

## Формирование нанокompозитных структур на основе углеродных нанотрубок и оксида титана, легированного азотом

© Е.В. Князев<sup>1,2</sup>, С.Н. Несов<sup>1,2</sup>, В.В. Болотов<sup>1</sup>, Д.В. Соколов<sup>1</sup>, С.Н. Поворознюк<sup>1,2</sup>,  
К.Е. Ивлев<sup>1</sup>, С.А. Матюшенко<sup>1</sup>, Е.В. Жижин<sup>3</sup>, А.В. Королева<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Омский научный центр СО РАН,  
Омск, Россия

<sup>2</sup> Омский государственный технический университет,  
Омск, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: knyazevyegor@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 28 октября 2024 г.

Принята к публикации 30 октября 2024 г.

Исследуется морфология и химическое состояние композитных структур углеродные нанотрубки — оксид титана, модифицированных ионным облучением. Методами растровой электронной микроскопии показано изменение морфологии поверхности композита после облучения. Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали наличие азота в структуре композита после облучения, оценка химического состояния поверхности свидетельствует о внедрении азота в структуру композита. Измерение проводимости слоев нанокompозита показало увеличение проводимости после ионных обработок.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, оксид титана, ионное облучение, растровая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59588.6487PA

Активное развитие портативной электроники и электрических транспортных средств вызывает необходимость поиска новых технологических решений для химических источников тока, таких как литий- и натрий-ионные аккумуляторы и суперконденсаторы (СК). Одним из перспективных видов устройств являются СК, поскольку они позволяют накапливать высокие плотности энергии и обладают высокими скоростями заряда и разряда [1]. Важнейшей характеристикой суперконденсаторов является емкость. Для суперконденсаторов емкость формируется из двух основных составляющих. Первая — емкость двойного электрического слоя (ДЭС), которая пропорциональна удельной площади поверхности. Вторая составляющая емкости — это псевдоемкость, которая обеспечивается быстрыми окислительно-восстановительными реакциями на границе раздела электрод–электролит. В качестве материалов для электродов СК широко применяются нанокompозиты на основе углеродных нанотрубок (УНТ) и наночастиц оксидов переходных металлов ( $MnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $FeO$  и т.д.) [2]. В данном случае углеродные нанотрубки обеспечивают высокую активную поверхность электрода, а металлоксидные наночастицы — прирост псевдоемкости. Однако нанокompозиты такого типа, как правило, обладают низкой электропроводностью, что существенно снижает скорости заряда/разряда и может негативно сказываться на емкостных характеристиках. Легирование металлоксидных наночастиц проводящими

добавками повышает их электропроводность [3]. С другой стороны, повышение проводимости электродного материала может быть достигнуто и легированием углеродных нанотрубок [4]. В качестве методов легирования наноматериалов весьма эффективным методом является ионно-лучевое воздействие. Облучение материалов непосредственно легирующими элементами, например азот, позволяет не только функционализировать поверхность наноматериалов, но и формировать новые химические соединения в составе  $Ti$ ,  $C$  и  $N$ , обеспечивающие улучшение свойств композитных материалов [5].

В работе исследуется структура, химическое состояние и электрофизические характеристики композитных материалов на основе углеродных нанотрубок и оксида титана (УНТ/ $TiO_2$ ), легированных азотом методом ионной имплантации.

Исследованы композитные структуры, представляющие собой слои УНТ, покрытые пленкой оксида титана. Для формирования нанокompозита УНТ/ $TiO_2$  использовались коммерческие УНТ марки МУНТ-2 производства ИК СО РАН. Формирование слоя УНТ проводилось методом аэрозольного напыления суспензии УНТ на ситалловую подложку, разогретую до  $80^\circ C$ . Для приготовления суспензии 20 mg порошка УНТ добавлялось в 50 ml изопропилового спирта после чего диспергировалось в ультразвуковой ванне в течение 4 часов. После нанесения толщина слоя УНТ на подложке составляла 1–5  $\mu m$ , а нанотрубки располагались преимущественно

в виде горизонтально ориентированных разупорядоченных массивов.

