

УДК 538.975:539.24:54.03

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЕВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА

© 2020 г. В. С. Ковивчак^{a, b, *}

^aОмский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, 644077 Россия

^bОмский научный центр СО РАН, Омск, 644024 Россия

*e-mail: kvs_docent@mail.ru

Поступила в редакцию 24.07.2019 г.

После доработки 27.08.2019 г.

Принята к публикации 27.08.2019 г.

Исследовано влияние каталитических добавок (органических и неорганических соединений различных металлов) в хлорированном поливинилхлориде на формирование углеродных нановолокон на его поверхности при воздействии мощного ионного пучка наносекундной длительности. Установлено, что оптимальным катализатором для хлорированного поливинилхлорида является ферроцен, который обеспечивает рост длинных (до 10 мкм) нановолокон с узким распределением по диаметру и небольшим количеством пор в нижележащем слое полимера. Обнаружен рост углеродных нановолокон на поверхности хлорированного поливинилхлорида, содержащего в качестве каталитической добавки хлорид цинка. Это факт свидетельствует о существовании нового механизма роста углеродных нановолокон на поверхности хлорполимеров в условиях мощного радиационного воздействия.

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

DOI: 10.31857/S102809602004007X

ВВЕДЕНИЕ

Перспективным материалом для массового производства недорогих гибких элементов устройств мобильной электроники является наноструктурированный углерод, слои которого формируются непосредственно на гибкой полимерной основе. В качестве такой основы чаще всего используют высокотемпературный (и, соответственно, более дорогой) полимер – полиимид [1], реже – фенольную смолу [2]. При воздействии импульсного лазерного излучения различной длительности (как микросекундного, так и наносекундного диапазона) поверхностный слой полимера трансформируется в слой пористого графена (так называемого лазерно-индуцированного графена), или графеновых волокон [3]. Толщина этого слоя может достигать 30–50 мкм. Такой способ формирования пористого графена не требует вакуумных условий и может быть реализован непосредственно в воздушной среде. В этом случае газообразные продукты термического разложения полимера предохраняют нагретый до высокой температуры образующийся слой

графена от окисления, что является существенным преимуществом метода. Однако в качестве недостатков метода можно отметить малый диаметр лазерного пучка и высокую неоднородность распределения энергии по его сечению, приводящую к значительной неоднородности формируемых слоев графена. Изменение степени фокусировки лазерного излучения на поверхности полимера при его обработке позволяет снизить неоднородность формируемых слоев, но полностью не решает проблему [4]. Ранее было обнаружено образование углеродных нановолокон на поверхности промышленного полимера – хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ) с каталитической добавкой (различных соединений железа) – при воздействии мощного ионного пучка наносекундной длительности [5–7]. Невысокая стоимость ХПВХ, большая площадь сечения ионного пучка (в $\sim 10^5$ больше площади сечения лазерного излучения), одноимпульсный режим формирования углеродных нановолокон делают такой способ синтеза перспективным для промышленного создания слоев углеродных материалов на полимерной основе. Проведенные исследова-

дования позволили определить круг полимерных материалов, на которых возможно формирование слоев углеродных нановолокон под действием мощного ионного пучка [8].

Целью настоящей работы было исследование влияния каталитической добавки на формирование слоев наноструктурированного углерода на поверхности ХПВХ под действием мощного ионного пучка наносекундной длительности. Это необходимо для установления наиболее эффективных каталитических добавок, обеспечивающих рост углеродных нановолокон на поверхности ХПВХ с необходимыми для практического использования параметрами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования выбраны тонкие слои ХПВХ, содержащие каталитическую добавку. Известно, что рост углеродных нанотрубок, нановолокон при традиционных методах синтеза возможен на наночастицах различных металлов [9–11], но наиболее эффективен в случае железа, кобальта и никеля. Поэтому соединения этих и ряда других металлов были использованы в качестве каталитической добавки к ХПВХ. Поскольку исследуемые полимерные слои получали из раствора ХПВХ в летучих органических соединениях (прежде всего в тетрагидрофуране, ацетоне), то из многообразия доступных органических и неорганических соединений металлов выбирали те, которые хорошо растворяются в указанных растворителях. Такой подход обеспечивал однородное распределение каталитической добавки по объему полимера. Были использованы следующие соединения металлов: $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Выбор соединений обусловлен также различной растворимостью углерода в этих металлах, что позволяет оценить влияние взаимодействия углерода с наночастицами металла на формирование углеродных нановолокон при воздействии мощного ионного пучка на хлорполимеры. Большинство используемых неорганических соединений металлов являются кристаллогидратами или характеризуются высокой гигроскопичностью, что приводит к повышенному образованию пор в поверхностном слое хлорполимера, содержащего такую добавку, при воздействии мощного ионного пучка. Это связано с интенсивным испарением воды при облучении полимера ионным пучком, которое приводит к дополнительному образованию пор в поверхностном слое. Использование в работе соединений с разной степенью гигроскопичности позволяет также оценить влияние образующихся при облучении паров воды на рост углеродных нановолокон. Концентрация добавки,

