

06

Получение защитных покрытий на основе частиц малослойного графена методом химической сшивки

© А.А. Возняковский,¹ А.П. Возняковский,² С.И. Титова,¹ О.И. Посылкина,³ С.В. Кидалов,¹
А.Ю. Неверовская,² Е.В. Овчинников⁴

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

²Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С.В. Лебедева,
198035 Санкт-Петербург, Россия

³Физико-технический институт НАН Беларуси,
220141 Минск, Беларусь

⁴Гродненский государственный университет им. Янки Купалы,
230023 Гродно, Беларусь
e-mail: alexey_inform@mail.ru

Поступило в Редакцию 7 октября 2024 г.

В окончательной редакции 7 октября 2024 г.

Принято к публикации 7 октября 2024 г.

Описана новая методика получения покрытий на основе малослойного графена, образованного в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Покрытие получено путем химической сшивки частиц по функциональным группам. Установлено, что данные покрытия позволяют эффективно защищать металлическую подложку от негативного воздействия сильных кислот.

Ключевые слова: покрытия, малослойный графен, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, метод химического сшивания.

DOI: 10.61011/JTF.2025.02.59724.314-24

Введение

Создание покрытий является одним из наиболее распространенных методик поверхностной модификации материалов с целью придания материалу нужных характеристик. Однако используемые в настоящее время для создания покрытий материалы (металлы, полимеры, керамика) уже не способны в полной мере удовлетворять потребностям современной промышленности [1]. В этой связи исследователи ищут новые материалы и подходы для синтеза более эффективных покрытий. В последнее время многие научные группы обратили свое внимание на графеновые наноструктуры (ГНС) [2]. Причиной этому служат рекордные характеристики ГНС: теплопроводность графена составляет $5000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ [3], а его модуль Юнга составляет 1 TPa [4], в то время как его удельная поверхность оценивается в $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ [5]. По схожим причинам исследователи разрабатывали покрытия различного назначения на основе углеродных нанотрубок [6]. Используя ГНС, исследователи смогли получить эффективные защитные [7], антикоррозионные [8] и теплопроводящие [9] покрытия. Для создания покрытий на основе ГНС используются 2 основных подхода: путем синтеза ГНС на подложке и путем нанесения заранее синтезированных ГНС на подложку. В первом варианте на подложке формируются ГНС с помощью физических или химических методик, например, метода осаждения из газовой фазы (chemical vapor deposition — CVD) [10,11] или термического отжига карбида крем-

ния [12,13]. Данный подход позволяет получать высококачественные покрытия. Существенным недостатком рассмотренных методик является низкая производительность и необходимость дорогостоящего оборудования. Во втором варианте покрытие формируется из заранее синтезированных частиц ГНС с помощью таких методов как электрофоретическое осаждение, центрифугирование (Spin Coating) [14], метод погружения (Dip Coating) и т.д. [15]. Данный вариант формирования покрытий является значительно более производительным и технически простым, при этом качество получаемого покрытия сильно зависит от качества используемых частиц ГНС.

В предыдущей работе нами была разработана новая методика синтеза малослойного графена (МГ, не более 5 слоев) в виде порошка из биополимеров циклического строения в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [16], не содержащего дефекты Стоуна-Уэльса [17]. В наших предыдущих работах было установлено, что МГ, синтезированный по данной методике, может эффективно повышать свойства полимерных композитов, получаемых DLP-методом 3D-печати [18]. Исходя из полученных результатов, мы предположили, что полученный в условиях СВС процесса МГ может использоваться для формирования эффективного протекторного покрытия, предназначенного для защиты поверхности металлов, работающих в условиях высокоагрессивных сред.

