

06.1;13.1;13.3

Сверхгидрофобное покрытие из углеродных наночастиц луковичной структуры

© М.К. Есеев¹, С.Н. Капустин^{1,¶}, Д.С. Лугвищук², В.З. Мордкович², Н.Л. Лях¹¹ Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия² Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк, Россия

¶ E-mail: hare22@yandex.ru

Поступило в Редакцию 26 мая 2020 г.

В окончательной редакции 31 июля 2020 г.

Принято к публикации 31 июля 2020 г.

Впервые получено сверхгидрофобное покрытие на основе наночастиц углерода с луковичной структурой (многослойных фуллеренов), синтезированных дешевым и технологичным методом. Предложено два простых и легко воспроизводимых способа нанесения. Рассмотрена возможность использования покрытия для контроля состава и влажности воздуха. Изучены антиобледенительные свойства.

Ключевые слова: сверхгидрофобность, углерод с луковичной структурой, химический сенсор.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.22.50302.18396

Размеры наночастиц углерода с луковичной структурой (УЛС) [1] позволяют использовать их для воспроизведения эффекта лотоса — основного способа получения защитных сверхгидрофобных покрытий. Изначальным способом синтеза УЛС был отжиг детонационных наноалмазов [2], себестоимость УЛС при этом была сравнительно высока. В работе [3] был предложен способ синтеза УЛС на основе процесса некаталитического парциального окисления природного газа. Метод позволяет получать 100 g/h УЛС при расходе углеводородного сырья 1.7 nm³/h, что может послужить началом полупромышленного применения этих нанообъектов. На рис. 1 представлено распределение синтезированных наночастиц УЛС по размерам. Задача исследования состояла в нахождении способа создания самоочищающейся поверхности из перспективного материала и изучении ее свойств. Измерение гидрофобных свойств полученного покрытия проводилось на установке DSA20E, краевой угол смачивания измерялся при помощи тангенциального метода. Использовался дистиллят, объем капли 0.12 μl. Изучение морфологии покрытия осуществлялось методами электронной микроскопии с использованием микроскопов Vega 3 Tescan и JEM-2010. Здесь и далее при анализе результатов будем называть сверхгидрофобной поверхность с краевым углом смачивания выше 150° при угле начала скольжения капли менее 5° [4].

Рассматривалось два пути получения покрытия. Первый подход предполагал использование методики [5], предложенной для получения сверхгидрофобного покрытия из углеродных нанотрубок. Преимущество использования УЛС перед нанотрубками заключается в их меньшей себестоимости и доступности их поверхности за счет их квазисферической формы, позволяющей создавать более упорядоченные наноструктуры. Агломераты УЛС высушивались, молотились, при помощи сит выделялась фракция 0.1–0.120 mm. Полученный поро-

шок укладывался на поверхность защищаемого образца, покрытую двусторонним скотчем, после чего агломераты УЛС растирались таким же образом до создания однородного покрытия. Второй путь предполагал нанесение покрытия без использования клейкой прослойки, что значительно более технологично, чем метод, предложенный нами в работе [5]. При помощи трехминутной обработки ультразвуковым диспергатором МЭФ 93.1 была получена суспензия УЛС в растворителе (использовались этил, ацетон, гексан), которая затем наносилась в несколько слоев на металлическую поверхность при помощи аэрографа. Поверхностная плотность слоя составляла $3 \cdot 10^{-5} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ и была определена по изменению массы образца известной площади в результате нанесения семи слоев покрытия. Предварительно

