

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

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОСЛОЕВ ГРАФЕНА
МАГИСТЕРСКАЯ РАБОТА**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 2 курса факультета нано- и биомедицинских технологий
Скопинцевой Юлии Александровны
прошедшего обучение по направлению 22.04.01 «Материаловедение и
технологии материалов»

Научный руководитель

доцент, к.ф.-м.н.

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Е.Г. Глеховской

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

профессор, д.ф.-м.н.

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Саратов 2017

Актуальность темы исследования. В настоящее время исследования свойств графена являются одними из наиболее перспективных направлений в мире наноматериалов. Перспективность этого материала в первую очередь обуславливается его уникальными свойствами для процессов микро- и нанoeлектроники. На сегодняшний день синтез графена, исследование особенностей формирования углеродных наноструктур является актуальной задачей. На настоящий момент предложено много различных методов синтеза, однако до сих пор универсальной методики, позволяющей получать графен высокого качества и в производственных масштабах, не существует. Все опубликованные методы получения образцов имеют недостатки, следовательно, разработка новых методик синтеза графена и усовершенствование уже имеющихся являются интересными и актуальными темами в исследовании графена.

Целью работы является исследование возможности получения монослоев графена.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) поиск и анализ информации по проблеме синтеза графена, методов исследования его свойств, перспектив и областей применения за последние 10 лет;
- 2) создание моделей и исследование возможности синтеза графена в зависимости от начальных условий;
- 3) освоение метода Ленгмюра-Блоджетт формирования мономолекулярных слоев на границе раздела;
- 4) исследование монослоя графена на водной субфазе методом изотерм сжатия;
- 5) перенос монослоев графена, получение пленок на твердых подложках и исследование их методами сканирующей электронной микроскопии.

Краткая характеристика материалов исследования. В работе получены

Описание структуры. Магистерская работа включает введение, три главы, в которых обсуждается основное содержание работы, заключение и список литературы из 42 источников, изложена на 53 страницах, содержит 34 рисунка. Во введении представлена актуальность темы исследования, а также сформулированы цель и задачи исследования. В **первой главе** приведен обзор современной периодической литературы, описаны уникальные свойства, основные методы получения и характеристики графена, наиболее распространенные методы характеристики графена.

Во **второй главе** описаны исследования возможности формирования мономолекулярных слоев графена. Описана реализация двух типов исследования теоретическое молекулярное моделирование процесса синтеза монослоев графена из меньших структурных элементов, в качестве которых использовался нафталин, также были проведены физические эксперименты с монослоями графена на поверхности воды в различных условиях.

В **заключении** сформулированы основные результаты проведенного исследования.

Научная новизна. В настоящей работе предложен, исследован методами молекулярного моделирования способ формирования монослоя графена из молекул нафталина.

Практическая значимость. Полученные теоретические результаты послужат для выработки рекомендаций для осуществления синтеза графена в реальных условиях; экспериментальные данные могут быть использованы для разработки основы технологии формирования монослоев нанографенов (в частности, молекул нафталина, а так же других циклических ароматических соединений), для получения единичного слоя графена на границе раздела фаз вода-воздух.

Основное содержание работы.

Графен или монослой базальной плоскости графита (0001), представляет собой двумерную сетку гексагональных сот атомов углерода. Энергия связи

углерод – углерод (C – C связь) в графеновой плоскости составляет 4,9 эВ, расстояние между углеродными атомами $a = 1,42 \text{ \AA}$.

Самым тонким материалом, известный человечеству, толщиной всего 1 нм является графен. В 2004г. ученым Манчестерского университета А. Гейму и К. Новоселову удалось получить и исследовать монослой графена.

Также графен является очень легким материалом, плотность которого $0,77 \frac{\text{мг}}{\text{см}^3}$. Наконец, графен в отличие от углеродных нанотрубок плоский, и в силу этого хорошо вписывается в планарную электронику.

Что же касается оптических свойств, то графен поглощает лишь около 2,3% видимого света независимо от того, какую длину волны имеет падающее на него излучение. Еще одним уникальное свойство графена – колоссальная подвижность носителей заряда. По свойствам графен является полуметаллом, у которого малое перекрытие зоны проводимости и валентной зоны. Исключительно высокая механическая прочность (прочностью на разрыв 42 Н/м, в 100 раз прочнее стали такой же толщины) и в то же время гибкость обуславливают применение графена в электромеханических устройствах [1].

