

06

Формирование слоев пористого кристаллического диоксида олова с использованием композита на основе массивов многостенных углеродных нанотрубок

© С.Н. Несов¹, П.М. Корусенко¹, В.В. Болотов¹,
С.Н. Поворознюк^{1,4}, К.Е. Ивлев¹, Д.А. Смирнов^{2,3}

¹ Омский научный центр СО РАН, Омск, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

³ Institute of Solid State Physics, Dresden University of Technology, Dresden, Germany

⁴ Омский государственный технический университет

E-mail: nesov@obisp.oscsbras.ru

Поступило в Редакцию 16 марта 2017 г.

Предложен новый способ получения слоев пористого кристаллического диоксида олова (SnO_2) из композитов на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и нестехиометрического аморфного оксида олова (МУНТ/ SnO_x). Слой композита МУНТ/ SnO_x , сформированный посредством магнетронного напыления, отжигался на воздухе при температуре 500°C в течение 30 min. В результате был сформирован однородный пористый слой, состоящий из сферических частиц кристаллического SnO_2 с размером $\sim 0.1 \mu\text{m}$. Практически весь углерод при отжиге удаляется в виде газообразных оксидов (остается в незначительном количестве в верхней части слоя пористого SnO_2). Решающую роль в окислении углерода и деструкции МУНТ играет возросшая вследствие магнетронного напыления олова дефектность структуры стенок нанотрубок.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.21.45157.16773

Диоксид олова находит широкое применение в качестве анодного материала литий-ионных аккумуляторов, чувствительного элемента газовых сенсоров [1,2]. Эффективность применения SnO_2 значительно возрастает при использовании пористых структур с высокой удельной

Элементный состав композитов МУНТ/SnO_x до и после отжига

Образец	Точка	Концентрация, at.%				
		C	O	Si	Sn	Fe
Исходный композит	1	83.0	4.7	11.6	0.5	0.2
	2	82.0	6.1	11.1	0.5	0.3
	3	81.0	7.5	10.6	0.6	0.3
После отжига	1	0	68.2	1.5	29.6	0.7
	2	0	67.2	1.6	30.4	0.8
	3	0	66.8	1.4	31.1	0.7

поверхностью. Увеличение удельной поверхности материала позволяет значительно повышать разрядную емкость аккумуляторов, чувствительность газовых сенсоров. При этом получение слоев пористого диоксида олова, однородного по структуре и составу, с отсутствием нежелательных примесей представляет определенные трудности.

В настоящей работе для получения слоев пористого кристаллического диоксида олова использовался композит на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и нестехиометрического аморфного оксида олова МУНТ/SnO_x (рис. 1). Композиты МУНТ/SnO_x (рис. 1, *b*) были сформированы методом магнетронного распыления оловянной мишени (Sn 99.9%) в аргон-кислородной плазме на слоях МУНТ (рис. 1, *a*) толщиной ~ 15 μm, выращенных методом CVD (chemical vapor deposition) при пиролизе смеси ацетонитрила и ферроцена (100 : 2) на подложках SiO₂/Si [3]. Для удаления МУНТ и формирования слоя пористого SnO₂ использовался отжиг на воздухе. Посредством варьирования режимов отжига удалось добиться положительного результата при нагреве композита МУНТ/SnO_x до 500°C в течение 30 min (рис. 1, *c, d*).

Сканирующее электронно-микроскопическое (СЭМ) изображение (рис. 1, *b*), а также результаты ранее проведенных исследований [3,4] показывают, что для композитов МУНТ/SnO_x, сформированных методом магнетронного напыления, наблюдается равномерное покрытие углеродных трубок металлоксидным компонентом. После отжига композита на воздухе формируется однородный слой толщиной порядка 5 μm, состоящий из сферических частиц со средним размером ~ 0.1 μm. Анализ