Оксид титана наносился на поверхность слоя УНТ методом магнетронного распыления титановой мишени на установке ВУП-5М. Рабочий объем камеры откачивался до давления не более  $5 \cdot 10^{-2}$  Па, после чего осуществлялся напуск аргона в рабочую камеру до давления  $\sim 1$  Па. Процесс распыления проводился при напряжении магнетрона 450 В и токе 250 мА. Толщина полученной пленки оксида титана составила  $\sim 100$  нм.

Легирование оксида титана азотом осуществлялось методом ионной имплантации на установке „Композит“. Рабочая камера установки откачивалась до остаточного давления не выше  $5 \cdot 10^{-3}$  Па, после чего в камеру подавался рабочий газ — азот — до давления  $\sim 5 \cdot 10^{-2}$  Па. Ионизация рабочего газа производилась в скрещенных электрическом и магнитном полях Пеннинга при напряжении 400 В. Далее поток ионов азота направлялся к мишени под действием ускоряющего напряжения 20 кВ. Длительность процесса ионного облучения составляла 30 min.

Исследование морфологии и структуры нанокompозитов проводилось на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Jeol JSM 6610-LV с энергодисперсионным анализатором Inca X-Act.

Структурно-химическое состояние поверхности композита УНТ/TiO<sub>2</sub> исследовалось с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с применением лабораторного электронного спектрометра ESCALAB 250 Xi и монохроматизированного AlK <sub>$\alpha$</sub> -излучения ( $h\nu = 1486.6$  eV). Обзорные и остовные ФЭ-спектры (C1s, O1s и Ti2p) регистрировались при энергии пропускания анализатора 50 eV и 20 eV, соответственно. Количественный элементный анализ проводился по обзорным РФЭС-спектрам с применением метода коэффициентов элементной чувствительности.

Удельная проводимость нанокompозита УНТ/TiO<sub>2</sub> измерялась стандартным четырехзондовым методом на зондовой станции 13 МП-0.5-001 с линейно расположенными позолоченными вольфрамовыми зондами на расстоянии 1 mm друг от друга. Определение значения удельной проводимости проводилось по формуле

$$\sigma = 0.22 \cdot \frac{I}{U \cdot d}, \quad (1)$$

где  $d$  — толщина образца,  $U$  и  $I$  — разность потенциалов и ток между внутренними и внешними зондами. Для определения проводимости слоя производилось не менее 20 измерений на различных участках для каждого образца.

В результате аэрозольного напыления суспензии УНТ на подложке формируется плотный слой УНТ, расположенных преимущественно параллельно подложке и имеющих множество точек пересечения с соседними трубками (рис. 1, а). Внешний диаметр нанотрубок в слое, по данным РЭМ, составляет 15–20 нм.

Значения проводимости слоя композита УНТ/TiO<sub>2</sub> до и после облучения ионами азота

Образец	Проводимость, S/cm
УНТ	$0.2 \pm 0.01$
УНТ/TiO <sub>2</sub>	$0.14 \pm 0.01$
УНТ/TiO <sub>2</sub> после облучения	$0.39 \pm 0.03$

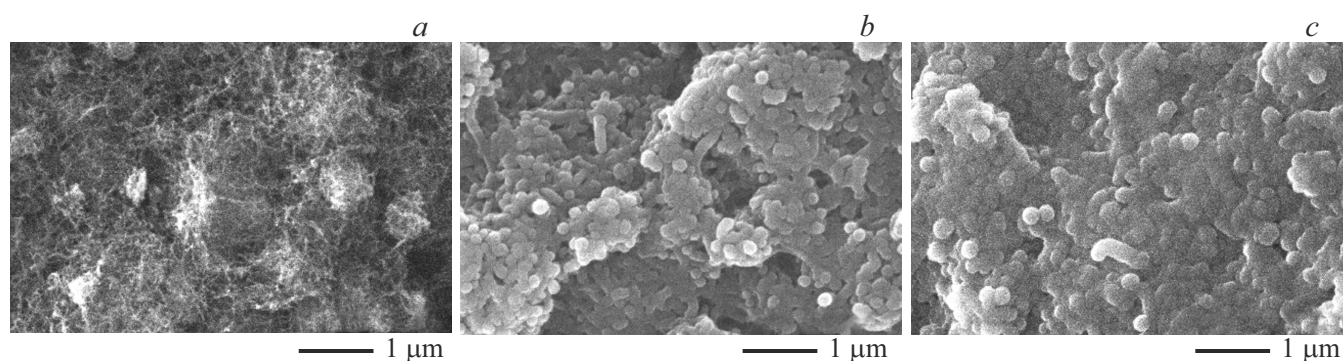
Анализ РЭМ-изображений композита УНТ/TiO<sub>2</sub> свидетельствует о формировании на поверхности слоя УНТ сплошной пленки оксида титана толщиной  $\sim 80$ –100 нм. На поверхности наблюдается структура, состоящая из округлых и вытяженных зерен диаметром 90–150 нм с четкими границами (рис. 1, б). Облучение ионами азота существенно не меняет морфологию поверхности композита. Наблюдается сглаживание границ зерен оксида титана после облучения (рис. 1, в), что может быть связано с оплавлением частиц оксида титана в результате ионного воздействия [6].