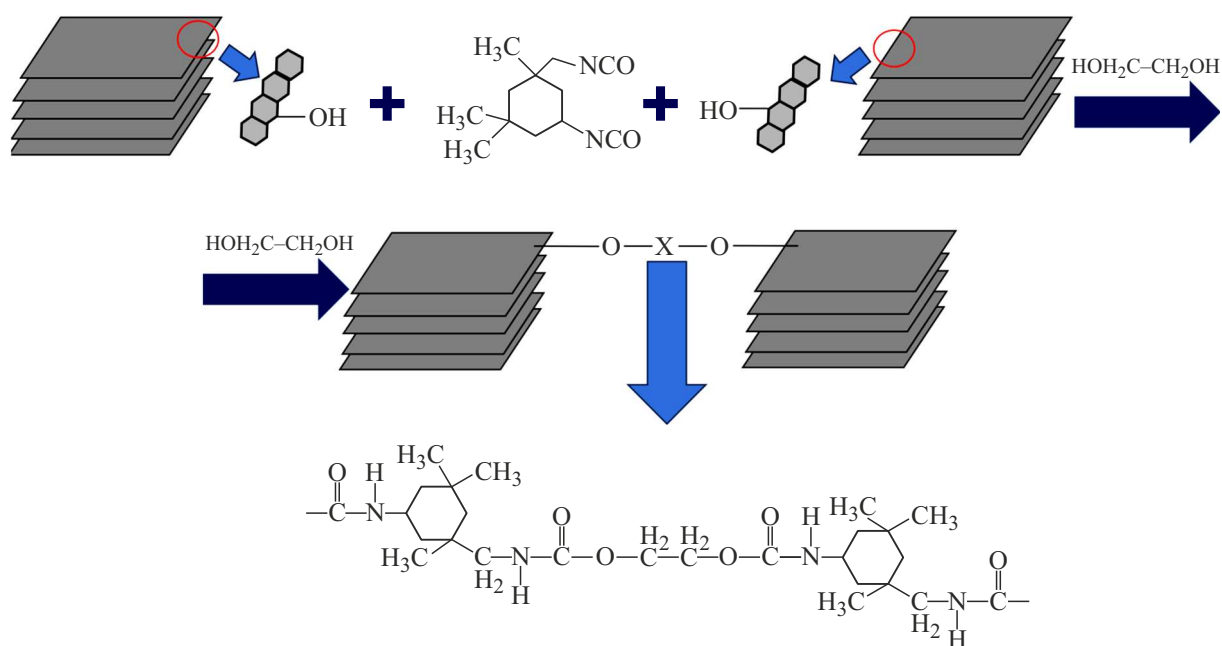


Рис. 1. Схема синтеза покрытий из частиц МГ методом химической сшивки.

Целью настоящей работы являлось получение протекторных покрытий на основе частиц МГ, синтезированного в условиях процесса СВС.

1. Материалы и методы

1.1. Исходный материал для получения покрытий

В качестве исходного материала для получения покрытий использовался МГ [19]. МГ был синтезирован в условиях СВС процесса из микрокристаллической целлюлозы (ч. д. а., Россия). Суть разработанной методики заключается в формировании графеновых плоскостей из углеродных остовов, источником которых служат молекулы различных биополимеров, под воздействием высокотемпературной волны СВС [20]. Подробно методика синтеза МГ описана в [16].

1.2. Методика синтеза покрытий основе частиц МГ методом химической сшивки

Особенности получения МГ в условиях процесса СВС приводят к тому, что терминальные атомы углерода закрыты в основном кислородсодержащими группами ($-\text{OH}$ и $-\text{COOH}$). Эта особенность была использована нами для формирования сшитых частиц МГ в реакции с диизоцианатами. Фенолы с изоцианатами взаимодействуют по механизму согласованного электрофильного присоединения. В то же время комплексы с водородной связью фенолов со спиртами реагируют с изоцианатами по механизму согласованного нуклеофильного присоединения. Фенолы катализируют присоединение

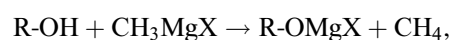
спиртов к изоцианатам. Взаимодействие комплексов с водородной связью фенолов со спиртами с изоцианатами является кинетически и термодинамически более предпочтительным, чем реакции изоцианатов с ассоциатами спиртов [21]. Исходя из этих соображений нами, для формирования сшитых частиц МГ (графеновых покрытий), была разработана и применена на практике тройная система: частицы МГ/диизоцианат/диол. Схема реакции представлена на рис. 1.

В случае карбоксильных групп в результате реакции образуется не уретановая связка, а амидная [22], что также способствует сшивке частиц МГ.

Для формирования прочного графенового покрытия необходимо сформировать эффективную сетку межмолекулярных связей (химическую сетку). Соответственно, важно было определить общее количество групп с активным протоном в ансамбле частиц МГ.

