

Министерство образования и науки Российской Федерации  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения,  
технологии и управления качеством

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕЗА ГРАФЕНА**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

студентки 4 курса 421 группы направления 22.03.01  
«Материаловедение и технологии материалов»  
факультета нано - и биомедицинских технологий Саратовского национального  
исследовательского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского  
Шинкаренко Оксаны Александровны

Научный руководитель

доцент, к.ф.-м.н.

\_\_\_\_\_

должность, уч. ст., уч. зв.

\_\_\_\_\_

личная подпись, дата

Е. Г. Глуховской

\_\_\_\_\_

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.ф.-м.н., профессор

\_\_\_\_\_

должность, уч. ст., уч. зв.

\_\_\_\_\_

личная подпись, дата

С.Б. Вениг

\_\_\_\_\_

инициалы, фамилия

Саратов, 2016

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы исследования.**

За последние 15-20 лет интерес к графену постоянно растет. Причина этому – теоретическое открытие и экспериментальное получение фуллеренов, графенов и других аллотропных соединений углерода. Фактически с началом эры фуллеренов углерод пережил второе открытие. При анализе Периодической системы Менделеева можно видеть, что ни у одного другого элемента Периодической системы Менделеева нет такого разнообразия модификаций как у углерода; наиболее известные и изученные из них – сажа, уголь, графит, алмаз, фуллерен, графен, графан, углеродные нанотрубки, конусы, торы и др.

Из их числа в настоящее время наибольший интерес получил графен, так как этот материал обладает уникальными свойствами, очень интересными с точки зрения практических реализаций в виде уникальных приборов и устройств наноэлектроники. Уже сейчас есть ряд направлений, где мог бы использоваться графен. В качестве примера можно привести транзистор на графене [1]. Как предполагают его разработчики, именно графен, взятый в качестве основы, позволит ему работать быстрее, чем его кремниевые аналоги [2], что естественно скажется и на производительности микропроцессоров и др. устройств.

Еще одним очень привлекательным и перспективным применением графена может оказаться использование его в качестве прозрачного и электропроводящего слоя в устройствах имеющих структуру типа сэндвич: устройства отображения информации, фотоприемники, солнечные элементы, батареи и др., где важным моментом является высокая прозрачность проводящего слоя. Многие авторы [1] считают, что графен для этих целей является весьма конкурентноспособным материалом, поскольку его поглощение составляет около 2%. Это возможно благодаря его особой структуре, в которой атомы углерода представляют собой моноатомарный

слой, выложенный правильными шестиугольникам с атомами углерода в его вершинах, соединенных  $sp^2$  связями. Открытие графена привлекло внимание многих ученых, это связано с его перспективными электрическими, тепловыми и механическими свойствами [3]. Несмотря на высокую привлекательность этого материала, существует много проблем, препятствующих применению графена в различных областях. Это, прежде всего, проблемы синтеза и получения бездефектных структур большой площади.

**Целью бакалаврской работы** является моделирование нового метода, с помощью которого возможно будет реализовать на практике получение листов графена больших размеров.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

- Сбор и анализ научной информации о методах синтеза и стабилизации молекул;
- Исследование и выбор наиболее подходящего вещества в качестве исходного реагента, после сшивки которого возможно получение монослоя графена;
- Определение наиболее оптимальных условий для проведения реакции синтеза (расположение молекул исходного реагента друг относительно друга, зависимость протекания реакции от модификации исходных реагентов, таких как наличие или отсутствие водорода в составе молекулы).

#### **Методы и объекты.**

Для решения поставленных в данной работе задач были использованы следующие квантово - химические программные комплексы MOPAC 2012, Gaussian и GAMESS с использованием полуэмпирических (PM3, PM6) базисов, а также теории функционала плотности. Для визуализации геометрических параметров химических соединений использовались программы GaussView, ChemCraft. А так же использовался программный комплекс GabEdit.

