ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 10, № 1 (2009) С. 85-89

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 10, № 1 (2009) P. 85-89

ISSN 1729-4428

Б.К. Остафійчук[1], А.П. Шпак[3], І.М. Будзуляк[1], М.В. Беркещук[1], Ю.П. Гомза[2], В.В. Клепко[2], Л.С. Яблонь[1]

Вплив лазерного випромінювання на структуру пористого вуглецевого матеріалу

[1]Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна e-mail l_yablon@yahoo.com, тел: +(03422) 59-61-82
[2]Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України Харківське шосе, 48, 02160, Київ-160, Україна,
[3]Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України Київ-142, МПС, бульв. Академіка Вернадського, 36

Досліджено фрактальну структуру пористих вуглецевих матеріалів (ПВМ), легованих марганцем, до та після лазерного опромінення. Виявлено наявність дворівневої фрактальної структури, яка ущільнюється на 10% внаслідок лазерного опромінення. Ущільнення матеріалу відбувається внаслідок оплавлення поверхневих груп. Показано, що ступінь оплавлення залежить від розподілу впроваджених домішок.

Ключові слова: фрактальна структура, пористі вуглецеві матеріали, лазерне опромінення

Стаття поступила до редакції 14.06.2008; прийнята до друку 15.12.2008.

Вступ

Пористі матеріали завдяки своїм унікальним властивостям в останні декілька років стали предметом інтенсивних досліджень, а вивчення їх властивостей – самостійним науковим напрямком у фізиці конденсованих середовищ.

Особливий інтерес представляють ПВМ, які широко застосовуються в різних галузях промисловості [1-4]. З розширенням областей застосування, зростають вимоги до параметрів цих матеріалів. Наглядним прикладом такого застосування є формування електродів електрохімічних конденсаторів (ЕК), де поряд з пористістю ПВМ повинні володіти і іншими властивостями, зокрема відповідним розподілом пор за розмірами для того чи іншого електроліту, станом розвиненої поверхні, наявністю домішок і т.п.

Вивчення впливу лазерного опромінення на структуру даного матеріалу представляє значний науковий інтерес, оскільки саме структура буде визначати його властивості та поведінку в електрохімічних системах.

Метою даної роботи є дослідження впливу лазерного опромінення на структуру ПВМ та розподіл впроваджених іонів металу методами малокутової рентгенівської спектроскопії і мікроскопічним та мікрозондовим аналізом поверхні.

I. Об'єкти та методи дослідження

Об'єктом дослідження є ПВМ, отриманий гідротермальним способом у закритому реакторі із рослинної сировини [5], який використовується як базовий матеріал для формування електродів ЕК. У результаті отримали ПВМ з високорозвиненою питомою поверхнею (800-1500м^2/г) та відповідним розподілом пор за розмірами. Співвідношення між об'ємними долями ультрамікропор (<0,7 нм), мікропор (0,7-2 нм), мезопор (2-20 нм) та макропор (>20 нм) було близьким до оптимального 15:40:20:25.

Легування металів проводили хімічним методом шляхом їх відновлення з солей. Методика легування описана в [5]. У результаті хімічного легування ПВМ Mn, Cr, яке проводилось різними долями від 0,1 до 0,6 ваг. %, отримали матеріал, що характеризується підвищеними, в порівнянні з вихідним, електрохімічними параметрами.

Для проведення рентгенографічних експериментів досліджувані матеріали у вигляді дрібнодисперсних порошків поміщали в кювети товщиною 4,0 мм з лавсановими вікнами завтовшки 17 мкм. Криві малокутового розсіяння (МКР) рентгенівських променів одержували у вакуумній камері типу Краткі, у випромінюванні мідного аноду, монохроматизованому повним внутрішнім віддеркаленням і нікелевим фільтром [6]. Зйомка проводилася в режимі багатокрокового прохідного сканування

сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів розсіяння від 0,03º до 4,0º, що відповідає величинам хвильового вектора q від 0,022 до 2, 86 нм$^{-1}$ ($q = 4\pi\sin\theta/\lambda$, θ – половина кута розсіяння, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання). При цьому забезпечується можливість вивчення мікро гетерогенних утворень (ділянок із більшою або меншою, ніж у матриці, щільністю, або мікропустот) з характеристичними розмірами (оцінюваними як $2\pi/q$) від 2 до 280 нм. Попередня обробка кривих МКР проводилася з використанням комплексу програм FFSAXS [7]. При цьому застосовувалися процедури видалення фонового розсіяння камерою та матеріалом вікон кювети, нормування розсіяної інтенсивності до абсолютних одиниць і введенням колімаційної поправки.

