

ИОННО-ПУЧКОВОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ДИОКСИДА ОЛОВА

С использованием методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДА), рентгенофотоэлектронной спектроскопии (XPS) были исследованы изменения морфологии, фазового состава и химического состояния композита на основе многостенных углеродных нанотрубок и оксида олова (SnO_2 /МУНТ), модифицированного импульсным ионным пучком наносекундной длительности. Показано, что облучение композита приводит к изменению химического состояния наночастиц оксида олова, их перераспределению и закреплению на поверхности МУНТ. Установлено существенное снижение среднего размера наночастиц оксида олова с ~ 120 нм до ~ 15 нм, что объясняется процессом нагрева, диссоциации и испарения SnO_2 под действием ионного пучка с последующим осаждением из паровой фазы на поверхность углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки, композит, оксид олова, ионное облучение.

Работа выполнена по государственному заданию ОНЦ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению II.9, проект № II.9.2.1 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8).

Введение. Благодаря ряду преимуществ по сравнению с другими устройствами хранения энергии, такими как легкий вес, высокая плотность хранимой энергии, литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) получили очень широкое применение. Так, данный вид аккумуляторных батарей используется в большинстве современных мобильных устройств. При этом постоянно растущие требования к устройствам хранения энергии обеспечивают заинтересованность в улучшении основных характеристик аккумуляторов и их комплектующих. Одним из перспективных материалов для изготовления анодов ЛИА является олово, которое обладает высоким теоретическим значением удельной емкости (994 мА·ч/г) в отличие от графита (372 мА·ч/г), который в настоящее время является основным материалом для производства анодов в коммерческих ЛИА [1]. Высокое значение удельной емкости обеспечивается возможностью формирования интерметаллических соединений Li_xSn ($1 \leq x \leq 4,4$) [1]. Однако значительное изменение объема олова (до 250 %) в циклах зарядки/разрядки часто приводит к структурной нестабильности материала и деградации его электрофизических характеристик, что ограничивает применение олова в технологии производства ЛИА [2].

Последнее время в качестве анодных материалов для ЛИА нового поколения часто рассматриваются композитные материалы на основе наноразмерных частиц оксида олова (SnO_x , $1 \leq x \leq 2$) и углеродных материалов, обладающих слоистой структурой: графен, пористый углерод, углеродные нанотрубки

и др. [3]. Эти углеродные материалы являются идеальной матрицей при формировании композитов, так как обладают высокой удельной площадью поверхности и могут служить механически прочным каркасом для осаждаемых металлооксидных частиц. Каркас из углеродного материала благодаря своей гибкости способен подавить или минимизировать разрушающие последствия изменения объема металлооксидных частиц при циклических процессах интеркаляции/деинтеркаляции лития. Кроме того, слоистые углеродные материалы обладают высокой электрической проводимостью, что облегчает перенос электронов в циклах зарядки/разрядки.

Ранее авторами данного исследования было показано, что применение импульсного ионного пучка наносекундной длительности является эффективным методом модифицирования морфологического строения и электронной структуры многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и массивов на их основе [4, 5].

В настоящей работе проведено исследование влияния импульсного ионного пучка наносекундной длительности на морфологическое строение и электронную структуру композита SnO_2 /МУНТ, сформированного на массивах МУНТ путем газофазного осаждения (Chemical Vapor Deposition — CVD) оксида олова.

Эксперимент. Слои МУНТ формировались методом CVD при пиролизе смеси ацетилонитрила и ферроцена (100:1) на подложках из монокристаллического кремния с поверхностью термическим

оксидом толщиной ~ 100 nm. Синтез МУНТ был проведен при температуре 800°C в течение 12 min. Средняя толщина выращенного слоя МУНТ составляла $\sim 15 \pm 3$ μm .

Композиты $\text{SnO}_2/\text{МУНТ}$ были получены путем гидролиза и термического разложения соединения $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в CVD реакторе при температуре 380°C с последующим осаждением паров на разогретую до 240°C подложку Si/SiO₂ с массивом МУНТ. Время синтеза композитов составляло 15 min.

Модифицирование композитов $\text{SnO}_2/\text{МУНТ}$ проводилось импульсным углерод ($\text{C}^+ - 85\%$)-протонным ($\text{H}^+ - 15\%$) пучком на ускорителе TEMP-4M со следующими параметрами: средняя энергия ионов 250 keV, длительность импульса 120 ns, плотность энергии 0,5 J/cm². Флюенс пучка составлял $\sim 10^{14}$ ion/cm² за импульс при плотности энергии 1 J/cm². Проектный пробег протонов и ионов углерода в слое МУНТ с экспериментально вычисленной плотностью 0,2 g/cm³ оценен с использованием программного пакета SRIM и составляет 11,40 μm и 4,75 μm , соответственно.

