УДК 538.975:539.24:54.03

# СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА

© 2019 г. В. С. Ковивчак<sup>1, 2,</sup> \*, Ю. Г. Кряжев<sup>2, 3</sup>

<sup>1</sup>Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 644077 Омск, Россия <sup>2</sup>Омский научный центр СО РАН, 644024 Омск, Россия <sup>3</sup>Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040 Омск, Россия \*E-mail: kvs@univer.omsk.su Поступила в редакцию 18.07.2018 г. После доработки 12.08.2018 г. Принята к публикации 22.08.2018 г.

Исследовано воздействие мощного ионного пучка наносекундной длительности на слои промышленных полимеров (хлорированного поливинилхлорида, поливинилового спирта), содержащих каталитические добавки (органические и неорганические соединения железа). Установлено, что в зависимости от природы полимера, каталитической добавки, режимов облучения мощным ионным пучком на поверхности облученного полимера формируются слои углеродных нановолокон или углеродная пена. Наиболее вероятный диаметр углеродных нановолокон составляет 70 нм для хлорированного поливинилхлорида и 40 нм для поливинилового спирта. Обсужден возможный механизм влияния каталитической добавки на формирование наноструктурированного углерода на поверхности исследованных полимеров при воздействии мощного ионного пучка.

**Ключевые слова:** мощный ионный пучок, полимеры, морфология поверхности, углеродные наноструктуры, катализаторы.

DOI: 10.1134/S0207352819050093

#### введение

Воздействие импульсных пучков заряженных частиц, импульсного лазерного излучения на различные полимерные материалы имеет большие перспективы для создания различных элементов гибкой электроники [1], например микросуперконденсаторов [2]. При таких воздействиях на поверхности полимерных слоев могут быть созданы слои поликристаллического графита [3], алмазоподобные пленки [4], углеродные нановолокна [5], углеродные нанолисты [6], графеновые слои [7]. Импульсное энергетическое воздействие приводит к сильному нагреву тонкого поверхностного слоя полимера, приводящему к быстрому его плавлению, разложению до обогашенного углеродом остатка и последующей его трансформации в углеродный наноматериал, вид которого зависит от интенсивности воздействия и наличия в полимере каталитических добавок. В зависимости от уровня энерговклада в поверхностный слой полимера могут быть получены слои углеродного материала с различными характеристиками. В настоящее время наиболее широко для этих целей используется импульсное лазерное излучение. Так воздействие импульсного лазерного излучения с длиной волны  $\lambda = 10.6$  мкм на полиимил позволяет трансформировать поверхностный слой полиимида в слой лазерно-индуцированного графена, обладающего высокой проводимостью [7]. Однако малый радиус лазерного излучения не позволяет при сканировании луча по поверхности полимера обеспечить высокую пространственную однородность слоя углеродного материала, что требуется для большинства применений в микроэлектронике. Мощный ионный пучок (МИП), имеющий большую площадь сечения, является перспективным инструментом для создания слоев наноструктурированного углерода на большой площади поверхности полимера.

Целью настоящей работы является сравнительное исследование формирования наноструктурированного углерода на доступных, выпускаемых в промышленном масштабе полимерах — хлорированном поливинилхлориде (ХПВХ) и поливиниловом спирте (ПВС) под действием мощного ионного пучка наносекундной длительности.



