

**IMIIB**

Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

2020(1)
Gliwice 2020WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY STUDENCKICH KÓŁ NAUKOWYCH

Analiza morfologii powierzchni i własności optycznych cienkich warstw PAN/GO

K. Adamczyk^a, W. Matysiak^b, T. Tański^b

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
e-mail: adamczyk96@op.pl

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: wiktormatysiak@polsl.pl

Streszczenie: Przedstawiona praca podejmuje temat analizy morfologii powierzchni i własności optycznych cienkich warstw PAN/GO. Do otrzymania cienkich warstw wykorzystano metodę spin-coating'u stosując różne parametry procesu. Wytworzony materiał został poddany analizie morfologii powierzchni oraz własności optycznych. Do badań użyto mikroskopu sił atomowych (ang. atomic force microscope, AFM) oraz spektrofotometru UV-vis.

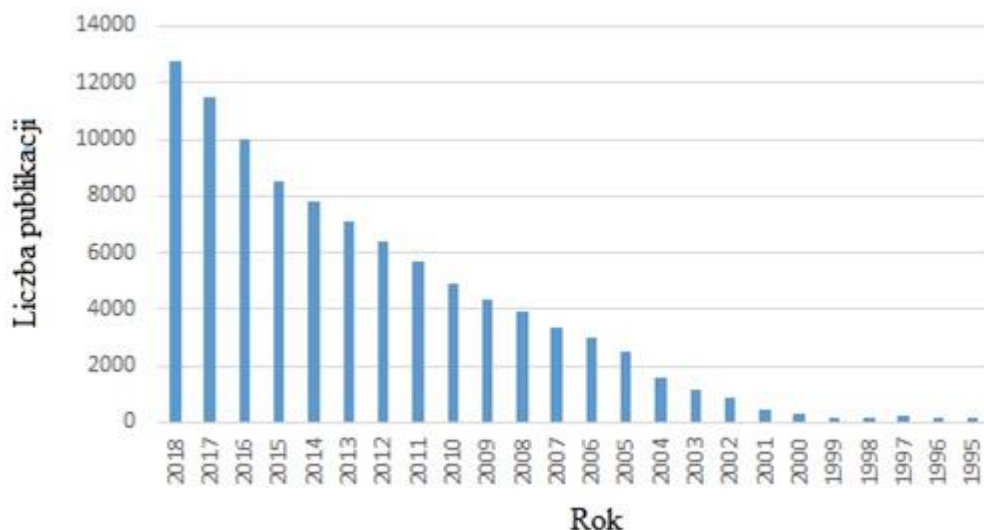
Abstract: The presented work deals with the analysis of surface morphology and optical properties of thin PAN/GO layers. To obtain thin layers, the spin-coating method was applied using different process parameters. The generated material was subjected to the analysis of surface morphology and optical properties. An atomic force microscope (AFM) and a UV-vis spectrophotometer were used for the tests.

Słowa kluczowe: np.: PAN/GO, cienkie warstwy, nanokompozyt, spin-coting, AFM, spektrofotometria UV-vis

1. WSTĘP

Wraz z początkiem XXI wieku obserwujemy się dynamiczny wzrost zainteresowania nanotechnologią oraz nanomateriałami (Rysunek 1). Takie materiały, dzięki swoim rozmiarom posiadają własności niemożliwe do uzyskania w przypadku konwencjonalnych materiałów. Z uwagi na to, stają się szansą na otrzymanie materiałów o znacznie lepszych własnościach niż te stosowane dotychczas. Na podstawie przeglądu literatury szczególnie zadowalające własności optyczne, wytrzymałościowe oraz fizykochemiczne udaje się uzyskać wytwarzając nanokompozyty. Dzięki różnorodnym i ciągle udoskonalanym metodom wytwarzania udaje się

zachować niskie koszty produkcji, co w połączeniu z otrzymywanymi własnościami daje szerokie możliwości aplikacyjne nanokompozytów [1-4].