как правило, не превышала 10% от массы полимера. Для исследования слои полимеров наносили из их разбавленных растворов на подложки из натрий-силикатного стекла, ситалла, монокристаллического кремния. Для получения гладкой поверхности полимера сушку нанесенных слоев проводили в несколько этапов. На первом этапе образцы выдерживали в течение 1 ч при комнатной температуре в замкнутом объеме в присутствии паров растворителя, затем при комнатной температуре на воздухе в течение 24 ч и после этого в течение 2–4 ч на воздухе (или в вакууме) при температуре, как правило, не выше 70°C.

Облучение проводили на ускорителе “Темп” (Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского) протонно-углеродным пучком (30% H^+ и 70% C^+) с энергией частиц $E \approx 200$ кэВ (длительность импульса облучения $\tau = 60$ нс) в диапазоне плотностей тока пучка 50–150 А/см². Остаточное давление в камере ускорителя составляло 5×10^{-3} Па. В экспериментах варьировали плотность тока пучка j и число импульсов облучения n . Оценочные пробеги ионов пучка в исследуемых полимерах составляют ~0.7 мкм в случае ионов углерода и ~3 мкм в случае протонов. Морфологию поверхности, структуру и состав поверхностных слоев полимера исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) (микроскоп JSM-6610LV JEOL с энергодисперсионным анализатором Inca-350). На поверхность полимерных слоев, имеющих низкую проводимость, перед исследованием наносили тонкий (~10 нм) слой платины.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После облучения мощным ионным пучком все образцы ХПВХ с каталитическими добавками визуально можно разделить на три группы: образцы первой группы имеют белую матовую поверхность, второй – темную блестящую поверхность и третьей – черную матовую поверхность. Матовая поверхность образцов полимеров первой группы обусловлена формированием при облучении большого количества пор в поверхностном слое, которые рассеивают падающий свет. Такая морфология характерна для исследуемых полимеров, содержащих в качестве добавки $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NiCl_2 , $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, после облучения мощным ионным пучком с плотностью тока до 150 А/см² (рис. 1). По данным рентгеновского микроанализа локальное содержание металла в облученном поверхностном слое может достигать 0.9 ат. %. Такое воздействие приводит к уменьшению содержания хлора до 13–17 ат. %. Образование углеродных нановолокон не наблюдается. При использовании в качестве добавки $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на

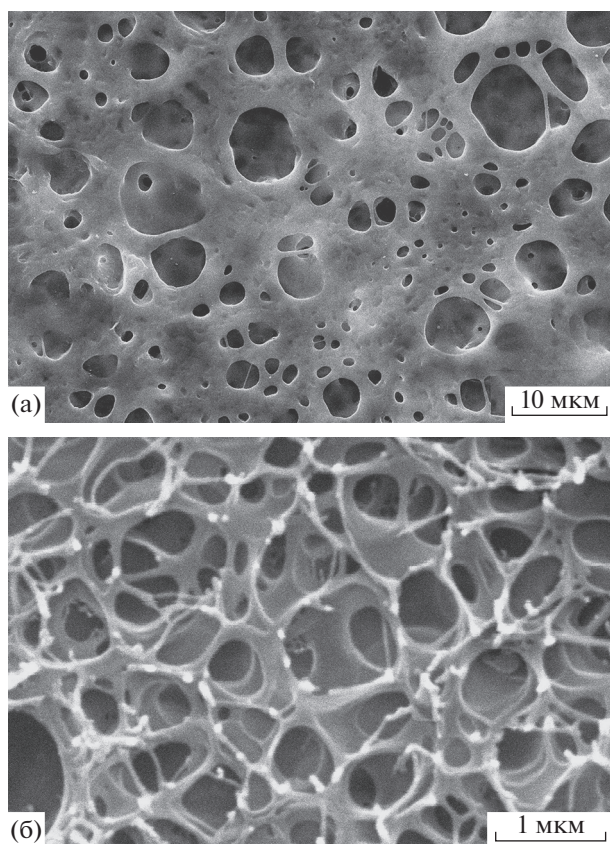


Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности ХПВХ с добавкой нитрата никеля (а) и хлорида олова (б) после воздействия мощного ионного пучка $s_j = 150 \text{ А/см}^2$ и $n = 1$.