Мікрозондові дослідження проводились на скануючому електронному мікроскопі JSM-6490 LV фірми JEOL при режимах зйомки: прискорююча напруга 0,3÷30 кеВ, збільшення 8÷300000 раз, роздільна здатність 3,0 нм.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Для моделювання профілів кривих МКР застосовано метод глобальних уніфікованих експоненціально-степеневих функцій, розроблений G.Beaucage [8, 9]. Цей метод дозволяє проводити ефективну діагностику наносистем різного типу шляхом моделювання розсіяння багаторівневими фрактальними структурами [10, 11]. У результаті підгонки модельних кривих до експериментальних можна визначати такі структурні параметри, як тип фрактальних агрегатів (масові або поверхневі), фрактальна розмірність, розміри агрегатів і число первинних частинок нижчого рівня у фрактальних агрегатах більш високого масштабного рівня. Рівняння, яке описує довільне число взаємозв‘язаних структурних рівнів, має вигляд [G.Beaucage]:

$$I(q) = \sum_{i=1}^{n}(G_i \exp(-q^2 R_{g_i}^2/3) +$$

$$+ B_i \exp(-q^2 R_{g_{(i+1)}}^2/3) \times \left\{\left[erf(qR_{g_i}/6^{1/2})\right]^3/q\right\}^{-P_i})$$

де G_i – коефіцієнт при співвідношенні Гінье для i-го рівня; B_i – коефіцієнт при члені Порода для степеневої залежності логарифма інтенсивності від логарифму хвильового вектора; P_i – експонента, яка визначає фрактальну розмірність агрегатів i-го рівня (для поверхневих фракталів $3<P_i<4$, для масових фракталів $1<P_i<3$); R_g – радіус обертання фрактального агрегату i-го рівня.

Вказаним методом досліджені структурні особливості зразків вуглецевого нанопоруватого матеріалу з вмістом легуючої добавки (Mn) 0,1 та 0,4 мас.% до та після опромінення імпульсами лазера.

Як видно з кривих малокутового розсіяння, приведених в подвійному логарифмічному масштабі (рис. 1), для всіх досліджуваних матеріалів вони є

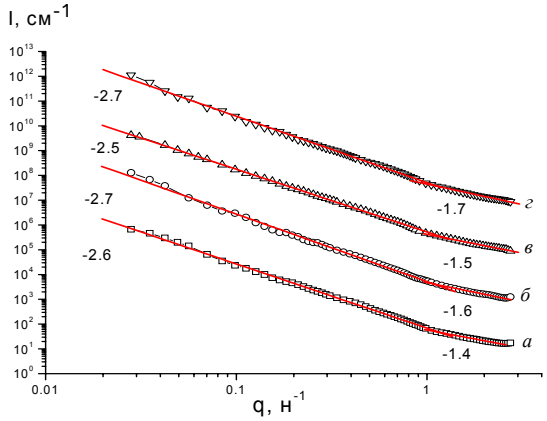


Рис. 1. Нормалізовані до абсолютних значень криві розсіяння в координатах log(I) – log(q): *а* – ПВМ легований 0.1% Mn, *б* – ПВМ легований 0.1% опромінений імпульсами лазера. *в* – ПВМ легований 0.4% Mn, *г* – ПВМ легований 0.4% Mn та опромінений імпульсами лазера.

подібними і демонструють наявність двох лінійних ділянок. Перша з них, починаючи з максимальних значень хвильового вектора, характеризується значеннями нахилу від 1,4 до 1.6. Друга ділянка демонструє нахили від – 2,5 до – 2.7. Точка зміни лінійних режимів кривих розсіяння, тобто закінчення першої ділянки і початок другої, відповідає значенням хвильового вектора q^*~ 1 нм$^{-1}$.