Rysunek 1. Coroczna liczba publikacji naukowych w latach 1995-2018 na temat nanotechnologii; dane pozyskane z wyszukiwarki sciencedirect (słowo klucz: nanotechnology)

Figure 1. Annual number of scientific publications in the years 1995-2018 on nanotechnology; data obtained from the sciencedirect search engine (key word: nanotechnology)

Kluczem do wytworzenia materiału o szczególnych własnościach jest odpowiedni dobór i proporcja materiałów oraz zastosowanie właściwej metody wytwarzania. Zauważa się zadawalające własności nanokompozytów stosując osnowę polimerową wzmocnioną nanocząstkami. Cechami takiego typu materiałów są dobre własności elektryczne, magnetyczne, optyczne jak i mechaniczne. Dodatkowo otrzymane materiały posiadają niską masę oraz elastyczność, typową dla materiałów organicznych [5].

W przedstawionej pracy wytworzono nanokompozytowe cienkich warstwy, w których za osnowie posłużył poliakrylonitryl (PAN), a jako nanonapełniacz tlenek grafenu (GO). Dokonano przeglądu piśmiennictwa użytych materiałów, gdzie skupiono się na ich właściwościach, wadach i zaletach oraz ogólnej charakterystyce.

Poliakrylonitryl to ważny i często wykorzystywany polimer w dziedzinie nanotechnologii. Jest to kopolimer wytworzony z mieszaniny monomeru z akrylonitrylem. Posiada szereg cech, które czynią go atrakcyjnym. PAN zapewnia wysoką stabilność termiczną i chemiczną, odporność na degradację oksydacyjną, dobrą wytrzymałość mechaniczną, dobre własności przewodzące oraz lepszą retencję. Dodatkową zaletą jest stosunkowo niska cena oraz ogólna dostępność materiału. Dzięki jego własnościom zauważa się duży udział polimeru w przemyśle elektrochemicznym, filtracyjnym, tekstylnym, kosmicznym czy magazynowania energii [6-10]

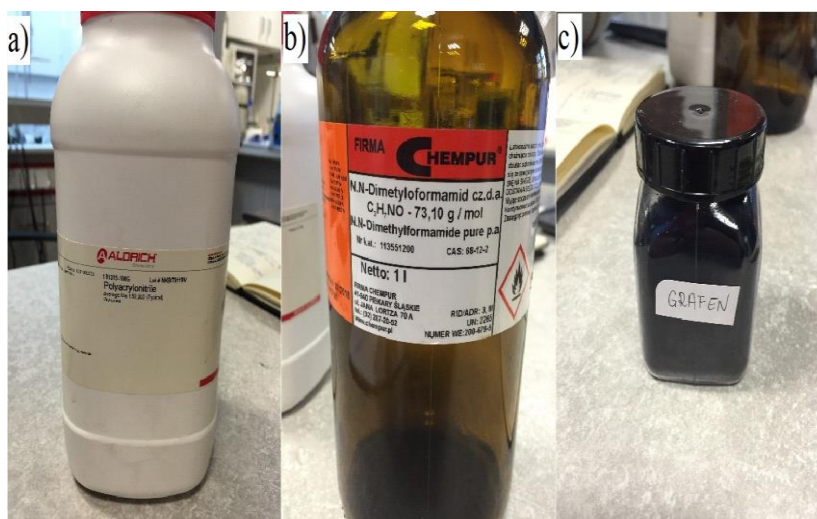
Użyty w badaniu tlenek grafenu to dwuwymiarowy hydrofilowy nanomateriał wykazujący niezwykle atrakcyjne właściwości, które zawdzięcza swoim wymiarom, geometrii ułożeniu cząstek oraz grupą funkcyjnym tlenu. Jako nanonapełniacz poprawia własności mechaniczne, sztywność nanokompozytów, posiada doskonałe własności elektrochemiczne, fizykochemiczne, optyczne oraz elektryczne. Tlenek grafenu wykazuje zmienną rezystancję, a

w urządzeniach magazynującym dane po przerwaniu zasilania zachowują zapisane dane. Dodatkową zaletą jest stosunkowo niski koszt materiału, oraz jego dobra dostępność. Ze względu na szereg atrakcyjnych własności stosuje się ten materiał w przemyśle motoryzacyjnym, kosmicznym, lotniczym, farmacji, kosmetologii, militarnym, budownictwie, elektronicznym, chemicznym, fotowoltaicznym, odzieżowym i wiele innych [11-16].

