меди сначала должен образоваться оксид одновалентной меди. При этом может возникнуть равновесный процесс перехода этого оксида в медь и первоначальный оксид. Достаточно активный кислород оксида одновалентной меди взаимодействует с углеводородными связями С-Н полиацетиленового фрагмента, "выталкивая" его на поверхность, а часть связей С-С "тонет". Если это происходит, то сдвиг электронов из металла наноструктуры на углеродную оболочку будет незначительным, и



**Рис. 5.** Рентгеновские фотоэлектронные Ni3s (a) Fe3s (б) для Ni/C : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 : 1.

ожидать роста атомного магнитного момента никеля не следует.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе окислительно-восстановительного процесса доля никель-углеродных наноструктур растет и изменяется их форма, т.е. положительно заряженные атомы металлов восстанавливаются, происходит дегидрирование углеводородных групп, взаимодействие углеродного каркаса и металла усиливается. Модификатор вступает во взаимодействие с атомами углерода нанокомпозита в местах, где имеются свободные связи. При наличии акцепторов электронов "спаренные" *d*-электроны металла нанокомпозита распариваются и переходят на более высокие орбитали [16]. Это свидетельствует о процессах самоорганизации наноструктур, что приводит к росту атомного магнитного момента металла.

Окислительно-восстановительный процесс на поверхности металлоуглеродного нанокомпозита способствует существенному изменению химической связи атомов металла. Изменяя состав и структуру наноформ, можно управлять физическими характеристиками наноматериалов. То есть открывается возможность регулирования магнитных свойств и получения наноматериалов со сверхвысоким атомным магнитным моментом при механохимической модификации оксидами металлов металлоуглеродных нанокомпозитов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б. и др. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 489.
- 2. Елецкий А.В. // УФН. 2007. Т. 177. № 3. С. 233.

- 3. Бочаров Г.С., Елецкий А.В., Захаренков А.В. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр, и нейтрон. исслед. 2018. № 1. С. 33.
- Шабанова И.Н., Теребова Н.С., Сапожников Г.В. и др. // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. № 1. С. 167. https://doi.org/10.21883/FTT.2017.01.43969.225
- 5. Van Vleck J.H. // Phys. Rev. 1934. V. 45. P. 405.
- 6. Vasudevan S., Vasan H.N., Rao C.N.R. // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 65. № 3. P. 444.
- Fadley C.S., Shirley D.A., Freeman A.J. et al. // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 23. P. 1397.
- Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Ред. Бриггс Д. и др. М.: Мир, 1987. С. 148.
- 9. Van Acker F., Stadnik Z.M., Fuggle J.C. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 6827.
- 10. Селвуд П. // Магнетохимия. М.: Иностр. лит-ра, 1958. С. 174.
- Fadley C.S., Shirley D.A. // Phys. Rev. A. 1970. V. 2. P. 1109.
- 12. *Lomova N.V., Shabanova I.N.* // J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 2004. V. 137–140. P. 511.
- Shabanova I.N., Terebova N.S. // Surf. Interface Analysis. 2010. V. 42. № 6–7. P. 846.
- Трапезников В.А., Шабанова И.Н., Добышева Л.В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1986. Т. 50. № 9. С. 1677.
- Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А. и др. Электронная спектроскопия / Ред. Боровский И.Б. М.: Мир, 1971. 493 с.
- Al Ma'Mari F., Moorsom T., Teobaldi G. et al. // Nature. 2015. V. 524. P. 69. https://doi.org/10.1038/nature14621

# X-Ray Photoelectron Study of the Formation of Chemical Bond and Atomic Magnetic Moment in Nickel–Carbon Nanocomposites Modified by *d*-Metal Oxides

I. N. Shabanova<sup>1, \*</sup>, V. I. Kodolov<sup>2</sup>, N. S. Terebova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of RAS, Izhevsk, 426067 Russia <sup>2</sup>M.T. Kalashnikov Izhevsk State Technical University, Izhevsk, 426069 Russia \*e-mail: xps@udman.ru

The method of X-ray photoelectron spectroscopy was used for studying the modification of nickel–carbon nanocomposites Ni/C with oxides (NiO, CuO and  $Fe_2O_3$ ) in a ratio of 0.5–1. Depending on the type of modifier used and its content, the magnetic moment of the Ni atoms in the nanocomposite changes, i.e. during the redox process, the structure of the nanocomposite changes and the interaction between the carbon skeleton and the modifier metal is enhanced. In the presence of electron acceptors, the "paired" *d*-electrons of the nanocomposite metal become unpaired and move to higher orbitals. This indicates the processes of self-organization of nanostructures, which leads to an increase in the atomic magnetic moment of the metal.

**Keywords:** X-ray photoelectron spectroscopy, modification, nikel–carbon nanocomposites, atomic magnetic moment, sp,  $sp^2$ , and  $sp^3$  hybridization of valence electrons of carbon atoms.