

О МЕХАНИЗМЕ РОСТА УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН НА ПОВЕРХНОСТИ ХЛОРОПОЛИМЕРОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

В.С. Ковивчак^{1), 2)}

¹⁾Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,
пр. Мира 55а, 644077 Омск, Россия

²⁾Омский научный центр СО РАН, пр. Маркса 15, 644024 Омск, Россия, kvs_docent@mail.ru

Для выяснения механизма роста углеродных нановолокон на поверхности полимеров при воздействии мощного ионного пучка проведено комплексное исследование, включающее изучение влияния природы полимера, типа каталитической добавки, предварительной термообработки на рост углеродных нановолокон. Установлено, что лучшими полимерами для синтеза таких волокон являются промышленные хлорполимеры – хлорированный поливинилхлорид и поливинилхлорид. Лучшей каталитической добавкой является ферроцен. Обнаружено формирование углеродных нановолокон на этих полимерах с добавкой хлорида цинка. Этот факт не может быть объяснен с точки зрения известных механизмов роста углеродных нанотрубок и нановолокон. Подавление роста углеродных нановолокон при предварительной термообработке полимера (перед облучением) так же не может быть корректно объяснено с точки зрения существующих механизмов роста. Рассмотрен возможный механизм роста углеродных нановолокон при таком воздействии на хлорполимеры.

Ключевые слова: мощный ионный пучок; полимеры; каталитические добавки; углеродные нановолокна; механизмы роста.

ON THE MECHANISM OF GROWTH OF CARBON NANOFIBERS ON THE SURFACE OF CHLOROPOLYMERS UNDER THE ACTION OF A HIGH POWER ION BEAM OF NANOSECOND DURATION

Vladimir S. Kovivchak^{1), 2)}

¹⁾Dostoevsky Omsk State University, 55a Mira Ave., 644077 Omsk, Russia

²⁾Omsk Scientific Center SB RAS, 15 Marks Ave., 644024 Omsk, Russia
kvs_docent@mail.ru

To elucidate the growth mechanism of carbon nanofibers on the surface of polymers under the action of a high power ion beam a comprehensive study was conducted, including the study of the effect of the nature of the polymer, the type of catalytic additive, and preliminary heat treatment on the growth of carbon nanofibers. It has been established that the best polymers for the synthesis of such fibers are industrial chloropolymers - chlorinated polyvinylchloride and polyvinylchloride. Ferrocene is the best catalytic additive. The formation of carbon nanofibers on these polymers with the addition of zinc chloride was found. This fact cannot be explained from the point of view of the known growth mechanisms of carbon nanotubes and nanofibers. The suppression of the growth of carbon nanofibers during the preliminary heat treatment of the polymer (before irradiation) also cannot be correctly explained from the point of view of the existing growth mechanisms. A possible mechanism for the growth of carbon nanofibers with such an effect on chloropolymers is considered.

Keywords: high power ion beam; polymers; catalytic additives; carbon nanofibers; growth mechanisms.

Введение

Наблюдаемый в последнее время большой интерес к формированию слоев наноструктурированного углерода на поверхности различных полимеров обусловлен тем, что такие слои являются перспективным материалом для массового производства недорогих гибких элементов устройств мобильной электроники. Наиболее часто в качестве полимера используют полиимид, обладающий высокой термостойкостью [1]. Другим, более недорогим полимером, который используют для этих целей является фенольная смола [2]. Для формирования на поверхности полимеров углеродных слоев используют лазерное излучение. При воздействии импульсного лазерного излучения различной длительности (как микросекундного, так и наносекундного диапазона) происходит быстрый нагрев поверхностного слоя до температуры разложения полимера с последующей карбонизацией и графитизацией твердого углеродсодержащего остатка разложения полимера. При этом поверх-

ностный слой полимера может трансформироваться в слой пористого графена (так называемого лазерно-индуцированного графена) или графеновых волокон [3]. Толщина этого слоя может составлять десятки микрометров. Важным достоинством такого способ формирования графенового слоя является возможность его реализации непосредственно в воздушной среде. Газообразные продукты термического разложения полимера в этом случае предохраняют нагретый слой графена от окисления. Существенным недостатком этого метода является малый диаметр лазерного пучка и высокая неоднородность распределения энергии по его сечению, что приводит к значительной неоднородности формируемых графеновых слоев. Предложенное в работе [4] уменьшение неоднородности формируемых слоев за счет разной степени фокусировки лазерного излучения на поверхности полимера полностью не решает эту проблему.

