

ПРИМЕНЕНИЕ ИОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ ФОРМИРОВАНИИ КОМПОЗИТОВ С ОКСИДОМ ОЛОВА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ

В работе исследуется активация поверхности многостенных углеродных нанотрубок путем их облучения пучком ионов аргона с энергией 5 кэВ при формировании композитов с оксидом олова (SnO_x /МУНТ) методом газофазного химического осаждения. Анализ структуры и химического состояния сформированных композитов был проведен с использованием синхротронного излучения методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и рентгеновской адсорбционной спектроскопии (XANES). Полученные результаты показали, что предварительная обработка МУНТ ионами аргона приводит к формированию на их поверхности кислородсодержащих функциональных групп, выступающих в качестве центров межфазного взаимодействия при последующем формировании композита SnO_x /МУНТ.

Ключевые слова: многослойные углеродные нанотрубки, оксид олова, ионно-лучевая обработка, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

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. Интерес к наноструктурированным композитным материалам на основе углеродных нанотрубок (УНТ), декорированных наночастицами оксидов металлов, обусловлен разнообразием их возможного практического применения в различных областях промышленности, техники и приборостроения. В частности, композиты на основе массивов многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и оксида олова (SnO_x /МУНТ) были успешно протестированы в качестве основы для изготовления электродов литий-ионных аккумуляторов, а также материала чувствительных элементов газовых сенсоров [1, 2]. Распределение наночастиц по поверхности МУНТ, обладающих колоссальной удельной площадью поверхности, высокими механическими характеристиками и низким электрическим сопротивлением [3], приводит к необычно высоким функциональным характеристикам таких композитов.

Известно, что поверхность УНТ с низким содержанием структурных дефектов проявляет достаточно слабую химическую активность, что препятствует закреплению и равномерному распределению частиц оксида металла по их поверхности при получении композитов [4]. Повышение адгезии оксидов металлов к поверхности углеродных нанотрубок чаще всего достигается с помощью предваритель-

ной функционализации их поверхности путем обработки в сильных окислителях (H_2SO_4 , HNO_3 , H_2O_2 и т.д.). Такие обработки повышают свободную энергию поверхности МУНТ за счет формирования структурных дефектов и присоединения различных функциональных групп, которые в дальнейшем могут выступать в качестве активных центров взаимодействия с металлами и их оксидами при получении композитных материалов [4, 5]. Однако такие «химические» методы функционализации обладают рядом недостатков: требуют использования токсичных и экологически небезопасных реагентов, а также процедур очистки функционализированных УНТ от остатков окислителей. Кроме того, использование данных методов затруднено в случае функционализации массивов вертикально ориентированных МУНТ, выращенных на подложках, пригодных для дальнейшего технологического применения.

Другим способом увеличения активности поверхности УНТ является введение различных структурных дефектов (вакансий, вакансионных кластеров, адатомов и т.д.) с применением ионного облучения. При этом ионное облучение, как правило, реализуется в условиях вакуума, что обеспечивает высокую чистоту процесса, является более

контролируемым, не требует применения опасных и агрессивных химических реагентов и исключает дополнительные манипуляции (удаление остатков окислителей, сушку и др.).

В настоящей работе с использованием рентгеновских синхротронных методов анализа электронной структуры XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) и XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) исследовано влияние облучения ионами аргона на изменение структуры и химического состояния поверхностных слоев МУНТ. Изучено влияние предварительного облучения ионами аргона на особенности формирования композитов на основе массивов МУНТ и оксида олова. Применение комплекса методов XPS и XANES позволяет проводить анализ, как поверхностных слоёв композитных материалов, так и анализировать интерфейс композитов МУНТ — оксид металла без разрушения и модифицирования анализируемых слоёв [6].

Эксперимент. Массивы углеродных нанотрубок были синтезированы методом каталитического паро-фазного осаждения (Catalysis Chemical Vapor Deposition CCVD) на подложках монокристаллического кремния с поверхностным термическим оксидом при температуре 800 °С. В качестве реакционной смеси был использован раствор ацетонитрила с ферроценом в объемном соотношении 100:2. Толщина слоя МУНТ составляла $\sim 15 \pm 5$ мкм. Диаметр синтезированных МУНТ составлял $\sim 40 - 60$ нм. Полученные МУНТ содержали в составе $\sim 2 - 3$ ат. % азота, который встроен в структуру стенок МУНТ в виде пиридиновых, пирольных и графитоподобных дефектов, а также присутствует в виде молекулярного азота (N_2) между стенок и в полостях углеродных нанотрубок [7].