В рамках настоящей работы были реализованы два типа исследования теоретическое молекулярное моделирование процесса синтеза монослоев графена из меньших структурных элементов, в качестве которых использовался нафталин, и проведение физического эксперимента с монослоями графена на поверхности воды в различных условиях [2].

Моделирование позволяет упростить и сократить количество лабораторных испытаний, позволяет на качественно новом уровне обрабатывать экспериментально полученные результаты и реконструировать протекающие в них физико-химические процессы. В качестве структурных элементов были выбраны молекулы нафталина (C_{10}H_8). Он относится к полициклическим ароматическим углеводородам, поэтому легко вступает в реакции присоединения и окисления, в своей структуре имеет два

шестичленных кольца, – все это позволяет использовать его для синтеза графена. Для реализации данного метода необходимо было выбрать инструменты, с помощью которых можно реализовать эксперимент. Хорошо зарекомендовали себя в этой области программы Chemcraft и MORAS, Chemcraft различными графическими инструментами, а MORAS быстротой расчетов молекулярной структуры.

В итоге были получены следующие результаты:

1) при оптимизации системы молекул, изначально расположенных на расстояниях от 5 до 3,5 Å взаимная ориентация молекул оставалась неизменной: в конце процесса оптимизации молекулы оставались лежать в одной плоскости, образование химических связей не происходило. Кроме того можно отметить следующую особенность: в шестичленных кольцах образуются двойные связи, длина которых составляет 1,344 Å.

2) образование химических связей между молекулами происходит в случае, если молекулы изначально расположены на расстояниях 3,4 Å. После оптимизации образуется более сложная структура, похожая на фрагмент нанографена с двойными связями в шестичленных кольцах нафталина. По своей структуре она очень близкая к молекуле перилена. После оптимизации длина сформированной связи (между атомами с номерами 5 и 7) составляет 1,463 Å.

Для формирования, исследования и получения пленок использовалась автоматизированная установка KSV LB Mini trough (KSV Instruments).

Перед нанесением монослой формируется в условиях аналогичных тем, которые были при проведении исследований методом изотерм сжатия. Монослой сжимается до необходимого давления, которое затем поддерживается постоянным и после этого совершается погружение подложки через границу раздела с монослоем графена методом Ленгмюра-Шеффера для получения слоев графена путем переноса частиц с поверхности раздела вода/воздух. В отличие от молекул классического ленгмюровского монослоя графен не обладает дифильностью. Но благодаря своей

гидрофобности частицы графена после аккуратного нанесения суспензии в высоколетучем растворителе могут оставаться на поверхности водной субфазы [3].

Была записана серия изотерм сжатия слоев частиц графена, полученных из двух типов исходных материалов GR1 и GR2. В результате серии сжатий слоев графена разного производителя, нанесенного на субфазу, были получены изотермы сжатия, представленные на рисунке 1.

