

06.1;08.1

Повышение межфазной адгезии на интерфейсе „углеродные нанотрубки/титан“ с помощью облучения ионным пучком

© Е.В. Князев^{1,2}, П.М. Корусенко^{2,3}, Р.К. Макушенко¹, С.Н. Несов^{1,2}, С.Н. Поворознюк^{1,2},
К.Е. Ивлев¹, Д.В. Сивков^{3,4}, О.В. Петрова^{3,4}, А.С. Виноградов³

¹ Омский научный центр СО РАН, Омск, Россия

² Омский государственный технический университет, Омск, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Коми научный центр УрО РАН, Сыктывкар, Россия

E-mail: knyazev@obispc.oscsbras.ru

Поступило в Редакцию 19 октября 2023 г.

В окончательной редакции 13 декабря 2023 г.

Принято к публикации 22 января 2024 г.

Обнаружен и интерпретирован эффект увеличения межфазной адгезии на границе раздела „слой многостенных углеродных нанотрубок–титановая фольга“ в результате облучения ионами аргона. Для характеристики слоя углеродных нанотрубок до и после облучения использована растровая электронная микроскопия. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведен анализ остовных фотоэлектронных спектров атомов углерода, кислорода и титана. Показано, что увеличение адгезии на интерфейсе „многостенные углеродные нанотрубки/Ti“ обусловлено химическим связыванием атомов титана с атомами кислорода функциональных кислородсодержащих групп, формирующихся на поверхности углеродных нанотрубок в результате ее облучения ионным пучком. Существенно, что при этом образования карбидов титана не происходит.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, интерфейс, ионное облучение, электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.09.57560.19772

В настоящее время особое внимание уделяется разработке суперконденсаторов на основе новых композиционных электродных материалов, обладающих повышенной мощностью, длительным сроком службы и высокой скоростью заряда/разряда [1]. Применение в качестве материала для электродов суперконденсаторов нанокomпозитов на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и электропроводящих полимеров позволяет повысить емкостные характеристики суперконденсаторов за счет большой поверхностной площади, увеличивающей емкость двойного электрического слоя, и дополнительного вклада псевдоемкости [2]. Одной из важных проблем при практическом применении данного класса материалов является слабая адгезия МУНТ к токоъемной подложке, что на данный момент решается добавлением в систему полимерных связующих (биндеров), таких как поливинилиденфторид, карбоксиметилцеллюлоза, бутадиен-стирольный латекс и др. [3]. Однако их применение приводит к существенному снижению проводимости электродного материала и, как следствие, к необходимости поиска новых составов биндеров, а также других механизмов повышения адгезии электродного материала к подложке [4]. Другой способ улучшения адгезии основан на ионно-ассистированном напылении тонких пленок [5]. Но при этом происходит аморфизация подложки.

В настоящей работе предложен новый подход к повышению межфазной адгезии МУНТ к поверхности метал-

лической (титановой) подложки, основанный на модифицировании непрерывным ионным пучком поверхности слоев МУНТ, нанесенных аэрозольным распылением на поверхность Ti-фольги с сохранением структурных характеристик слоя.

В работе использовались коммерческие МУНТ (МУНТ-2, производство ИК СО РАН) [6]. Нанесение слоя МУНТ на поверхность титановой фольги осуществлялось аэрозольным распылением суспензии порошка МУНТ в изопропиловом спирте. Слой МУНТ облучался ионами аргона со средней энергией 20 keV и длительностью 2, 5 и 10 min. Оценка межфазной адгезии в системе МУНТ/Ti проводилась путем визуального контроля состояния слоя МУНТ на поверхности Ti-фольги после 1 min обработки в ультразвуковой ванне (Jeken Ultrasonic Cleaner model PS-06A).