По данным РФЭС, состав композита УНТ/TiO<sub>2</sub> до облучения составлял: С — 31.1 at.%, О — 48.7 at.%, Ti — 20,2 at.%. На рис. 2, а представлен обзорный РФЭС-спектр образца УНТ/TiO<sub>2</sub> до и после ионного облучения. В спектре исходного образца присутствуют фотоэлектронные линии кислорода (O1s,  $\sim 529$  eV), титана (Ti2p,  $\sim 460$  eV) и углерода (C1s,  $\sim 285$  eV). В спектре облученного композита изменяется интенсивность линий титана, кислорода и углерода, а также в спектре появляется линия азота (N1s,  $\sim 400$  eV). Существенное увеличение интенсивности линии углерода (C1s,  $\sim 285$  eV) обусловлено тем, что ионное облучение приводит к генерации дефектов в структуре образца (вакансий и междоузельных атомов). Такие дефекты способствуют закреплению на поверхности слоя TiO<sub>2</sub> различных функциональных групп, в том числе углеродсодержащих [7].

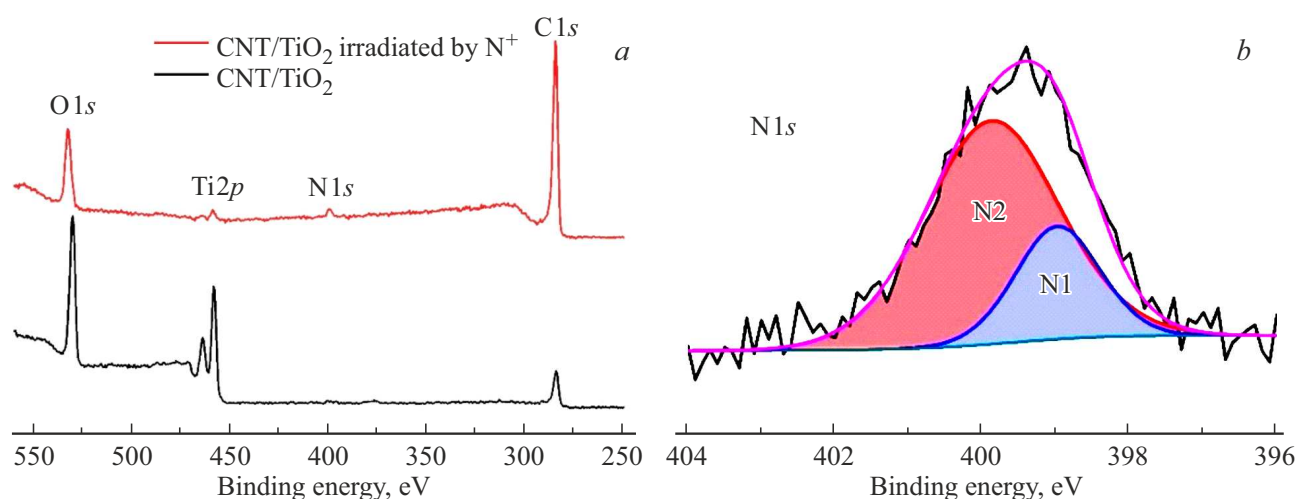
Для оценки химического состояния азота в структуре оксида титана после облучения проведен анализ РФЭС-спектра N1s (рис. 2, б), позволяющий выделить две компоненты. Компонента N1 при энергии 398.9 eV соответствует азоту в составе химической связи с углеродом (C-N). Компонента при энергии 399.8 eV соответствует азоту в составе химического соединения Ti-O-N при внедрении атомов азота в междоузельное пространство в структуре TiO<sub>2</sub> [5,8].