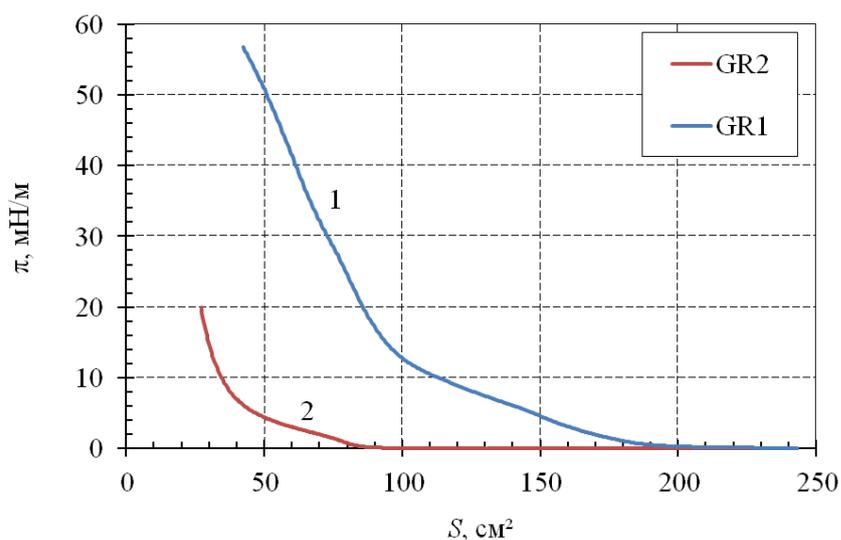


Рисунок 1– Изотермы сжатия монослоев графенов образцов GR1 и GR2

Как показали исследования, вид изотерм сжатия зависит от количества вещества, нанесенного на субфазу. На многих из них проявляется пологий участок или «ступенька».

Были приготовлены несколько смесей с различной концентрацией. В начале готовился раствор с большой концентрацией путем растворения навески графена GR1 массой 2,1 мг в 25 мл хлороформа. Затем этот раствор разбавлялся хлороформом в следующих соотношениях:

- 1) 0,260 мл р-ра + 1,5 мл хлороформа (G1);
- 2) 0,140 мл р-ра + 1,5 мл хлороформа (G2);
- 3) 0,120 мл р-ра + 1,5 мл хлороформа (G3);
- 4) 0,107 мл р-ра + 1,5 мл хлороформа (G4);
- 5) 0,097 мл р-ра + 1,5 мл хлороформа (G5);

Полученные суспензии представлены на рисунке 2:

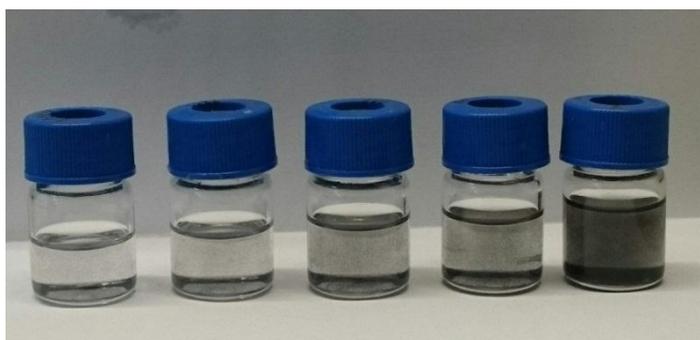


Рисунок 2 – Смешивание графена различной концентрации с растворителем

Монослои полученных растворов были исследованы методом изотерм сжатия, как описывается в разделе **Ошибка! Источник ссылки не найден.**; полученные изотермы представлены на рисунке 3.

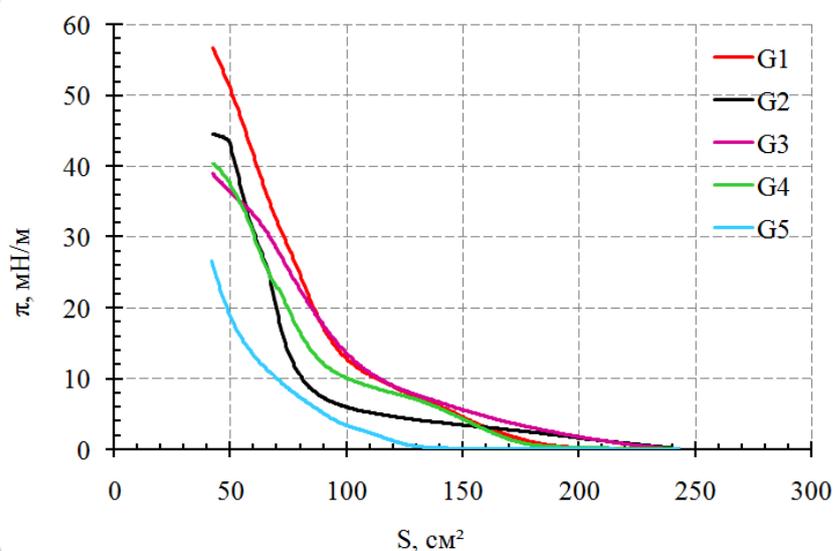


Рисунок 3 – Изотермы сжатия для суспензий с разной концентрацией графена

Была выявлена закономерность увеличения неустойчивости частиц графена, расположенных на поверхности воды с увеличением концентрации графена в хлороформе.