**Рис. 1.** Углеродные волокна на поверхности ПВС после однократного воздействия мощным ионным пучком с плотностью тока 80 А/см<sup>2</sup>.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования выбраны тонкие слои ХПВХ и ПВС, содержащие до 10 мас. % каталитической добавки. В качестве такой добавки использовали как органические (ферроцен –  $Fe(C_5H_5)_2$ ), так и неорганические (FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O и  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) соединения железа. Причем в случае ПВС использовали только неорганические водорастворимые соединения железа. Слои ХПВХ (толщиной до 10 мкм) наносили из их разбавленных растворов в летучем органическом растворителе тетрагидрофуране на полупроводниковые и диэлектрические подложки. Слои ПВС наносили из водных растворов. Для удаления растворителя слои выдерживали при комнатной температуре в течение нескольких суток и затем в сушильном шкафу в течение 4 ч. при температуре до 100°С (для ХПВХ) и в течение 6 ч. при температуре до 70°С (для ПВС) Облучение проводили на ускорителе "Темп" протон-углеродным пучком (30% Н<sup>+</sup> и 70% С<sup>+</sup>) с энергией частиц до  $E \approx 200$  кэВ, длительностью импульса облучения  $\tau = 60$  нс, в диапазоне плотностей тока пучка 50-150 А/см<sup>2</sup>. В экспериментах варьировалась плотность тока пучка ј и число импульсов облучения n. Оценочные значения пробегов ионов используемого пучка в исследуемых полимерах составляют ~0.7 мкм для ионов углерода и ~4 мкм для протонов. Морфологию поверхности и состав полимерных слоев исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (JSM-6610LV, "JEOL" с энергодисперсионным анализатором Inca-350). На поверхность полимерных слоев, имеющих низкую проводимость, перед электронно-микроскопическим исследованием наносили тонкий слой (~10 нм) платины.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ПВС относится к полимерам, которые могут быть трансформированы в наноструктурированный углерод при относительно низкой температуре термической обработки [8]. Однако данных об импульсной термической обработке ПВС, в том числе МИП отсутствуют. Воздействие МИП на слои чистого ПВС (как и для случая ХПВХ) приводит к образованию в поверхностном слое пор различного размера. Морфология поверхности ПВС, содержащего каталитические добавки водорастворимых солей железа после воздействия МИП сильно зависит от плотности тока ионного пучка. Так при плотностях тока пучка не превышающих 50 А/см<sup>2</sup> происходит образование преимущественно мелких пор. Рост плотности тока пучка до ~80 А/см<sup>2</sup> приводит к образованию не только пор, но и формированию на поверхности ПВС тонкого слоя (≤0.5 мкм) углеродных волокон (рис. 1). Характерный (наиболее вероятный) диаметр волокон составляет 40 нм, а длина не превышает 0.8 мкм. Диаметр пор находится в диапазоне от 0.04 мкм до ~1.5 мкм, а их поверхностная плотность составляет  $2.6 \times 10^8$  см<sup>-2</sup>. Из всех исследованных полимеров под действием МИП на ПВС формируются самые короткие углеродные волокна. По данным энергодисперсионного анализа усредненное содержание углерода в анализируемом поверхностном слое (толщиной ~3 мкм) составляет 73.4 ат. % для необлученного полимера и 83.6 ат. % для облученного МИП с плотностью тока ~80 А/см<sup>2</sup>. Увеличение плотности тока выше ~80 A/см<sup>2</sup> приводит к существенному уменьшению числа областей на поверхности полимера, где происходит формирование углеродных нановолокон и увеличению размеров образующихся пор. Наиболее сильно это проявляется при облучении с плотностью тока пучка ~150 А/см<sup>2</sup>. На поверхности наблюдаются единичные области, содержащие углеродные нановолокна. Усредненное содержание углерода в поверхностном слое снижается до 75.1 ат. %. При этом практически вся облученная поверхность покрыта порами различного размера. Столь узкий диапазон плотности тока, при котором на поверхности ПВС под действием МИП формируются углеродные нановолокна, может быть обусловлен составом и давлением газообразных продуктов термического разложения как ПВС [9], так и кристаллогидратов солей железа, используемых в качестве катализатора. Выделение большого количества газообразных продуктов при воздействии МИП на ПВС приводит к интенсивному порообразованию, удалению части поверхностного слоя полимера потоком этих газообразных продуктов.

Для оценки влияние кристаллогидратов солей железа на формирование поверхностного релье-

фа полимера облученного МИП эти соли добавлялись в ранее изученный полимер (ХПВХ). При облучении ХПВХ, содержащего 10 мас. % FeCl<sub>3</sub> ·  $\cdot$  6H<sub>2</sub>O, МИП с плотностью тока 50–100 A/см<sup>2</sup>, на его поверхности образуются углеродные волокна, а в нижележащем слое полимера – поры. Увеличение плотности тока пучка до 150 А/см<sup>2</sup> приводит к значительному росту количества пор и уменьшение областей содержащих углеродные волокна (рис. 2а). В основном волокна наблюдаются на поверхности между порами. Характерный лиаметр составляет 70 нм. Увеличение числа импульсов облучения до 10 приводит к образованию на части облученной поверхности полимера пены из углеродного материала (рис. 26). Усредненное содержание углерода в анализируемом поверхностном слое (толщиной ~3 мкм) составляет 92.5 ат. %. Средний поперечный размер ячейки составляет 0.8 мкм, толщина стенок меняется в диапазоне от 50 до 160 нм. Поверхностная плотность ячеек достигает  $1 \times 10^8$  см<sup>-2</sup>. В то же время на части поверхности могут оставаться фрагменты полимера, содержащего углеродные волокна. Похожая развитая морфология поверхности наблюдается и при использовании в качестве катализатора нитрата железа (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  $\cdot$  9H<sub>2</sub>O).

Приведенные данные показывают, что использование в качестве каталитической добавки кристаллогидратов солей железа (FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O и Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O) для исследованных полимеров существенно меняет морфологию поверхности и концентрацию образующихся на облученной поверхности углеродных волокон. Термическое разложение этих солей железа включает сложные механизмы дегидратации, гидролиза, испарения, фазовых превращений. При нагреве с постоянной скоростью (20°С/мин) разложение FeCl<sub>3</sub> ·  $\cdot$  6H<sub>2</sub>O начинается при температуре 97°C и завершается при 437°С, а для Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O, соответственно, при 55°С и 166°С [10]. Для воздействия МИП на полимеры характерны высокие скорости нагрева и температуры поверхностного слоя полимера, что приводит к быстрому плавлению, разложению, как самого полимера, так и каталитической добавки, образованию углеродсодержащего остатка и росту нановолокон. При этих vсловиях газообразные продукты термического разложения кристаллогидратов солей железа имеют высокое давление, что обеспечивает интенсивное порообразование в облученном слое, находящемся в расплавленном состоянии. Разница в температурах плавления ХПВХ и ПВС (~220°С и ~180°С, соответственно) объясняет значительно большую концентрацию пор в ПВС по сравнению с ХПВХ. Интенсивное газовыделение протекает в течение действия ионного пучка. Наличие газообразных продуктов разложения  $(H_2O, HCl, Cl_2, O_2, NO_2)$  над поверхностью облу-