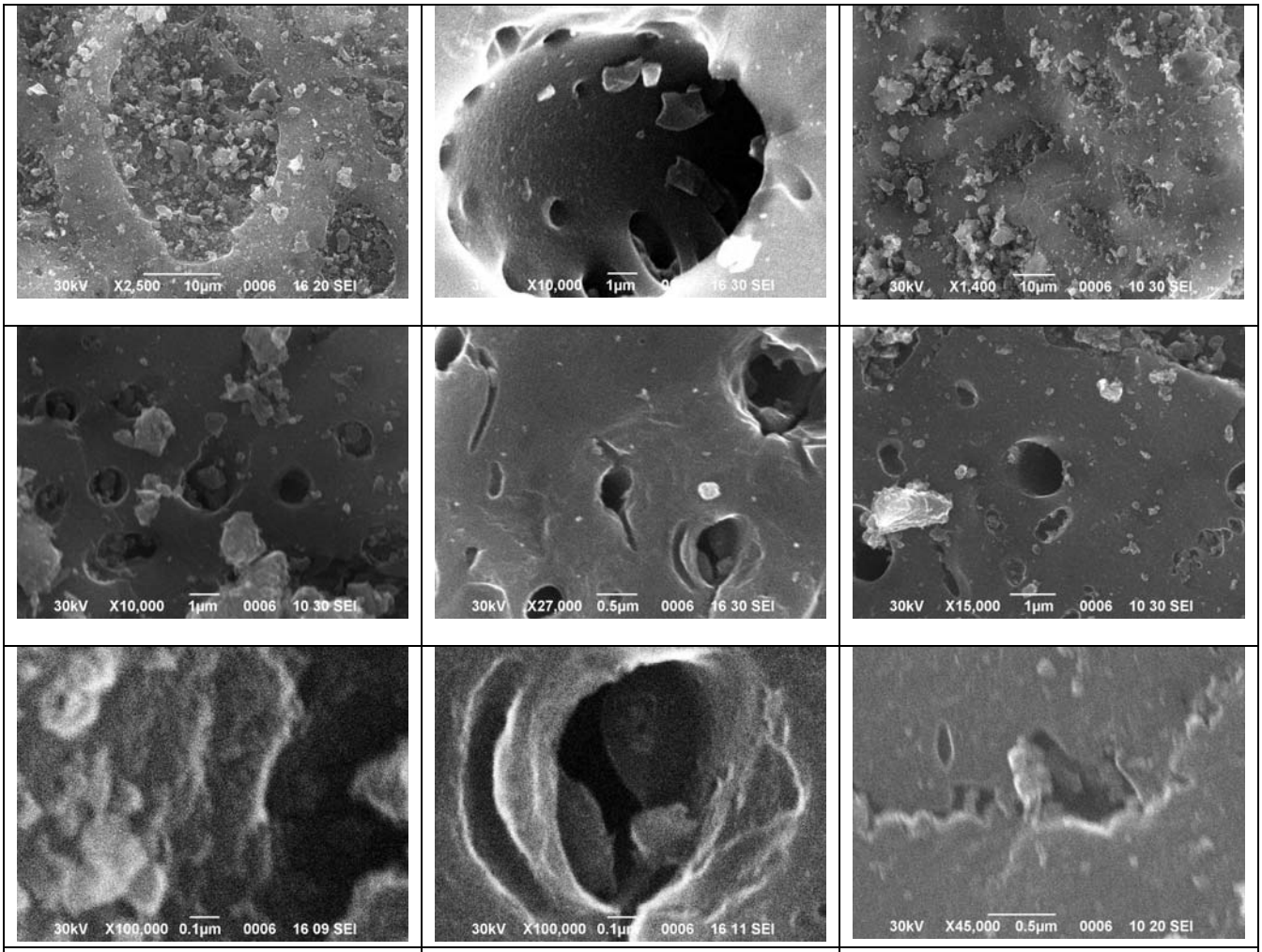
Відомо, що наявність лінійних ділянок на кривих розсіяння є свідченням фрактального характеру агрегації елементів структури матеріалу в об’ємі [13, 14]. Знаючи величину кута нахилу таких ділянок, можна визначити тип відповідного фрактального агрегату та значення його фрактальної розмірності. Точку зміни режимів q^* можна використати для оцінки середніх діаметрів відповідних агрегатів d згідно співвідношення $d = 2\pi/q^*$.

Визначені даним способом характеристики фрактальної агрегації досліджуваних матеріалів наведені в табл. 1.