Połączenie materiałów PAN/GO w materiał kompozytowy według badań teoretycznych oraz prób eksperymentalnych daje doskonałe własności, takie jak: wytrzymałość na rozciąganie, dobrą przewodność cieplną oraz elektryczną. Dzięki tym własności taki kompozyt uważa się za idealnego następcę dotychczas stosowanych kompozytów i nanokompozytów. Pod względem trybologicznym PAN/GO ma duży potencjał przemysłowy jako smar, ponieważ posiada doskonałe własności termiczne i trybologiczne. Zauważa się duży potencjał nanokompozytu w produkcji membran filtrujących wodę, czy elastycznego elektrolitu, który może zastąpić ciekły elektrolit stosowany w akumulatorach litowo-jonowych [17-21].

2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

W celu dokładnej analizy wytworzono dwa 10% roztwory. Pierwszy stanowił czysty roztwór polimeru poliakrylonitrylu (PAN, producent Sigma Aldrich, czystość 99%, $M_w=150\ 000$) z rozpuszczalnikiem N, N-dimetyloformamid (DMF, producent Sigma Aldrich, czystość 99,8%). Drugi roztwór to poliakrylonitryl/N,N-dimetyloformamid/grafenu (producent ATH Bielsko-Biała). Użyte substraty zostały pokazane na Rysunku 2, a zastosowane proporcje zostały przedstawione w Tabeli 1.



Rysunek 2. Substraty wykorzystane do otrzymania 10% roztworów – a) poliakrylonitryl, b) dimetyloformamid, c) grafen

Figure 2. Substrates used to obtain 10% solutions - a) polyacrylonitrile, b) dimethylformamide, c) graphene

Tabela 1. W tabeli pokazano proporcję i stężenia substratów zastosowanych do otrzymania dwóch roztworów

Table 1. The table shows the proportion and concentration of substrates used to obtain two solutions

10% roztwór PAN/DMF		
PAN	DMF	
2,1 g	20 ml	
10% roztwór PAN/DMF z dodatkiem 5% G (grafen)		
PAN	DMF	G
1,995 g	20 ml	0,105 g

Pierwszy etap przygotowania roztworu obejmował mieszanie polimeru z rozpuszczalnikiem w celu zdyspergowania cząstek. Mieszanie odbywało się przy pomocy homogenizatora ultradźwiękowego Bandelin Sonoplus w procesie sonikacji, które trwało 20 minut.

Drugi etap obejmował mieszanie roztworu PAN/DMF/G na mieszadle magnetycznym. Proces trwał ponad 3 doby, co pozwoliło na dobrą dyspersję oraz zapobiegło tworzeniu się aglomeratów.

Trzeci etap obejmował wytworzenie cienkich warstw z otrzymanych roztworów. Do wytworzenia cienkich warstw zastosowano metodę spin-coating'u wykorzystując urządzenie Laurell Modular 23. Zmiennym parametrem podczas wytwarzania była prędkość obrotowa, która w dużym stopniu determinuje grubość uzyskanej powłoki. Z każdego roztworu wytworzono dwie próbki. Parametry procesu zostały przedstawione w tabeli poniżej (Tabela 2). Następnie wytworzony materiał pozostawiono do wyschnięcia na 15min.

