

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D071000 – «Материаловедение и технология новых материалов»

ТУЛЕГЕНОВА МАЛИКА АСКАРОВНА

Антикоррозионные защитные покрытия на основе графеновых наноструктур

Общие характеристики исследования

С общей точки зрения в данной работе изучены свойства антикоррозионных защитных покрытий на основе графеновых наноструктур.

Первый раздел посвящен литературному обзору, включающему в себя темы по коррозии материалов и методам защиты от коррозии, структуре и основным свойствам графена, методам получения графена, функционализированным графеновым наноструктурам, антикоррозионным покрытиям на основе графеновых наноструктур и основам компьютерного моделирования. Также литературный обзор включает в себя такие методы характеристики графеновых наноструктур, как Рамановская спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия.

Во втором разделе диссертации были представлены компьютерные модели графеновых наноструктур, расчет эффективности их антикоррозионных свойств с использованием методов «из первых принципов». Данный раздел включает в себя компьютерное моделирование и квантово-механические численные расчеты эффективности антикоррозионных свойств графена, графена содержащего дефекты и графенового покрытия, функционализированного галлием.

В третьем разделе представлены способы получения графена методом парофазного химического осаждения (CVD) и путем диффузии углерода через никель, функционализация малослойных графеновых наноструктур ионами галлия и получение оксида графена модифицированным методом Хаммерса, после чего было проведено электрофоретическое осаждение полученного оксида графена на поверхности меди и никеля. Кроме того, представлены результаты исследования эффективности защитных покрытий на основе графеновых наноструктур методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, а также представлены численные расчеты фокусирующих свойств электростатических энергоанализаторов нового типа на основе конического торцевого поля. При испытании нового специализированного Оже-анализатора в работе были получены оже-спектры фольги никеля после формирования на ней антикоррозионных защитных покрытий на основе малослойных графеновых наноструктур.

Актуальность исследования

Одним из немаловажных конструкционных, технических и экономических проблем современности является защита материалов и изделий от воздействия агрессивных факторов внешней среды, к которым можно отнести механические воздействия, химические воздействия газов и жидкостей, высокие температуры, а также радиация различного вида. Подобные агрессивные воздействия способны привести не только к ухудшению физико-механических характеристик, но и даже к полному разрушению. В данной работе основное внимание уделено проблеме коррозии, которая приводит к частичному или полному разрушению материалов в результате их химического, электрохимического, физико-химического взаимодействия с окружающей средой. Коррозия металлических изделий является распространенной проблемой, особенно в промышленно развитых странах, имеющих большое количество предприятий, где металлические изделия и оборудование ежедневно используются в условиях агрессивных сред, высоких температур и давлений. В недалеком будущем проблема коррозии может стать существенной проблемой мировой экономики из-за истощения мировых металлических запасов и ее необходимо решать уже сейчас для обеспечения сохранности фонда металлических изделий. Исходя из вышесказанного, прогнозирование и предупреждение проблем, связанных с коррозией, является одной из важнейших задач промышленности и экономики. Для решения этой проблемы лауреат Нобелевской премии К.С. Новоселов предложил использовать графеновые наноструктуры в качестве очень эффективного антикоррозионного покрытия из-за их химической инертности и непроницаемости.

Идеальная бездефектная графеновая пленка способна стать ультратонким и эффективным антикоррозионным покрытием. Однако получение графеновой пленки большого размера в промышленных масштабах имеет определенные нерешенные технологические проблемы. Трудности получения идеального графенового покрытия можно решить, заменив его на функционализированные графеновые наноструктуры (ФГНС), получение которых в крупных масштабах значительно проще и их физико-механические свойства могут быть близки к свойствам графена, что в свою очередь стимулирует огромный научный интерес со стороны исследователей со всего мира. Одним из наиболее распространенных представителей ФГНС является оксид графена (ОГ), который достаточно легко наносится на различные поверхности, что является большим преимуществом в технологиях покрытий.