С этой целью нами была использована реакция Цугаева-Церевитинова [23]. Схема установки, модернизированной нами для работы с порошкообразными материалами, приведена на рис. 2.

Для проведения реакции готовили суспензию МГ в диизоамиловом эфире. Приготовленную суспензию смешивали с предварительно синтезированным реактивом Гриньяра. При смешении протекает реакция:



где R — алифатический или ароматический радикал, X — галоген (I).

Реакция протекает количественно. Расчет групп с лабильным протоном основывается на определении

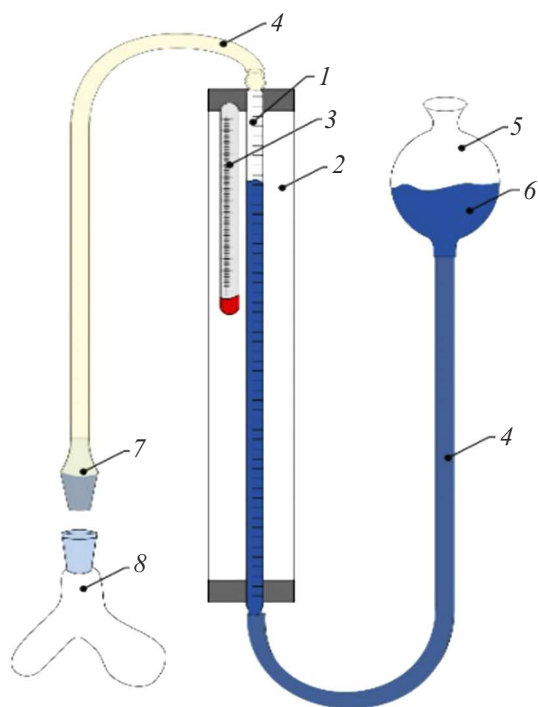


Рис. 2. Модернизированная установка для определения содержания групп с подвижным протоном по методу Чугаева-Церевитинова. 1 — газовая бюретка, 2 — стеклянная рубашка, 3 — термометр, 4 — гибкая соединительная трубка, воронка с запорной жидкостью, 5 — колба, 6 — запорная жидкость, 7 — переходник, 8 — реакционный сосуд.

в ходе эксперимента объеме (cm^3) выделенного метана. Для образца МГ данная величина составила $18.5 \pm 0.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/g}$.

1.3. Характеризация МГ и покрытий на основе МГ

Электронные изображения МГ, а также покрытий на основе МГ были получены методом сканирующей электронной микроскопии на приборе Tescan Mira 3-M (Чехия) с EDX приставкой (Oxford instruments X-max, Англия). Ускоряющее напряжение составляло 20 eV.

Дисперсность МГ была измерена методом лазерной дифракции на приборе mastersizer 2000 (Malvern, США). При измерении была использована пластинчатая модель частиц. Для измерения дисперсности частиц была приготовлена суспензия с концентрацией 0.05 wt.% с помощью обработки в ультразвуковой ванне в течение 5 min.

Удельная поверхность и пористость МГ измерялась методом низкотемпературной сорбции азота с использованием метода Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) и метода статистической толщины (statistical thickness method — STSA) на приборе Сорби-МС (Россия).

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) МГ, а также покрытий на основе МГ, снимались на приборе Confotec NR 500 (Беларусь), длина лазера 532 nm.

Стойкость покрытий к кислотам исследовали по следующей методике: исходные стальные подложки и подложки с нанесенным покрытием приводили в контакт с концентрированной серной кислотой (95%, 3 ml) и оставляли на 72 h (25°C , влажность 40%) в чашке Петри.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 3 представлено электронное изображение синтезированных частиц МГ.

Как видно на рис. 3, частицы порошка МГ образуют агрегаты с линейными размерами до нескольких десятков микрон. Можно также выделить и некую долю частиц МГ со значительно меньшими размерами. Для уточнения линейных размеров частиц были проведены измерения методом лазерной дифракции (рис. 4).