## **Объем работы.**

Бакалаврская работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованных источников и приложения. В тексте работы содержатся таблицы, графики и рисунки. Общий объем диссертации составляет 46 страниц, включая 19 рисунков и 5 таблиц. Приложение состоит из 1 таблицы.

Работа включает в себя следующие главы:

1. Физико – химические подходы при решении задач синтеза графена.
2. Возможности инструментов для моделирования молекул.
3. Моделирование синтеза графена.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** кратко описана актуальность темы исследования, перечислены использованные программы и методы, а так же определены основные цели и задачи.

В **первой главе** представлен анализ литературы, в котором кратко рассмотрены некоторые структурные особенности графена, а также его свойства и применение. Также были рассмотрены основные известные методы получения и моделирования процессов синтеза графена.

Как следует из данных литературы, моделирование метода синтеза дает нам такие возможности, как правильное изучение веществ, используемых при синтезе, их механизмы взаимодействия, позволяет подобрать различные условия для проведения эксперимента, а также визуально наблюдать полученное нами вещество.

В различной литературе были рассмотрены методы моделирования синтеза графена из различных веществ и при использовании различных катализаторов и внешнего воздействия. Таким образом, по результатам анализа литературных данных было решено в качестве исходного реагента для сшивки использовать полициклические ароматические углеводороды, а в качестве катализаторов рассматривать такие вещества, как Pd, Pt, AlCl<sub>3</sub>, Ni и PdCl<sub>4</sub>.

Во **второй главе** были рассмотрены основные инструменты, используемые в данной работе для моделирования молекул. Для визуализации

различных молекул представлены такие программы, как GaussView, ChemCraft, GabEdit. Для проведения каких-либо расчетов использовались такие программы, как MOPAC, GaussView, GAMESS, GabEdit.

С помощью современных методов квантовой химии, можно предсказать многие свойства молекул в основном и возбужденном состоянии и особенности реакций, включая энергию и структуру молекулы, энергию и структуру переходных состояний, энергию связи и энергетические характеристики реакций, молекулярные орбитали, атомные заряды и многое другое. Также возможна оптимизация структуры и ее визуализация.

Также рассмотрено комбинирование данных программ друг с другом. Например, для проведения расчетов и последующей визуализации, а также многое другое.

В **третий** главе представлены все результаты по моделированию синтеза графена, которое проводилось по следующим пунктам:

- Выбор основного вещества для сшивки;
- Нахождение оптимального расположения молекул основного вещества для благоприятной сшивки;
- Нахождение оптимальных условий для формирования структуры графена.

В качестве основного вещества был выбран нафталин ( $C_{10}H_8$ ), который относится к полициклическим ароматическим углеводородам, в своей структуре имеет два шестичленных кольца, что позволяет использовать его для синтеза графена.

Было найдено наиболее оптимальное расстояние и исходное расположение молекул для того, чтобы произошла благоприятная сшивка между молекулами нафталина.

Расстояние между молекулами должно составлять от 1 до  $1,85 \text{ \AA}$  при этом молекулы сшиваются и получается структура, сходная со структурой графена. Для того чтобы найти оптимальное расположение между молекулами был построен график изображающий кривую энергии взаимодействия между

молекулами нафталина. График зависимости энергии от расстояния между молекулами, получен с помощью метода функционала плотности. Переход от физического взаимодействия между молекулами нафталина к химическому формирует потенциальный барьер. Построив данную зависимость можно понять, какие условия нужно приложить, чтобы образовалась химическая связь между атомами молекул нафталина. В итоге было получено следующие расположение молекул и график зависимости энергии от расстояния  $x$ , представленные на рисунках 1 и 2.

