

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

**ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

магистранта 2 года подготовки 203 группы
направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»
(магистерская программа «Нанотехнологии, диагностика и синтез
современных материалов»)

факультета nano- и биомедицинских технологий

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 2018

Введение. Актуальность темы. На данный момент, в число самых известных и изучаемых материалов входит графен, обладающий весьма привлекательными свойствами. Он обладает крайне высокой подвижностью зарядов, рекордной проводимостью, регулируемой шириной запрещенной зоны и др. Скорость движения его электронов примерно в сто раз выше, чем у кремния. Уже сейчас существует множество направлений, где графен мог бы заменить кремний. Например, транзистор на его основе [1]. Как предполагают его разработчики, именно графен, взятый в качестве основы, позволит ему работать быстрее, чем его кремниевые аналоги [2], что существенно скажется и на производительности микропроцессоров и других устройств.

Большое количество работ посвящено изучению методов получения графена и они весьма разнообразны. Но, несмотря на множество перспектив применений графена все еще не найдена универсальная методика, которая позволяла бы получать высококачественные образцы большой площади. Поэтому, разработка новых методов синтеза графена являются интересными и актуальными темами в его исследовании.

В данной работе развивается предложенный ранее подход синтеза графена, основанный на сшивки молекул полициклических ароматических углеводородов. Для синтеза графена расстояние между взаимодействующими молекулами и их благоприятная ориентация очень важны. В предлагаемом нами подходе в качестве 2D нанощаблона используются границы раздела «вода – воздух», либо поверхность упорядоченного мономолекулярного слоя поверхностно-активных веществ, сформированного на границе раздела «вода – воздух», что легко реализуются в методе Ленгмюра-Блоджетт [3].

Цель магистерской работы заключается в теоретическом исследовании влияния катализаторов на проведение синтеза ароматических углеводородов и практическом изучении возможности формирования монослоев ароматических углеводородов на границе раздела «вода – воздух» при влиянии различных условий.

Для достижения данной цели решались **следующие задачи:**

- сбор и анализ научной информации о методах синтеза графена;
- выбор подходящего вещества в качестве исходного реагента для получения монослоя графена;
- определение наиболее оптимальных условий для проведения реакции синтеза (оценка влияния структурных особенностей молекул полиароматических углеводородов, таких как наличия водорода в составе молекулы, химической природы катализатора и др.);
- исследование монослоев молекул полиароматических углеводородов на поверхности водной субфазы методом Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) в различных условиях (рН субфазы, концентрация, состав и др.);
- синтез наночастиц никеля как структурированного материала катализатора для реакций синтеза графена из полиароматических углеводородов.

Методы исследования:

Для решения поставленных в данной работе задач были использованы следующие квантово - химические программные комплексы MOPAC 2012, Gaussian с использованием полуэмпирических (PM3, PM6) базисов. Для визуализации геометрических параметров химических соединений использовались программы GaussView, ChemCraft. А также установка KSV NIMA 2000 для формирования и переноса монослоев по технологии Ленгмюра-Блоджетт. Сканирующей электронной микроскоп Oxford Inca Penta FET-3 для изучения морфологии и элементного анализа объектов и спектрофотометр SHIMADZU UV-2550 для определения свойств веществ.

Научная новизна результатов работы: определяется оригинальностью поставленных задач и полученными новыми результатами. Так, впервые предложен метод получения графена на границе раздела, с помощью технологии Ленгмюра-Блоджетт. Проведены теоретические исследования влияния катализаторов на сшивку ароматических углеводородов. Изучены и

подобраны условия формирования монослоев ароматических углеводородов на границе раздела «воздух-вода».

Достоверность полученных результатов исследования обусловлена применением известных сертифицированных методик (методик измерения поверхностного натяжения, изотерм сжатия, оптических спектров, молекулярного моделирования, методики исследования морфологии поверхности методами Сканирующей электронной микроскопией, EDX).

Научно-практическая значимость результатов. Результаты могут быть использованы в различных технологиях получения наночастиц металлов и графена, для использования в производстве приборов нано- и микроэлектроники.