Проведенные исследования показывают, в рассматриваемом образце присутствуют частицы МГ с размером до нескольких десятков микрон (распределение частиц по объему, рис. 4, a). С другой стороны, доля таких частиц крайне мала, и большая частиц МГ имеет размеры размером $0.7\text{--}1 \mu\text{m}$, (рис. 4, b).

В табл. 1 представлены результаты энергодисперсионного анализа.

Результаты элементного анализа доказывают, что образец МГ имеет типичный для ГНС состав: подавляющая доля углерода и небольшая доля кислорода, связанная с концевыми кислородсодержащими группами по краям листов.

В табл. 2 представлены результаты определения удельной поверхности и пористости порошка МГ, который в дальнейшем использовался для формирования покрытий.

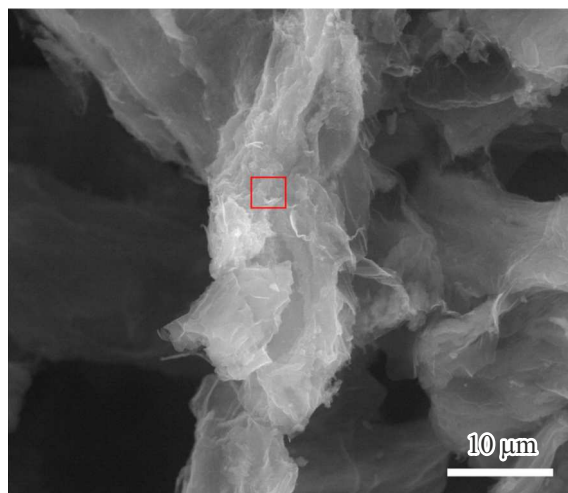


Рис. 3. Электронное изображение МГ, синтезированного из целлюлозы. Красным квадратом отмечена область, с которой снимался сигнал при энергодисперсионном анализе.

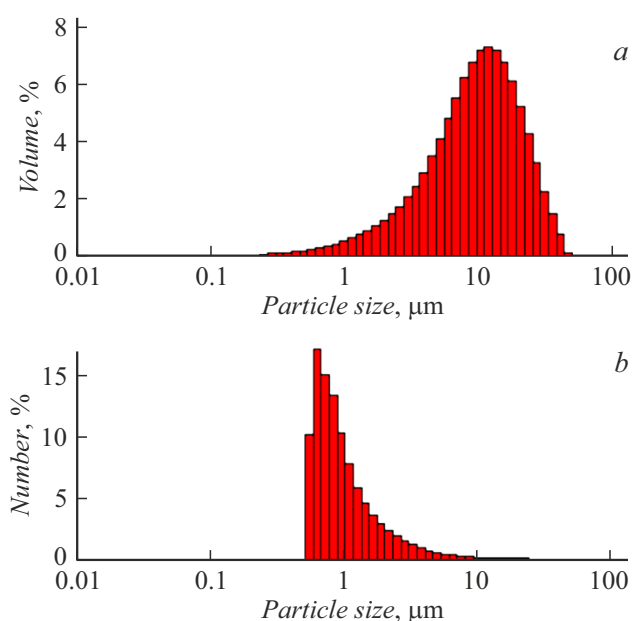


Рис. 4. Распределение МГ частиц по объему (*a*) и по количеству частиц (*b*).

Таблица 1. Результаты элементного анализа образца МГ из целлюлозы

Элемент	wt.%	at.%
Углерод	95.3 ± 0.2	95.4 ± 0.2
Кислород	4.7 ± 0.2	4.6 ± 0.2

Удельная поверхность МГ, определенная методом STSA, относительно невелика ($81 \text{ m}^2/\text{g}$), однако за счет учета парциального вклада микропор, доступного в методе БЭТ, было установлено, что полная удельная поверхность образца значительно больше и составляет $304 \text{ m}^2/\text{g}$.

На рис. 5 приведено электронное изображение синтезированного покрытия на стальной подложке на срез.

На полученном электронном изображении видно, что синтезированное покрытие является сплошным и имеет толщину около $70 \mu\text{m}$.

На рис. 6 представлены спектры КРС исходного МГ и синтезированного покрытия.