Исследование морфологии композитов $\text{SnO}_2/\text{МУНТ}$ проводилось на автоэмиссионном просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) — JEM 2200FS фирмы JEOL в светлопольном режиме. Для элементного и фазового анализа использовались методики энергодисперсионного (ЭДА) и дифракционного анализа, соответственно.

Исследование элементного состава, химического состояния нанокompозитов $\text{SnO}_2/\text{МУНТ}$ было осуществлено с применением метода рентгенофо-

тоэлектронной спектроскопии (X-ray photoelectron spectroscopy — XPS), реализованного на аналитическом комплексе Kratos Axis Ultra DLD. Рентгеноэлектронные спектры возбуждались с использованием AlK_α источника ($h\nu = 1487$ eV). Вычитание фоновой составляющей осуществлялось с применением линейного метода. Разложение XPS спектров проведено путем подгонки профилей Voigt. Давление остаточных газов в измерительной камере составляло $\sim 1 \cdot 10^{-9}$ Torr. Накопление спектров осуществлялось в режиме постоянной энергии пропускания анализатора при энергии пропускания 40 eV (O1s, Sn 3d, C 1s) и 160 eV (для обзорных спектров). Шаг по энергии составлял 0,05 eV. Угол регистрации фотоэлектронов между нормалью к поверхности образца и осью анализатора составлял 0° .

Результаты и их обсуждение. На рис. 1a, b приведены ПЭМ изображения исходного композита $\text{SnO}_2/\text{МУНТ}$. Как видно, оксид олова закрепляется на поверхности МУНТ в виде отдельных кластеров с размером от 60 до 180 nm (характерный размер частиц ~ 120 nm). Из данных ПЭМ видно, что значения межплоскостных расстояний ($d = 0,32$ nm) в кластерах оксида олова характерны для диоксида олова с тетрагональной решеткой.

На рис. 1c, d приведены ПЭМ изображения композита, облученного импульсным ионным пучком. Наблюдаются радикальные изменения структуры и морфологического строения композита. На поверхности МУНТ наблюдаются достаточно равномерно распределенные сферические частицы металлооксидного компонента композита с размером