поверхности формируются частицы наноразмерного диапазона и выступы (рис. 1б). Темная блестящая поверхность наблюдается у облученных полимеров, содержащих в качестве добавок $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (при малых плотностях тока ионного пучка), и включает локальные участки с незначительным количеством углеродных нановолокон. По данным рентгеновского микроанализа наряду с уменьшением содержания хлора в поверхностном слое наблюдается увеличение содержания углерода, что и обуславливает темный цвет облученной поверхности. Черная матовая поверхность облученных образцов третьей группы полимеров с добавками $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ связана с наличием на ней углеродных нановолокон. Наиболее длинные волокна (до $\sim 10 \text{ мкм}$) с узким распределением по диаметру (рис. 2) формируются при использовании в качестве катализатора ферроцена ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$). В случае применения хлоридов железа, кобальта или цинка на поверхности образуются менее длинные ($\sim 1\text{--}2 \text{ мкм}$) нановолокна с более широким рас-

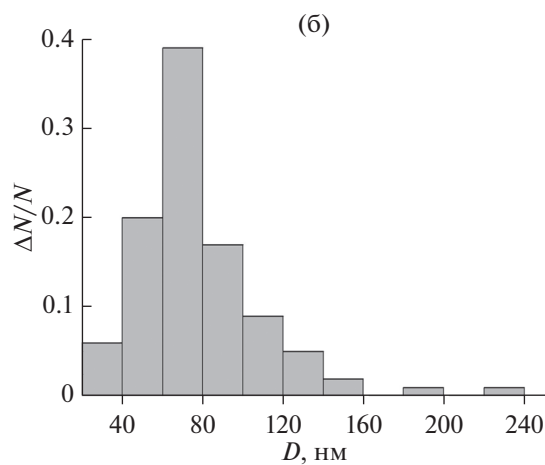
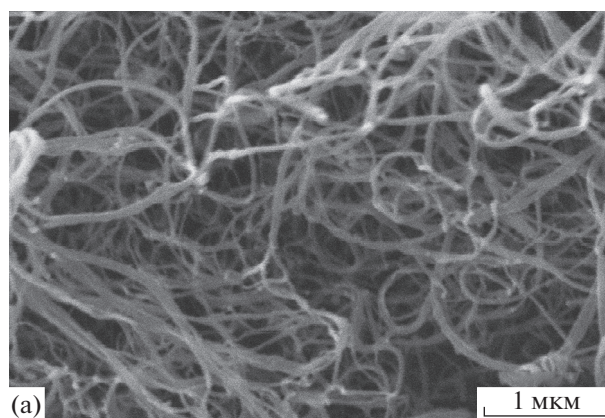
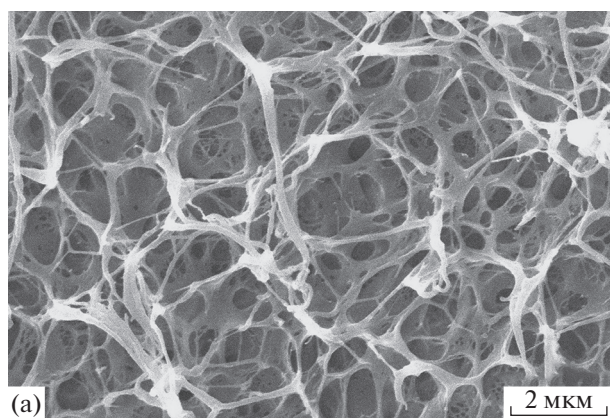
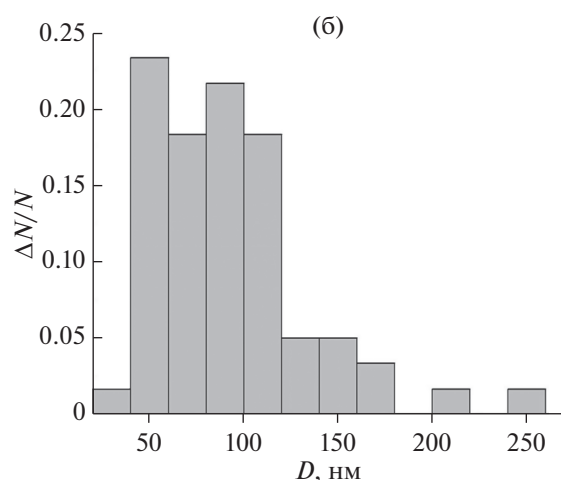


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности ХПВХ (с добавкой ферроцена) после воздействия мощного ионного пучка $s_j = 150 \text{ А/см}^2$ и $n = 1$ (а) и распределение образующихся углеродных нановолокон по диаметру (б).