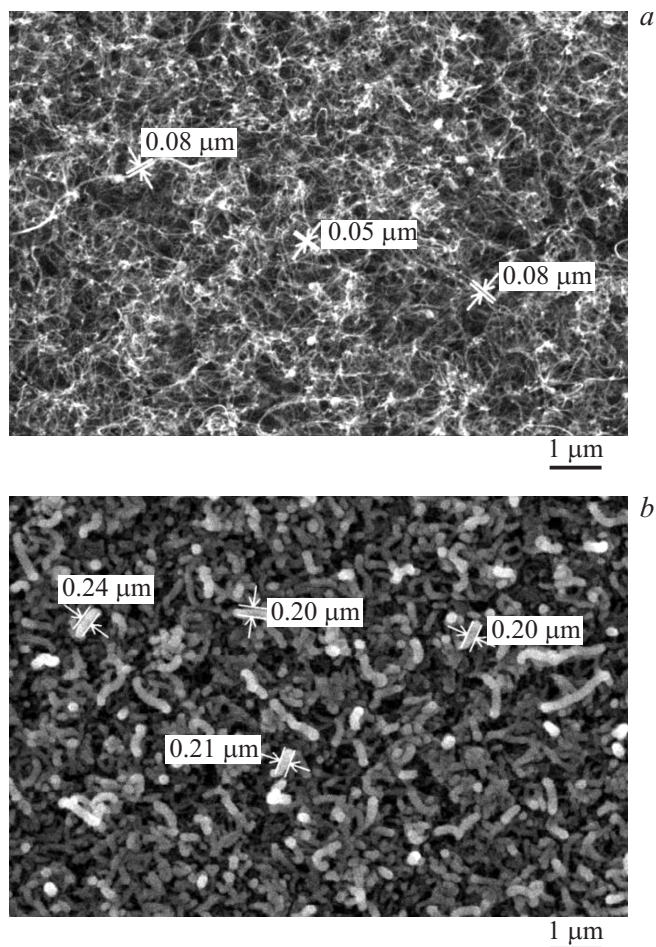


Рис. 1. СЭМ-изображения. *a* — поверхность слоя МУНТ, *b* — поверхность композита МУНТ/SnO_x, *c* — поверхность слоя пористого SnO₂, *d* — торцевой скол пористого SnO₂ на подложке SiO₂/Si.

элементного состава, выполненный по трем точкам посредством EDX (energy-dispersive X-ray spectroscopy), показал отсутствие в отожженном образце углерода, преобладавшего в исходном композите (см. таблицу).

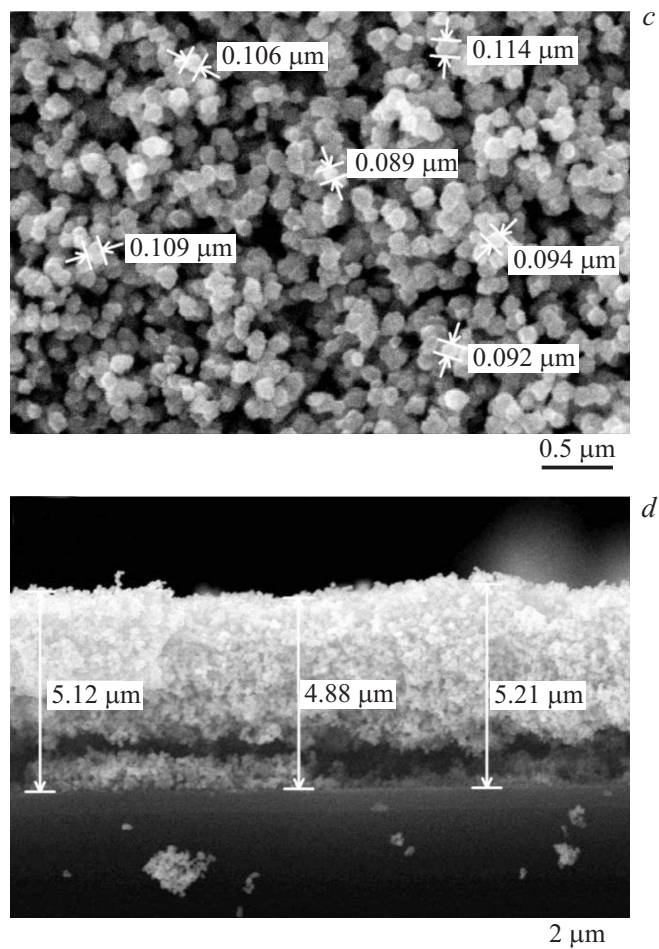


Рис. 1 (продолжение).

Отношение атомных концентраций кислорода и олова для отожженного образца свидетельствует о формировании диоксида олова.