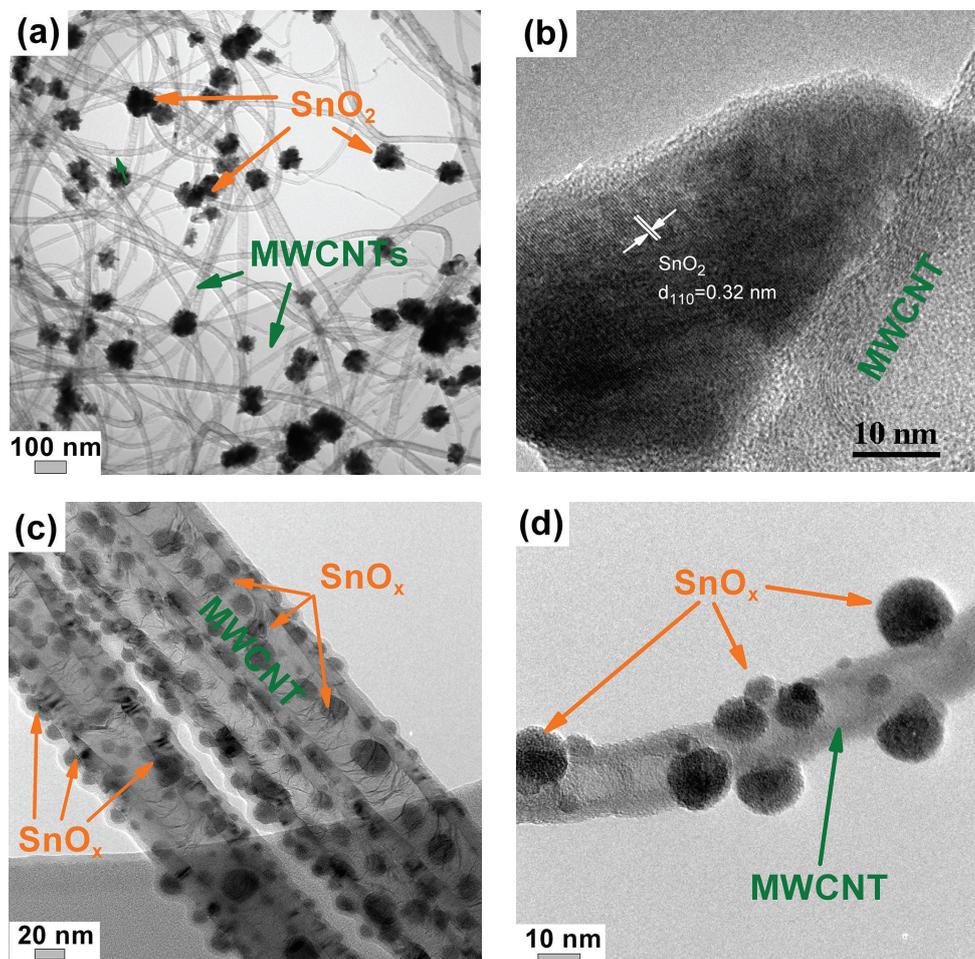


Рис. 1. ПЭМ изображения исходного композита $\text{SnO}_2/\text{МУНТ}$ (a),(b) и облученного импульсным ионным пучком (c),(d)

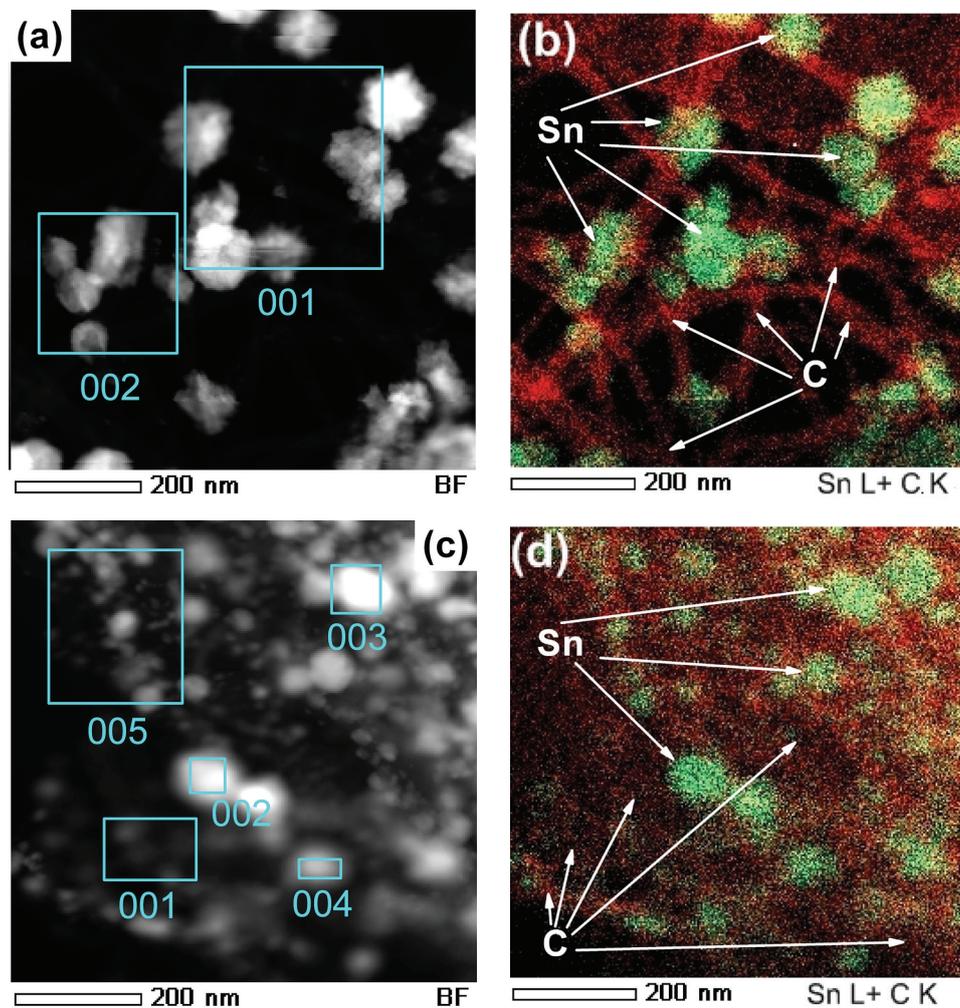


Рис. 2. ПЭМ-ЭДА карты распределения элементов: (а) ПЭМ изображение исходного композита $\text{SnO}_2/\text{МУНТ}$ в режиме сканирования и (b) карты распределения Sn и C по данным ЭДА; (с) ПЭМ изображение облученного композита в режиме сканирования и (d) карты распределения Sn и C по данным ЭДА

от 3 до 30 nm (характерный размер частиц ~15 nm). Из данных ПЭМ видно, что наночастицы оксида олова являются аморфными.