Для получения слоев наноструктурированного углерода на поверхности полимеров вместо им-

пульсного лазерного излучения может быть использован мощный ионный пучок (МИП) наносекундной длительности, который позволяет сформировать такие слои на недорогих, выпускаемых в промышленном масштабе хлорполимерах – хлорированный поливинилхлорид и поливинилхлорид, в которые добавлена каталитическая добавка [5-7]. Невысокая стоимость хлорполимеров, большая площадь сечения ионного пучка (в $\sim 10^5$ больше площади сечения лазерного излучения), однопультный режим формирования углеродных нановолокон делают такой способ перспективным для промышленного синтеза слоев углеродных материалов на полимерной основе.

Механизмы образования слоев наноструктурированного углерода на поверхности полимеров при воздействии импульсных потоков энергии в настоящее время изучены слабо. Наличие каталитической добавки в полимере при воздействии мощного ионного пучка существенно усложняет процесс трансформации полимера в углерод.

Наиболее вероятными механизмами роста углеродных нановолокон при облучении хлорполимера (с каталитической добавкой) мощным ионным пучком являются газозафазный [5] и твердофазный [6]. Однако к возможности реализации этих механизмов в рассматриваемых условиях есть существенные замечания.

Целью настоящей работы является оценка роли различных механизмов роста (газофазного, твердофазного) в формировании слоев углеродных нановолокон на поверхности доступных промышленных полимеров под действием мощного ионного пучка наносекундной длительности. Для этого исследуется рост углеродных нановолокон при воздействии МИП на поверхность различных полимеров, влияние каталитической добавки и предварительной термической обработки на рост углеродных нановолокон.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования выбраны тонкие слои хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ), поливинилхлорида (ПВХ), композиции ПВХ+ПВДХ - поливинилхлорид (ПВХ) + поливинилиденхлорид (ПВДХ), винипроза (сополимера винилхлорида и метилметакрилата), поливинилацетата (ПВА), поливинилиденфторида (ПВДФ), поливинилового спирта (ПВС), содержащие до 10 масс. % каталитической добавки. В качестве добавки использовали 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 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Термообработка проводилась в диапазон температур 100-400° С в воздухе или инертной среде. Облучение проводили на ускорителе «Темп» (ОмГУ им. Ф.М. Достоевского) протон-углеродным пучком (30% H^+ и 70% C^+) с энергией частиц $E \approx 200$ кэВ, длительностью импульса облучения $\tau = 60$ нс, в диапазоне плотностей тока пучка 50-150 А/см². В экспериментах варьировалась плотность тока пучка j и число импульсов облучения n . Морфологию поверхности, структуру и состав полимерных слоев исследовали с помощью растровой (JSM-6610LV, “JEOL” с энер-

годисперсионным анализатором Inca-350) и просвечивающей (JEM-2100 JEOL с энергодисперсионным анализатором Inca-250) электронной микроскопии. На поверхность полимерного слоя, имеющего низкую проводимость, перед электронно-микроскопическим исследованием наносили тонкий слой (~ 10 нм) платины.

Результаты и их обсуждение

Исследование влияния природы полимера на рост углеродных нановолокон при воздействии МИП проводилось, главным образом, на перечисленных выше реакционноспособных карбоцепных полимерах с боковыми функциональными группами. Установлено, что рост углеродных нановолокон под действием МИП наблюдается на хлорполимерах и их композициях (в том числе и с другими полимерами). Длинные нановолокна (до 10-15 мкм) с узким распределением диаметра волокон по размеру формируются на ХПВХ, как на наиболее реакционноспособном полимере (рис. 1, а). В тоже время воздействие МИП на ПВДФ и ПВА, относящиеся к той же группе полимеров, приводит лишь к образованию поверхностных пор. Возможно, что это связано с тем, что процессы дегидрофторирования более энергозатратны и требуют более высоких температур, чем для дегидрохлорирования ХПВХ, либо требуется подбор других катализаторов для этих процессов.