Апробация работы и публикации.

Основные результаты магистерской работы докладывались и обсуждались на следующих научно-технических конференциях: 16-я Международная конференция по органическим молекулярным пленкам (Хельсенки, 2016), 30-я Конференция Европейского общества коллоидных систем и границы раздела (Рим, 2016), Глобальный форум по графену (Стокгольм, 2016), Международная конференция по передовым энергетическим материалам (Суррей, 2016), 4-я Международная школа и конференция по оптоэлектронике, фотонике, технике и наноструктурам (Санкт-Петербург, 2017, 2018), 13-я Международная конференция «Современные углеродные наноструктуры» (Санкт-Петербург, 2017), Всероссийский семинар памяти профессора Ю. П. Волкова «Современные проблемы биофизики, генетики, электроники и приборостроения» (Саратов, 2017, 2018), Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием «Практическая биомеханика» (Саратов, 2016, 2017), Всероссийская конференция молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика» (Саратов, 2016, 2017), II Всероссийская научная молодежная конференция «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники» (Уфа, 2017, 2018), Международная

школа для студентов и молодых ученых по оптике, лазерной физике и биофизике «Saratov Fall Meeting» (Саратов, 2017).

По материалам магистерской работы опубликовано 27 печатных работ: 5 статей в журналах, 1 статья в сборнике, материалов конференций – 5, тезисов конференций – 18; из них 4 в изданиях, включенных в перечень рекомендуемых ВАК РФ, Scopus и Web of Science.

Личный вклад. Магистрантом были проведены все представленные в работе расчеты, проведен анализ проблемы и проведены все практические исследования. Полученные результаты были интерпретированы совместно с научным руководителем.

Структура и объем работы. Магистерская работа состоит из введения, семи глав, заключения и списка используемой литературы. Общий объем диссертации составляет 89 страниц, включая 64 рисунка, 7 таблиц, список литературы из 72 наименований.

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 рассмотрены свойства и области применения графена, методы теоретического и экспериментального получения графена и его аналогов по технологиям «снизу-вверх» и «сверху-вниз», рассмотрен метод химических реакций на примере реакции Шоля. Здесь же приводится описание практических методик и технологий для получения графена и его аналогов, особое внимание уделено анализу технологии Ленгмюра-Блоджетт и возможности использования этого метода для формирования монослоев графена.

Из литературных данных следует, что наиболее перспективными являются методы, реализованные с помощью технологии «снизу-вверх». При этом в качестве исходных соединений возможно использование молекул

полициклических ароматических углеводородов, а в качестве катализаторов рассматривать такие вещества, как Pd, Pt, AlCl₃, Ni и PdCl₄.

А также в качестве подложки для проведения синтеза возможно использование поверхности воды или монослои поверхностно-активных веществ (ПАВ) на воде. Такие монослои вместе с готовым листом графена могут быть легко перенесены на любые другие твердые подложки по методу Ленгмюра-Блоджетт или Ленгмюра-Шеффера.

Во **второй** главе приведены результаты моделирования влияния металлических кластеров на проведение реакции конденсации и сшивки молекул ароматических углеводородов.

В работе предлагается следующий этап развития метода: по аналогии с реакцией Шоля описан способ получения листов графена путем сшивки молекул ароматических углеводородов (таких как нафталин, пирен, пиренбутановая кислота) [4-6]. Однако, в методах синтеза (подобно методу Шоля [7]) взаимная сближение на требуемое расстояние и благоприятная ориентация реагирующих молекул является критичным условием. Для этих целей чаще всего используются какие-либо твердые поверхности, на которых проводят реакции синтеза. Такие поверхности выполняют роль ориентирующей поверхности и катализатора одновременно. Как правило, для осуществления таких реакций требуются условия вакуума, применение плазмы в качестве стимулирующего воздействия, подвод особо чистых реагентов и пр.

