

Ильин А.М.,
Гусейнов Н.Р.,
Тулегенова М.А.,
Байгаринова Г.А.

**Лабораторная технология
защиты поверхности меди
от коррозии с помощью
малослойных графеновых
наноструктур**

В данной работе была разработана лабораторная технология защиты поверхности меди от коррозии с помощью малослойных графеновых наноструктур. Было проведено теоретическое и экспериментальное изучение графенового покрытия. Были представлены компьютерные модели системы медь – графен – кислород и теоретические расчеты, выполненные методом молекулярной динамики. Основным методом исследования образцов меди был выбран метод энергодисперсионной спектроскопии. Перед нанесением графенового покрытия подложки были предварительно очищены в водородной среде, после чего производилось формирование графенового покрытия CVD методом. Для сравнения степени окисления образцов, покрытых графеном и без, медные подложки были окислены в атмосфере воздуха. Результаты показали надежность защиты графеном медной пластины от окисления в атмосфере воздуха. Графен практически непроницаем для кислорода, что согласовывается с компьютерным моделированием.

Ключевые слова: графен, малослойный графен, антикоррозионное покрытие, сканирующая электронная микроскопия, Рамановская спектроскопия, оптическая микроскопия, CVD технология, метод МД.

Ilyin A.M.,
Guseinov N.R.,
Tulegenova M.A.,
Baigarinova G.A.

**The laboratory technology for
protection copper surface from
corrosion by few-layer graphene
nanostructures**

In this work was developed laboratory technology for protection copper surface from corrosion by few-layer graphene nanostructures. Theoretical and experimental studying of copper covered by graphene was carried out. Computer models of system copper – a decanter – the oxygen and theoretical calculations executed by method of molecular dynamics were presented. The method of energy-dispersive spectroscopy was chosen as the main method of research of samples of copper. Before deposition a graphene coating of a substrate were previously cleaned in the hydrogen environment then formation of a graphene coating was made by CVD method. For comparison, the degree of oxidation of the samples coated with graphene and without, copper substrates were oxidized in an air atmosphere. Results showed reliability of protection by a graphene of a copper plate from oxidation in the atmosphere of air. The graphene is almost impenetrable for oxygen that is coordinated with computer simulation.

Key words: graphene, few-layer graphene, Corrosion-Inhibiting coating, scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, optical microscopy, technology, method of molecular dynamics (MD).

Ильин А.М.,
Гусейнов Н.Р.,
Тулегенова М.А.,
Байгаринова Г.А.

**Азқабатты графен
наноқұрылымдары көмегімен
мыстың бет қабатын
коррозиядан қорғау
технологиясын зертханалық
даярлау**

Бұл жұмыста азқабатты графен наноқұрылымдары көмегімен мыстың бет қабатын коррозиядан қорғау технологиясын зертханалық даярладық. Графен жабының теориялық және эксперименттік зерттеу өткізілді. Компьютерлік моделі мыс-графен-оттек және молекулалық динамика әдісімен жасалған теориялық есептеулер көрсетілген. Энергодисперсиялық спектроскопия әдісі мыс үлгілерін зерттеуге негізгі әдісі таңдап болды. Графен жабын қолдану алдында төсеніштер сутегі атмосферада алдын-ала тазартылған, содан кейін графен жабыны CVD әдісімен жасалған. Мыс төсеніштер графенмен жалатылған және жалатылмаған үлгілері салыстыру үшін әуе атмосферада тотықтандырылды. Нәтижелері графенімен мыс пластинаны тотығынан ауада қорғауды сенімділік көрсетті. Графен оттекті өткізбейді және компьютерлік модельдермен келісіледі.

Түйін сөздер: графен, азқабатты графен, тоттануға қарсы жабын, сканерлеуші электрондық микроскопия, Раманов спектроскопиясы, оптикалық микроскопия, CVD технология, МД әдісі.

**ЛАБОРАТОРНАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ ЗАЩИТЫ
ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ
ОТ КОРРОЗИИ
С ПОМОЩЬЮ
МАЛОСЛОЙНЫХ
ГРАФЕНОВЫХ
НАНОСТРУКТУР**

Введение

Графен – уникальный двумерный материал, представляющий собой одиночный слой атомов углерода, собранных в гексагональную кристаллическую решетку. В настоящее время графен известен как новый сверхтонкий материал, способный быть полезным и в медицине, и в электронике, и в химической промышленности благодаря своим необычным физическим и механическим свойствам. По мере того, как различные группы ученых и исследователей изучают графен и его свойства, область применения этого сверхпрочного материала становится все шире и шире [1-3]. Транзисторы на основе графена, компьютерные чипы, приборы для определения последовательности ДНК, аккумуляторные батареи, и это лишь малая доля того, где может использоваться графен. Не так давно ученые обнаружили, что графен может успешно использоваться в качестве очень эффективного антикоррозионного покрытия. Такое углеродное покрытие, толщиной всего в один атом, является самым тонким защитным покрытием на сегодняшний день.