З кривих, наведених на рис. 1, та даних табл. 1 випливає, що матеріал з мінімальним вмістом марганцю (0,1 мас. %) характеризується дворівневим

Таблиця 1

Код зразка	Рівень фрактал. агрегації	Тип фрактал. агрегації	s	D	d, нм
Пвм+ 0,1 Mn	1	M	-1,4	1,4	6.3
	2	M	-2,6	2,6	> 500
Пвм+ 0,1 Mn (л)	1	M	-1,5	1,5	6.3
	2	M	-2,7	2,7	> 500
Пвм+ 0,4 Mn	1	M	-1,5	1,5	6.3
	2	M	-2,5	2,5	> 500
Пвм+ 0,4 Mn (л)	1	M	-1,6	1,6	6.3
	2	M	-2,7	2,7	> 500
Тип фрактальної агрегації: m – масовий фрактал, s – нахил прямолінійної ділянки в координатах log-log; d – фрактальна розмірність; d= $2\pi/q^*$. – середній діаметр					



а *б* *в*

Рис. 2. SEM зображення поверхні ПВМ легованого Cr до (*а*) та після (*б*) лазерного опромінення та лазерно опромінений ПВМ легований марганцем (*в*).

характером фрактальної агрегації. Первинним елементом структури є анізотропні (суттєво видовжені) частки, середні розміри яких складають біля 6,3 нм. Вони агрегують із утворенням масово-фрактальних агрегатів із фрактальною розмірністю 2,7. Розміри останніх перевищують розміри зони інформації рентгенівської камери (більше 500 нм).

Збільшення вмісту марганцю до 0,4 мас. % практично не змінює розміри первинних часток. Проте при цьому розмірність масово-фрактальних агрегатів другого рівня в такому матеріалі знижується до 2,5 порівняно зі значенням 2,6 для 0,1 мас. % марганцю. Таке незначне зниження може бути відображенням експериментальних похибок використаної методики.

Обробка лазерним випромінюванням не змінює встановленого для вихідних матеріалів характеру дворівневої фрактальної агрегації та розмірів первинних утворень. Але при цьому спостерігається помітне та систематичне збільшення значень кутів нахилу обох спостережених лінійних ділянок, яке явно перевищує можливі експериментальні похибки. Таке зростання значень нахилів та, відповідно, фрактальних розмірностей масово-фрактальних агрегатів обох рівнів може бути наслідком

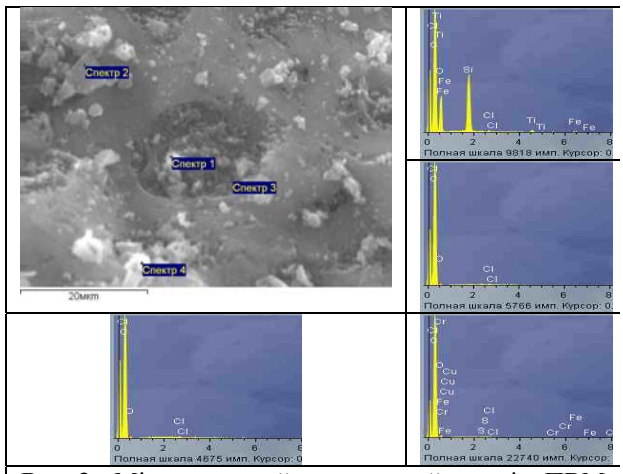


Рис. 3. Мікрозондовий елементний аналіз ПВМ, легованого хромом.

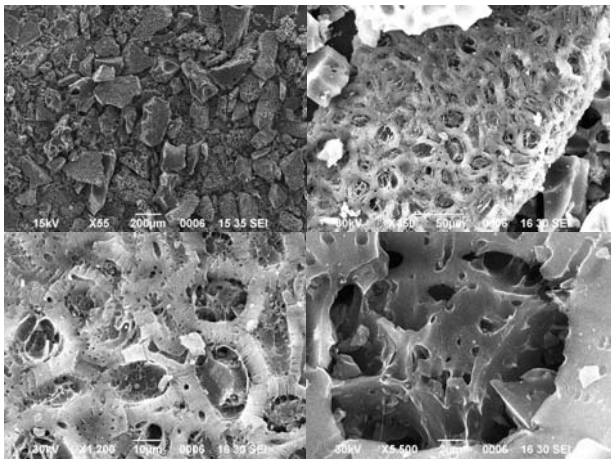


Рис. 4. SEM зображення поверхні лазерно опроміненого ПВМ, легованого хромом.