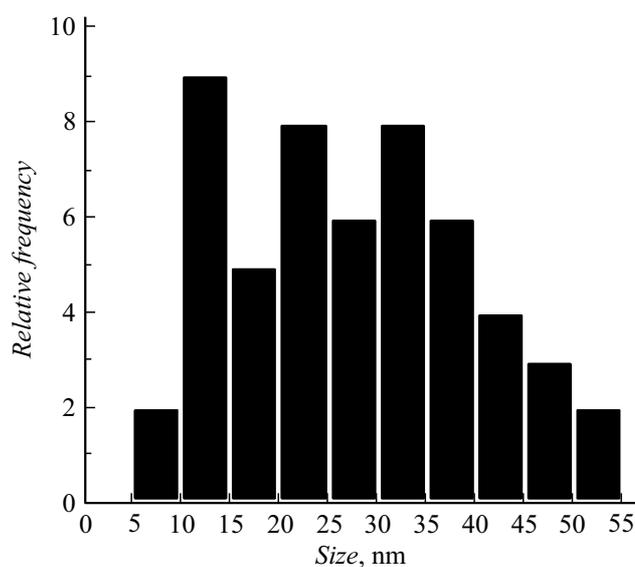


Рис. 1. Распределение УЛС по размерам, полученное методами просвечивающей электронной микроскопии.

Зависимость краевого контактного угла от размера шероховатости поверхности (концентрация УЛС 0.003 g/ml, растворитель — гексан, прочерк — капля не скатывается даже при перевороте образца)

Номер слоя	Размер шероховатости					
	240 μm		58 μm		26 μm	
	Краевой угол смачивания, deg	Угол начала скольжения капли, deg	Краевой угол смачивания, deg	Угол начала скольжения капли, deg	Краевой угол смачивания, deg	Угол начала скольжения капли, deg
0	78 \pm 6	90 \pm 4	81 \pm 5	89 \pm 5	80 \pm 6	88 \pm 5
1	103 \pm 10	—	130 \pm 2	—	129 \pm 8	—
2	110 \pm 10	—	144 \pm 3	60 \pm 20	150 \pm 4	40 \pm 10
3	146 \pm 6	60 \pm 20	150 \pm 3	30 \pm 9	151 \pm 2	25 \pm 8
4	149 \pm 2	15 \pm 5	152 \pm 1	13 \pm 6	150.7 \pm 0.8	12 \pm 6
5	151 \pm 1	9 \pm 4	153 \pm 1	6 \pm 2	151.9 \pm 0.6	5.0 \pm 0.4
6	151 \pm 2	5.0 \pm 0.4	151.3 \pm 0.5	4.6 \pm 0.5	150.4 \pm 0.2	4.4 \pm 0.5
7–8	151 \pm 1	4.4 \pm 0.4	152.3 \pm 0.9	3.7 \pm 0.4	149.1 \pm 0.8	3.5 \pm 0.4
9	151 \pm 1	4.0 \pm 0.5	150.8 \pm 0.8	3.8 \pm 0.4	147.2 \pm 0.9	3.6 \pm 0.3

поверхность обрабатывалась шлифовальной машинкой для придания ей нужной степени шероховатости, так как с гладкой поверхности струя воздуха из аэрографа сдувает невысохшую суспензию. Данный подход близок к методике работы [6] (на поверхности создавался регулярный рельеф из кубов с ребром 2 μm , которые затем покрывались нанотрубками), но является более технологичным в исполнении.

Покрытие, полученное первым методом, показало следующие характеристики: краевой угол смачивания 147 \pm 2°, угол начала скольжения капли 10 \pm 2°. Образцы, полученные вторым методом, показали более перспективные свойства. В таблице приведена зависимость свойств покрытия от числа слоев и шероховатости поверхности. По мере увеличения количества слоев все образцы стремятся к сходным характеристикам, а шероховатость подложки перестает играть роль. Состояние сверхгидрофобности достигается на шестом-седьмом слое, за исключением образца с шероховатостью 240 μm . Поверхности с этой и более крупной шероховатостью имеют большой разброс характеристик и большой выход дефектных образцов. После нанесения пяти-шести слоев значения краевого угла смачивания перестают расти, при дальнейшей обработке наблюдалось его незначительное ухудшение на 1–2°. Угол начала скольжения капли достигает сверхгидрофобных значений быстрее на образцах с меньшей шероховатостью. Анализируя данные таблицы, можно сделать вывод, что капли начинают скатываться с образца тогда, когда все неровности на нем покрываются наночастицами. Об этом свидетельствует и появление монотонной окраски поверхности. Это позволяет объяснить большее количество дефектов покрытия на образцах с крупной шероховатостью и большой разброс их характеристик. По мере заполнения углублений рельефа образца наночастицами происхо-