В связи с этим предлагается развивать подход, согласно которому в качестве 2D нанощаблона используются границы раздела «вода – воздух», либо поверхность упорядоченного мономолекулярного слоя поверхностно-активного вещества, сформированного на границе раздела «вода – воздух». Экспериментально, такой подход можно реализовать без высокого вакуума или высоких температур. Все процессы реализуются в ваннах Ленгмюра с помощью метода Ленгмюра-Блоджетт, в основе которого лежат принципы самоорганизации молекул сурфактантов на границах раздела.

В качестве исходных соединений для дальнейшего формирования графена были выбраны нафталин, пирен и пиренбутановая кислота, относящиеся к классу ароматических углеводородов (рисунок 1 *а, б, в*). Они были выбраны по причине их большого структурного сходства с графеном и по причине наличия у них требуемых физико-химических характеристик.

Для формирования требуемой структуры графена из молекул ароматических углеводородов 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 следующие катализаторы: Pd, Pt, AlCl₃, Ni и PdCl₄. Исследовалось влияние природы катализаторов на состояние атомов водорода в молекулах углеводородов.

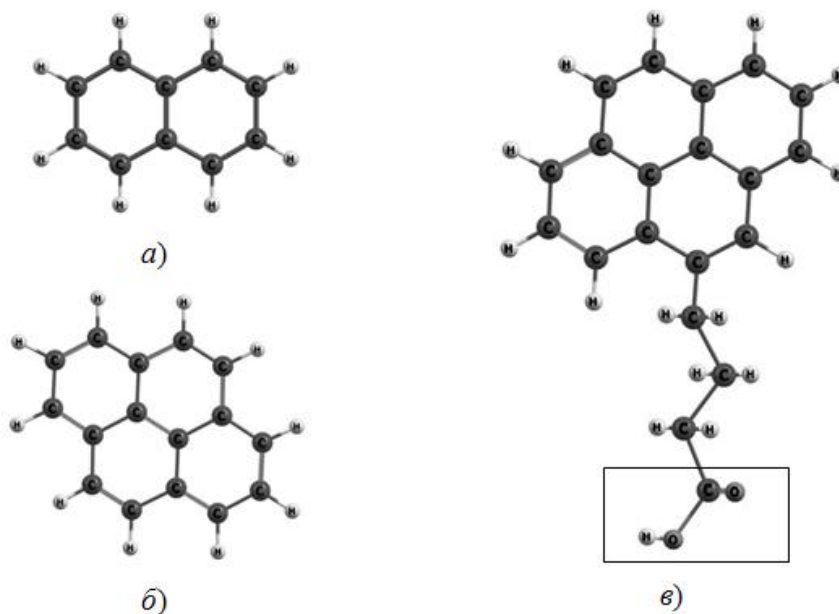


Рисунок 1 – Молекулы: *а)* нафталина; *б)* пирена; *в)* пиренбутановой кислоты (прямоугольником выделена полярная часть молекулы)

Смоделировав реакцию взаимодействия ароматических углеводородов и катализаторов, находилась энергия формирования катализаторов, исходной молекулы и промежуточного комплекса, который образовывался в ходе реакции. И на основе этих данных вычислялась теплота образования реакции промежуточного комплексообразования.

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

Для молекул пирена:

И для молекул пиренбутановой кислоты:

В результате чего были сделаны следующие выводы: для проведения реакции дегидрирования (отщепления водорода) нафталина, пирена или пиренбутановой кислоты, можно рекомендовать использование платины, палладия и никеля, как наиболее эффективных катализаторов. Но учитывая стоимость материалов, предпочтение может быть отдано никелю.

В **третий главе** изучается возможность формирования монослоев ароматических углеводородов на границе раздела с помощью технологии Ленгмюра-Блоджетт, влияние состава, концентрации и рН субфазы на особенности формирования этих монослоев.