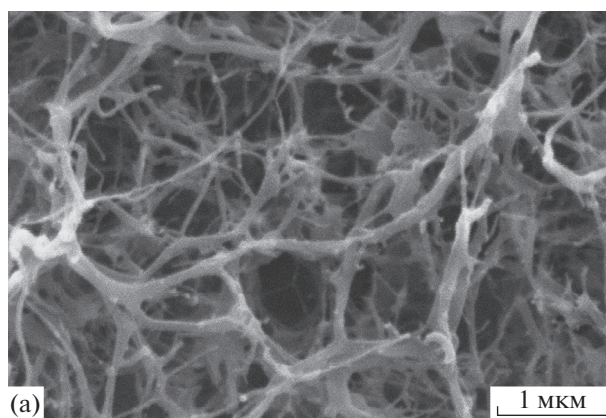
пределением по диаметру. Поверхностный слой содержит большое количество пор, образование которых связано с испарением воды при разложении этих соединений под действием ионного пучка. Известно, что наночастицы железа и кобальта являются хорошим катализатором роста углеродных нанотрубок и нановолокон. Рост нанотрубок и нановолокон возможен и на наночастицах меди (с более низкой эффективностью), но невозможен на наночастицах цинка из-за крайне малой растворимости углерода в цинке [11]. Однако в случае воздействия мощного ионного пучка на хлорполимер с добавками хлорида меди или хлорида цинка наблюдается образование углеродных нановолокон (рис. 3, 4). По данным спектроскопии комбинационного рассеяния и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии сформированные таким способом углеродные нановолокна имеют аморфную структуру [7]. С точки зрения существующих механизмов роста углеродных нановолокон из полимерных материалов невозможно объяснить



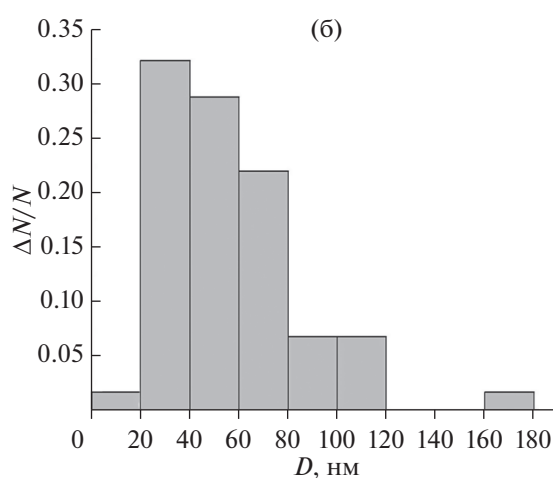
(a)



(б)



(a)



(б)

Рис. 3. РЭМ-изображение поверхности ХПВХ (с добавкой хлорида меди) после воздействия мощного ионного пучка с $j = 150 \text{ А/см}^2$ и $n = 1$ (а) и распределение образующихся углеродных нановолокон по диаметру (б).

Рис. 4. РЭМ-изображение поверхности ХПВХ (с добавкой хлорида цинка) после воздействия мощного ионного пучка с $j = 150 \text{ А/см}^2$ и $n = 1$ (а) и распределение образующихся углеродных нановолокон по диаметру (б).

рост волокон на поверхности ХПВХ, содержащего хлорид цинка, при импульсном ионном облучении. Это свидетельствует о том, что взаимодействие углеродсодержащих продуктов разложения полимеров или углеродсодержащего твердого остатка с наночастицами катализатора не является основным процессом, ответственным за рост углеродных нановолокон при облучении полимеров мощным ионным пучком. Известно, что хлориды цинка, меди, железа, как и хлорид алюминия, являются для хлорполимеров катализаторами процесса дегидрохлорирования [12]. И, вероятно, этот процесс играет важную роль в росте углеродных нановолокон при ионном воздействии. В то же время наиболее эффективным катализатором процесса дегидрохлорирования хлорполимеров является хлорид алюминия. Однако в используемом диапазоне плотностей тока пучка не обнаружены углеродные нановолокна на поверхности хлорполимеров, содержащих каталитическую добавку хлорида алюминия. Столь разное

влияние катализаторов процесса дегидрохлорирования хлорполимеров на рост углеродных нановолокон при воздействии мощного ионного пучка на сегодняшний день не имеет объяснения. Для конкретизации механизмов роста углеродных нановолокон требуются дополнительные исследования.

