

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КОМПОЗИТОВ «МЕДЬ-ГРАФЕН», ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СУСПЕНЗИЙ ГРАФЕНА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО НЕИОННЫМИ ПАВ

В.Г. Конаков^{1,2,3*}, О.Ю. Курапова^{1,2}, Н.Н. Новик^{1,2}, С.Н. Голубев⁴

¹Научно-исследовательская лаборатория «Механика новых наноматериалов», Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Политехническая 29, Санкт-Петербург, 195251, Россия

²Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Университетский пр. 26, Старый Петергоф, 198504, Россия

³Институт проблем машиноведения РАН, Большой пр. ВО 61, Санкт-Петербург, 199178, Россия

⁴Научно-технический центр «Стекло и керамика», 9 линия В.О. д. 20, 199004, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: glasscer@yandex.com

Аннотация. Работа посвящена получению композитных покрытий «медь-графен» методом электрохимического осаждения на постоянном токе с использованием суспензий графена, стабилизированных добавкой неионных ПАВ (полиакриловой кислоты и pluronic F-127). Полученные композитные покрытия исследованы методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Установлена оптимальная концентрация графена, а также добавки неионных ПАВ, приводящая к получению покрытий высокой степени сплошности и однородности. Показано, что толщина покрытий, их микроструктура и кристалличность существенно зависят от типа вводимой добавки.

1. Введение

Наряду с такими металлическими композитами как «алюминий-графен» [1] и «никель-графен» [2], композитные покрытия «медь-графен» [3-5] представляют исключительный интерес для инновационной электроники. Это связано с существенными повышением механических свойств композитов систем «металл-графен» (а именно, твердости по Виккерсу и модуля Юнга) по сравнению с чистыми металлами при сохранении высокого уровня электропроводности материала [6]. Графен представляет собой монослой графита, находящегося в sp^2 гибридизации, с гексагональной упаковкой атомов в слое [7]. На практике наиболее часто встречаются трех- и пяти-слойные графеновые структуры, что связано с их большей стабильностью. Плоская геометрия кристалла графена позволяет избежать проблем, связанных с пористостью композитов, возникающих при введении в матрицу меди углеродных нанотрубок или ультрадисперсного углерода.

К настоящему моменту показано [2], что электрохимическое осаждение из растворов является наиболее простым и эффективным методом получения композитных покрытий «никель-графен» и «медь-графен». Для данного подхода

характерно наличие большого количества параметров, которые можно варьировать (режим осаждения, сила тока, время осаждения, концентрация и вязкость электролита) для получения покрытий с требуемой микроструктурой и механическими характеристиками. В работах [8-10] оптимизированы составы электролитов, а также предложены методики осаждения, приводящие к получению нанодвойникованной меди. Ключевыми же проблемами, связанными с получением композитных покрытий являются агломерация графена в суспензии, а также нестабильность его водных суспензий во времени. По данным исследований, проведенных в [10], введение неионных поверхностно-активных веществ в исходный электролит представляется перспективным для стабилизации суспензий графена за счет повышения вязкости электролита. Использование ионных ПАВ таких, как лаурил сульфат натрия, не способствовали получению композитов «медь-графен» с требуемыми характеристиками. По всей видимости, это связано с тем, что ионы ПАВ также участвуют в процессах переноса электричества, что приводит к появлению примесей в итоговом покрытии и негативно сказывается на электропроводности композита. В предыдущей работе авторов композитное покрытие «медь-графен» было получено электрохимическим осаждением из водно-этанольного раствора на постоянном токе. Однако добавка этилового спирта не позволила стабилизировать суспензию графена во времени даже при предварительном ультразвуковом диспергировании. В результате было получено покрытие, характеризующееся наличием «островковых структур», а также недостаточной сплошностью поверхности. В [5] композитное покрытие «медь-графен» было успешно получено с использованием полимерных ПАВ без потери электропроводности. В связи с вышесказанным, целью данной работы явилось получение композитных покрытий «медь-графен» методом электрохимического осаждения с использованием суспензии графена, стабилизированной добавкой неионных ПАВ и исследование их микроструктуры и кристалличности.