Ученые проводят исследования по определению степени защиты графена от коррозии. В работе [4] определяли электрохимическую реакцию никеля и меди, покрытых графеном, где он использовался как барьер от водной коррозии. Результаты по данной работе указывают, что графен защищает металлы от растворения. Графеновое защитное покрытие может стать весьма востребованным для защиты от агрессивных факторов внешней среды микроскопических узлов электромеханических устройств и крошечных механизмов.

Моделирование системы Cu – Graphene – O₂ методом молекулярной динамики

Цель моделирования: установить эффективность защитного действия графена от коррозии металла.

Рассматривались две основные возможности для проникновения кислорода в зону поверхности меди, закрытую графеном:

А) Непосредственно сквозь графен. Известно, что графен практически непроницаем даже для гелия. Тем не менее, этот вариант тоже был смоделирован. Расчеты показали, что для молекулы кислорода энергетический барьер очень высок даже при самой благоприятной ориентации молекулы – когда ось перпендикулярна к плоскости графена и проходит через центр гексагона (Рисунок 1). Для остальных ориентаций барьер еще выше.

Б) через зазор между подложкой и графеном

Для возможности Б рассматривались две основных ориентации молекулы кислорода при входе в зазор:

а) ось молекулы параллельна краю графена;

б) ось молекулы перпендикулярна краю графена.

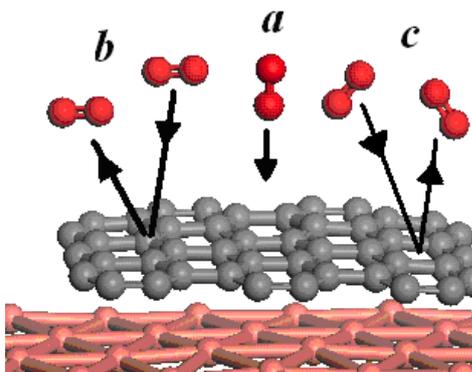


Рисунок 1 – Компьютерное моделирование прохождения O_2 через графен. Энергетические барьеры для разных ориентаций молекулы: $E =$: а) 34, 3 eV; б) 40 eV; в) 38 eV.

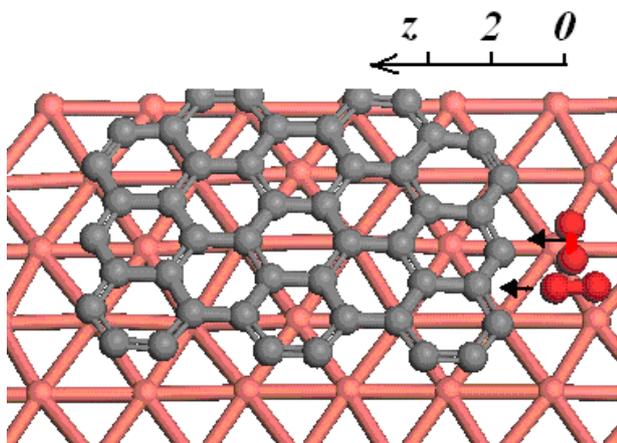


Рисунок 2 – Два возможных вида ориентации молекулы O_2

Компьютерное моделирование и МД расчеты показали наличие потенциального барьера для входа молекулы в области зазора графен – подложка. Показано, что величина барьера для входа молекулы O_2 в пространство между графеном и подложкой сильно зависит от ориентации молекулы. Она примерно в два раза меньше для ориентации, при которой ось молекулы перпендикулярна краю графена, тем не менее, даже в этом случае вероятность проникновения кислорода в закрытую графеном зону пренебрежимо мала. На рисунке 2 представлены компьютерные модели двух возможных видов ориентации молекулы O_2 .

Таблицы, где показаны расчеты энергетического барьера для двух видов ориентации (таблица 1, 2).

Таблица 1 – Ось параллельна краю графена.

Z, Å	ΔE , эВ
0	0
0.5	1.5
1.0	4.1
2.0	14.6
3.0	11.6
3.5	11.4

Таблица 2 – Ось перпендикулярна краю графена.