Облучение массивов МУНТ ионами аргона проводилось в ОНЦ СО РАН с использованием установки для ионной имплантации при давлении остаточного газа 10^{-4} Торр. Средняя энергия ионов составляла ~ 5 КэВ, доза облучения $\sim 10^{16}$ ион/см².

Композиты SnO_x /МУНТ формировались методом химического газофазного осаждения путем термического разложения кристаллогидратов $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ при 380 °С с последующим осаждением паров на разогретую до 340 °С подложку с массивом МУНТ. При получении композитов в одном цикле синтеза формировались две серии образцов — одна серия на исходных (композит-1) и вторая — на предварительно облученных ионами аргона массивах МУНТ (композит-2).

Анализ структуры полученных композитов методом просвечивающей электронной микроскопии

(ПЭМ) проводился в светлопольном режиме с использованием электронного микроскопа JEOL JEM 2200FS (ЦКП НГУ, г. Новосибирск). Изучение атомной и электронной структуры композитов методами XPS и XANES был проведен с использованием оборудования экспериментальной станции RGL-PES на синхротроне BESSY II (г. Берлин, Германия). Измерения XPS спектров проводились с помощью полусферического анализатора Phoibos 150. Спектры XANES регистрировались в режиме измерения тока утечки с образца. Глубина анализа методом XPS составляла $\sim 1 - 2$ нм, методом XANES $\sim 15 - 20$ нм.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены XPS спектры исходных и облученных ионами аргона МУНТ, а также сформированных композитов SnO_x /МУНТ. В табл. 1 представлены результаты количественного элементного анализа, проведенного по представленным на рисунке спектрам. Сравнение спектров исходных и облученных МУНТ (рис. 1, кривые 1, 2) свидетельствует об увеличении количества кислорода на поверхности углеродных трубок после облучения — его концентрация возрастает до 9,7 ат. % (табл. 1). Окисление МУНТ вызвано увеличением химической активности их поверхности вследствие формирования структурных дефектов (вакансий, вакансионных кластеров, оборванных химических связей) и вследствие ионного облучения [8]. В спектрах композитов (рис. 1,

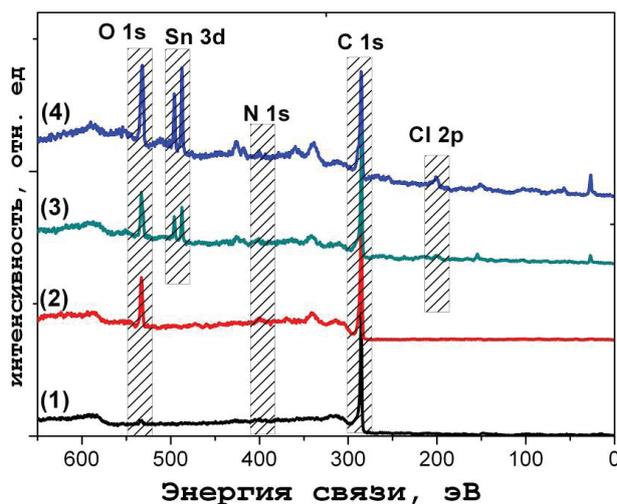


Рис. 1. Обзорные XPS спектры: (1) — исходных МУНТ; (2) — МУНТ, облученных ионами аргона; (3) — композита SnO_x /МУНТ (композит-1); (4) — композита SnO_x /МУНТ (композит-2)

Таблица 1

Результаты количественного XPS анализа концентрации элементов в МУНТ и композитах SnO_x /МУНТ

Композит	Концентрация % ат.				
	[C]	[O]	[Sn]	[N]	[Cl]
Исходные МУНТ	96,5	1,3	—	2,2	—
Облученные МУНТ	88,8	9,7	—	1,5	—
Композит-1	83,1	13,7	2,0	0,8	0,4
Композит-2	69,3	24,5	4,2	1,1	0,9