Результаты анализа распределения элементов по поверхности исходного композита $\text{SnO}_2/\text{МУНТ}$, полученные методом ЭДА, подтверждают, что оксид олова локализован в виде кластеров и отсутствует на открытых участках МУНТ (рис. 2а, b). Элементный ЭДА анализ локальных участков исходного композита, обозначенных на рис. 2, показал, что средняя стехиометрия оксида олова в кластерах близка к стехиометрическому SnO_2 (табл. 1). ЭДА анализ облученного композита подтверждает диспергирование металлоксидных частиц олова по всей поверхности МУНТ (рис. 2с, d). Оценка стехиометрии оксида олова из данных элементного анализа свидетельствует о значительном дефиците кислорода (рис. 2, табл. 1). Из табл. 1 видно, что для участков 002, 003, 004, соответствующих областям наночастиц оксида олова, наблюдаются минимальное значение $[\text{O}]/[\text{Sn}]$. Тогда как для участков 001 и 005, полностью охватывающих несколько металлоксидных кластеров наблюдается более высокое значение $[\text{O}]/[\text{Sn}]$. Данные результаты свидетельствуют об изменении химического состава кластеров олова, которые состоят из смеси SnO_x ($0 \leq x \leq 1$).

В обзорных XPS спектрах исходного и облученного композитов наблюдаются линии кислорода

(O 1s) на энергии связи ~531 eV, олова (Sn 3d, Sn 4d) на энергиях связи ~487 и 27 eV, углерода (C 1s) на энергии связи ~285 eV. Результаты количественного анализа, проведенного по данным спектров, приведены в табл. 2. В спектре композита, облученного импульсным ионным пучком, наблюдается снижение концентрации олова, кислорода. Это, вероятно, связано с частичным удалением оксида олова, вызванным нагревом при воздействии импульсного ионного пучка, а также с диспергированием оксида олова по поверхности МУНТ, наблюдаемым из данных ПЭМ (рис. 1, 2). При этом оценка средней стехиометрии оксида олова для облученного образца композита, проведенная из данных обзорных XPS спектров, показывает избыток кислорода $[\text{O}]/[\text{Sn}] = 2,75$ (табл. 2). В то время как из результатов ЭДА следует, что облучение импульсным ионным пучком приводит к существенному снижению стехиометрии оксида олова (табл. 1). Следовательно, высокое содержание кислорода, наблюдаемое из результатов количественного XPS анализа, связано с присутствием кислорода не только в оксиде олова, но и в $\text{O}=\text{C}$, $\text{O}-\text{C}$ связях и физически адсорбированных отрицательно заряженных группах ($(\text{H}-\text{OH})$, O^{2-} , O^- и др.) [6, 7]. Таким образом, учет количества кислорода, не связанного с оловом, позволил скорректировать значение средней стехиометрии оксида олова. В исходном композите значение данного

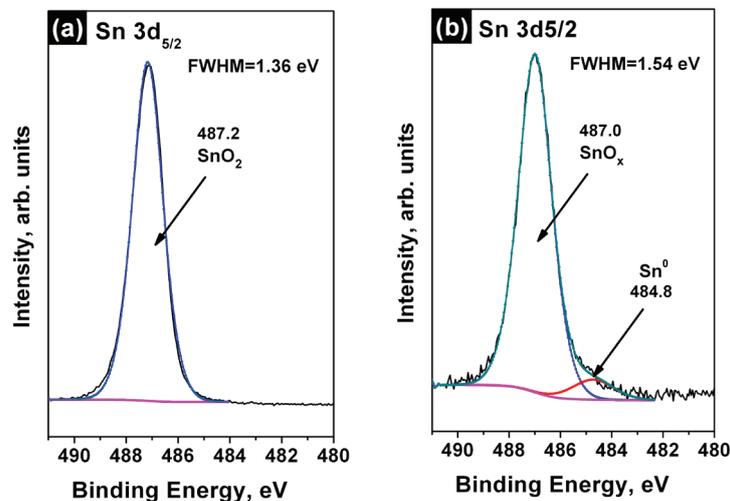
Элементный анализ исходного и облученного композитов по данным ЭДА