Для анализа атомной структуры и химического состояния олова в композите до и после термической обработки был использован метод XANES (X-ray absorption near edge structure) в режиме измерения

2* Письма в ЖТФ, 2017, том 43, вып. 21

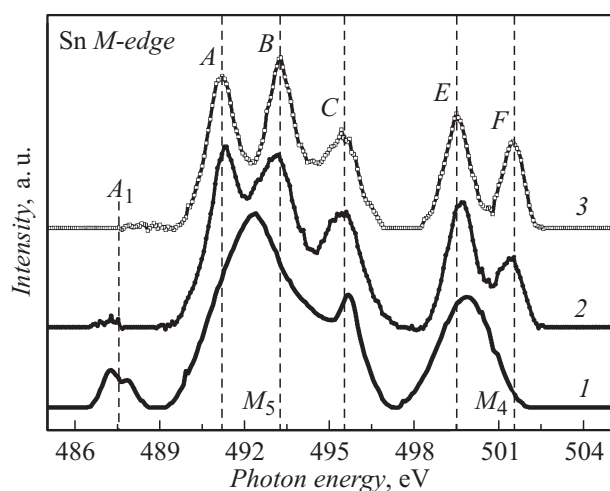


Рис. 2. XANES-спектры Sn *M*-края композита МУНТ/SnO_x до (1) и после (2) отжига на воздухе и кристаллического SnO₂ (3).

тока утечки, реализованный с использованием оборудования российско-германского канала вывода синхротронного излучения электронного накопителя BESSY II (Берлин, Германия). На рис. 2 приведены спектры Sn *M*-края поглощения для порошка кристаллического SnO₂ и композита до и после термической обработки на воздухе. Сравнение формы основных краев поглощения Sn *M*_{5,4} исходного композита и кристаллического SnO₂ указывает на отсутствие дальнего порядка в структуре оксида олова исходного композита и наличие большого количества нескоординированных атомов олова (рис. 2, кривые 1 и 3). Об этом свидетельствует наличие в спектре исходного композита широких слабоструктурированных резонансов с максимумами при энергиях фотонов 492.3 и 500.1 eV соответственно (рис. 2, кривая 1). При этом присутствие интенсивного резонанса A₁ в спектре поглощения исходного композита указывает на наличие большого количества кислородных вакансий в оксиде олова [3–6]. Отжиг композита (рис. 2, кривая 2) приводит к улучшению структурного порядка оксида олова. Об этом свидетельствует подобие формы спектра кристаллического SnO₂ и образца отожженного композита. Кроме того, резонанс A₁ в спектре

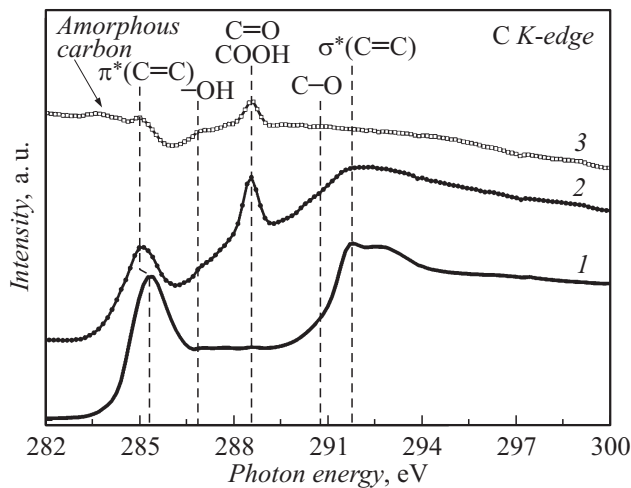


Рис. 3. XANES-спектры C K-края углерода исходного массива МУНТ (1), композита МУНТ/SnO_x до (2) и после (3) отжига на воздухе.

отожженного композита отсутствует. Это указывает на доокисление и кристаллизацию оксида олова при отжиге композита на воздухе.

На рис. 3 приведены XANES-спектры K-края углерода композита МУНТ/SnO_x до и после проведения термообработки. В качестве образца сравнения приведен XANES-спектр углерода исходного массива МУНТ. Сравнение спектров композита МУНТ/SnO_x и массива исходных МУНТ (рис. 3, кривые 1 и 2) свидетельствует о формировании структурных дефектов (вакансий, вакансионных комплексов) и окислении поверхности углеродных нанотрубок в процессе формирования композита методом магнетронного напыления. На это указывает значительное снижение интенсивности $\pi^*(C=C)$ -резонанса, снижение тонкой структуры спектра в области $\sigma^*(C=C)$ -резонанса, а также наличие дополнительных состояний при энергиях фотонов ~ 287 , 288.7 и 290.3 eV, отвечающих состояниям углерода в составе химических связей C–OH, C=O/COOH и C–O–C/CO₃ соответственно [7]. Очевидно, что увеличение дефектности структуры и последующее окисление стенок МУНТ обусловлены относительно высокой энергией частиц олова, осаждаемых на поверхность МУНТ (до 30 eV) при магнетронном

напылении, по сравнению с энергией образования моно- и дивакансий в стенках углеродных нанотрубок ($\sim 8 \text{ eV}$) [8,9].