Z	ΔE
0	0
1	4.2
2	6.9
3	5.6
3.5	5.5

Экспериментальная часть

Этапы работы:

- 1) Анализ исходных образцов меди с помощью энергодисперсионной спектроскопии
- 2) Очистка поверхности медных подложек
- 3) Анализ полученных образцов методом ЭДС
- 4) Формирование графенового покрытия CVD методом

5) Окисление медных образцов покрытых графеном и без

6) Повторный анализ полученных образцов методом ЭДС

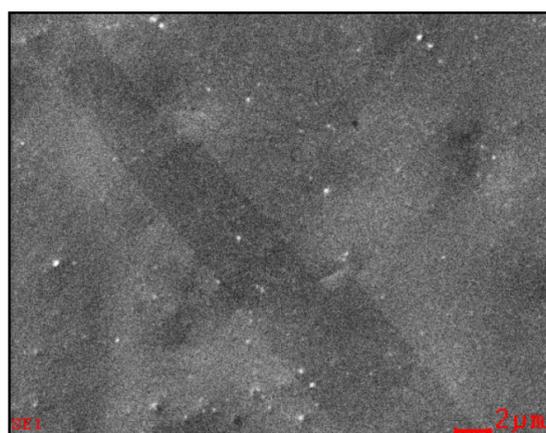
В ходе данной работы было произведено восстановление поверхности меди в водородной среде.

После удаления кислорода и углерода с поверхности меди проводились опыты по выращиванию графенового покрытия на подложках.

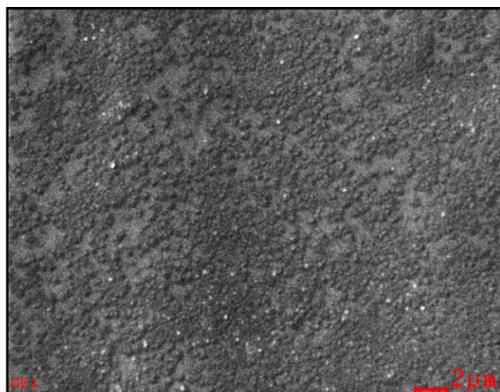
Для создания малослойных графеновых наноструктур использовалась технология CVD.

Эксперименты проводились при $t=1000^{\circ}\text{C}$, где в качестве прекурсора использовался бензол. Формирование графенового покрытия проводилось в течение 10 и 20 минут, после чего был проведен элементный анализ методом ЭДС.

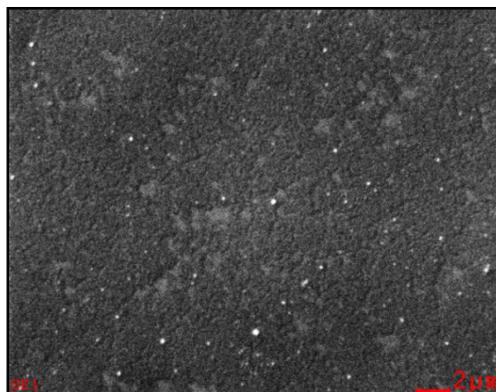
На рисунке 3 (а, б, в) показаны электронные микрофотографии покрытых малослойным графеном образцов меди и исходного образца меди.



а



б



в

а) исходный образец меди; время формирования малослойного графена: б) 10 минут, в) 20 минут

Рисунок 3 – Электронные микрофотографии образцов меди (SEM Quanta 3D 200i, ННЛОТ, КазНУ).

Следующим этапом было окисление медных подложек в атмосфере воздуха. Для окисления медных подложек использовалась муфельная печь. Два образца меди покрытых малослойным графеном и одного без него отжигали в печи при $t=300^{\circ}\text{C}$. Полученные образцы были проанализированы методом ЭДС. На рисунке 4 представлена гистограмма, полученных в ходе анализа данных.

Элементный анализ полученных образцов показал, что тонкая графеновая пленка смогла надежно защитить медную пластину от окисления в атмосфере воздуха, что согласовывается с теоретическими расчетами и компьютерным моделированием.

На рисунке 5 показаны типичные оптические микрофотографии полученных по технологии CVD образцов.