2. Методика эксперимента

Для получения композитных покрытий «медь-графен» использовалась методика электрохимического осаждения на постоянном токе, успешно использованная ранее в [9] для осаждения нанодвойникованной меди. Для этого готовили одномолярный водный раствор сульфата меди растворением кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (марка х.ч.) в дистиллированной воде при 25 °С. К приготовленному раствору добавляли рассчитанное количество этилового спирта для получения концентрации 37,5 мл/л и, далее, подкисляли серной кислотой до $\text{pH}=1$. В качестве источника графена использовалась коммерчески доступная графит-графеновая смесь производства компании Актив-Нано (Россия), полученная методом низкотемпературного расщепления природного графита. Для стабилизации суспензии графит-графенового композита, добавляемого в приготовленный водно-спиртовой раствор сульфата меди, были выбраны неионные ПАВ - полиакриловая кислота и Pluronic F-127. Критериями выбора ПАВ являлись их достаточно большая молекулярная масса, хорошая растворимость в водных растворах и отсутствие мицеллообразования в кислой среде. Для получения суспензии графена заданной концентрации, графит-графеновую смесь добавляли в подготовленный раствор, содержащий неионный ПАВ. Составы исходных суспензий совместно с номерами образцов, полученных электрохимическим осаждением на постоянном токе, приведены в таблице 1.

Электрохимическая ячейка, использованная в процессе осаждения, подробно описана в работах [9, 10]. Electroды изготавливали в виде параллельных пластин из меди и нержавеющей стали для анода и катода, соответственно и располагали на расстоянии 30 мм друг от друга, площадь анода в 16 раз превышала площадь катода.

Осаждение образцов проводили при постоянном токе величиной 0,5 А в течение двух часов. По окончании осаждения полученные образцы промывали дистиллированной водой и этиловым спиртом, после чего сразу же высушивали.

Таблица 1. Состав исходных суспензий графена и номера образцов, полученных в ходе электрохимического осаждения.

Номер образца	концентрация графена, г/л	Концентрация ПАВ, ppm
ПАВ - полиакриловая кислота, ПАК		
1	0,05	25
2	0,1	25
3	0,1	50
4	0,1	100
ПАВ – Pluronic F-127		
5	0,1	25
6	0,1	50
7	0,5	50

Микроструктуру полученных покрытий определяли с помощью метод сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе Zeiss Supra V-55. На основании полученных данных о структуре поверхности, образцы 4 и 6 были отобраны для исследования методом рентгенофазового анализа (рентгеновский дифрактометр SHIMADZU XRD-6000, Cu-K α излучение $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ при комнатной температуре, для идентификации веществ и сингоний использовали картотеку порошкограмм PDF [11]).

3. Обсуждение результатов

Общая характеристика композитных покрытий «медь-графен». Для всех образцов, осажденных из растворов с различной добавкой графена и ПАВ, были получены фотографии поверхности, позволяющие качественно судить об однородности покрытия.

Как было показано авторами в предыдущей работе [10], использование этилового спирта, даже при предварительном ультразвуковом диспергировании, не позволяет получить стабильной во времени суспензии графена. Осаждение из водно-спиртовых растворов графена на постоянном токе характеризовалось «островным ростом», где высокая скорость роста была сопряжена с достаточно большой неоднородностью поверхности, пористостью структуры и недостаточной сплошностью получаемого покрытия. Из рисунков 1 и 2 видно, что добавка полиакриловой кислоты (ПАК) и pluronic F-127 приводит к получению сплошных покрытий без выраженных признаков «островного роста», как это имело место при попытке получения композитов «медь-графен» в присутствии ионного ПАВ (этилового спирта).

Даже небольшая добавка ПАВ, а именно, 25 ppm, способствует получению гомогенной стабильной суспензии графена в водно-спиртовом растворе. Увеличение концентрации ПАК до 100 ppm приводит к некоторому огрублению поверхности композитов и появлению новых центров роста (см. Рис. 1г). Такая же тенденция наблюдается при увеличении концентрации графена в суспензии (см. Рис. 2в). При концентрациях графена выше 0,1 г/л, суспензия теряет свою стабильность и седиментирует. Предварительная обработка таких концентрированных суспензий ультразвуком не позволяет добиться повышения их стабильности. Таким образом,

выбрана концентрация графена равная 0,1 г/л является оптимальной для данной методики производства покрытий, обеспечивая одновременно требуемое качество покрытия наряду с вхождением достаточного количества графена в композит.