Tabela 2. W tabeli przedstawiono parametry procesu spin-coating

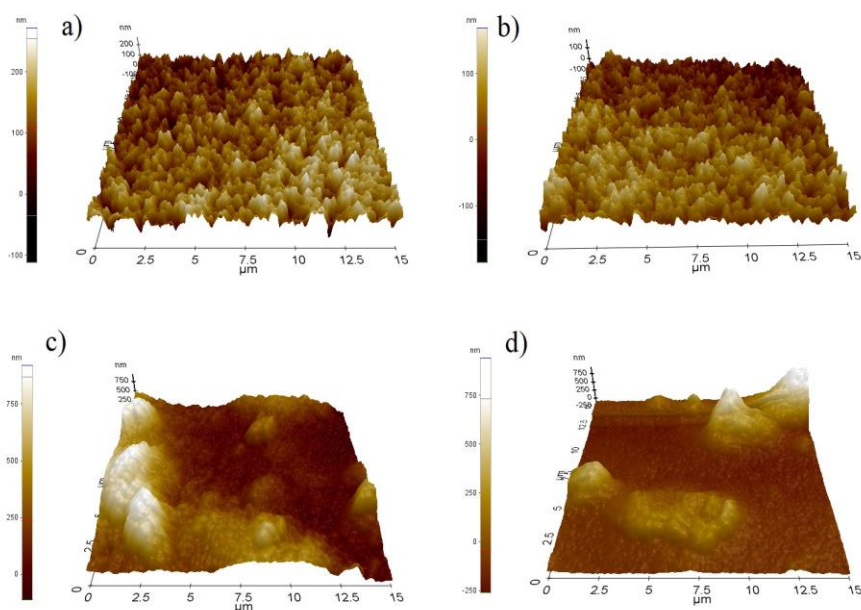
Table 2. The table presents the parameters of the spin-coating proces

Roztwór	obr./min.	Czas [s]
PAN/DMF	2000	60
PAN/DMF	4000	60
PAN/DMF/G	2000	60
PAN/DMF/G	4000	60

Następnie przeprowadzono analizę morfologii powierzchni i własności optycznych cienkich warstw PAN/GO. Analizę morfologiczną przeprowadzono na mikroskop sił atomowych (AFM) Park System XE-100, pracując w trybie bezkontaktowym. Kolejne badanie analizy własności optycznych materiału przeprowadzono na spektrofotometrze UV-vis Thermo Scientific Evolution 220.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

W tej części pracy zostały zaprezentowane i omówione wyniki przeprowadzonych badań. Poniżej zostały zamieszczone zdjęcia prezentujące topografie powierzchni materiałów PAN oraz PAN/GO przy różnych prędkościach obrotowych procesu wytwarzania (Rysunek 5).



Rysunek 5. Topografia powierzchni: a) PAN; prędkość obrotowa – 2000 obr./min., b) PAN; prędkość obrotowa – 4000 obr./min., c) PAN/GO; prędkość obrotowa – 2000 obr./min., d) PAN/GO; prędkość obrotowa – 4000 obr./min.

Figure 5. Surface topography: a) PAN; rotational speed - 2000 rpm, b) PAN; rotational speed - 4000 rpm, c) PAN / GO; rotational speed - 2000 rpm, d) PAN / GO; rotational speed - 4000 rpm.

Zbadano także chropowatość powierzchni cienkich warstw reprezentowaną przez wartość współczynnika średniej kwadratowej – RMS. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli poniżej (Tabela 3).