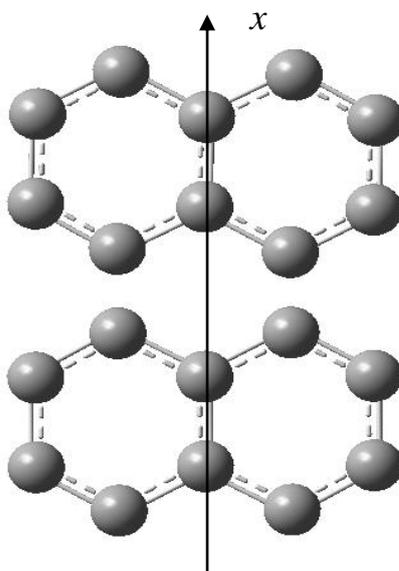


Рисунок 1 – Оптимальное расположение молекул друг относительно друга

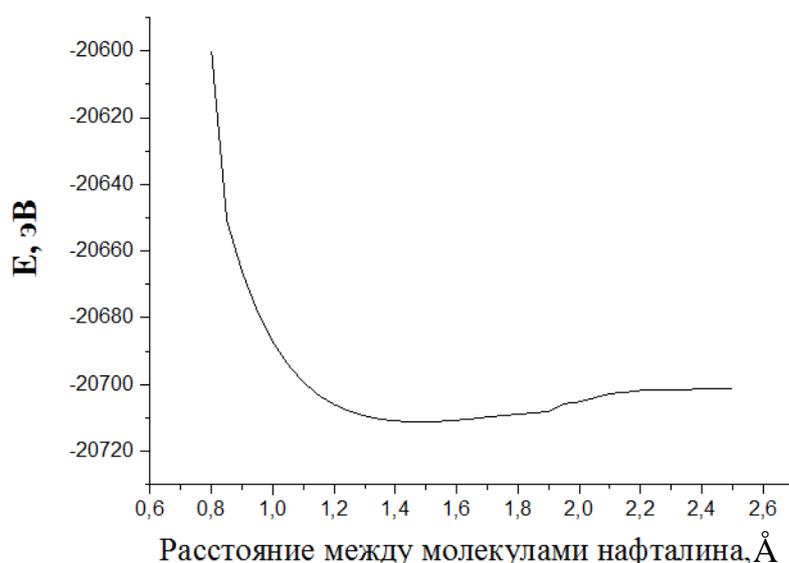


Рисунок 2 – График зависимости энергии от расстояния между молекулами нафталина

Для формирования требуемой структуры графена из молекул нафталина необходимо провести реакцию дегидрирования, в результате которой из состава молекулы удаляются атомы водорода, расположенные по краям молекул. Для осуществления реакции дегидрирования в нашем подходе использовались различные катализаторы. В результате анализа литературных данных, для расчетов были выбраны следующие катализаторы: Pd, Pt, AlCl<sub>3</sub>, Ni и PdCl<sub>4</sub>. Исследовалось влияние природы катализаторов на состояние атомов водорода в молекулах нафталина. В присутствии катализаторов проводилось моделирование сшивки в графен, при заданном расстоянии между молекулами.

Для каждого катализатора были рассчитаны энергия Гиббса (в случае полуэмпирических расчетов) и теплота образования (в случае неэмпирических расчетов), затем сравнивая эти значения, выбирался наиболее подходящий катализатор. Рассчитанные данные для выбранных катализаторов представлены в табл. 1.

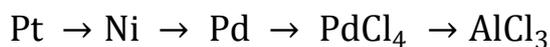
Таблица 1 – Результаты расчетов теплоты образования и энергии Гиббса для различных катализаторов

Вещество	$\Delta H_f$ , кДж/моль	$\Delta H_r$ , кДж/моль	$\Delta G_f$ , кДж/моль	$\Delta G_r$ , кДж/моль
Нафталин	152	-	- 61,14	-
Нафталин (две молекулы)	290,9	-	-117,3	-
Pt	1660	-	-119,9	-
Нафталин + Pt	227,9	-1729,6	-241,9	772,24
Pd	376,6	-	-127,2	-
Нафталин + Pd	143,8	-529,9	-249,5	7,09
Ni	631,3	-	-169,5	-
Нафталин + Ni	77,72	-922,601	-291,8	4,99
AlCl <sub>3</sub>	-600,3	-	- 47,97	-