Спектры КРС исходных частиц МГ и МГ, формирующих покрытие, имеют сильное сходство и являются типичными для ГНС, получаемых в виде порошка [24,25]. На спектрах четко различимы *D*-пик, *G*-пик и область, содержащая *2D*- и *D + G*-пики. *G*-пик в ГНС связывают с растяжением связей атомов углерода в sp^2 -гибридизации, в то время как *G*-пик связывают с наличием различных структурных дефектов [26]. Исходя из соотношения интенсивностей *D*- и *G*-пигов, которое составляет 0,81 для исходного МГ, можно сделать вывод

о наличии различных типов дефектов в исходных частицах МГ, за исключением дефектов Стоуна-Уэльса. После формирования покрытия соотношение интенсивностей *D*- и *G*-пигов становится равным 0,86, что может свидетельствовать о незначительном снижении дефектности.

Ключевым экспериментом настоящей работы было испытание синтезированных покрытий на стойкость к кислотам (рис. 7).

Как видно на рис. 7, *a* спустя 24 h на незащищенной покрытием стальной подложке (1) четко виден негативный результат химического воздействия серной кислоты (коррозии), что не наблюдается в области, защищенной покрытием (2). Спустя 72 h (рис. 7, *b*) на незащищенной покрытием области стальной подложки коррозия усугубляется в следствие полного расхода серной кислоты, в то время область, защищенная покрытием, не претерпевает никаких изменений, а объем серной кислоты не меняется.

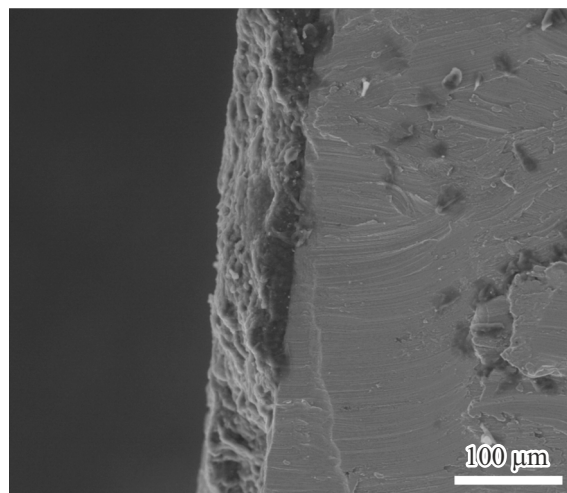


Рис. 5. Электронное изображение покрытия из сшитых частиц МГ на стальной подложке.

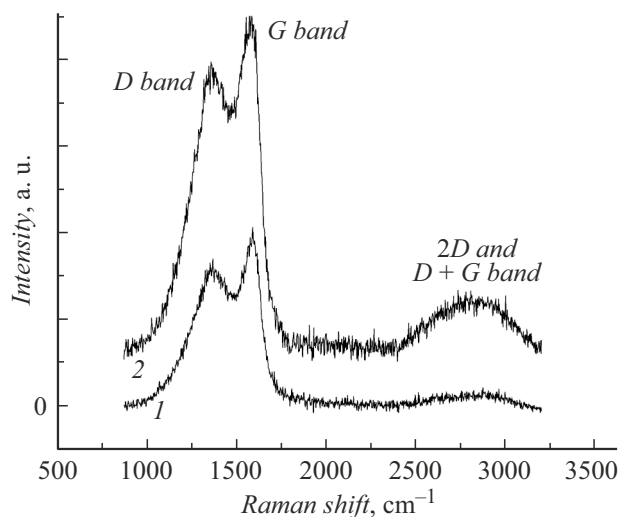


Рис. 6. Спектры КРС исходных частиц МГ (1) и покрытия (2).

Таблица 2. Результаты исследования удельной поверхности и пористости МГ

Удельная поверхность по методу STSA, м ² /г	Удельная поверхность по методу БЭТ, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Объем микропор, см ³ /г
81 ± 4	304 ± 8	0.198	0.104