Морфология слоев МУНТ исследовалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием электронного микроскопа JEOL JSM-6610 LV. Анализ электронной структуры МУНТ и интерфейса МУНТ/Ti был выполнен методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Остовные C1s, O1s и Ti2p фотоэлектронные (ФЭ) спектры регистрировались с помощью лабораторного спектрометра LAS-3000 (Riber) при использовании AlK α -излучения с энергиями квантов $h\nu = 1486.6$ eV. Шкала энергий связи была откалибрована по пику Au4f $_{7/2}$ (84.0 eV) и уровню Ферми, зарегистрированным на пластинке из

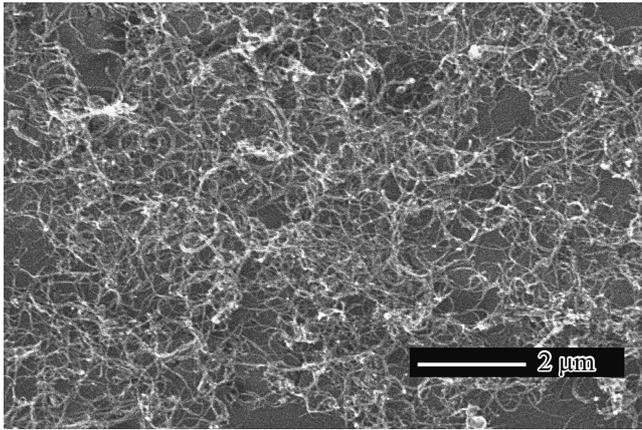


Рис. 1. РЭМ-изображение тонкого слоя МУНТ на титановой подложке.

Количественный элементный состав системы МУНТ/Тi до и после облучения (по данным РФЭС)

Образец	Концентрация, at. %			
	[C]	[O]	[Ti]	[O]/[Ti]
МУНТ/Тi	61.4	26.1	12.5	2.1
2 min облучения	69.6	22.0	8.4	2.6
5 min облучения	67.1	24.0	8.9	2.7
10 min облучения	61.0	27.5	11.5	2.4

чистого золота. Обработка рентгеновских фотоэлектронных спектров проводилась с использованием CasaXPS 2.3.16.

Данные РЭМ (рис. 1) свидетельствуют о наличии разреженного слоя МУНТ на Тi-подложке. Нанотрубки в слое располагаются преимущественно параллельно подложке, образуя множество пересечений и накладываясь друг на друга. На снимках РЭМ наблюдаются участки подложки размером до $1 \times 1 \mu\text{m}$, не покрытые нанотрубками, что обусловлено малой толщиной слоя МУНТ. Для всех режимов облучения существенного изменения морфологии поверхности и нарушения слоя МУНТ после облучения не наблюдалось.

Результаты элементного анализа, проведенного методом РФЭС, представлены в таблице. Для образца МУНТ до облучения концентрация кислорода в 2 раза превышает концентрацию титана, что объясняется наличием оксидного слоя TiO_2 на поверхности фольги, ограничивающего глубину зондирования металлического титана. После облучения наблюдается увеличение отношения $[\text{O}]/[\text{Ti}]$ до значения 2.6, что, по-видимому, связано с образованием на поверхности МУНТ структурных дефектов и оборванных химических связей, на которых происходит закрепление кислородсодержащих функциональных групп (КСФГ) [7].

Качественная оценка степени межфазной адгезии слоя МУНТ к поверхности Тi-подложки была проведена визу-

ально по состоянию слоя МУНТ после ультразвуковой обработки, описанной ранее. На рис. 2, а хорошо видно, что слой МУНТ на поверхности Тi без обработки ионным пучком полностью удаляется при ультразвуковой обработке, что указывает на низкую адгезию слоя МУНТ к титану. Поверхность же слоя МУНТ, облученного ионами даже при минимальном времени воздействия, после ультразвуковой обработки практически не изменила внешний вид, сохраняя цвет и однородность покрытия (рис. 2, б).