Для исследования влияния кислотности субфазы на специфику формирования графена был приготовлен раствор путем растворения навески графена GR1 массой 0,45 мг в 30 мл хлороформа. Для гомогенизирования

дисперсного раствора использовали ультразвук как описывалось в разделе **Ошибка! Источник ссылки не найден.**

Для изучения влияния кислотности водной субфазы на формирование пленки графена в эксперименте использовали субфазу с кислотностью $\text{pH} = 2$, и с $\text{pH} = 10$, для чего добавляли в деионизованную воду добавляли калий-фосфатный буфер приготовленный по методике, описанной в [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Для всех исследований температура поддерживалась постоянной и равной 25 ± 0.5 °С.

В результате получили изотермы сжатия, изображенные на рисунке 4.

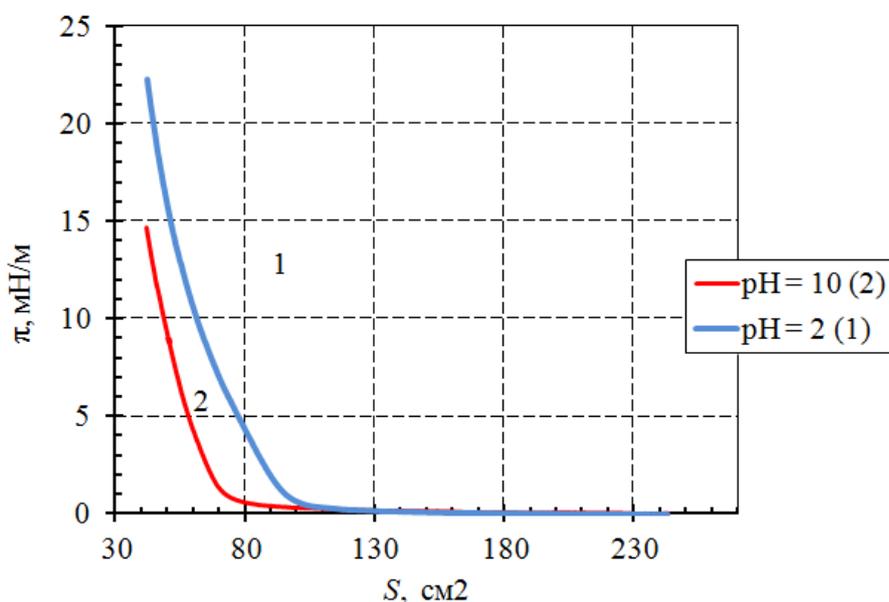


Рисунок 4 – Изотермы сжатия монослоев сформированных на субфазе с разными значениями кислотности

Как видно из представленных результатов, для значений $\text{pH} = 2$ пленка монослоя формируется механически более стабильная, о чем свидетельствует подъем давления при сжатии монослоя до 22 мН/м.

Особенности морфологии полученных пленок графена исследовали на сканирующем электронном микроскопе MIRA II LMU (Tescan). Микроизображения двух участков при различном увеличении представлены на рисунках 5 и 6.

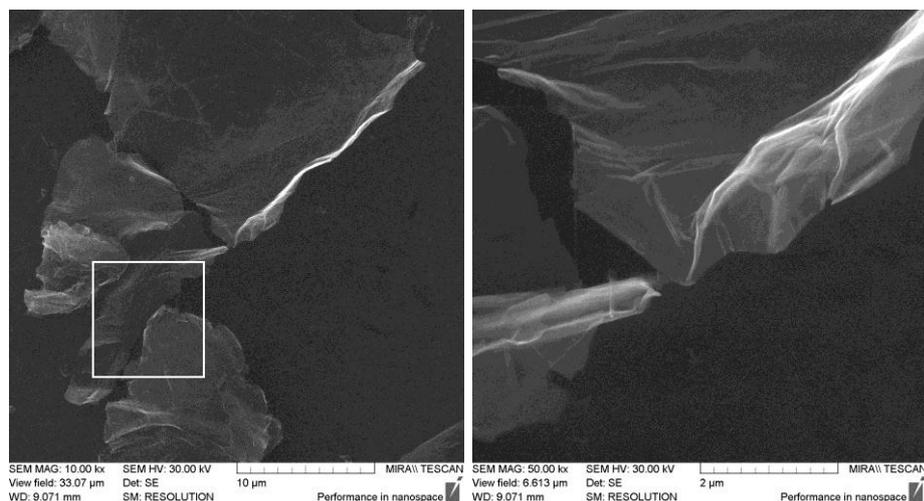


Рисунок 5 – СЭМ микроизображения рельефа монослоя графена при различном увеличении