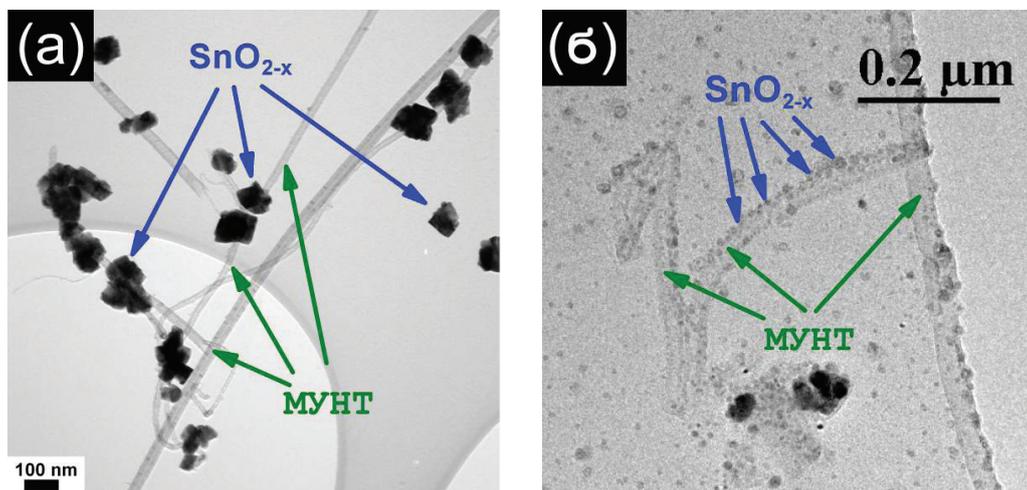


Рис. 2. ПЭМ изображения: (а) — композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ (композит-1); (б) — ПЭМ изображение композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ (композит-2)

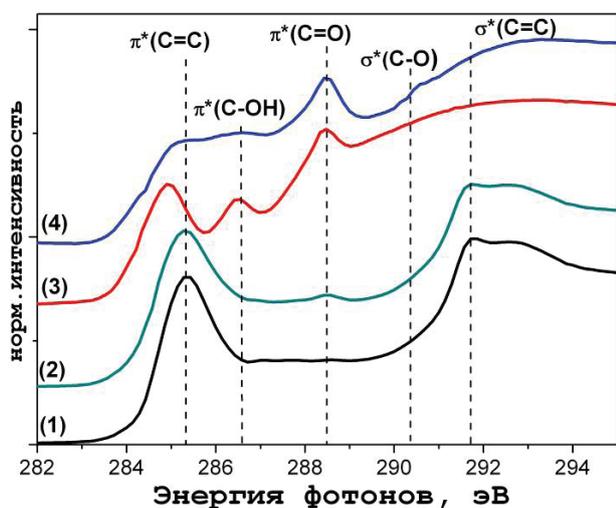


Рис. 3. XANES спектры C К-края поглощения: (1) — исходных МУНТ; (2) — МУНТ, облученных ионами аргона; (3) — композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ (композит-1); (4) — композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ (композит-2)

кривые 3, 4) кроме линий углерода, кислорода и азота наблюдаются также линии олова и хлора, наличие которого связано с присутствием побочных продуктов разложения кристаллогидратов двухлористого олова. Результаты количественного элементного анализа показывают, что содержание олова на поверхности композита-2 более чем в 2 раза превосходит его количество на поверхности композита-1. Это свидетельствует об увеличении адгезии оксида олова к поверхности предварительно облученных МУНТ.

На рис. 2 приведены ПЭМ изображения сформированных композитов. Анализ данных ПЭМ изображений композита-1 показал, что оксид олова закреплен на поверхности МУНТ в виде отдельных кластеров со средним размером ~ 120 нм (рис. 2а). При этом кластеры оксида олова распределены достаточно неравномерно — наблюдается большое количество участков МУНТ, не покрытых кластерами оксида олова. Анализ ПЭМ изображений композита-2 (рис. 2б) показал, что более равномерное распределение кластеров оксида олова по поверхности МУНТ и средний размер кластеров оксида