Подробный анализ основных $\text{C}1s$, $\text{O}1s$ и $\text{Ti}2p$ -ФЭ спектров образцов МУНТ/Тi как до, так и после облучения ионным пучком позволяет получить более детальное представление о механизмах межфазной адгезии в облученных образцах. В $\text{C}1s$ -ФЭ спектре образца МУНТ/Тi до облучения (рис. 3, а) присутствуют компоненты, соответствующие sp^2 -гибридизованному углероду $\text{C}=\text{C}$ ($\sim 284.6 \text{ eV}$, C1), углероду в составе структурных дефектов ($\sim 285.4 \text{ eV}$, C2), углероду в составе $\text{C}-\text{O}$ ($\sim 286.5 \text{ eV}$, C3) и $\text{C}=\text{O}$ ($\sim 287.5 \text{ eV}$, C4), а также КСФГ $\text{COOH}-$ и $(\text{CO}_3)^{2-}$ ($\sim 289.0 \text{ eV}$, C5) [7].

Рассмотрение $\text{C}1s$ -ФЭ спектра МУНТ/Тi после облучения пучком ионов обнаруживает существенное увеличение ширины на полувысоте (FWHM) ФЭ-линии $\text{C}1s$ от 0.8 до 1.6 eV, что свидетельствует об изменении химического состояния атомов углерода в системе МУНТ/Тi. Кроме того, наблюдается уменьшение относительной интенсивности компонента C1 ($\sim 284.6 \text{ eV}$) и увеличение интенсивностей компонентов C2 ($\sim 285.4 \text{ eV}$), C3 ($\sim 286.5 \text{ eV}$), C4 ($\sim 287.5 \text{ eV}$) и C5 ($\sim 289.0 \text{ eV}$) [7]. В целом это свидетельствует об образовании структурных дефектов на поверхности МУНТ и закреплении вблизи последних КСФГ. Отсутствие в спектре заметного ФЭ-сигнала в области энергий связи $\sim 281.3 \text{ eV}$ [8] указывает на то, что образования связей между атомами титана и углерода и, следовательно, соединений TiC_x не происходит.

На рис. 3, б приведены $\text{Ti}2p_{1/2,3/2}$ -ФЭ спектры МУНТ/Тi для образцов до облучения и после облучения ионами аргона в течение 10 min. Далее будем рассматривать только наиболее интенсивный $\text{Ti}2p_{3/2}$ -спектр. В этом спектре системы МУНТ/Тi до облучения присутствуют компоненты, соответствующие металлическому Тi ($\sim 454.0 \text{ eV}$, Ti1) и окисленным состояниям титана TiO_{1-x} ($\sim 455.5 \text{ eV}$, Ti2), TiO_{2-x} ($\sim 456.5 \text{ eV}$, Ti3) и TiO_2 ($\sim 458.6 \text{ eV}$, Ti4) [8]. Таким образом, титановая фольга может быть охарактеризована оксидными соединениями атомов титана с различной степенью окисления при наличии определенной доли атомов Ti^0 .

В случае $\text{Ti}2p_{3/2}$ спектра МУНТ/Тi после облучения обнаруживается заметное снижение относительной интенсивности компонента Ti1. В свою очередь компоненты Ti2 и Ti3 смещаются в область более высоких энергий связи ($\Delta E \sim 0.2 \text{ eV}$), что может быть связано с доокислением атомов титана в процессе облучения.

Как видно из рис. 3, в, $\text{O}1s$ -ФЭ спектр необлученного образца МУНТ/Тi может быть описан тремя компонента-