Исследование влияния катализатора на рост углеродных нановолокон на ХПВХ (как оптимальном полимере) показало, что предпочтительной каталитической добавкой является ферроцен, который обеспечивает параметры углеродных нановолокон, которые необходимы для их практического использования. Кроме того, в этом случае пористость нижележащего (под нановолокнами) слоя полимера минимальна по сравнению с другими катализаторами. Обнаружен рост углеродных нановолокон при использовании в качестве катализатора хлорида цинка (рис. 1, б). Данный факт сложно объяснить с точки зрения существующих механизмов роста углеродных нановолокон, поскольку углерод имеет в цинке очень малую растворимость.

Установлено, что предварительная термическая обработка, проведенная при температуре 150-200° С (недостаточной для существенного дегидрохлорирования ХПВХ), существенно подавляет образование углеродных нановолокон при воздействии МИП (рис. 1, в). Длина волокон может уменьшаться до 20 раз. Полученный результат также не может быть корректно интерпретирован с точки зрения существующих механизмов роста углеродных нанотрубок и нановолокон из газовой или твердой фаз. Можно предположить, что образование углеродных нановолокон происходит по следующему качественному механизму. На начальном этапе воздействия МИП формируются волокна из полимера, которые во время действия пучка, благодаря наличию катализатора, трансформируются в углеродные нановолокна. Такой механизм позволяет непротиворечиво объяснить наблюдаемые в работе экспериментальные результаты.

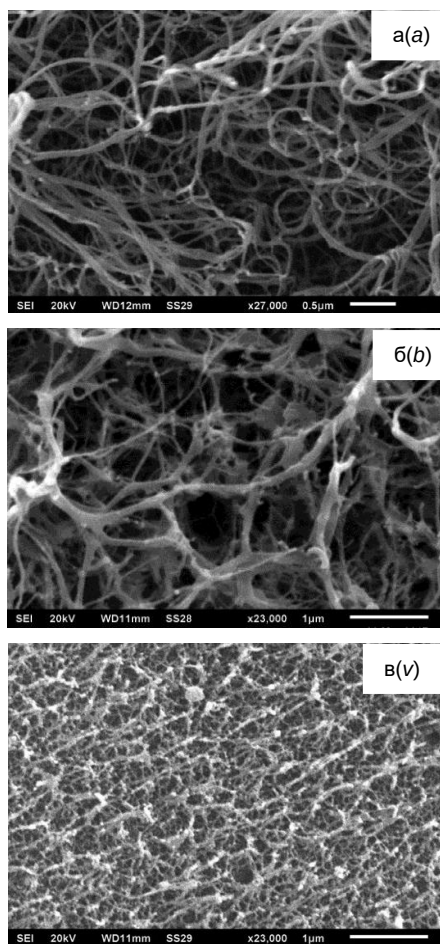


Рис. 1. Поверхность ХПВХ после воздействия МИП с $j=150 \text{ A/cm}^2$ и $n=1$. Каталитическая добавка: а – ферроцен; б – хлорид цинка; в – ферроцен + термообработка 200°C

Fig. 1. CPVC surface after HPIB treatment with $j=150 \text{ A/cm}^2$ and $n=1$. Catalytic additive: a - ferrocene; b - zinc chloride; v - ferrocene + heat treatment 200°C

Заключение

Комплексное исследование синтеза углеродных нановолокон на поверхности полимеров с каталитическими добавками при воздействии мощного ионного пучка позволило установить закономерности роста нановолокон, которые не могут быть объяснены с точки зрения существующих механизмов роста углеродных нанотрубок и нановолокон. Предложен качественный механизм роста таких волокон, позволяющий непротиворечиво объяснить наблюдаемые экспериментальные факты.