дит приближение рельефа к оптимальному (рельеф поверхности определяется в микромасштабе элементами шероховатости, покрытыми УЛС, а в наномасштабе — размерами самих частиц УЛС). Дальнейшее уменьшение краевого угла смачивания свидетельствует о полном перекрытии шероховатой поверхности однородным слоем УЛС и объясняется недостатком мультимодальности (произошло исчезновение неровностей в микромасштабе) в распределении элементов рельефа по размерам. Микрофотографии образцов покрытия приведены на рис. 2. Нанорельеф обоих образцов определяется размерами УЛС, а микрорельеф — способом нанесения. Второй метод обеспечивает покрытие поверхности небольшими пористыми возвышениями размером 1–20 μm , сложенными из агломератов УЛС при высыхании капель суспензии. При первом методе нанесения микрорельеф образуется из крошек порошка ксерогеля и имеет значительно больший разброс характеристик (1–60 μm), что негативно сказывается на однородности свойств поверхности. Оптимальная концентрация УЛС находится в диапазоне 0.002–0.003 g/ml. При более высоких концентрациях наночастицы УЛС быстро агломерируют, что уменьшает однородность свойств покрытия. При использовании меньших концентраций требуется нанесение большего количества слоев. Лучшим растворителем из проверенных оказался гексан, что противоречит данным работ [5,7], в которых утверждается, что более полярные растворители способствуют получению поверхности с более развитой морфологией и усиливают эффект лотоса. Причиной различий является малое аспектное соотношение самих наночастиц УЛС: в отличие от нанотрубок они не могут переплетаться между собой, формируя тем самым специфический нанорельеф в виде глобул [7].

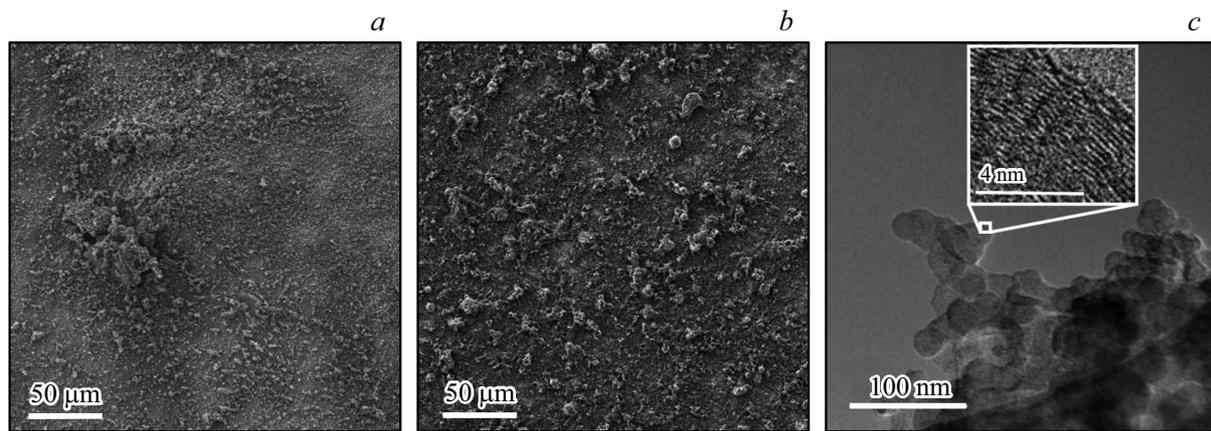


Рис. 2. Изображения покрытия, полученные методами растровой (*a, b*) и просвечивающей (*c*) электронной микроскопии. *a* — покрытие, нанесенное наклеиванием, под агломератами видна гладкая поверхность углеродного скотча; *b* — покрытие, нанесенное аэрографом; *c* — отдельные нанолуковицы в составе агломерата. На вставке показана их внутренняя структура.