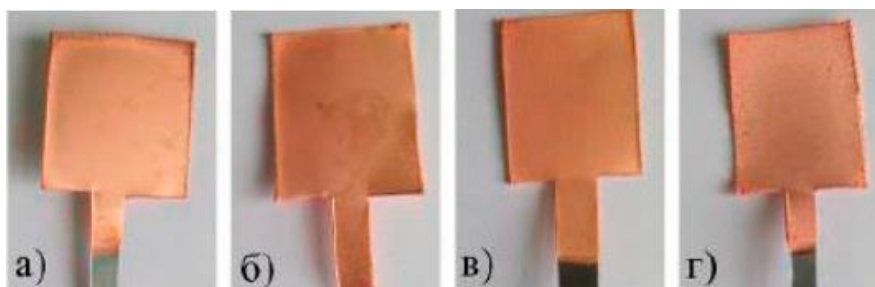


Рис. 1. Фотографии покрытий «медь-графен», полученные осаждением на постоянном токе с добавкой ПАВ (полиакриловая кислота): а) образец 1; б) образец 2; в) образец 3; г) образец 4.

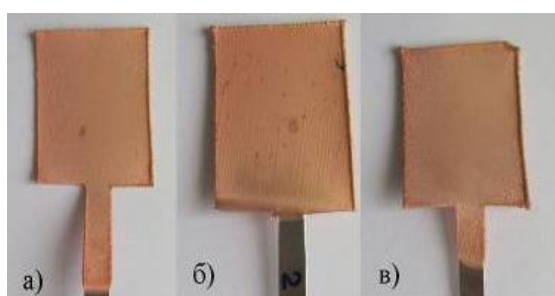


Рис. 2. Фотографии покрытий «медь-графен», полученные осаждением на постоянном токе с добавкой ПАВ (pluronic F-127): а) образец 5; б) образец 6; в) образец 7.

Микроструктура композитных покрытий «медь-графен». Для более детального рассмотрения влияния типа и природы ПАВ на микроструктуру композитов «медь-графен» был использован метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), результаты исследования представлены на рисунках 3 и 4.

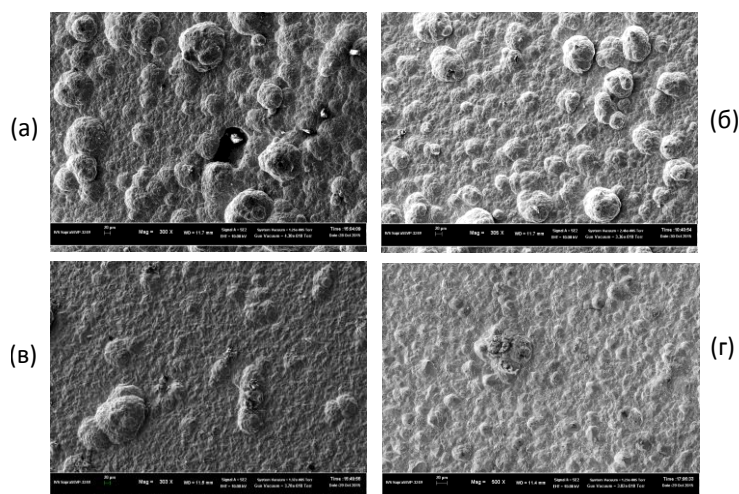


Рис. 3. Данные СЭМ образцов а) 1; б) 2; в) 3; г) 4.

Анализ полученных данных позволяет предположить, что наличие частиц графена в осаждаемом электролите приводит к появлению особых точек – центров роста, на которых осаждение меди идет с большей скоростью, нежели чем в отсутствии графена.