№ области	Концентрация элементов, ат.%			[O]/[Sn]
	C	O	Sn	
Исходный композит				
001	83,55	10,97	5,48	2
002	92,65	4,97	2,38	2,10
Облученный композит				
001	82,72	9,18	8,04	1,14
002	8,90	14,40	76,70	0,19
003	58,75	7,76	33,49	0,23
004	0,82	14,11	85,07	0,16
005	73,03	15,69	11,28	1,39

Таблица 2

Элементный состав исходного и облученного композитов по данным XPS

Образец	Концентрация элементов, ат.%			[O _{total}]/[Sn]	[O _{O-Sn}]/[Sn]
	O	Sn	C		
Исходный композит	7,3	2,9	89,8	2,51	1,78
Облученный композит	3,3	1,2	95,5	2,75	0,90

Рис. 3. XPS спектры олова Sn 3d_{5/2} для (а) исходного и (б) облученного импульсным ионным пучком композита

параметра составляет ~1,8 (SnO_{1,8}), тогда как в образце облученного композита ~0,9 (SnO_{0,9}) (табл. 2).

На рис. 3 приведены XPS спектры олова Sn 3d_{5/2} исходного и облученного композита. Как видно (рис. 3а), XPS спектр олова исходного композита представлен узкой однокомпонентной линией (FWHM=1,36 eV) с максимумом 487,2 eV, соответствующим значению, характерному для диоксида олова [8]. В спектре Sn 3d_{5/2} облученного композита наблюдается сдвиг максимума линии в низкие энергии связи на значение энергии 487,0 eV, а также заметное увеличение полуширины линии до 1,54 eV

в сравнении со спектром исходного композита, что свидетельствует о присутствии атомов олова в различных химических состояниях (рис. 3б). Разложение линии Sn 3d_{5/2} показывает наличие в спектре дополнительного компонента с максимумом на энергии 484,8 eV, который по данным работы [8] соответствует олову в металлическом состоянии. При этом уширение высокоэнергетического компонента линии Sn 3d_{5/2} олова в спектре обусловлено присутствием смеси из оксида олова с различным содержанием кислорода. Однако, учитывая проведенную выше оценку средней стехиометрии

оксида олова ($\text{SnO}_{0,9}$), вероятнее всего, преобладают нестехиометрические оксиды олова Sn^{2+} (табл. 2). Снижение стехиометрии оксида олова является следствием термического нагрева, вызванного воздействием импульсного ионного пучка. Проведенная нами оценка температур, достигаемых в слое МУНТ при облучении импульсным ионным пучком с плотностью энергии $0,5 \text{ J/cm}^2$, свидетельствует о том, что температуры нагрева составляют $\sim 800\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$ [5], что достаточно для частичного испарения SnO_2 .

Согласно [9], испарение SnO_2 при облучении импульсным лазером приводит к образованию пара, состоящего из SnO и металлического Sn . Аналогичный состав пара может формироваться и при воздействии импульсного ионного пучка на композит $\text{SnO}_2/\text{МУНТ}$. Кроме того, снижение стехиометрии SnO_2 может быть связано с процессами восстановления оксида олова в присутствии углерода ($\text{SnO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{Sn} + \text{CO}_2\uparrow$).

В работах [7, 10] было показано, что карботермическое восстановление оксида олова при стационарном нагреве SnO_2 в инертных средах (N_2 , вакуум) происходит в диапазоне температур $700\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$. В реакциях карботермического восстановления оксида олова, по-видимому, принимают участие атомы углерода из поверхностных слоев МУНТ. Об этом свидетельствуют результаты анализа XPS линии $\text{C } 1s$ углерода, облученного импульсным ионным пучком образца композита, где наблюдается сдвиг максимума $\text{C } 1s$ в низкие энергии связи на $\sim 0,2 \text{ eV}$, а также снижение значения ее полуширины в сравнении с исходным композитом $\text{SnO}_2/\text{МУНТ}$.

Заключение. В настоящей работе изучено влияние импульсного ионного воздействия на морфологию и химическое состояние композита $\text{SnO}_2/\text{МУНТ}$. Установлено, что облучение композита приводит к формированию достаточно равномерно диспергированных по поверхности МУНТ сферических наночастиц, состоящих из нестехиометрических оксидов олова со средней стехиометрией $\text{SnO}_{0,9}$. Обнаружено, что данные частицы являются аморфными, а их характерный размер составляет $\sim 15 \text{ nm}$. Образование данных наночастиц, вероятно, происходит вследствие нагрева и испарения SnO_2 , а также процессов карботермического восстановления оксида олова, обусловленных импульсным ионным воздействием. При этом применение импульсного ионного пучка позволяет существенно сократить время и энергозатраты на формирование композита с равномерно распределенными наночастицами оксида олова по сравнению с традиционно применяемыми многостадийными методами, основанными на технологии молекулярно-лучевой эпитаксии. Одним из перспективных практических применений данного материала является создание анодов ЛИА, обладающих повышенными характеристиками: циклической стабильностью, удельной емкостью и стабильностью структуры.