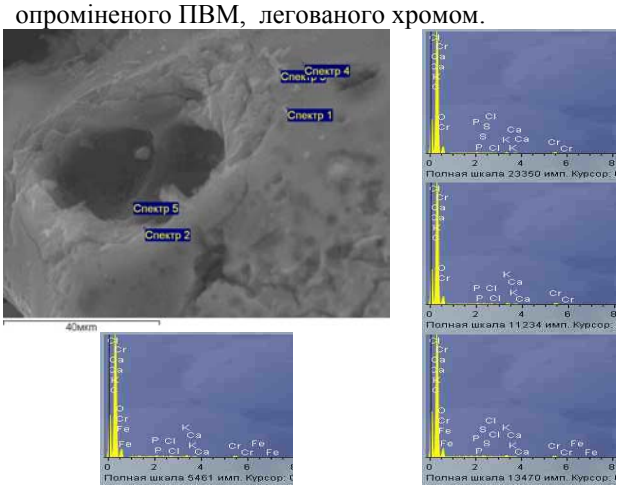


Рис. 5. Мікрозондовий елементний аналіз опроміненого імпульсами лазера ПВМ легованого хромом.

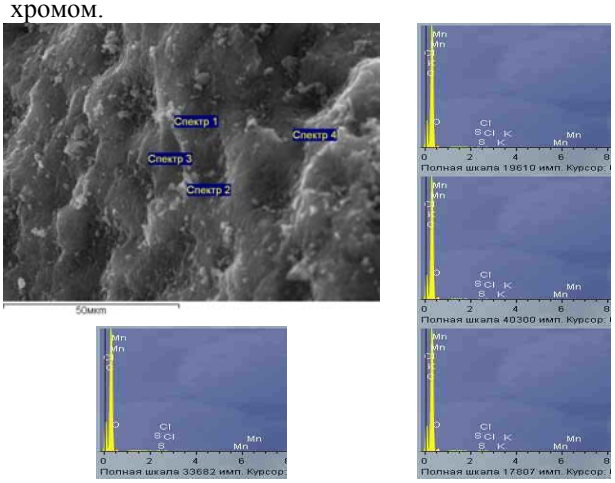


Рис. 6. Мікрозондовий елементний аналіз ПВМ легованого марганцем.

невеликого ущільнення первинних часток та їх упаковки в агрегати другого рівня. Ймовірно, величина ущільнення не перевищує значення приросту фрактальної розмірності, яка становить ~10%.

Спостережуване ущільнення, очевидно, призводить до зміни характеру пористості матеріалів, тобто супроводжуватися зменшенням загальної поруватості та зміною розподілу пор за розмірами.

Очевидно, що середні розміри пор мінімальної величини повинні приблизно відповідати розмірам первинних елементів структури матеріалу, тобто в нашому випадку становити біля 7 нм. Пори більших розмірів які лежать в діапазоні від 1 до 500 нм у даному рентгенографічному експерименті не спостерігаються, ймовірно через їхню малу кількість.

Аналіз SEM зображення поверхні ПВМ та його елементного складу в окремих її точках в основному доповнює та підтверджує дані про структуру системи пор, отриманих іншими методами, зокрема методом малокутового рентгенівського розсіювання. Вихідний ПВМ (рис. 2, *а*) характеризується наявністю круглих або овальних транспортних пор з розмірами ~ 0,4 – 2 мкм, які як правило заповнені фрагментами з осколків вугілля.

Поведінка ПВМ, легованого марганцем, при його опроміненні імпульсами лазера з тими ж параметрами опромінення, що і у випадку легування хромом, суттєво відрізняється. Принципові відмінності від вказаного випадку полягають у відсутності оплавлення ПВМ, що ймовірно пов'язано з тим, що впроваджений марганець рівномірно розподілений в приповерхневому шарі (рис. 6).

При цьому, питома ємність ЕК, сформованих на основі лазерно опроміненого і легованого марганцем ПВМ, зростає в порівнянні з неопроміненим, що свідчить про збільшення концентрації і рухливості вільних носіїв у цьому ПВМ.

Висновки

ПВМ володіє дворівневою фрактальною структурою, яка складається з масових фракталів із розмірностями 1,4 (розміром ~ 6,3 ± 0,5 нм) та 2,5 (розміром > 500 нм), які внаслідок лазерного опромінення ущільнюються до 1,6 та 2,7, відповідно, за рахунок «зшивання» поверхневих груп.

Впроваджений хром і марганець мають високу густину електронних станів біля рівня Фермі, проте їх поведінка в структурі ПВМ є різною. Внаслідок цього, вплив лазерного опромінення призводить до того, що провідність ПВМ, легованого Mn збільшується, а легованого Cr – зменшується.