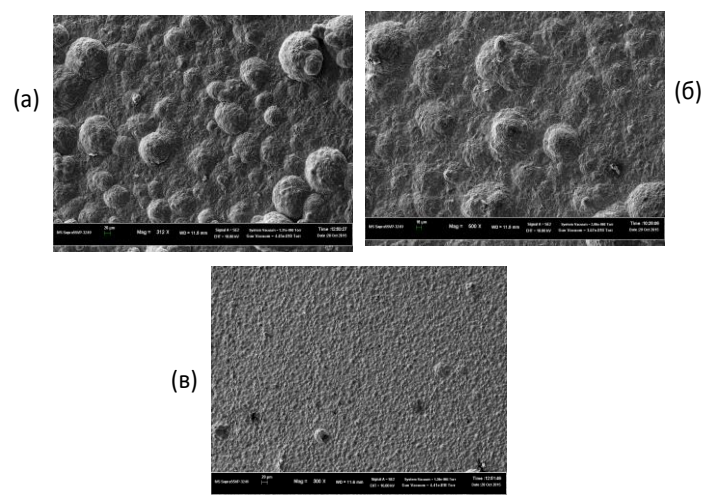


Рис. 4. Данные СЭМ а) 5; б) 6; в) 7.

Проявляется это в наличии «куполов» на поверхности осаждаемого слоя меди. Из рисунков 3 и 4 видно, что добавка неионных ПАВ позволяет эффективно влиять на структуру композита и качество его поверхности. Из Рис. 3 видно, что с повышением концентрации графена в два раза (Рис. 3а и 3б) характер микроструктуры не меняется, в то время как повышение содержания в электролите ПАК в значительной степени снижает количество центров роста и, как следствие, позволяет уменьшить как линейные размеры, так и количество «куполов». Так, добавление 25 ppm полиакриловой кислоты в электролит приводит к появлению «куполов» с характерными размерами от 50 до 200 мкм и полостей порядка 250 мкм. При повышении концентрации ПАК до 100 ppm, указанные структурные элементы практически исчезают. Для всех полученных композитов следует отметить высокую степень сплошности полученных покрытий. Отметим также, что поверхность всех образцов композита, полученного с добавкой ПАК, составлена из разориентированных микрокристаллов.

Принципиально другие результаты наблюдаются в случае использования в качестве ПАВ pluronic F-127. Для данного ПАВ, при концентрации в 50 ppm наблюдается отчетливый оптимум, при котором структура поверхности близка к однородной с небольшими полостями на поверхности (Рис. 4в). Анализируя микроструктуру поверхности при большем увеличении (Рис. 5), можно сделать вывод, что в данном случае структура поверхности более плотная и упорядоченная, характерные кристаллы меди отчетливо видны. Обращает на себя внимание то, что микроструктура поверхности композита «медь-графен», полученного в настоящей работе, отличается от микроструктуры поверхности нанодвойникованной меди, полученной авторами ранее, см. [9]. В первую очередь это отличие состоит в уменьшении характерных размеров микрокристаллов поверхности. По всей видимости, добавление ПАВ способствуют замедлению кинетики осаждения и появлению большего количества зародышей кристаллической фазы, что приводит к более однородному росту. Также необходимо отметить, что характер поверхности композитных покрытий, в частности, отсутствие значительных включений, косвенно свидетельствует о том, что в процессе осаждения не происходит слипания флейков графена с образованием агломератов. Данный факт подтверждает эффективность стабилизации суспензии за счет повышения ее вязкости.

По результатам исследования методом СЭМ, образцы, характеризующиеся наибольшей сплошностью и степенью однородности поверхности, а именно: образец 4 (осаждение из суспензии графена 0,1 г/л, стабилизированной 100 ppm ПАК) и 6

(осаждение из суспензии графена 0,1 г/л, стабилизированной 50 ppm Pluronic F-127), были отобраны для дальнейшего изучения методом рентгенофазового анализа.

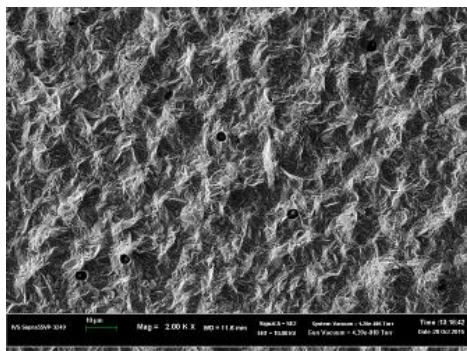


Рис. 5. Микроструктура поверхности образца 6 по данным СЭМ.