Результаты исследований изменения проводимости четырехзондовым методом показывают, что нанесение пленки оксида титана снижает проводимость композита по сравнению со слоем исходных нанотрубок (таблица). Облучение ионами азота поверхности композитной структуры УНТ/TiO<sub>2</sub> существенно повышает проводимость слоя.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод о существенном изменении структуры припо-



**Рис. 1.** РЭМ-изображения: *a* — поверхности слоя УНТ; *b* — поверхности композита УНТ/TiO<sub>2</sub>; *c* — поверхности композита УНТ/TiO<sub>2</sub> после облучения ионами азота.



**Рис. 2.** *a* — Обзорные РФЭС-спектры поверхности композита УНТ/TiO<sub>2</sub> до и после облучения ионами азота; *b* — РФЭС-спектр N1s композита УНТ/TiO<sub>2</sub> после облучения ионами азота.

верхностных слоев композита УНТ/TiO<sub>2</sub> в результате облучения. Это может быть связано с формированием структурных дефектов при облучении, а также встраиванием азота в структуру оксида титана. Данные РЭМ указывают на сглаживание зеренных границ структуры композита УНТ/TiO<sub>2</sub>. В то же время данные РФЭС свидетельствуют о внедрении атомов азота в приповерхностные слои композита УНТ/TiO<sub>2</sub> в процессе облучения. Внедрение азота в структуру композита УНТ/TiO<sub>2</sub> сопровождается существенным повышением проводимости слоя. Таким образом, легирование композита УНТ/TiO<sub>2</sub> азотом методом ионной имплантации является эффективным способом модификации поверхностных слоев оксида титана.

#### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках регионального гранта Российского научного фонда № 24-29-20110.

#### Благодарности

Исследования методом РФЭС проведены на безвозмездной основе с использованием оборудования Ресурсного центра „Физические методы исследования поверхности“. Авторы выражают признательность Санкт-Петербургскому государственному университету за исследовательский проект АААА-А19-119082790069-6. В работе было использовано оборудование Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] Waris, M.S. Chaudhary, A.H. Anwer, S. Sultana, P.P. Ingole, Sh.A. Nami, M.Z. Khan. *Energy Fuels* **37**, 19433 (2023). DOI: 10.1021/acs.energyfuels.3c03213

- [2] B.B. Beenarani, C.P. Sugumaran. IEEE Trans. Nanotechnol. **20**, 215 (2021). DOI: 10.1109/TNANO.2021.3059524
- [3] A. Hodaei, A.S. Dezfūli, H.R. Naderi. J. Mater. Sci. Mater. Electron. **29**, 14596 (2018). DOI: 10.1007/s10854-018-9595-x
- [4] G.V. Nenashev, M.S. Istomina, R.S. Kryukov, V.M. Kondratev, I.P. Shcherbakov, V.N. Petrov, V.A. Moshnikov, A.N. Aleshin. Molecules **27**, 8000 (2022). DOI: 10.3390/molecules27228000
- [5] M. Pisarek, M. Krawczyk, M. Hołdyski, W. Lisowski. ACS Omega **5**, 8647 (2020). DOI: 10.1021/acsomega.0c00094
- [6] X.D. Zheng, F. Ren, G.X. Cai, M.Q. Hong, X.H. Xiao, W. Wu, Y.C. Liu, W.Q. Li, J.J. Ying, C.Z. Jiang. J. Appl. Phys. **115**, 184306 (2014). DOI: 10.1063/1.4876120
- [7] S.N. Nesov, V.S. Kovivchak, A.M. Badamshin. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **531**, 74 (2022). DOI: 10.1016/j.nimb.2022.09.025
- [8] E. Fazio, A.M. Mezzasalma, L. D’Urso, S. Spadaro, F. Barreca, G. Gallo, F. Neri, G. Compagnini. J. Nanomater. **2020**, 2901516 (2020). DOI: 10.1155/2020/2901516

*Редактор Е.Ю. Флегонтова*