Исследование геометрических размеров, формируемых углеродных нановолокон, распределение их по диаметру показало, что волокна, полученные при использовании в качестве катализатора хлоридов железа, кобальта, цинка и меди, характеризуются небольшой длиной (до $\sim 1\text{--}2 \text{ мкм}$) и более широким распределением по размерам по сравнению с ферроценом ($\sim 1.6\text{--}2.1$ раза). Наиболее длинные волокна, характеризующиеся узким распределением по диаметру, формируются при использовании ферроцена в качестве добавки к ХПВХ. В этом случае при облучении с плотностью тока 150 А/см^2 диаметр почти 40% волокон

составляет 70–80 нм, что является хорошим показателем для практического использования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что оптимальным катализатором для ХПВХ является ферроцен, который обеспечивает рост длинных нановолокон с узким распределением по диаметру и небольшим количеством пор в нижележащем слое полимера. Обнаруженный рост углеродных нановолокон на поверхности ХПВХ, содержащего хлорид цинка, не может быть корректно объяснен с точки зрения существующих механизмов роста и свидетельствует о существовании нового механизма роста углеродных нановолокон на поверхности хлорполимеров в условиях мощного радиационного воздействия.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН по государственному заданию Омского научного центра СО РАН в соответствии с Программой ФНИ ГАН на 2013–2020 гг. (№ государственной регистрации проекта в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lin J., Peng Z., Liu Y., Ruiz-Zepeda F., Ye R., Samuel Errol L.G., Yacaman M.J., Yakobson B.I., Tour J.M.* // *Nature Commun.* 2014. V. 5. P. 5714. <https://doi.org/10.1038/ncomms6714>
2. *Zhang Z., Song M., Hao J., Wu K., Li C., Hu C.* // *Carbon.* 2018. V. 127. P. 287. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.014>
3. *Duy L.X., Peng Z., Li Y., Zhang J., Ji Y., Tour J.M.* // *Carbon.* 2018. V. 126. P. 472. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.10.036>
4. *Chyan Y., Ye R., Li Y., Singh S.P., Arnusch C., Tour J.M.* // *ACS Nano.* 2018. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b08539>
5. *Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Запелалова Е.С.* // *Письма в ЖТФ.* 2016. Т. 42. Вып. 3. С. 84. <https://doi.org/10.1134/S1063785016020103>
6. *Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Запелалова Е.С., Лихолобов В.А.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2016. № 4. С. 61. <https://doi.org/10.7868/S0207352816040089>
7. *Kovivchak V.S., Kryazhev Yu.G., Trenikhin M.V., Arbutov A.B., Zapevalova E.S., Likholobov V.A.* // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 448. P. 642. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.093>
8. *Ковивчак В.С.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2019. № 7. С. 69. <https://doi.org/10.1134/S0207352819070084>
9. *Yazyev O.V., Pasquarello A.* // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 100. P. 156102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.156102>
10. *Wirth C.T., Hofmann S., Robertson J.* // *Diamond Related Mater.* 2009. V. 18. P. 940. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2009.01.030>
11. *Deck C.P., Vecchio K.* // *Carbon.* 2006. V. 44. P. 267. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.07.023>
12. *Xu R.R., Song L.X., Teng Y., Xia J.* // *Thermochim. Acta.* 2013. V. 565. P. 205. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.05.009>

Effect of a Catalytic Additive on the Formation of Nanostructured Carbon Layers on the Surface of Chlorinated Polyvinylchloride under Irradiation with High Power Ion Beam

V. S. Kovivchak^{1,2,*}

¹*Dostoevsky Omsk State University, Omsk, 644077 Russia*

²*Omsk Scientific Center SB RAS, Omsk, 644024 Russia*

*e-mail: kvs_docent@mail.ru

The effect of catalytic additives (organic and inorganic compounds of various metals) in chlorinated polyvinylchloride on the formation of carbon nanofibers on its surface under irradiation with high power ion beam of nanosecond duration has been studied. The optimal catalyst for chlorinated polyvinylchloride is found to be ferrocene, which ensures the growth of long (up to 10 μm) nanofibers with a narrow diameter distribution and a small number of pores in the surface layer of the polymer. The growth of carbon nanofibers on the surface of chlorinated polyvinylchloride containing zinc chloride as a catalytic additive has been detected. This indicates the existence of a new mechanism for the growth of carbon nanofibers on the surface of chloropolymers under strong radiation exposure.

Keywords: high-power ion beam, polymers, catalysts, surface morphology, carbon nanofibers.