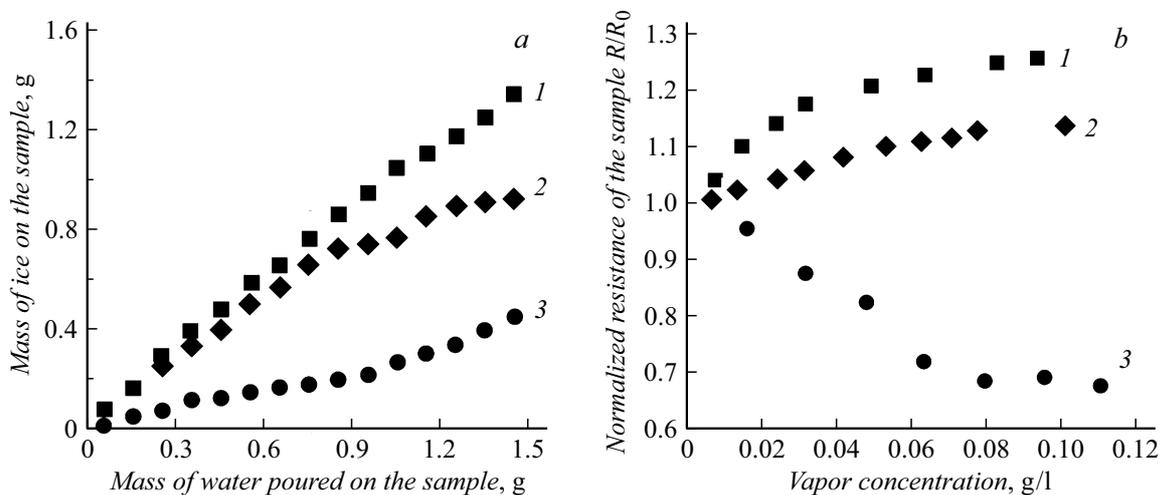


Рис. 3. *a* — зависимость массы оледенения от массы вылитой на образец воды: 1 — сталь 08X18H9T, 2 — образец с покрытием, нанесенным аэрографом, 3 — образец с покрытием, нанесенным наклеиванием. *b* — зависимость сопротивления образца с покрытием от концентрации паров в воздухе: 1 — гексан, 2 — этил, 3 — вода. Значения сопротивления нормированы на сопротивление покрытия в чистом воздухе.

Сверхгидрофобные покрытия применяются и как антиобледенительные [8]: капля скатывается с них, не успев замерзнуть. Три образца (сталь 08X18H9T и образцы с покрытиями, нанесенными двумя методами) были закреплены на элементе Пельтье под углом 55° и охлаждались до -10°C . Микробюреткой на образец помещалась серия капель известного объема, капли скатывались в кювету, их масса измерялась. По весу воды в кювете определялась масса оледенения на поверхности образца. Эксперимент повторялся трижды, зависимость массы наледи от массы вылитых капель усреднялась. Результаты представлены на рис. 3, *a*. Покрытие, нанесенное напылением, нестойко к конденсации инея, он появляется на нем в течение нескольких секунд после начала охлаждения. В результате падающие капли легко примерзали к кристаллам льда на покрытии. При даль-

нейшем увеличении массы льда происходило замедление оледенения (вследствие худшей теплопроводности покрытия, обусловленной его пористостью). Поверхность льда хуже охлаждалась, и капли начинали скатываться, не замерзая. Этот эффект будет работать лишь в ситуации развития обледенения на поверхности более холодной, чем окружающий воздух. После оттаивания лед уносит с собой чешуйки внешнего слоя покрытия, но его характеристики ухудшаются незначительно: краевой угол смачивания падает не более чем на $5-8^\circ$, обнажаются более глубокие слои, также создающие гидрофобный рельеф. Покрытие, наклеенное на поверхность, показывает большую стойкость к оледенению, но после оттаивания его краевой угол смачивания падает на $20-25^\circ$. Наклеиваемое покрытие имеет меньшую толщину ($0.04-0.06\text{ mm}$ против 0.1 mm), при оттаивании

происходит частичное обнажение подложки. В качестве антиобледенительного более перспективно покрытие, полученное первым методом.