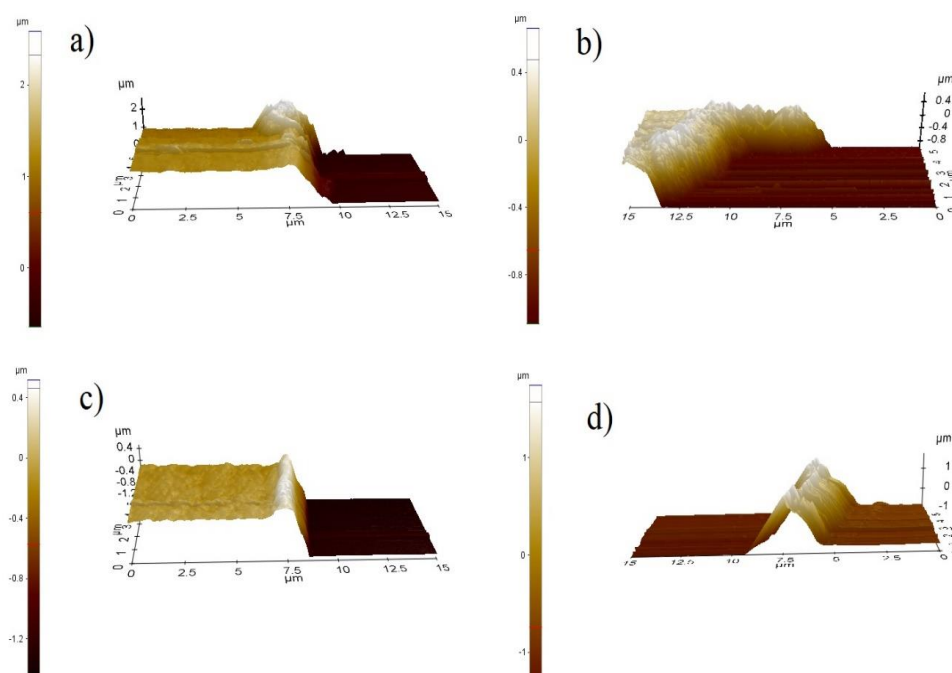
Tabela 3. Współczynnik chropowatości powierzchni (RMS) wytworzonych warstw
Table 3. Coefficient of surface roughness (RMS) of created layers

Materiał	Prędkość obrotowa [obr./min.]	Wartość RMS [nm]
PAN	2000	48.80
PAN	4000	48.78
PAN/GO	2000	209.25
PAN/GO	4000	189.35

Kolejne badanie na mikroskopie sił atomowych obejmowało pomiar grubości uzyskanych warstw (Rysunek 6). Wyniki z badania zostały zaprezentowane w tabeli poniżej (Tabela 4).

Tabela 4. Pomiar grubości wytworzonych cienkich warstw
 Table 4. Thickness measurement of thin films

Materiał	Prędkość obrotowa [obr./min.]	Grubość [μm]
PAN	2000	8,7
PAN	4000	7,2
PAN/GO	2000	7,1
PAN/GO	4000	6,4



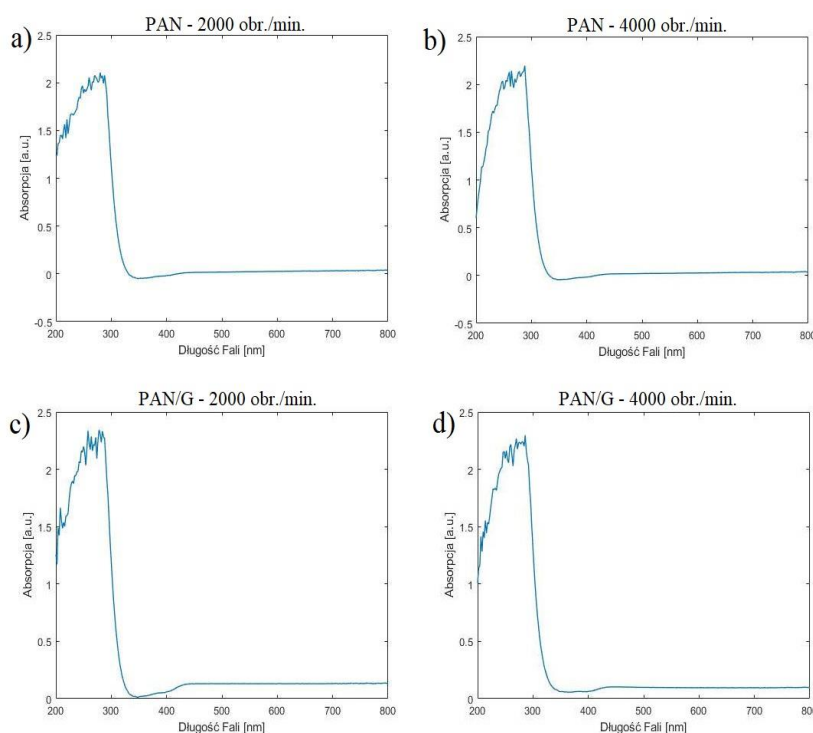
Rysunek 6. Badanie pomiaru grubości: a) PAN; prędkość obrotowa – 2000 obr./min., b) PAN; prędkość obrotowa – 4000 obr./min., c) PAN/GO; prędkość obrotowa – 2000 obr./min., d) PAN/GO; prędkość obrotowa – 4000 obr./min.