В ходе исследования возможности формирования монослоев нафталина, пирена и пиренбутановой кислоты, были определены изотермы сжатия, по которым сделаны выводы, что нафталин не способен образовывать монослой на границе раздела, так как изменение поверхностного давления фиксировали в отрицательной области. Молекулы пирена, как у нафталина обладают гидрофобными свойствами, но для этого вещества наблюдался рост давления до 7 мН/м (рисунок 2 а), что связано с повышением энергии системы и понижением поверхностного давления, так как молекулы пирена не могут образовывать стабильные монослои на поверхности воды.

Анализируя изотермы сжатия пиренбутановой кислоты (рисунок 2 б), можно видеть, что данное вещество способно образовывать плотноупакованные монослои на границе раздела, поскольку эта молекула обладает амфифильными свойствами (за счет наличия полярной группы –

COOH и неполярной части, представленной алифатическим и пиреновым фрагментами).

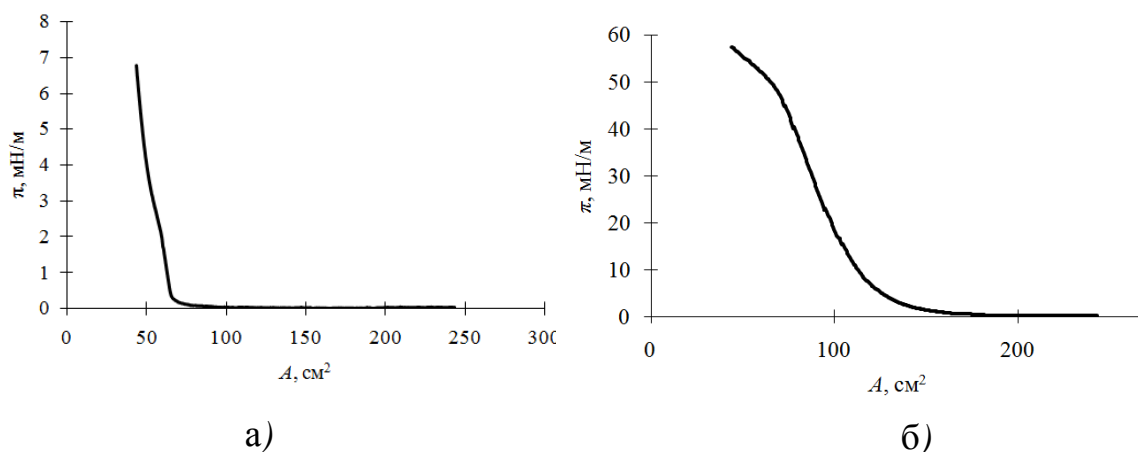


Рисунок 2 – Изотермы сжатия: а) пирена; б) пиренбутановой кислоты

В случае с молекулами нафталина и пирена необходимо использовать дополнительные меры, позволяющие им формировать монослой на поверхности воды. В наших исследованиях в качестве одного из вариантов было предложено использовать монослой ПАВ, на поверхности которых будет формироваться монослой пирена или нафталина. В качестве ПАВ выбрана арахидоновая кислота.

Для изучения этой гипотезы проводились теоретические исследования формирования и взаимодействия молекул нафталина и арахидоновой кислоты для двух систем с различными исходными конфигурациями молекул нафталина при температуре 300 К (рисунок 3).

В результате теоретических исследований получено, что некоторая часть молекула нафталина проникала в пространство монослоя арахидоновой кислоты.

Помимо теоретического исследования проводилось изучение монослоев смеси нафталина, а также пирена, с арахидоновой кислотой в соотношениях 1:1, 1:2 и 2:1. Аналогично теоретическим исследованиям изучение изотерм сжатия показало, что часть молекул пирена или нафталина остается в составе монослоя арахидоновой кислоты, что сказывается на механических характеристиках монослоя, а часть выдавливается на поверхность арахидоновой кислоты.