**Рис. 2.** Углеродные волокна на поверхности ХПВХ после воздействия мощным ионным пучком с плотностью тока 150 А/см<sup>2</sup> и числом импульсов: 2 (а) и 10 (б).

ченного полимера может также влиять на процессы каталитического синтеза нановолокон из углеродсодержашего остатка полимера. Многократное воздействие мощным ионным пучком с высокой плотностью тока пучка приводит к объединению пор с образованием сотообразной структуры поверхностного слоя, карбонизации тонких стенок пор последующими импульсами облучения. По мере увеличения числа импульсов облучения характерный размер сот меняется незначительно, что, вероятно, связно со свободным удалением продуктов разложения из нижележащего слоя полимера. При низких плотностях тока пучка (<50 A/см<sup>2</sup>) образования сотовой структуры на поверхности исследованных полимеров не обнаружено. В целом характер поверхностной морфологии облученного МИП полимера зависит не только от режимов облучения, но и от природы полимера и каталитической добавки.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования показали возможность синтеза наноструктуриро-

ванного углерода на поверхности поливинилового спирта, содержащего добавки водорастворимых солей железа при воздействии мощным ионным пучком только с плотностью тока пучка ~80 A/см<sup>2</sup>. Использование кристаллогидратов солей железа в качестве каталитической добавки для хлорированного поливинилхлорида обеспечивает формирование углеродной пены на поверхности полимера при многократном воздействии мощного ионного пучка с высокой плотностью тока.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена по государственному заданию Омского научного центра СО РАН в соответствии с Программой ФНИ ГАН на 2013-2020 годы (номер госрегистрации проекта в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17- 0363-2019-0007).

В работе было использовано оборудование Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Rahimi R., Ochoa M., Ziaie B. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 26. № 8. P. 16907. doi 10.1021/acsami.6b02952

- In J.I., Hsia B., Yoo J-H., Hyun S. etc al. // Carbon. 2015. V. 83. P. 144. doi 10.1016/j.carbon.2014.11.017
- Qin Z., Huang X., Wang D., He T. et al. // Suface and interface analysis. 2000. V. 29. P. 514. doi 10.1002/1096-9918(200008)29:8<514::AID-SIA895>3.0.CO;2-Q
- Huang S.M., Lu Y.F., Sun Z., Luo X.F. // Surface and Coatings Technology. 2000. V. 125. P. 25. doi 10.1016/S0257-8972(99)00565-4
- 5. Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Запевалова Е.С. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 3. С. 84. doi 10.1134/S1063785016020103
- Qian M., Zhou Y.S., Gao Y., Park J.B. et al. // Carbon. 2011. V. 49. P. 5117. doi 10.1016/j.carbon.2011.06.096
- 7. Lin J., Peng Z., Liu Y., Ruiz-Zepeda F. et al. // Nature communications. 2014. V. 5. P. 5714. doi 10.1038/ ncomms6714
- Krivoruchko O.P., Maksimova N.I., Zaikovskii V.I., Salanov A.N. // Carbon. 2000. V. 38. P. 1075. doi 10.1016/S0008-6223(99)00225-0
- Shie J-L., Chen Y-H., Chang C-Y., Lin H-P. et al. // Energy & Fuels. 2002. V. 16. P. 109. doi 10.1021/ ef010082s
- 10. *Müller M., Villalba J.C., Anaissi F.J.* // Semina: Ciencias Exatas Tecnologicas. 2014. V. 35. № 1. P. 9. doi 10.5433/1679-0375.2014v35n1p9

# Synthesis of Nanostructured Carbon on the Surface of Commercial Polymers under Action a High Power Ion Beam

# V. S. Kovivchak, Yu. G. Kryazhev

The action of a high power ion beam of nanosecond duration on the layers of commercial polymers (chlorinated polyvinyl chloride, polyvinyl alcohol) containing catalytic additives (organic and inorganic iron compounds) was studied. It has been found that, depending on the nature of the polymer, the catalytic additive, the irradiation regimes of a high power ion beam, layers of carbon nanofibers or carbon foam form on the surface of the irradiated polymer. The most probable diameter of carbon nanofibers is 70 nm for chlorinated polyvinyl chloride and 40 nm for polyvinyl alcohol. The possible mechanism of the influence of the catalytic additive on the formation of nanostructured carbon on the surface of the investigated polymers under the action of a high power ion beam is discussed.

Keywords: high power ion beam, polymers, surface morphology, carbon nanostructures, catalyst.