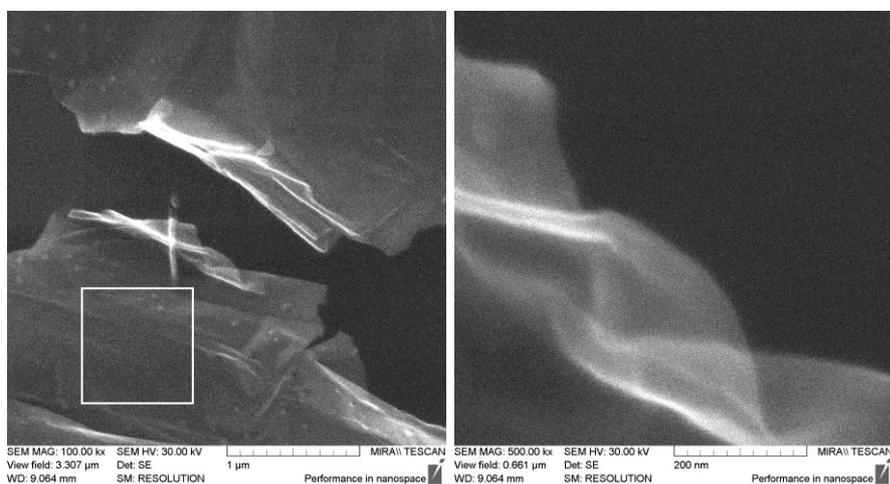


Рисунок 6 – СЭМ микроизображения рельефа монослоя графена при различном увеличении

Согласно литературным данным толщина монослоя графена составляет около 1,3-3 нм [Ошибка! Источник ссылки не найден.], в нашем случае толщина структуры согласно СЭМ- измерениям составляет от 9 до 20 нм, следовательно это графен, который содержит 5 – 10 слоев. Отдельные нанопластины оксида графена могут укладываться в более плотные упаковки из-за сохранения упаковки графита.

Заключение.

Основные результаты и выводы, полученные в магистерской работе:

- 1) В ходе работы была найдена и проанализирована литература по выбранной теме;

2) Освоены две программы для работы с квантовыми вычислениями в химии, такие как Chemcraft и MORAC;

3) Построены молекулярные модели и проведено молекулярное моделирование синтеза графена из нанографенов – молекул нафталина. Показано, что для случая сближения молекул нафталина на расстояния менее 3,5 Å образуется химическая связь между атомами углерода, выявлена особенность при ее образования: молекулы должны находиться в одной плоскости, и их сближению не должны мешать дополнительные атомы водорода по краям молекул, – в противном случае связь не возникает. Таким образом установлена потенциальная возможность синтеза графена и определены условия для успешного его осуществления;

4) Были изучены ленгмюровские монослои графенов различного происхождения;

5) Исследована специфика формирования монослоев при различных начальных количествах графена на поверхности воды, в зависимости от кислотности водной субфазы;

6) Исследованы пленки графена на поверхности твердых подложек, определены толщины используемых графеновых листов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Shahil, K. M. F. Graphene-multilayer graphene nanocomposites as highly efficient thermal interface materials / K. M. F. Shahil, A. A. Balandin // Nano Letters. 2012. V. 12. N. 2 P. 861–867.
- 2 Perylene [Электронный ресурс] Sigma-Aldrich Co [Электронный ресурс]: [сайт]. URL: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/394475?lang=en®ion=RU> (дата обращения: 14.04.2017). Загл. с экрана. Яз. рус.
- 3 Ткачев, С.В. Восстановленный оксид графена: получение, строение, свойства / С.В. Ткачев. М.: Книжный дом «Либроком», 2012. 104 с.