В XANES-спектре углерода после отжига композита (рис. 3, кривая 3) практически не наблюдается резонансов поглощения, отвечающих графитизированному углероду ($\text{C}=\text{C}$). В спектре присутствуют слабоинтенсивные максимумы, соответствующие углероду в составе гидроксильных/фенольных ($\text{C}-\text{OH}$), а также карбоксильных/карбонильных групп ($\text{C}=\text{O}/\text{COOH}$) при энергиях фотонов ~ 287 и $\sim 288.7 \text{ eV}$ соответственно [3,7]. Кроме того, в низкоэнергетической области спектра поглощения наблюдается присутствие состояний, отвечающих аморфному углероду [10]. Это свидетельствует о деструкции МУНТ в составе композита, обусловленной их термическим окислением.

Учитывая, что толщина анализируемого методом XANES слоя не превышает 10–20 nm [11], а также отсутствие углерода по данным метода EDX (см. таблицу), характеризующего элементный состав по всей толщине слоя, можно сделать вывод, что после отжига композита углерод присутствует лишь в небольших количествах в составе гидроксильных/фенольных, карбоксильных/карбонильных групп, а также в аморфном состоянии преимущественно в поверхностных слоях. Вероятно, основная часть углерода при отжиге удаляется в виде газообразных оксидов. При этом большую роль в окислении углерода и деструкции МУНТ играет возросшая вследствие магнетронного напыления олова дефектность структуры их стенок. Это подтверждается тем фактом, что отжиг на воздухе при тех же режимах исходных МУНТ не приводит к существенной их деструкции.

Таким образом, посредством термической обработки композита МУНТ/ SnO_x на воздухе при 500°C в течение 30 min удалось создать однородный слой пористого кристаллического диоксида олова на подложке SiO_2/Si толщиной $\sim 5 \mu\text{m}$ с характерным размером частиц оксида олова $\sim 0.1 \mu\text{m}$. Данный метод формирования пористого кристаллического SnO_2 является новым и обладает рядом преимуществ перед традиционными методами, такими как электрохимический, золь-гель-процесс (в частности, метод Печини). К ним относятся простота, технологичность, возможность формирования однородного слоя на подложке, отсутствие нежелательных примесей. Сформированный материал является перспективным при изготовлении анодов литий-ионных аккумуляторов. Введение дополнительных легирующих примесей, в частности, на этапе магнетронного напыления расширит сферу применения формируемого материала.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 15-42-04308 р_сибирь_a и 16-08-00763 а. Авторы выражают благодарность Ю.А. Стенькину, В.Е. Росликову за подготовку образцов для исследований, а также дирекции Берлинского центра им. Гельмгольца, координаторам российско-германской лаборатории синхротронного кольца BESSY II (Берлин, Германия) и руководству ОмЦКП СО РАН за предоставленное оборудование для исследований.

Список литературы

- [1] Yin L., Chai S., Wang F. et al. // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. N 8. P. 9433.
- [2] Li C., Lv M., Zuo J. et al. // *Sensors.* 2015. V. 15. P. 3789.
- [3] Несов С.Н., Болотов В.В., Корусенко П.М. и др. // *ФТТ.* 2016. Т. 58. В. 5. С. 966.
- [4] Болотов В.В., Корусенко П.М., Несов С.Н. и др. // *ФТТ.* 2013. Т. 55. В. 6. С. 1197.
- [5] Manyakin M.D., Kurganskii S.I., Dubrovskii O.I. et al. // *Comp. Mater. Sci.* 2016. V. 121. P. 119.
- [6] Korusenko P.M., Nesov S.N., Bolotov V.V. et al. // *Nucl. Instrum. Meth. B.* 2017. V. 394. P. 37.
- [7] Fedoseeva Yu.V., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. et al. // *Diam. Relat. Mater.* 2016. V. 70. P. 46.
- [8] Alexeeva O.K., Fateev V.N. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. V. 41. N 5. P. 3373.
- [9] Yang G., Kim B.-J., Kim K. et al. // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 31861.
- [10] Fedoseeva Y.V., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. et al. // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 9379.
- [11] Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Fedoseeva Y.V. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. P. 23741.