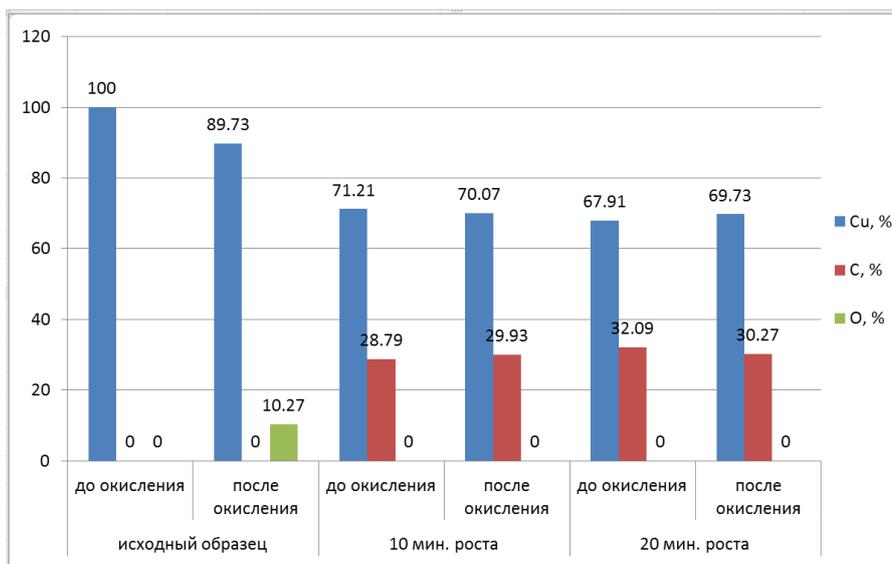


Рисунок 4 – Количественный состав образцов в At. %, полученных методом ЭДС до и после окисления.



Рисунок 5 – Типичные оптические микрофотографии образцов, полученных методом CVD (Leica DM 6000M, ННЛОТ, КазНУ).

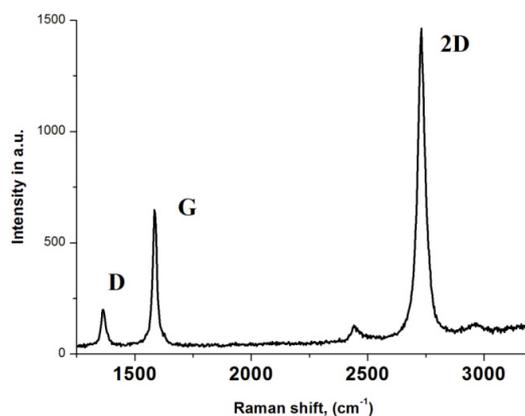


Рисунок 6 – Типичные рамановские спектры образцов, полученных по технологии CVD (NTegra Spectra, $\lambda=473$ nm, НЛИП, КазНУ).

На рис. 6 приведены рамановские спектры, подтверждающие наличие малослойного графена, полученного по технологии CVD.

Данные оптической микроскопии и рамановской спектроскопии от выращенных на CVD установке наноструктур подтвердили наличие графена.

Выводы

В данной работе было проведено теоретическое и экспериментальное изучение графенового покрытия, защищающее от коррозии меди.

Было произведено конструирование системы Cu – Graphene – O₂ с помощью компьютерного моделирования и изучены свойства методом МД. Промоделированы основные возможности для проникновения кислорода в зону поверхности меди, закрытую графеном (непосредственно сквозь графен и через зазор между подложкой и графеном).

Проведены эксперименты по очищению медных подложек восстановлением поверхности меди в водородной среде.

В ходе выполнения работы была отработана методика получения малослойных графеновых наноструктур в CVD установке, где в качестве прекурсора был использован бензол. Проводились эксперименты по окислению медных подложек в муфельной печи при $t = 300^{\circ}\text{C}$.

Энергодисперсионный анализ образцов показал высокую эффективность защитного действия графена от коррозии металла. Покрытие из графена надежно защищает медную пластину от окисления в атмосфере воздуха. Результаты показывают, что графен практически непроницаем для кислорода, что согласовывается с компьютерным моделированием.

Малослойный графен является самым тонким и легким защитным покрытием, что может стать весьма востребованным для практического применения.

Литература

- 1 Novoselov K. S., Jiang D., Schedin F., Booth T. J., Khotkevich V. V., Morozov S. V., and Geim A. K. Two-dimensional atomic crystals. – 2005. – P. 66.
- 2 Katsnelson M.I. Graphene: Carbon in Two Dimensions //Cambridge University. – 2012. – P. 366.
- 3 Морозов С.В. Электронные свойства графена и других двумерных кристаллов. – Черноголовка, 2010 г. – 15 с.
- 4 N.T. Kirkland, T. Schiller, N. Medhekar, N. Birbilis. Exploring graphene as a corrosion protection barrier. – 2011.

References

- 1 Novoselov K. S., Jiang D., Schedin F., Booth T. J., Khotkevich V. V., Morozov S. V., and Geim A. K. Two-dimensional atomic crystals. – 2005. – P. 66.
- 2 Katsnelson M.I. Graphene: Carbon in Two Dimensions //Cambridge University. – 2012. – P. 366.
- 3 Morozov S.V. Jelektronnye svojstva grafena i drugih dvumernyh kristallov. – Chernogolovka, 2010. – 15 с.
- 4 N.T. Kirkland, T. Schiller, N. Medhekar, N. Birbilis. Exploring graphene as a corrosion protection barrier. – 2011.