Данная диссертационная работа посвящена теоретическим и экспериментальным исследованиям антикоррозионных защитных покрытий на основе графеновых наноструктур. Распространенным и оптимальным способом по выращиванию графеновых покрытий является метод химического парофазного осаждения (CVD), а также предложенный и реализованный метод получения графена диффузией углерода через никель. Особенно графен, выращенный непосредственно на поверхности меди и никеля методом CVD, обладает более высокой устойчивостью к коррозии в отличие от перенесенного

графена. Функционализация графена может быть осуществлена различными методами, включающими в себя окисление, легирование, создание радиационных дефектов и другие методы. Существуют две основные категории функционализации графена: химическая и нехимическая. Оба вида функционализации способствуют изменению свойств графена, но наиболее эффективным и экономически выгодным является химическая модификация.

Детальное исследование наносистем связанных с созданием защитных покрытий является трудной задачей даже для хорошо оснащенных лабораторий. Важным методом изучения и прогнозирования барьерных свойств графеновых наноструктур является компьютерное моделирование и квантово-механические численные расчеты. Использование таких численных методов расчета как DFT позволяет получить достаточно точную информацию о свойствах изучаемых сложных наносистем и предсказывать их поведение в условиях различных внешних факторов. Компьютерные модели наноматериалов позволяют исследователю лучше понять их особенности и открыть новые возможности для функционализации и модификации их физических, механических и химических свойств.

Целью диссертации является теоретическое и экспериментальное исследование эффективности антикоррозийных защитных покрытий на основе графеновых наноструктур под воздействием внешних факторов.

Задачи исследования:

1. Компьютерное моделирование графеновых наноструктур, расчет эффективности их антикоррозионных свойств с использованием методов «из первых принципов»;
2. Отработка технологии получения покрытий на основе графеновых наноструктур на поверхности меди и никеля для защиты от коррозии;
3. Исследование эффективности защиты получаемых покрытий на основе графеновых наноструктур методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии под воздействием различных внешних факторов;
4. Разработка специализированного Оже-анализатора для анализа ультратонких слоев антикоррозийных защитных покрытий на основе графеновых наноструктур.

Объектами исследования являются защитные покрытия на основе графена и ФГНС.

Предмет исследования

Антикоррозионные свойства графеновых наноструктур под воздействием различных внешних факторов.

Методологическая база исследования

Квантово-механические численные методы теории функционала плотности, технология получения графеновых наноструктур методом парофазного химического осаждения, получение графеновых наноструктур диффузионным методом в условиях вакуума, получение пленок оксида графена методом электрофоретического осаждения, аналитические методы (оптическая микроскопия, электронная микроскопия, Рамановская спектроскопия, Оже-электронная спектроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, термогравиметрический анализ, рентгеновская дифракция).

Научная новизна диссертации

1. Впервые проведено компьютерное моделирование и квантово-механические численные расчеты различных возможных ситуаций, где графеновые наноструктуры демонстрируют достаточно высокий энергетический барьер при проникновении молекулы кислорода сквозь него;

2. Усовершенствован метод осаждения пленки оксида графена путем предварительной термообработки в проточной трубе в потоке аргон-водородной смеси (90% Ar + 10% H₂), что улучшило адгезионные свойства и стойкость антикоррозионных защитных покрытий;

3. Впервые показана высокая эффективность и надежность антикоррозионных защитных покрытий на основе графена при температурном воздействии с использованием комплексных методов характеристики материалов;

4. Впервые разработан специализированный электростатический энергоанализатор для Оже-электронной спектроскопии, позволяющий анализировать ультратонкие слои антикоррозионных защитных покрытий на основе графеновых наноструктур.