Остафійчук Б.К. – доктор фізико-математичних наук, член-кореспондент НАН України, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Шпак А.П. – доктор фізико-математичних наук, академік НАН України, директор Інституту металофізики НАНУ;
Будзуляк І.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Беркещук М.В.– інженер СНДЦ «Мікроелектроніка» Прикарпатського національного університету ім. В. Стефаника;
Гомза Ю.П. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник Інституту хімії високо-молекулярних сполук НАН України;
Клепко В.В. – доктор фізико-математичних наук, завідувач відділом фізики полімерів Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України;
Яблонь Л.С. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теоретичної і експериментальної фізики.

[1] Conway B.E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Kluwer Academic / Plenum Publishers, N.Y. 698 p., (1999).
[2] А.П.Шпак, І.М.Будзуляк, М.В.Беркещук та ін. *Отримання та модифікація нанопористого вуглецю для молекулярних накопичувачів електричної енергії* / ІФМ НАН України, К., 82 с. (2006).
[3] Стрелко В.В. Сорбенты на основе растительного и синтетического сырья в медицыне и экологии / В.В.Стрелко, Н.Т. Картель, Л.Н. Бабанская // *Углеродные материалы из нефтяного и каменноугольного сырья: Науч.-практ. Конфр*., Новокузнецк, сс.43-44 (1994).
[4] Staiti P., Lufrano F., Mondello N. Spadaro L. In Influence of Nitric Acid Treatment of Carbon on the Capacitance Performance of an All Solid State Supercapacitor // *Proc. of the 13th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*. Deerfield Beach, Florida (USA). 24 p. (2003).
[5] Будзуляк І.М., Мандзюк В.І., Лісовський Р.П., Мерена Р.І., Беркещук М.В. Електрохемічні характеристики конденсаторних систем, сформованих на основі хемічно модифікованого вуглецю // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. **4** (3) сс. 569-583 (2006).
[6] Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. *Рентгенографические методы исследования полимеров*. Наук. думка, Киев, 296 с. (1982).
[7] Vonk C.G., FFSAXS's Program for the Processing f Small-Angle X-ray Scattering Data *(Geieen: DSM 1974)* (1974).
[8] Beaucage G. Small-Angle Scattering from Polymeric Mass Fractals of Arbitrary Mass-Fractal Dimension // *J. Appl. Crystallogr*. **29**, pp. 134-146 (1996).
[9] Hyeon-Lee J., Beaucage G., Prausnits S.E., Vemury S. Fractal Analysis of Flame-Synthesized Nanostructured Silica and Titania Powders Using Small-Angle X-ray Scattering // *Langmuir*. **14**.pp. 5751-5756 (1998).
[10] Шпак А.П., Шилов В.В., Шилова О.А., Куницкий Ю.А. *Диагностика наносистем. Многоуровневые фрактальные наноструктуры*. Ч.II., К., 112 с. (2004).
[11] Шилова О.А., Шилов В.В. // *Наносистеми, наноматеріали нанотехнології. Збірник наукових праць*. Академперіодика, Київ, **1**(1). сс.9-83 (2003).
[12] Ю.П. Гомза, Л.В. Говоко, А.П. Шпак та ін. Изучение структуры нанопористых углеродных адсорбентов методом малоуглового рассевания рентгеновских лучей // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* **3**(1) сс.257-275 (2005).
[13] Ю.П. Гомза, Л.В. Говоко, В.В. Шилов та ін. Особливості структури нанопоруватих вуглецевих матеріалів, отриманих методом темплатного синтезу // *Полімерний журнал*. **27**(3) сс.143-153 (2005).

B.K. Ostafiychuk[1], A.P. Shpak[3], I.M. Budzulyak[1], M.V. Berkeshchuk[1], Yu.P. Homza[2], V.V. Klepko[2], L.S. Yablon[1]

The Influence of Laser Irradiation on Structure of Porous Carbon Material

[1]*Precarpathion National University named after V. Stefanyk, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*
[2]*Institute of chemistry of high molecular compounds National Academy of Sciences, Kharkiv str., 48, Kyiv 160, 02160, Ukraine*
[3]*UkraineInstitute of Metal's Physics of Ukrainian National Academy of Sciences, Ac. Vernadskyi, 36, Kyiv 142, Ukraine*

The fractal structure of porous carbon materials (PCM) doped by manganese is investigated before and after laser irradiation. The presence of two-level structure, which densify on 10 % as a result of laser irradiation, is revealed. The material densifying is a result of surface groups fusing. It is shown that fusing degree depends on introduced admixture distribution.