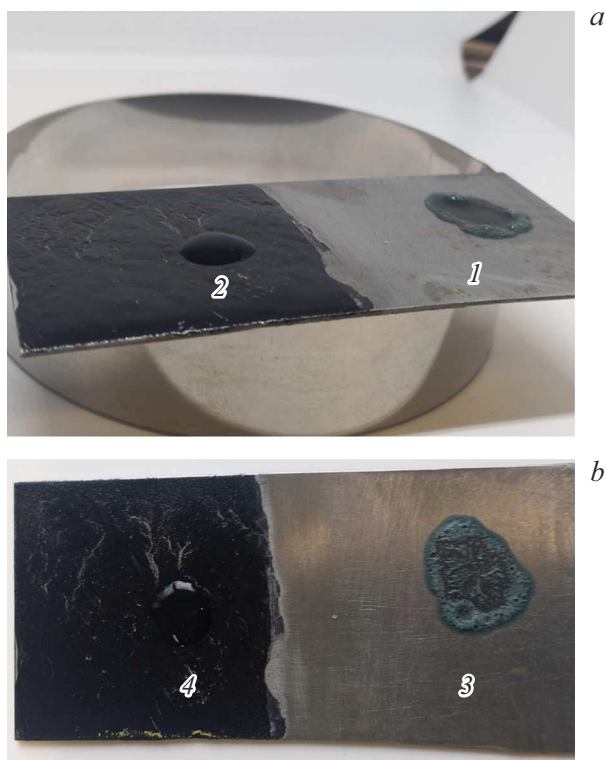


Рис. 7. Результаты исследования стойкости к кислотам покрытий на основе шитых частиц МГ: *a* — выдержка 24h, *b* — выдержка 72h. Здесь 1,3 — стальная подложка, 2,4 — покрытие.

Заключение

Впервые разработана методика получения покрытий из порошка МГ. Особенностью применяемых МГ является их синтез в условиях процесса СВС.

Разработанный в процессе проведения работы метод химической шивки МГ позволяет легко формировать покрытия на образцах большого размера. Сформированные покрытия представляют собой сплошное покрытие и эффективно защищают стальную подложку от негативного воздействия сильных кислот, что позволяет предполагать их эффективность в качестве защитных покрытий.

В дальнейших работах будут исследованы триботехнические, теплофизические и электрофизические свойства покрытий, полученных методом химической шивки.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке грантов БРФФИ №Г23РНФМ и РНФ 24-49-10014.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Sathish, N. Radhika, B. Saleh. *J. Bio Tribo-Corr.*, **9** (2), 35 (2023). DOI: 10.1007/s40735-023-00754-9
- [2] K. Ollik, M. Lieder. *Coatings.*, **10** (9), 883 (2020). DOI: 10.3390/coatings10090883
- [3] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau. *Nano Lett.*, **8** (3), 902 (2008). DOI: 10.1021/nl0731872
- [4] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone. *Sci.*, **321** (5887), 385 (2008). DOI: 10.1126/science.1157996
- [5] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff. *Adv. Mater.*, **22** (35), 3906 (2010). DOI: 10.1002/adma.2010010688
- [6] S. Pourhashem, E. Ghasemy, A. Rashidi, M.R. Vaezi. *J. Coat. Technol. Res.*, **17** (1), 19 (2020). DOI: 10.1007/s11998-019-00275-6
- [7] B. Kulyk, M.A. Freitas, N.F. Santos, F. Mohseni, A.F. Carvalho, K. Yasakau, A.J.S. Fernandes, A. Bernardes, B. Figueiredo, R. Silva, J.T.F.M. Costa. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **47** (3), 309, (2022). DOI: 10.1080/10408436.2021.1886046
- [8] R. Zhang, X. Yu, Q. Yang, G. Cui, Z. Li. *Constr. Build. Mater.*, **294**, 123613 (2021). DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123613
- [9] P. Huang, Y. Li, G. Yang, Z.-X. Li, Y.-Q. Li, N. Hu, S.-Y. Fu, K.S. Novoselov. *Nano Mater. Sci.*, **3** (1), 1 (2021). DOI: 10.1016/j.nanoms.2020.09.001
- [10] Н.А. Небогатикова, И.В. Антонова, Р.А. Соотс, К.А. Кох, Е.С. Климова, В.А. Володин. *ЖТФ*, **92** (4), 261 (2024). DOI: 10.61011/JTF.2024.02.57081.281-23
- [11] А.Б. Логинов, И.В. Божьев, С.Н. Бокова-Сирош, Е.Д. Образцова, Р.Р. Исмагилов, Б.А. Логинов, А.Н. Образцов. *ЖТФ*, **89** (11), 1756 (2019). DOI: 10.21883/JTF.2019.11.48340.138-19 [A.B. Loginov, R.R. Ismagilov, A.N. Obraztsov, I.V. Bozhev, S.N. Bokova-Sirosh, E.D. Obraztsova, B.A. Loginov. *Tech. Phys.*, **64** (11), 1666 (2019). DOI: 10.1134/S1063784219110185]
- [12] С.П. Лебедев, С.Ю. Приображенский, А.В. Плотников, М.Г. Мынбаева, А.А. Лебедев. *ЖТФ*, **92** (12), 1776 (2022). DOI: 10.21883/JTF.2022.12.53743.176-22 [S.P. Lebedev, S.Iu. Priobrazhenskii, A.V. Plotnikov, M.G. Mynbaeva, A.A. Lebedev. *Tech. Phys.*, **68** (12), 648 (2022). DOI: 10.1134/S1063784223080169]