Figure 6. Thickness measurement test: a) PAN; rotational speed - 2000 rpm, b) PAN; rotational speed - 4000 rpm, c) PAN / GO; rotational speed - 2000 rpm, d) PAN / GO; rotational speed - 4000 rpm

Obrazy topograficzne cienkich warstw nie wskazują na zmianę chropowatości powierzchni ze względu na prędkość obrotową procesu spin-coating'u. Wartości współczynnika średniej kwadratowej (RMS) są niemal identyczne dla materiału PAN - prędkość obrotowa 2000 obr./min. oraz PAN - prędkość obrotowa 4000 obr./min i podobne dla cienkich warstw PAN/GO - prędkość obrotowa 2000 obr./min. oraz PAN/GO - prędkość obrotowa 4000 obr./min. Obrazy topografii powierzchni materiału PAN/GO - prędkość obrotowa 2000 obr./min. oraz PAN/GO - prędkość obrotowa 4000 obr./min. wskazują za znacznie większą chropowatość powierzchni w porównaniu do materiałów bez dodatku tlenku grafenu, co sugerują, że dodatek tlenku grafenu wpływa na wzrost chropowatości powierzchni. Na

zdjęciach widoczna jest porowata. Stwierdza się, że za najbardziej prawdopodobną przyczyną powstania porów jest użyty rozpuszczalnik, który odparował podczas procesów wytwarzania i suszenia cienkich warstw. Badanie grubości wytworzonych warstw wskazują na wpływ prędkości obrotowej procesu wytwarzania materiału na jego grubość. Można wysnuć wniosek, że ze wzrostem parametru prędkości obrotowej grubość otrzymanej warstwy maleje. Materiał z dodatkiem tlenku grafenu wykazują w stosunku do materiałów PAN mniejsze grubości i można przypuszczać, że tlenek grafenu wpływa na zmianę lepkości materiału.

Badania na spektrofotometrze UV-vis posłużyły do analizy własności optycznych. We wszystkich wytworzonych cienkich warstwach zbadano absorpcję promieniowania elektromagnetycznego w funkcji długości fali (Rysunek 7). W badaniu wzięto pod uwagę długość fali w przedziale 200-800 nm.



Rysunek 7. Widma absorpcyjne: a) PAN; prędkość obrotowa – 2000 obr./min., b) PAN; prędkość obrotowa – 4000 obr./min., c) PAN/GO; prędkość obrotowa – 2000 obr./min., d) PAN/GO; prędkość obrotowa – 4000 obr./min.

Figure 7. Absorbent spectra: a) PAN; rotational speed - 2000 rpm, b) PAN; rotational speed - 4000 rpm, c) PAN / GO; rotational speed - 2000 rpm, d) PAN / GO; rotational speed - 4000 rpm.

Widma absorpcyjne dla materiałów PAN rozwirowanych z prędkościami 2000 obr./min. i 4000 obr./min. są niemalże identyczne. Charakteryzują się ostrą krawędzią absorpcji w obszarze ultrafioletu oraz szerokością pików w zakresie 200-310 nm. Maksimum absorpcyjne dla obu materiałów przypada dla fali o długości 300 nm i przyjmują wartość 2,1. Widma absorpcyjne dla materiałów PAN/GO, które rozwirowano z prędkościami 2000 obr./min. i 4000 obr./min. wykazują podobne zależności jak w przypadku materiałów z czystego PAN. Oba widma charakteryzują się ostrą krawędzią absorpcji przy długości fali rzędu 330 nm oraz szerokością pików w zakresie 200-330 nm. Maksimum absorpcyjne dla obu materiałów przypada