Фазовый состав и кристалличность композитных покрытий «медь-графен» по данным рентгенофазового анализа. На Рис. 6 представлены дифрактограммы образцов 4 и 6 в сравнении с данными по нанодвойникованной меди, полученной по сходной методике в [9].

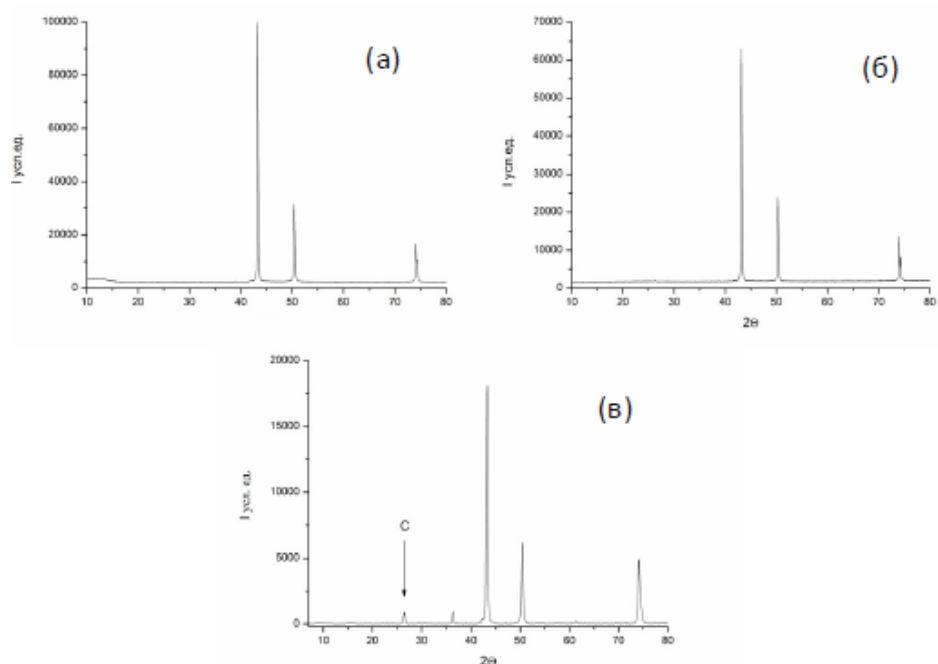


Рис. 6. Дифрактограмма образцов нанодвойникованной меди (а), в сравнении с результатами, полученными для композитов «медь-графен»: (б) образец 6 и (в) образец 4.

Сравнение приведенных дифрактограмм покрытий нанодвойникованной меди (см. Рис. 6а) и композитных покрытий «медь-графен» показывает, что образец 4 (Рис. 6в) характеризуется значительным вхождением графена в композит (на дифрактограмме проявляется дополнительный рефлекс при $2\theta = 26^\circ$, отвечающий углероду); по косвенным оценкам, содержание графена в данном композите не менее 5 вес.%. На дифрактограмме образца 6 данный пик отсутствует, что свидетельствует о том, что содержание графена в данном композите (отметим, что наличие графена в композите подтверждено данными СЭМ, проанализированными выше) недостаточно для его идентификации методом рентгенофазового анализа. Следует также отметить,

что однозначная идентификация углеродсодержащей фазы в композитах как графена потребовала дополнительного исследования образцов с помощью просвечивающей электронной микроскопии, результаты данного исследования будут опубликованы в последующих публикациях. Однако, предварительные результаты просвечивающей электронной микроскопии позволяют говорить о том, что углеродная фаза рассматриваемых композитов может идентифицирована как графен.