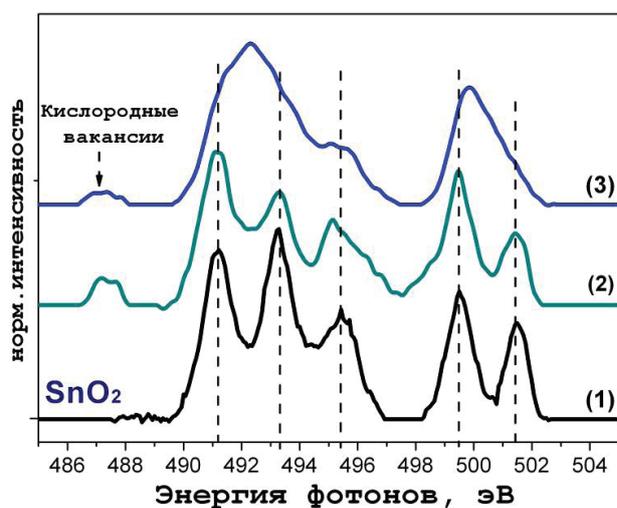


Рис. 4. XANES спектры Sn М-края поглощения: (1) — порошка кристаллического SnO_2 ; (2) — композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ (композит-1); (3) — композита $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ (композит-2)

олова в данном случае составляет ~ 15 нм. Данный результат также свидетельствует о повышении адгезии оксида олова к поверхности предварительно облученных МУНТ.

Дополнительно структура и химическое состояние исходных и облученных МУНТ, а также сформированных на них композитов были исследованы методом XANES. Данный метод чувствителен к изменению ближнего окружения и обладает глубиной анализа, позволяющей исследовать структурно-химическое состояние межфазных интерфейсов «оксид олова — поверхность МУНТ». Спектр XANES К-края углерода (C 1s) отражает переходы электронов с основного уровня C 1s на незанятые C 2s, 2p-состояния в зоне проводимости [9]. Форма XANES спектра углерода исходного массива МУНТ (рис. 3, кривая 1) свидетельствует о высокой степени графитизации стенок углеродных нанотрубок. Наблюдается два интенсивных резонанса на энергиях фотонов $\sim 285,3$ эВ и $\sim 291,7$ эВ, которые отвечают $\pi^*(\text{C}=\text{C})$ - и $\sigma^*(\text{C}=\text{C})$ -состояниям sp^2 -гибридизированного углерода в составе стенок МУНТ [9]. Спектр композита-1 (рис. 3, кривая 2) свидетельствует

о достаточно слабом изменении структурно-химического состояния углерода в стенках исходных МУНТ. Слабоинтенсивный максимум на энергии фотонов $\sim 288,5$ эВ, отвечающий $\pi^*(C=O)$ -состояниям углерода указывает на достаточно слабое окисление стенок МУНТ с формированием карбоксильных и карбонильных групп ($C=O$, $COOH$). Эти функциональные группы, содержащие двойную углерод-кислородную связь, могут выступать в качестве центров нековалентного оксида олова с поверхностью углеродной трубки.

Анализ XANES спектра МУНТ, облученных ионами аргона (рис. 3, кривая 2), указывает на искажение кристаллической структуры и окисление углерода в стенках МУНТ. Об этом свидетельствует значительное снижение интенсивности максимума $\pi^*(C=C)$ и снижение тонкой структуры спектра максимума $\sigma^*(C=C)$. Присутствие интенсивных максимумов на энергиях фотонов $\sim 286,4$ эВ и $\sim 288,5$ эВ отвечают $\pi^*(C-OH)$ - и $\pi^*(C=O)$ -состояниям углерода [10]. Высокая интенсивность спектра в диапазоне энергий фотонов $\sim 286 - 289$ эВ позволяет говорить о наличии $\sigma^*(C-O)$ -состояний углерода в составе, гидроксидных/фенольных ($C-OH$), эфирных ($C-O$), эпоксидных ($C-O-C$), карбонатных ($(CO_3)^{2-}$) и других функциональных групп, содержащих одинарные углерод-кислородные химические связи [10–12]. Функциональные группы, включающие ненасыщенные углерод-кислородные группы, присутствующие на поверхности МУНТ, могут выступать в качестве активных центров ковалентного взаимодействия с металлами и их оксидами [13]. Спектр XANES композита-2 (рис. 3, кривая 4) значительно отличается от спектра облученных МУНТ (рис. 3, кривая 3). Наблюдается существенное снижение интенсивности максимума, отвечающего $\pi^*(C=C)$ -состояниям углерода, а также снижение интенсивности максимума $\pi^*(C-OH)$. При этом наблюдается также общее понижение интенсивности спектра поглощения в диапазоне энергий фотонов, отвечающем $\sigma^*(C-O)$ -состояниям углерода с формированием локальной особенности на энергии фотонов $\sim 290,4$ эВ. Это указывает на активное химическое взаимодействие оксида олова с поверхностью облученных МУНТ с образованием Sn-O-C связей. В работе [14] было показано, что химическое взаимодействие поверхности графена с оксидом меди с образованием связей Cu-O-C приводит к наличию в XANES спектрах углерода состояний на энергии фотонов $\sim 290,4$ эВ. При этом понижение интенсивности максимумов, отвечающих $\pi^*(C-OH)$ - и $\sigma^*(C-O)$ -состояниям углерода, позволяет говорить, что формирование Sn-O-C связей реализуется с участием функциональных групп, содержащих ненасыщенные углерод-кислородные цепочки (гидроксидные, эфирные, эпоксидные, карбонатные и др. функциональные группы).