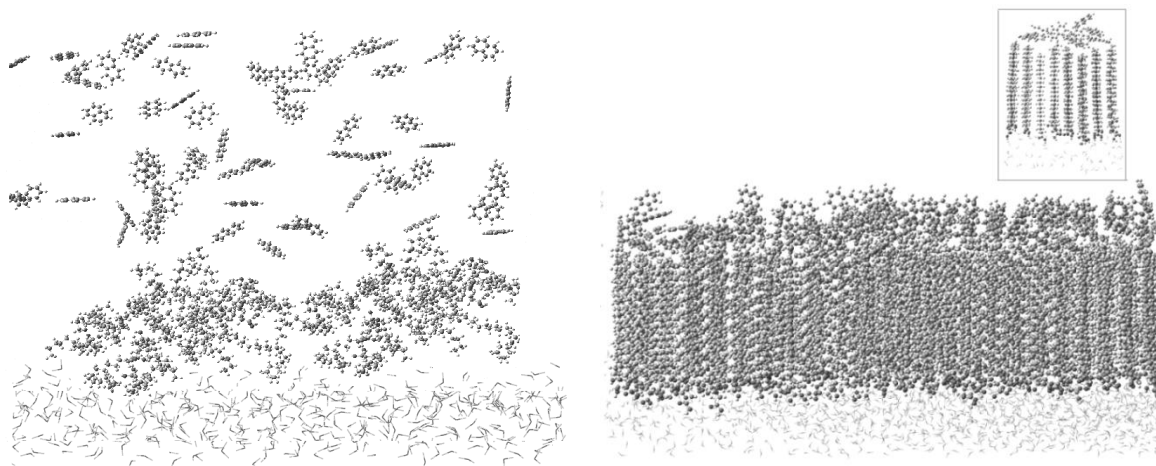


Рисунок 3 – Упорядоченная структура слоя арахидоновой кислоты с нанесенным на ее поверхность слоем молекул нафталина

В четвертой главе приводит результаты синтеза наночастиц никеля, используемого как один из методов подвода катализатора к границе раздела. В работе синтез наночастиц никеля проводился тремя методами, из которых выбирались наиболее оптимальные. Наличие наночастиц никеля подтверждалось спектрами поглощения в диапазоне длин волн 200-500 нм, а также исследовали морфологию на сканирующем электронном микроскопе.

В качестве наиболее оптимальных методик рекомендовано химическое восстановление никеля гидразин–гидратом из его солей, где в качестве стабилизатора использовали этиленгликоль (рисунок 4) и цетилтриметиламмония бромид (рисунок 5).

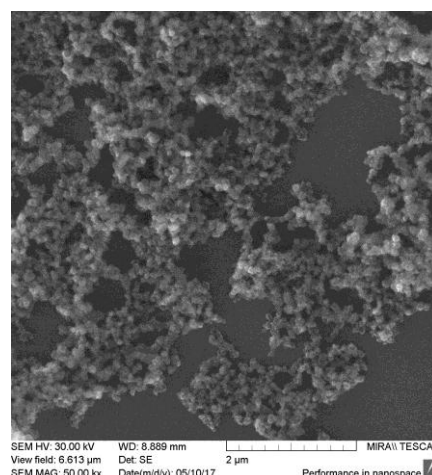
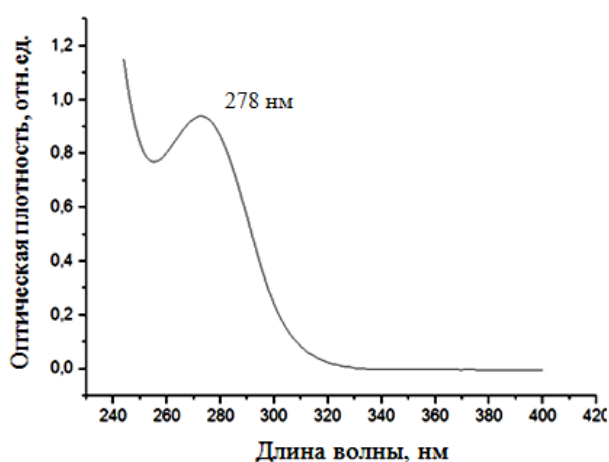


Рисунок 4 – Спектр поглощения наночастиц никеля и СЭМ изображение морфологии, где в качестве стабилизатора использовали этиленгликоль