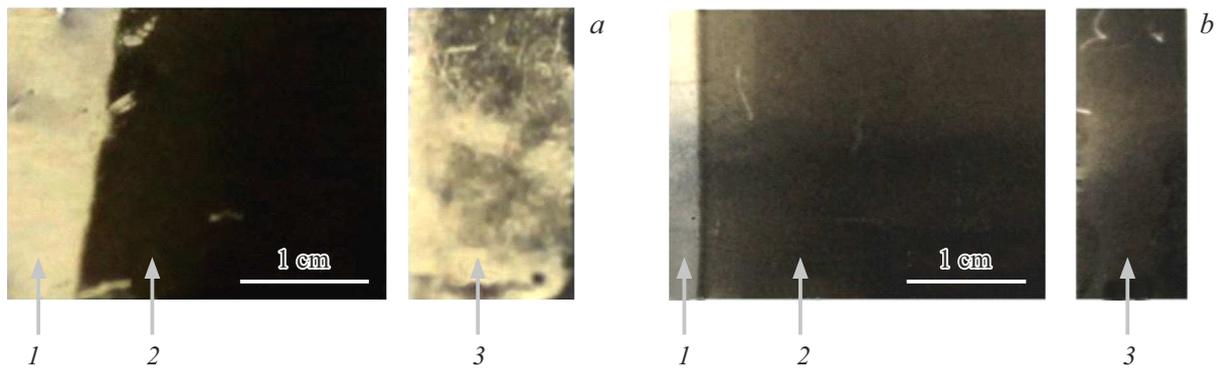


Рис. 2. Фотографии поверхности слоя МУНТ до и после ультразвуковой обработки. *a* — немодифицированный слой МУНТ; *b* — модифицированный слой МУНТ после 2 min облучения ионами аргона. 1 — область подложки, не покрытая слоем МУНТ, 2 — слой МУНТ на подложке, 3 — фрагмент образца МУНТ/Ti после ультразвуковой обработки.