Научная и практическая значимость исследования

Полученные результаты представляют как теоретическую так и практическую ценность. С точки зрения теоретической ценности компьютерное моделирование представляет огромный научный интерес, поскольку способно предсказать и оценить антикоррозионные защитные свойства графеновых наноструктур на наноуровне, что труднодостижимо в реальных лабораторных условиях. Хорошо известно, что на сегодняшний день компьютерное моделирование является незаменимым инструментом для решения широкого спектра задач физики и химии, в том числе и для изучения процессов коррозии.

Результаты моделирования предсказывают высокую эффективность защитных свойств антикоррозионных покрытий на основе графеновых наноструктур само по себе является достаточно важным научным достижением. Более того, экспериментальные результаты, полученные в ходе выполнения работы, хорошо согласуются с квантово-механическими расчетами, что представляет большой практический интерес для

промышленных, судостроительных, нефтегазовых и других компаний, которые несут огромные ежегодные убытки при решении проблем, связанных с коррозией.

В ходе выполнения диссертационной работы для более точного количественного анализа состава и структуры тонких слоев графена был разработан специализированный Оже-анализатор и данный метод анализа реализован в сверхвысоковакуумной установке УСУ-4, благодаря которому стал возможен чувствительный анализ к легким элементам тонких приповерхностных слоев различных материалов.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Идеальный графен, графены со структурными дефектами в виде вакансии, дивакансии и небольшого разрыва в листе (0,25 нм) обладают высокой эффективностью защитного действия от проникновения кислорода за счет образования потенциального барьера при взаимодействии молекулы кислорода с поверхностью графенового слоя.

2. В графеновом листе с достаточно большими разрывами (0,45 нм) сохранение высокой эффективности защитного действия от проникновения кислорода достигается его функционализацией примесными атомами галлия за счет образования прочной ковалентной связи Ga-C (2,6 эВ) и высокой энергии адсорбции кислорода галлием (1,8 эВ).

3. Антикоррозионные графеновые покрытия, полученные методом химического осаждения из паровой фазы, демонстрируют надежную защиту от термической коррозии поверхности меди и никеля, что связано с высоким качеством получаемых покрытий (отношение D/G \approx 0,08).

4. Оже спектрометр, разработанный и реализованный с использованием электростатического энергоанализатора на основе конического торцевого поля ($R_E \approx 0,71$ % для $\gamma = -0,04$ и $R_E \approx 0,60$ % для $\gamma=0$), позволяет контролировать как малые, так и большие площади антикоррозионных графеновых покрытий, а также их структуры в режиме *in situ*.

Личный вклад автора

Компьютерные модели и теоретические расчеты были проведены автором с использованием метода DFT в модуле Dmol3 программы Materials Studio. Экспериментальные исследования антикоррозионных защитных покрытий на основе графеновых наноструктур, а именно получение, обработка и анализ результатов были выполнены самостоятельно. Автор также прошел научную стажировку с 15 июня по 15 сентября 2019 года под руководством доктора Г.В. Билла в Техасском государственном университете в Сан-Маркосе, штат Техас, США.

Публикации

По материалам диссертации было сделано 11 публикаций, в том числе 3 статьи опубликованы в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в

сфере образования и науки Министерства образования и науки РК, 1 статья опубликована в “Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena” в 2022 году, входящей в базу данных Scopus (перцентиль: 60%), 2 статьи опубликованы в 2019 году в “Journal of Computational and Theoretical Nanoscience”, входящей в базу данных Scopus, 1 статья в международном журнале “Journal of Materials Science and Engineering B” и 4 тезиса опубликованы на национальных и международных конференциях.

Связь темы диссертации с планами научных работ

Диссертационная работа выполнена в рамках научного проекта № АР05130413 «Разработка технологии создания защитных покрытий на основе функционализированных графеновых наноструктур и исследование их свойств», финансируемого в рамках грантового финансирования по научным и (или) научно-техническим проектам Комитета науки Министерства образования и науки РК.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа содержит перечень условных обозначений и сокращений, введение, основную часть из 3-х разделов, заключение и список литературы. Работа представлена на 102 страницах, содержит 69 рисунков, 5 таблиц и 232 библиографических ссылки.