- [13] С.П. Лебедев, И.С. Бараш, И.А. Елисеев, П.А. Дементьев, А.А. Лебедев, П.В. Булат. *ЖТФ*, **89** (12), 1940 (2019). DOI: 10.21883/ЖТФ.2019.12.48495.217-19 [S.P. Lebedev, I.S. Barash, I.A. Eliseyev, P.A. Dementev, A.A. Lebedev, P.V. Bulat. *Tech. Phys.*, **64** (12), 1843 (2019). DOI: 10.1134/S1063784219120144]
- [14] O. Kwon, Y. Choi, E. Choi, M. Kim, Y.C. Woo, D.W. Kim. *Nanomaterials*, **11** (3), 757 (2021). DOI: 10.3390/nano11030757
- [15] X. Gu, Y. Zhao, K. Sun, C.L. Vieira, Z. Jia, C. Cui, Z. Wang, A. Walsh, S. Huang. *Ultrason. Sonochem.*, **58**, 104630 (2019). DOI: 10.1016/j.ultsonch.2019.104630
- [16] A.P. Voznyakovskii, A.A. Vozniakovskii, S.V. Kidalov. *Nanomaterials*, **12** (4), 657 (2022). DOI: 10.3390/nano12040657
- [17] A.P. Voznyakovskii, A.A. Neverovskaya, A.A. Vozniakovskii, S.V. Kidalov. *Nanomaterials*, **12** (5), 883 (2022). DOI: 10.3390/nano12050883
- [18] S. Kidalov, A.P. Voznyakovskii, A.A. Vozniakovskii, S. Titova, Y. Auchynnikau. *Materials*, **16** (3), 1157 (2023). DOI: 10.3390/ma16031157
- [19] *Nanotechnologies — Structural characterization of graphene — Part 1: Graphene from powders and dispersions* ISO/TS 21356-1
- [20] A.P. Voznyakovskii, A.A. Vozniakovskii, S.V. Kidalov. *Fullerenes, Nanotubes Carbon Nanostruct.*, **30** (1), 59 (2022). DOI: 10.1080/1536383X.2021.1993831
- [21] С.В. Нестеров. *Влияние фенольных соединений на процесс образования полиуретанов и их термическую стабильность* (Автореф. дисс., 2013)
- [22] Дж.Х. Саундерс, К.К. Фриш, *Химия полиуретанов*, пер. с англ. З.А. Кочновой, Ж.Т. Коркишко, под ред. С.Г. Энтелиса (Изд-во Химия, М., 1968), 470 с.
- [23] С.Т. Иоффе, А. Н. Несмеянов. *Методы элементорганической химии* (Изд-во АН, М., 1963), 562 с.
- [24] F.T. Johra, J.W. Lee, W.G. Jung. *J. Ind. Eng. Chem.*, **20** (5), 2883 (2014). DOI: 10.1016/j.jiec.2013.11.022
- [25] S. Perumbilavil, P. Sankar, T. Priya Rose, R. Philip. *Appl. Phys. Lett.*, **107** (5), 051104 (2015). DOI: 10.1063/1.4928124
- [26] Z. Li, L. Deng, I.A. Kinloch, R.J. Young. *Prog. Mater. Sci.*, **135**, 101089 (2023). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2023.101089