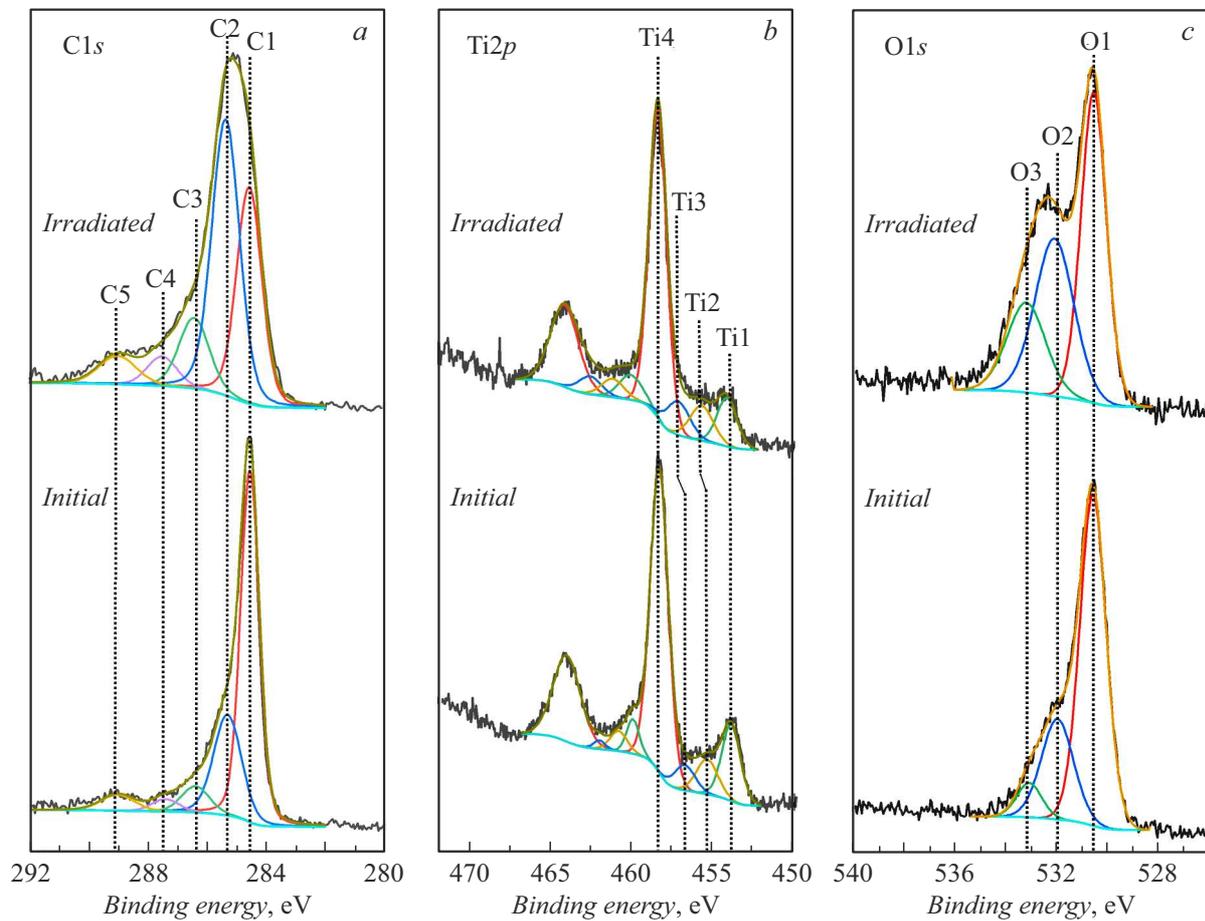


Рис. 3. ФЭ-спектры C1s- (*a*), Ti2p- (*b*) и O1s- (*c*) поверхности образцов МУНТ/Ti до и после 10 min облучения пучком ионов аргона.

ми O1, O2 и O3, соответствующими атомам кислорода, связанным с атомом титана (~ 530.6 eV, O1), а также с атомами углерода в группах C=O (~ 532.1 eV, O2) и C–O (~ 533.3 eV, O3) [8]. В O1s-ФЭ спектре облученного образца наблюдается увеличение относительной интенсивности компонентов O2 и O3, соответствующих кислороду, химически связанному с углеродом,

что хорошо согласуется с данными количественного РФЭС-анализа. Таким образом, можно заключить, что наиболее вероятной причиной увеличения адгезии слоя МУНТ к титановой подложке в результате облучения системы МУНТ/Ti пучком ионов аргона является химическое связывание между атомами металлического титана и кислорода в КСФГ на поверхности МУНТ,

которые формируются вблизи структурных дефектов в стенках нанотрубок.

Проведенные в работе исследования показали, что обработка потоком ионов аргона слоев МУНТ на поверхности титановой фольги способна существенно увеличить межфазную адгезию на границе раздела МУНТ/Ti. Полученный результат может быть использован при разработке новых электродов суперконденсаторов с повышенными энергетическими характеристиками на основе электропроводящих полимеров и углеродных нанотрубок без использования биндера.

Благодарности

В работе использовано оборудование ОмЦКП СО РАН.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ № 21-72-10029. В части исследования поверхности материалов методом РЭМ работа выполнена в рамках государственного задания ОНЦ СО РАН (номер госрегистрации проекта 12021600004-7).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P. Forouzandeh, V. Kumaravel, S.C. Pillai, *Catalysts*, **10**, 969 (2020). DOI: 10.3390/catal10090969
- [2] C. Peng, S. Zhang, D. Jewell, G. Chen, *Nat. Sci.*, **18**, 777 (2008). DOI: 10.1016/J.PNSC.2008.03.002
- [3] D. Bresser, D. Buchholz, A. Moretti, A. Varzi, S. Passerini, *Energy Environ. Sci.*, **11**, 3096 (2018). DOI: 10.1039/C8EE00640G
- [4] S. Eliseeva, M. Kamenskii, E. Tolstopyatova, V. Kondratiev, *Energies*, **13**, 2163 (2020). DOI: 10.3390/en13092163
- [5] W.J. Lee, Y.B. Kim, *Thin Solid Films*, **517**, 1191 (2008). DOI: 10.1016/j.tsf.2008.06.022
- [6] D.V. Krasnikov, A.N. Shmakov, V.L. Kuznetsov, A.V. Ishchenko, *J. Struct. Chem.*, **57**, 1436 (2016). DOI: 10.1134/S0022476616070192
- [7] C.K. Chua, M. Pumera, *J. Mater. Chem.*, **22**, 23227 (2012). DOI: 10.1039/C2JM34358D
- [8] M. Ivanovskaya, E. Ovodok, D. Kotsikau, I. Azarko, M. Micusik, M. Omastova, V. Golovanov, *RSC Adv.*, **10**, 25602 (2020). DOI: 10.1039/d0ra02959a