Сравнение интенсивностей рефлексов на дифрактограммах образцов нанодвойникованной меди и композитных покрытий «медь-графен» позволяет косвенно судить о толщине полученного покрытия. Необходимо отметить, что количество электричества, прошедшего через электролит, во всех случаях было одинаково. Однако, образцы композитных покрытий были получены при меньшей скорости осаждения по сравнению с нанодвойникованной медью: скорости электролиза составляли $0.25 \text{ A}\cdot\text{ч}$ и $0.5 \text{ A}\cdot\text{ч}$, соответственно. Данное отличие было обусловлено невозможностью получения покрытий композитов приемлемой толщины при скорости электролиза $0.5 \text{ A}\cdot\text{ч}$, что, по всей видимости, связано со снижением электропроводности суспензии графена с добавкой неионных ПАВ по сравнению с водно-спиртовым раствором.

Как можно видеть из рисунков 6а и 6б, интенсивности рефлексов нанодвойникованной меди и образца покрытия, полученного осаждением из суспензии графена, содержащей pluronic F-127 в качестве стабилизирующей добавки, сравнимы, что говорит о сравнимых толщинах получаемого покрытия. Толщина покрытия, полученного из суспензии графена с добавкой ПАК, существенно ниже (Рис. 6в). То есть, при прочих равных условиях, введение полиакриловой кислоты в исходный электролит приводит к существенному замедлению кинетики осаждения и как следствие, более медленному росту кристаллитов. Действительно, оцененный по результатам рентгенофазового анализа размер кристаллитов в образцах 4 и 6 композитных покрытий, составил 32 и 45 нм, соответственно; отметим, что в случае нанодвойникованной меди эта величина может быть оценена как 46 нм. Интересно также отметить, что использование ПАК также приводит к аморфизации структуры покрытия. Кристалличность (соотношение кристаллической и аморфной фазы) в образце 4 может быть оценена как 48 %; эта же величина для нанодвойникованной меди составляет 69 %. Напротив, использование pluronic F-127 в качестве стабилизатора суспензии графена, позволяет повысить кристалличность итогового покрытия; для образца 6 эта величина была оценена как 82 %. Из приведенных данных можно видеть, что понижение скорости роста кристаллитов и аморфизация структуры, наблюдаемые при использовании ПАК, способствуют облегчению осаждения графена из суспензии в толщу покрытия.

4. Выводы

1. Добавка небольшого количества неионных ПАВ позволяет стабилизировать суспензию графена, существенно улучшая качество поверхности композитов «медь-графен».
2. Установлена оптимальная концентрация добавки ПАК и pluronic F-127, приводящая к получению композитных покрытий «медь-графен» с высокой степенью сплошности и однородности поверхности.
3. Толщина получаемых композитных покрытий, а также их кристалличность и размер кристаллитов по данным рентгенофазового анализа существенно зависят от типа добавки неионных ПАВ.
4. Использование полиакриловой кислоты (ПАК) способствует понижению скорости электрохимического осаждения, а также аморфизации структуры композитного покрытия, повышая вхождение графена из суспензии в толщу покрытия.

Данная работа выполнена при поддержке (для В.Г.К. и О.Ю.К) Министерства образования и науки РФ (Задание № 9.1964.2014/К) и (для Н.Н.Н.) Санкт-Петербургского государственного университета (грант 6.37.671.2013).

Литература

- [1] H. Chang, G. Wang, A. Yang, X. Tao, T. Liu, Y. Shen, Z. Zheng // *Advanced Functional Materials* **20** (2010) 2893.
- [2] B. Da Kuanga, L. Xua, L. Liua, W. Hua, Y. Wua // *Applied Surface Science* **273** (2013) 484.
- [3] T.S. Koltsova, L. I. Nasibulina, I.V. Anoshkin, V.V. Mishin, E.I. Kauppinen, O.V. Tolochko, A.G. Nasibulin // *Journal of Materials Science and Engineering B* **2** (2012) 240.
- [4] C.T.J. Low, R.G.A. Wills, F.C. Walsh // *Surface and Coatings Technology* **201** (2006) 371.
- [5] C.L. Pavithra, B.V. Sarada, K.V. Rajulapati, T.N. Rao, G. Sundararajan // *Scientific reports K* (2010) 4.
- [6] D. Chen, H. Feng, J. Li // *Chemical reviews* **112** (2012) 6027.
- [7] K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva, A. Firsov // *Science* **306** (2004) 666.
- [8] Z. You, X. Li, L. Gui, Q. Lu, T. Zhu, H. Gao, L. Lu // *Acta Materialia* **61** (2013) 217.
- [9] V.G. Konakov, O.Yu. Kurapova, N.N. Novik, S.N. Golubev, A.V. Osipov, A.S. Graschenko, A.P. Zhilyaev, S.N. Sergeev, I.Yu. Archakov // *Reviews on Advanced Materials Science* **39** (2014) 1.
- [10] V.G. Konakov, O.Yu. Kurapova, N.N. Novik, A.S. Graschenko, A.V. Osipov, I.Yu. Archakov // *Materials Physics and Mechanics* **24** (2015) 61.
- [11] PDF database, release 2, 2012.