Благодарности

Работа выполнена частично в рамках госзадания Омского научного центра СО РАН в соответствии с Программой ФНИ ГАН на 2013-2020 годы (номер госрегистрации проекта в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8) в части исследования влияния природы полимера и катализатора на рост нановолокон и частично при поддержке правительства Омской области и РФФИ

(проект № 18-43-550009 р_а) в части исследования влияния термообработки на рост нановолокон.

Библиографические ссылки

1. Lin J., Peng Z., Liu Y., Ruiz-Zepeda F., Ye R., Samuel Errol L.G. et. al. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers. *Nature communications* 2014; 5: 5714-5721.
2. Zhang Z., Song M., Hao J., Wu K., Li C., Hu C. Visible light laser-induced graphene from phenolic resin: A new approach for directly writing graphene-based electrochemical devices on various substrates. *Carbon* 2018; 127: 287-296.
3. Duy L. X., Peng Z., Li Y., Zhang J., Ji Y., Tour J. M. Laser-induced graphene fibers. *Carbon* 2018; 126: 472-479.
4. Chyan Y., Ye R., Li Y., Singh S. P., Arnusch C., and Tour J. M. Laser-Induced Graphene by Multiple Lasing: Toward Electronics on Cloth, Paper, and Food. *ACS Nano* 2018; 12(3): 2176-2183.
5. Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Запёвалова Е.С. Формирование наноструктурированного углеродного материала на поверхности полимера, содержащего ферроцен, при воздействии мощного ионного пучка. *Письма в ЖТФ* 2016; 42(3): 84-90.
6. Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Запёвалова Е.С., Лихолобов В.А. Воздействие мощного ионного пучка на тонкие полимерные слои, нанесенные на диэлектрические подложки. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* 2016; (4): 61-64.
7. Kovivchak V.S., Kryazhev Yu.G., Trenikhin M.V., Arbuzov A.B., Zapevalova E.S., Likholobov V.A. Ultrafast catalytic synthesis of carbon nanofibers on a surface of commercial chlorinated polymers under the action of a high power ion beam of nanosecond duration. *Applied Surface Science* 2018; 448: 642-645.

References

1. Lin J., Peng Z., Liu Y., Ruiz-Zepeda F., Ye R., Samuel Errol L.G., Yacaman M. J., Yakobson B. I. and Tour J. M. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers. *Nature communications* 2014; 5:5714-5721.
2. Zhang Z., Song M., Hao J., Wu K., Li C., Hu C. Visible light laser-induced graphene from phenolic resin: A new approach for directly writing graphene-based electrochemical devices on various substrates. *Carbon* 2018; 127: 287-296.
3. Duy L. X., Peng Z., Li Y., Zhang J., Ji Y., Tour J. M. Laser-induced graphene fibers. *Carbon* 2018; 126: 472-479.
4. Chyan Y., Ye R., Li Y., Singh S. P., Arnusch C., and Tour J. M. Laser-Induced Graphene by Multiple Lasing: Toward Electronics on Cloth, Paper, and Food. *ACS Nano* 2018; 12(3): 2176-2183.
5. Kovivchak V.S., Kryazhev Yu.G., Zapevalova E.S. Formirovanie nanostrukturirovannogo uglerodnogo materiala na poverkhnosti polimera, soderzhashchego ferrotsen, pri vozddeystvii moshchnogo ionnogo puchka. *Pis'ma v ZhTF* 2016; 42(3): 84-90. (In Russian).
6. Kovivchak V.S., Kryazhev Yu.G., Zapevalova E.S., Likholobov V.A. Vozdeystvie moshchnogo ionnogo puchka na tonkie polimernye sloi, nanesennye na dielektricheskie podlozhki. [On the influence of a high-power ion beam on thin polymer layers deposited onto dielectric substrates]. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhro-tronnye i neytronnye issledovaniya* 2016; (4): 61-64. (In Russian).
7. Kovivchak V.S., Kryazhev Yu.G., Trenikhin M.V., Arbuzov A.B., Zapevalova E.S., Likholobov V.A. Ultrafast catalytic synthesis of carbon nanofibers on a surface of commercial chlorinated polymers under the action of a high power ion beam of nanosecond duration. *Applied Surface Science* 2018; 448: 642-645.