Анализ структурно-химического состояния оксида олова в полученных композитах методом XANES был проведен с использованием спектров Sn M-края поглощения (рис. 4). Спектр XANES Sn M-края олова отражает переходы с основного Sn 3d уровня на незанятые p или f-состояния в зоне проводимости [15]. В качестве эталона сравнения был измерен спектр порошка кристаллического диоксида олова (рис. 4, кривая 1). Видно, что XANES спектр композита-1 (рис. 4, кривая 2) по форме, количеству максимумов и их энергетическим положениям близок к спектру кристаллического SnO₂. Однако в спектре композита-1 наблюдается нали-

чие интенсивной предкраевой особенности спектра на энергиях фотонов $\sim 487,1$ эВ, наличие которой свидетельствует о наличии определенного количества вакансий кислорода в составе оксида олова [16, 17]. В XANES спектре олова композита-2 (рис. 4, кривая 3) наблюдается заметное понижение тонкой структуры — отмечается слияние основных максимумов спектра поглощения. Кроме того, наблюдается достаточно значительное снижение интенсивности максимума, отвечающего вакансиям кислорода. Всё это свидетельствует об искажениях кристаллической структуры диоксида олова и его доокислении в случае формирования композита на предварительно облученных МУНТ. Данный результат подтверждает химическое взаимодействие дефектного диоксида олова с кислородом функциональных групп, закрепленных на поверхности МУНТ, предварительно обработанных ионным пучком.

Заключение. Методами ПЭМ, а также XPS и XANES, реализованных с применением синхротронного излучения, было исследовано влияние предварительной ионной обработки поверхности МУНТ на особенности формирования композита SnO₂/МУНТ путём химического газофазного осаждения оксида олова на поверхность углеродных трубок. Показано, что облучение ионами аргона с энергией 5 кэВ и дозой $\sim 10^{16}$ ион/см² приводит к активации поверхности МУНТ за счет формирования структурных дефектов с последующим закреплением на них различных кислородсодержащих функциональных групп. Обнаружено, что предварительное ионное облучение МУНТ приводит к увеличению количества олова в композите и более равномерному распределению кластеров оксида олова по поверхности углеродных нанотрубок, что указывает на повышение межфазной адгезии в композите. Показано, что на межфазных интерфейсах «оксид олова — поверхность углеродной трубки» в композите, сформированном на предварительно облученных МУНТ, наблюдается образование химических Sn-O-C связей. Установлено, что образование данных связей реализуется при взаимодействии дефектного диоксида олова с функциональными группами, включающими ненасыщенные углерод-кислородные связи (гидроксидные, эфирные, эпоксидные, карбонатные и др. функциональные группы). Химическое взаимодействие кластеров оксида металла с поверхностью МУНТ может повысить механическую устойчивость композита, а также транспорт электрических зарядов через межфазные границы «оксид металла — поверхность МУНТ» и повысить функциональные характеристики материала.

Благодарности

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

Библиографический список

1. Alaf M., Tocoglu U., Kayis F. [et al.]. Sn/SnO₂/MWCNT composite anode and electrochemical impedance spectroscopy studies for Li-ion batteries // Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct. 2016. Vol. 24, Issue 10. P. 630–634. DOI: 10.1080/1536383X.2016.1221403.
2. Liu H., Zhang W., Yu H. [et al.]. Solution-processed gas sensors employing SnO₂ quantum Dot/MWCNT nanocomposites //

ACS Applied Materials & Interfaces. 2016. Vol. 8, Issue 1. P. 840–846.

3. Раков Э. Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 10. С. 934–973.

4. Rahmandoust M., Ayatollahi M. R. Characterization of carbon nanotube based composites under consideration of defects // Advanced Structured Materials. 2016. Vol. 39. P. 1–220.