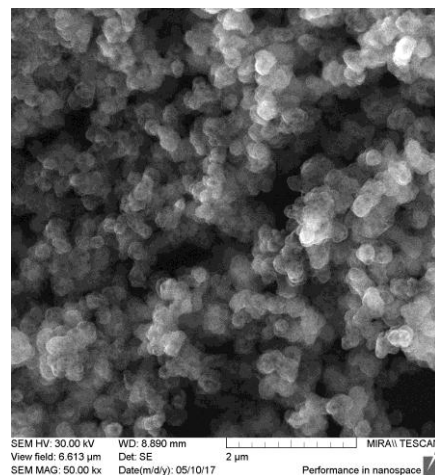
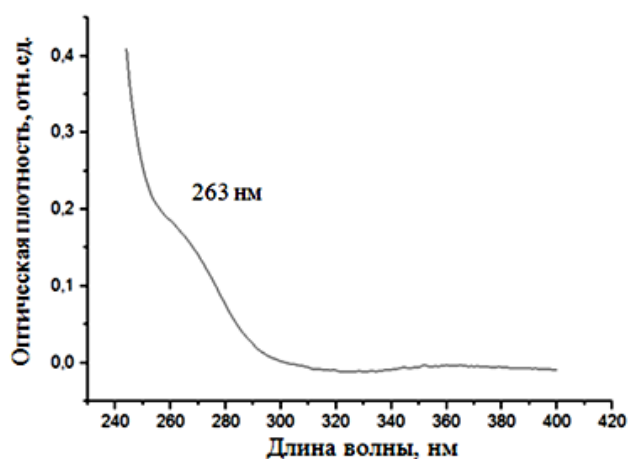


Рисунок 5 – Спектр поглощения наночастиц никеля и СЭМ изображение морфологии, где в качестве стабилизатора использовали цетилтриметиламмония бромид

При получении наночастиц никеля по выбранным методикам образуются достаточное количество никеля и размеры наночастиц варьируются до 250 нм.

Заключение. В ходе данной работы были решены следующие задачи:

1. Собран и проанализирован материал по методам получения графена, а также области его применения. Анализ литературы показал, что одним из перспективных направлений является реализация подхода «снизу-вверх» и использование, так называемых нанографенов (бензопирен, перилен, гексаперибензокоронен и т.д.) в качестве исходных компонентов для синтеза графена.

2. Апробировано применение метода Ленгмюра-Блоджетт для получения моно- и мультислоев различных веществ и, в частности, для получения монослоев графена и мультислойных структур, содержащих графен. Экспериментально показано, что использование метода Ленгмюра-Блоджетт для получения графена из его предшественников является вполне рентабельным среди группы методов получения графена, таких как метод Новоселова, метод ультразвукового диспергирования, метод осаждения из газовой фазы, который в настоящий момент считается наиболее перспективным в получении более качественных листов графена большой площади.

3. Созданы модели, состоящие из двух молекул нафталина, пирена и двух молекул пиренбутановой кислоты. Методом квантово-химического моделирования с использованием функционала плотности были найдены оптимальные расстояние между молекулами (от 1 до 1,85 Å) и их взаимное расположение. Моделирование показало возможность образования химических связей между соответствующими атомами углерода в молекулах полициклических ароматических углеводородах.

Проведено исследование влияния природы катализаторов на дегидрирование молекул ароматических углеводородов и процесс синтеза графена. Путем молекулярного моделирования были найдены наиболее оптимальные материалы для катализаторов – Ni и Pt. Но учитывая стоимость материалов, предпочтение может быть отдано никелю.