dla fali o długości 290 nm i przyjmując wartość 2,4. Zakłada się, że wraz z większą prędkością obrotową wytwarzanych warstw maleje ich grubość, a to powoduje spadek wartości absorpcji. Z analizy otrzymanych widm absorpcyjnych wynika, że prędkość obrotowa, z którą utożsamia się wartość grubości otrzymanych cienkich warstw nie ma wpływu na absorpcję. Przypuszcza się, że wynika to ze względnie małej różnicy grubości materiałów rozwiniętych z prędkościami 2000 i 4000 obr./min. Z przeprowadzonej analizy wynika, że tlenek grafenu wpływa na zwiększenie się maksymalnej wartości absorpcji oraz zwiększenie zakresu absorpcji w funkcji długości fali, które przypada na obszar ultrafioletu. Wzrost absorpcji uzyskany poprzez dodatek tlenku grafenu wiąże się z możliwością zastosowania tego materiału jako transparentnych powłok zapewniających obronę przez promieniowaniem ultrafioletowym, czy wykorzystanie go w branży ogniw fotowoltaicznych.

4. PODSUMOWANIE

Celem pracy była analiza morfologii powierzchni i własności optycznych cienkich warstw PAN/GO. W celu otrzymania cienkich warstw wytworzono dwa roztwory z czego jeden to 10% roztwór PAN/DMF, a drugi to 10% roztwór PAN/DMF/G. Następnie wykorzystując metodę spin-coating'u rozwinięto wspomniane roztwory. Z każdego roztworu wytworzono dwie próbki, z czego jedna z nich była rozwinięta z prędkością obrotową 2000 obr./min., a następna 4000 obr./min. Wytworzone materiały poddane zostały badaniom morfologii powierzchni, do których posłużył mikroskop sił atomowych (AFM). Wykonano również badania analizy własności optycznych, do których posłużył spektrofotometr UV-vis.

Na podstawie analizy badań morfologii powierzchni stwierdza się, że wytworzone materiały mają strukturę porowatą. Przypuszcza się, że powstała ona wskutek odparowania rozpuszczalnika podczas procesów wytwarzania i suszenia. Z badań topografii powierzchni wnioskuję się brak wpływu prędkości obrotowej procesu wytwarzania na chropowatość powierzchni uzyskanych materiałów oraz wpływ dodatku tlenku grafenu na zwiększenie się chropowatości powierzchni. Przyczyną większej chropowatości powierzchni w materiałach z dodatkiem tlenku grafenu jest aglomeracja nanocząstek. Badanie grubości cienkich warstw wskazuje na wpływ prędkości obrotowej procesu wytwarzania na ich grubość. Wnioskuję się, że ze wzrostem parametru prędkości obrotowej grubość otrzymanej warstwy maleje. Materiały z dodatkiem tlenku grafenu wykazują w stosunku do materiałów z czystego PAN mniejsze grubości i można przypuszczać, że tlenek grafenu wpływa na zmianę lepkości materiału. Na podstawie analizy badań właściwości optycznych, które zostały przeprowadzone na spektrofotometrze UV-vis stwierdza się, że prędkość obrotowa procesu wytwarzania nie ma wpływu na absorpcję. Wnioskuję się, że tlenek grafenu wpływa na zwiększenie się maksymalnej wartości absorpcji oraz zwiększenie zakresu absorpcji w funkcji długości fali, które przypada na obszar ultrafioletu.

Z analizy morfologicznej oraz własności optycznych wynika, że cienkie warstwy PAN/GO są interesującym materiałem o dużym potencjale do wielu zastosowań, czego przykładem mogą być transparentne powłoki chroniące przed promieniowaniem ultrafioletowym, czy wykorzystanie materiału w branży ogniw fotowoltaicznych.