Продолжение таблицы 1

Вещество	$\Delta H_f$ , кДж/моль	$\Delta H_r$ , кДж/моль	$\Delta G_f$ , кДж/моль	$\Delta G_r$ , кДж/моль
Нафталин +AlCl <sub>3</sub>	-335,3	-106,1	- 169,21	2788,72
PdCl <sub>4</sub>	-147,1	-	-187	-
Нафталин +PdCl <sub>4</sub>	-202,7	-346,5	-309,2	248,74

Сравнивая полученные значения, полученные в результате полуэмпирических расчетов, можно расположить катализаторы в следующем ряду по убыванию величины теплоты образования:



Таким образом, можно рекомендовать использование платины как наиболее эффективный катализатор для проведения дегидрирования нафталина: у платины самая большая по модулю величина теплоты образования, что, в свою очередь, увеличивает вероятность проведения реакции синтеза.

Сравнивая значения, полученные в результате неэмпирических расчетов, можно расположить катализаторы в следующем ряду по убыванию величины энергии Гиббса:



Здесь минимальная величина свободной энергии Гиббса получилась у никеля (близкая к нулю). Как известно, что чем ближе данная величина к нулю, тем выше вероятность протекания реакции в данных условиях.

На основании сравнения выбранных катализаторов между собой, были сделаны следующие выводы:

- Учитывая оба пути расчетов (свободную энергию Гиббса и энтальпию) в качестве катализатора наиболее предпочтительно использование Ni или Pd. А учитывая стоимость материалов, предпочтение может быть отдано никелю.

- В рассмотренных реакциях происходит формирование требуемой структуры графена, которая может быть увеличена путем проведения подобных реакций.

- Для катализаторов  $\text{PdCl}_4$ ,  $\text{Pt}$  и  $\text{AlCl}_3$  величина  $\Delta G_f$  имеет более высокие значения по сравнению с материалами катализаторов, перечисленными выше, а значит и получение графена будет менее вероятно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе бакалаврской работы были поставлены и выполнены следующие задачи:

1. Были рассмотрены и проанализированы различные методы получения графена и моделирования процесса его синтеза. Анализ литературы показал, что одним из перспективных направлений является реализация подхода «снизу-вверх» и использование полициклических ароматических углеводородов (бензопирен, перилен, гексаперибензокоронен и т.д.) в качестве исходных компонентов. Одновременно многими авторами отмечалась важная роль катализаторов в процессе синтеза, и предпочтение отдавалось таким материалам как благородные и цветные металлы, а так же их солям ( $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{PdCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$  и др.). В результате анализа литературы в качестве вещества для синтеза графена был выбран нафталин (полициклический углеводород с двумя шестичленными кольцами), а в качестве катализаторов  $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{PdCl}_4$ .

2. Была создана модель, состоящая из двух молекул нафталина. Методом моделирования с использованием функционала плотности были найдены оптимальные расстояние между молекулами (от 1 до 1,85 Å) и их взаимное расположение (когда молекулы лежат в одной плоскости параллельно друг под другом и взаимодействуют длинными сторонами). Моделирование показало возможность образования химических связей между соответствующими атомами углерода в молекулах нафталина.

3. Было проведено исследование влияния природы катализаторов на дегидрирование молекул нафталина и процесс синтеза графена. Путем

молекулярного моделирования были найдены наиболее оптимальные материалы для катализаторов – Ni и Pd.

### **СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1 Rummeli M.H., Bachmatiuk A. Direct Low-Temperature Nanographene CVD Synthesis over a Dielectric Insulator / Mark H. Rummeli, Alicja Bachmatiuk // ACS Nano. 2010. N. 4. P. 4206-4210.

2 Губин С.П. Графен / С.П. Губин, С.В.Ткачев. М.: Научн.кн., 2011. 105 с.

3 Грайфер Е.Д. Графен: химические подходы к синтезу и модифицированию / Е.Д. Грайфер, В.Г. Макотченко, С.-Дж. Ким и др. // Журн. Успехи химии. 2011. № 8. С. 785-804.