Благодарности

Автор выражает благодарность Несову Сергею Николаевичу, Поворознюку Сергею Николаевичу, Болотову Валерию Викторовичу за продуктивную дискуссию в обсуждении результатов.

Библиографический список

- Osiak M., Geaney H., Armstrong E. [et al.]. Structuring materials for lithium-ion batteries: advancements in nanomaterial structure, composition, and defined assembly on cell performance // *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. Vol. 2. P. 9433–9460. DOI: 10.1039/C4TA00534A.
- Ai W., Zhu J., Jiang J. [et. al.]. Surfactant-assisted encapsulation of uniform SnO_2 nanoparticles in graphene layers for high-performance Li-storage // *2D Mater*. 2015. Vol. 2. P. 014005. DOI: 10.1088/2053-1583/2/1/014005.
- Zhang B., Huang J., Kim J.-K. Ultrafine amorphous SnOx embedded in carbon nanofiber/carbon nanotube composites for Li-Ion and Na-Ion batteries // *Advanced Functional Materials*. 2015. Vol. 25, Issue. 32. P. 1–7. DOI: 10.1002/adfm.201501498.
- Bolotov V. V., Korusenko P. M., Nesov S. N. [et al.]. The origin of changes in the electronic structure of oriented multi-walled carbon nanotubes under the influence of pulsed ion radiation // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. 2014. Vol. 337. P. 1–6. DOI:10.1016/j.nimb.2014.07.014.
- Болотов В. В., Корусенко П. М., Несов С. Н. [и др.]. Влияние импульсного ионного пучка на электронную структуру атомов азота в многостенных углеродных нанотрубках, легированных азотом // *Омский научный вестник*. 2016. № 4 (148). С. 119–122.
- Sladkevich S., Gun J., Prikhodchenko P. V. [et al.]. Peroxide induced tin oxide coating of graphene oxide at room temperature and its application for lithium ion batteries // *Nanotechnology*. 2012. Vol. 23. DOI: 10.1088/0957-4484/23/48/485601.
- Болотов В. В., Корусенко П. М., Несов С. Н. [и др.]. XANES- и XPS-исследования процессов, инициированных высоковакуумным отжигом, в слоях композита $\text{SnO}_2/\text{MWCNT}$ // *Физика твердого тела*. 2013. Т. 55. С. 1197–1201.
- Osiak M. J., Armstrong E., Kennedy T. [et al.]. Core-shell tin oxide, indium oxide, and indium tin oxide nanoparticles on silicon with tunable dispersion: electrochemical and structural characteristics as a hybrid Li-Ion battery anode // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2013. Vol. 5 (16). P. 8195–8202. DOI: 10.1021/am4023169.
- Reid S. A., Ho W., Lamelas F. J. Pulsed laser ablation of Sn and SnO_2 targets: neutral composition, energetics, and wavelength dependence // *Journal of Physical Chemistry B*. 2000. Vol. 104, Issue 22. P. 5324–5330.
- Ma H., Teng K., Fu Y. [et. al.]. Synthesis of visible-light responsive $\text{Sn-SnO}_2/\text{C}$ photocatalyst by simple carbothermal reduction // *Energy & Environmental Science*. 2011. Vol. 4, Issue 8. P. 3067–3074. DOI: 10.1039/C1EE01095F.

КОРУСЕНКО Петр Михайлович, младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.
SPIN-код: 7652-1301
AuthorID (РИНЦ): 663480
ORCID: 0000-0003-3048-1821
Scopus AuthorID: 37661611300
Адрес для переписки: korusenko@obisp.oscsbras.ru

Для цитирования

Корусенко П. М. Ионно-пучковое модифицирование композита на основе многостенных углеродных нанотрубок и диоксида олова // *Омский научный вестник*. 2018. № 3 (159). С. 88–92. DOI: 10.25206/1813-8225-2018-159-88-92.

Статья поступила в редакцию 15.03.2018 г.
© П. М. Корусенко