5. Sahebian S., Zebarjad S. M., Khaki J. V. [et al.]. The decoration of multi-walled carbon nanotubes with nickel oxide nanoparticles using chemical method // International Nano Letters. 2016. Vol. 6. P. 183–190. DOI: 10.1007/s40089-016-0185-8.

6. Сивков В. Н., Объедков А. М., Петрова О. В. [и др.]. Рентгеновские и синхротронные исследования гетерогенных систем на основе многостенных углеродных нанотрубок // Физика твердого тела. 2015. Т. 57, вып. 1. С. 185–191.

7. 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.

8. Несов С. Н., Корусенко П. М., Болотов В. В. [и др.]. Электронная структура азотсодержащих углеродных нанотрубок, облученных ионами аргона: исследование методами РФЭС и XANES // Физика твердого тела. 2017. Т. 59, вып. 10. С. 2006–2010. DOI: 10.21883/FTT.2017.10.44972.126.

9. Бржезинская М. М., Виноградов А. С., Крестинин А. В. [и др.]. Сравнительное рентгеноабсорбционное исследование фторированных одностенных углеродных нанотрубок // Физика твердого тела. 2010. Т. 52, вып. 4. С. 819–825.

10. Fedoseeva Yu. V., Okotrub A. V., Bulusheva L. G. [et al.]. Insight into effect of water additive on carbon remaining in metal alloys after high-pressure hightemperature diamond synthesis // Diamond and Related Materials. 2016. Vol. 70. P. 46–51. DOI: 10.1016/j.diamond.2016.09.023.

11. Wang L., Han J., Zhu Y. [et al.]. Probing the dependence of electron transfer on size and coverage in carbon nanotube-quantum dot heterostructures // Journal of Phys. Chemistry C. 2015. Vol. 119, Issue 47. P. 26327–26338. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b08681.s001.

12. Kuznetsova A., Popova I., Yates Jr J. T [et al.]. Oxygen-containing functional groups on singlewall carbon nanotubes: NEXAFS and vibrational spectroscopic studies // Journal of the American Chemical Society. 2001. Vol. 123. P. 10699–10704. DOI: 10.1021/ja011021b.

13. Zhou G., Wang D., Yin L. [et al.]. Oxygen bridges between NiO nanosheets and graphene for improvement of lithium storage // ACS Nano. 2012. Vol. 6, Issue 4. P. 3214–3223. DOI: 10.1021/nn300098m.

14. Zhang X., Zhou J., Song H. [et al.]. «Butterfly Effect» in CuO/graphene composite nanosheets: a small interfacial adjustment triggers big changes in electronic structure and Li-ion storage performance // ACS Applied Materials & Interfaces. 2014. Vol. 6, Issue 19. P. 17236–17244.

15. Чувенкова О. А., Домашевская Э. П., Рябцев С. В. [и др.] Исследование поверхностных дефектов в нитевидных кристаллах SnO₂ методами XANES и XPS // Физика твердого тела. 2015. Т. 57, вып. 1. С. 145–152.

16. Manyakin M. D., Kurganskii S. I., Dubrovskii O. I. [et al.]. A novel approach to the electronic structure and surface composition investigations of tin-oxygen system materials by means of X-ray absorption spectroscopy combined with ab initio calculations // Computational Materials Science. 2016. Vol. 121. P. 119–123. DOI: 10.1016/j.commatsci.2016.04.034.

17. Болотов В. В., Корусенко П. М., Несов С. Н. [и др.] XANES- и XPS-исследования процессов, инициированных высоковакуумным отжигом, в слоях композита SnO_x/MWCNT // Физика твердого тела. 2013. Т. 55, вып. № 6. С. 1197–1201.

НЕСОВ Сергей Николаевич, младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

SPIN-код: 6864-0160

AuthorID (РИНЦ): 745539

AuthorID (SCOPUS): 35068425200

Адрес для переписки: nesov55@mail.ru

Для цитирования

Несов С. Н. Применение ионно-лучевой обработки для предварительной активации поверхности многостенных углеродных нанотрубок при формировании композитов с оксидом олова методом химического газофазного осаждения // Омский научный вестник. 2018. № 3 (159). С. 102–106. DOI: 10.25206/1813-8225-2018-159-102-106.

Статья поступила в редакцию 15.03.2018 г.

© С. Н. Несов