4. Проведено исследование монослоев ароматических углеводородов (нафталина, пирена и пиренбутановой кислоты) на границе раздела «вода-воздух» и их смесей с поверхностно-активным веществом (арахиновой кислоты). Выявлено, что углеводородная цепь в составе молекулы пиренбутановой кислоты позволяет достичь большей упорядоченности монослоя молекул, содержащих полиароматическую часть, т.е. такие вещества способны самостоятельно образовывать плотноупакованный монослой на поверхности водной субфазы (рост давления в конце сжатия МС достигает 58 мН/м), в отличие от нафталина и пирена (у которых рост давления практически не регистрируется). Предложена феноменологическая модель, согласно которой в смесях с арахидоновой кислотой (нафталина и пирена), когда углеводородная цепь не в составе молекулы, в системе могут наблюдаться формирование сложных вариантов упаковок амфифильных и неамфифильных молекул: в частности, когда молекулы ароматических углеводородов встраиваются в пространства между углеводородными цепями молекул ПАВ, или когда они надстраивают второй монослой поверх углеводородных цепей молекул ПАВ (согласно данным, полученным в результате моделирования монослоя смеси методом молекулярной динамики) или формируя колончатые

структуры подобно молекулам дискотических жидкокристаллических молекул (на основании поведения скачка потенциала).

5. Также было проведено исследование специфики формирования монослоев пирена, пиренбутановой кислоты и смеси пирена, нафталина и арахидоновой кислоты при различных уровнях рН субфазы. Для молекул с полярными группами –COOH (пиренбутановая кислота и смеси нафталина и пирена с арахидоновой кислотой) наблюдается сдвиг изотерм сжатия

в сторону меньших значений удельных площадей, что связано с ионизацией атомов водорода, содержащихся в полярной группе –COOH. Исключением служит кривая изотермы для пиренбутановой кислоты в щелочной среде, где происходит отклонение графика в сторону меньших площадей, что может объясняться протеканием реакций с замещением водорода из полярной группы –COOH ионом Na. Для смеси чистого пирена наблюдается смещение кривых изотерм, при изменении рН в кислую и щелочную среду, правее относительно нейтральной среды, что может быть связано с внутренним перераспределением заряда в нейтральных молекулах полиароматических углеводородов и возникновением разноименно заряженных областей – в центре и на периферии.

6. Предложена новая стратегия подвода катализатора к монослою молекул полиароматических углеводородов на водной субфазе не в виде ионов никеля, а в виде наночастиц никеля. В связи с этим апробированы методы химического восстановления никеля гидразин–гидратом из его солей при использовании этиленгликоля и цетилтриметиламмония бромида в качестве стабилизатора.

Список использованных источников

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

2 Губин, С. П. Графен и родственные наноформы углерода / С. П. Губин, С. В.Ткачев. М. : Либроком, 2012. 104 с.

3 Глуховской, Е. Г., Чернова, Р. К. Нанотехнологии на границах раздела / Е. Г. Глуховской, Р. К. Чернова, Н. Н. Беглецова, О. А. Шинкаренко и др. // Саратов : Саратовский источник, 2017. 105 с.

4 Shinkarenko, O. A., Safonov, R. A., Kolesnikova, A. S. Naphthalene condensation as a means of producing nanostructured graphene / O. A. Shinkarenko, R. A. Safonov, A. S. Kolesnikova, A. J. K. Al-Alwani, M. V. Pozharov, E. G. Glukhovskoy // Applied Surface Science. 2017. V. 424. P. 177-173.

5 Kolesnikova, A. S., Safonov, R. A., Shinkarenko, O. A. Graphene Synthesis from Naphthalene Molecules on Top of Langmuir Monolayer / A. S. Kolesnikova, R. A. Safonov, O. A. Shinkarenko et al. // The Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2017. V. 5. P. 33-40.

6 Shinkarenko, O. A., Pozharov, M. V., Kolesnikova, A. S. Catalytic pyrene and pyrene butyric acid condensation as a means of producing graphene / O. A. Shinkarenko, M. V. Pozharov, A. S. Kolesnikova, A. S. Chumakov et al. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2018. V. 9. P. 106-109.

7 Rempala, P. Investigation of the Mechanism of the Intramolecular Scholl Reaction of Contiguous Phenylbenzenes / P. Rempala, J. Kroulík // Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 15002-15003.