LITERATURA

1. M. Loos, Chapter 1. Nanoscience and Nanotechnology, 2015, Uniwersytet Federalny w Santa Catarina.

2. G. L. Hornyak, H. F. Tibbals, J. Dutta, J. J. Moore, Introduction to nanoscience and nanotechnology, 2008, CRC Press.
3. G. A. Mansoori, T. A. F. Soelaiman, Nanotechnology- an introduction for the standards community, 2005, ASTM International.
4. Z. Foltynowicz, L. Wachowski, Aspekty nanomateriałów z zastosowaniami cywilnymi i militarnymi, 2017, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu.
5. F. Adams, C. Barbante, Comprehensive Analytical Chemistry, 2015, Elsevier.
6. S. Rajendran, R. Babu, P. Sivakumar, Investigations on PVC/PAN composite polymer electrolytes, 2008, Elsevier.
7. A. V. Volkov, V. V. Parashchuk, D. F. Stamatialis, V. S. Khotimsky, V. V. Volkov, M. Wessling, High permeable PTMSP/PAN composite membranes for solvent nanofiltration, 2009, Elsevier.
8. Y. Liang, Z. Lin, Y. Qiu, X. Zhang, Fabrication and characterization of LATP/PAN composite fiber-based lithium-ion battery separators, 2011, Elsevier.
9. C. Klaysom, S. Hermans, A. Gahlaut, S. V. Craenenbroeck, I. F. J. Vankelecom, Polyamide/Polyacrylonitrile (PA/PAN) thin film composite osmosis membranes: Film optimization, characterization and performance evaluation, 2013, Elsevier.
10. C. Z. Liang, T. Chung, Robust thin film composite PDMS/PAN hollow fiber membranes for water vapor removal from humid air and gases, 2018, Elsevier.
11. M. Seredych, T. J. Bandoz, Adsorption of ammonia on graphite oxide/aluminium polycation and graphite oxide/aluminium polycation and graphite oxide/zirconium-aluminium polyoxycation composites, 2008, Elsevier.
12. X. Yang, L. Li, S. Shang, X. Tao, Synthesis and characterization of layer-aligned poly(vinyl alcohol)/graphene nanocomposites, 2010, Elsevier.
13. R. Li, C. Liu, J. Ma, Studies on the properties of Graphene oxide-reinforced starch biocomposites, 2011, Elsevier.
14. J. Li, H. Xie, Y. Li, Fabrication of Graphene oxide/polypyrrole nanowire composite for high performance supercapacitor electrodes, 2013, Elsevier.
15. S. Ray, S. K. Bhunia, A. Saha, N. R. Jana, Graphene oxide (GO)/reduced-GO and their composite with conducting polymer nanostructure thin films for non-volatile memory, 2015, Elsevier.
16. W. Xu, Y. Chen, W. Zhang, B. Li, Fabrication of graphene oxide/bentonite composites with excellent absorption performances for toluidine blue removal from aqueous solution, 2018, Elsevier.
17. Y. Mo, M. Yang, Z. Lu, F. Huang, Preparation and tribological performance of chemically-modified reduced graphene oxide/polyacrylonitrile composites, 2013, Elsevier.
18. S. Lei, S. Zhong, Y. Wang, Y. Tong, L. Xu, Preparation of monodisperse reduced graphene oxide/polyacrylonitrile composite and its thermal-induced structural transformation, 2015, Elsevier.
19. T. Yuanjian, L. Tianhao, X. Sainan, X. Lianghua, Formation of honeycomb like pores in GO-CN/PAN composite membrane, 2017, Elsevier.
20. W. Jia, Z. Li, Z. Wu, L. Wang, B. Wu, Y. Wang, Y. Cao, J. Li, Graphene oxide as a filler to improve the performance of PAN-LiClO₄ flexible solid polymer electrolyte, 2018, Elsevier.
21. M. Zhang, J. Sun, Y. Mao, G. Liu, W. Jin, Effect of substrate on formation and nanofiltration performance of Graphene oxide membranes, 2018, Elsevier.