Зонная структура нанообъектов чувствительна к абсорбированным веществам. Это придает предлагаемому покрытию дополнительный функционал химического сенсора для выявления изменения состава окружающих газов, например, с целью обнаружения утечек на защищаемом объекте. Покрытие напылялось вторым способом на образец из ПВХ и помещалось в камеру, куда поочередно подавались пары этила, гексана и воды. На рис. 3, *b* представлены зависимости сопротивления образца от концентрации паров. Зависимости однозначны, их вид зависит от полярности абсорбируемого вещества. Следует отметить быстроту реакции покрытия на изменение концентрации паров, покрытие не требует нагрева или долгого ожидания для десорбции и восстановления.

Предложен простой способ получения сверхгидрофобного покрытия из наночастиц УЛС, синтезированных дешевым и технологичным методом. Физической причиной возникновения сверхгидрофобных свойств покрытия является развитый рельеф из агломератов УЛС, воспроизводящий эффект лотоса. Поскольку химические связи С–С неполярны [9], капля не смачивает поверхность агломератов УЛС, находясь при этом в состоянии Кассье. По классической модели Кассье–Бакстера [10] минимизация площади контакта капли с поверхностью приводит к увеличению краевого угла смачивания. Более современные модели [10] приходят к схожим результатам при учете нанорельефа только на линии контакта трех фаз на краю капли, но не способны дать точные количественные оценки. Следует отметить работу [11], где были описаны гидрофильные агломераты УЛС. Причина различий состоит в специфике синтеза, которая вела к появлению гидрофильных групп на поверхности УЛС. Для практического применения желательно увеличить механическую стойкость предлагаемого покрытия, например, путем добавления в суспензию связующего полимера. Работа в этом направлении будет продолжена.

Финансирование работы

Исследование финансировалось в рамках государственного задания (проект № 0793-2020-0005).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ugarte D. // *Nature*. 1992. V. 359. P. 707–709.
- [2] Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Butenko Y.B., Mal'kov I.Y., Titov V.M. // *Chem. Phys. Lett.* 1994. V. 222. P. 343–348.
- [3] Mordkovich V.Z., Lugvishchuk D.S., Mitberg E.B., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Kirichenko A.N. // *Chem. Phys. Lett.* 2018. V. 713. P. 242–246.
- [4] Parvate S., Dixit P., Chattopadhyay S. // *J. Phys. Chem. B*. 2020. V. 124. P. 1323–1360.
- [5] Eseev M.K., Goshev A.A., Kapustin S.N., Tsykareva Y.V. // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. P. 1584–1597.
- [6] He S., Wei J., Wang H., Sun D., Yao Z., Fu C., Xu R., Jia Y., Zhu H., Wang K., Wu D. // *Nanoscale Res. Lett.* 2013. V. 8. P. 412–418.
- [7] Liu Y., Tang J., Wang R., Lu H., Li L. // *J. Mater. Chem.* 2007. V. 17. P. 1071–1078.
- [8] Соловьянчик Л.В., Кондрашов С.В., Нагорная В.С., Мельников А.А. // *Тр. ВИАМ*. 2018. Т. 66. В. 6. С. 77–96.
- [9] Травень В.Ф. // *Органическая химия*. М.: Бином, Лаборатория знаний, 2015. Т. 1. С. 45.
- [10] Erbil H.Y. // *Surf. Sci. Rep.* 2014. V. 69. P. 325–365.
- [11] Hu S., Bai P., Tian F., Cao S., Sun J. // *Carbon*. 2009. V. 47. P. 876–883.