MICROSTRUCTURE OF “COPPER-GRAPHENE” COMPOSITES MANUFACTURED BY ELECTROCHEMICAL DEPOSITION USING GRAPHENE SUSPENSIONS STABILIZED BY NON-IONIC SURFACTANTS

V.G. Konakov^{1,2,3*}, O.Yu. Kurapova^{1,2}, N.N. Novik^{1,2}, S.N. Golubev⁴

¹Research Laboratory for Mechanics of New Nanomaterials, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Polytechnicheskaya 29, St. Petersburg 195251, Russia

²Institute of Chemistry, St. Petersburg State University, Universitetskii pr. 26, Petrodvorets, St. Petersburg, 198504, Russia

³Institute for Problems of Mechanical Engineering, Bolshoi pr. VO 61, St. Petersburg, 199178, Russia

⁴Glass and Ceramics Ltd., 9 Linia V.O., 20, St. Petersburg, 199004, Russia

*e-mail: glasscer@yandex.com

Abstract. The approach for “copper-graphene” composites electrochemical deposition using graphene suspensions stabilized by non-ionic surfactants (polyacrylic acid and pluronic F-127) was developed. The produced coatings were studied by SEM and XRD. As a result,

graphene and surfactant contents were optimized to achieve high quality of the composite surface. It has been shown that the type of non-ionic surfactant highly affects composite microstructure and its crystallinity.

Acknowledgements

This work was supported, and, in part (for VGK and OYuK), by the Russian Ministry of Education and Science (Zadanie № 9.1964.2014/K) and, in part (for NNN), by St. Petersburg State University (research grant 6.37.671.2013).

References

- [1] H. Chang, G. Wang, A. Yang, X. Tao, T. Liu, Y. Shen, Z. Zheng // *Advanced Functional Materials* **20** (2010) 2893.
- [2] B. Da Kuanga, L. Xua, L. Liua, W. Hua, Y. Wua // *Applied Surface Science* **273** (2013) 484.
- [3] T.S. Koltsova, L. I. Nasibulina, I.V. Anoshkin, V.V. Mishin, E.I. Kauppinen, O.V. Tolochko, A.G. Nasibulin // *Journal of Materials Science and Engineering B* **2** (2012) 240.
- [4] C.T.J. Low, R.G.A. Wills, F.C. Walsh // *Surface and Coatings Technology* **201** (2006) 371.
- [5] C.L. Pavithra, B.V. Sarada, K.V. Rajulapati, T.N. Rao, G. Sundararajan // *Scientific reports K* (2010) 4.
- [6] D. Chen, H. Feng, J. Li // *Chemical reviews* **112** (2012) 6027.
- [7] K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva, A. Firsov // *Science* **306** (2004) 666.
- [8] Z. You, X. Li, L. Gui, Q. Lu, T. Zhu, H. Gao, L. Lu // *Acta Materialia* **61** (2013) 217.
- [9] V.G. Konakov, O.Yu. Kurapova, N.N. Novik, S.N. Golubev, A.V. Osipov, A.S. Graschenko, A.P. Zhilyaev, S.N. Sergeev, I.Yu. Archakov // *Reviews on Advanced Materials Science* **39** (2014) 1.
- [10] V.G. Konakov, O.Yu. Kurapova, N.N. Novik, A.S. Graschenko, A.V. Osipov, I.Yu. Archakov // *Materials Physics and Mechanics* **24** (2015) 61.
- [11] PDF database, release 2, 2012.