

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

**ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА ГРАФЕНОПОДОБНЫХ
СТРУКТУР ИЗ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ
ПРОИЗВОДНЫХ**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента магистратуры 2 курса 203 группы
направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»
профиль «Нанотехнологии, диагностика и синтез современных материалов»
факультета nano- и биомедицинских технологий

Терентьева Антона Сергеевича

Научный руководитель
доцент, к.ф.-м.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Е.Г. Глуховской

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой
профессор, д.ф.-м.н.

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Саратов 2020

Введение. Одним из наиболее важных элементов периодической системы на планете является углерод. Уникальной особенностью данного химического элемента является широкое разнообразие форм, в которых он встречается в мире. Каждая из его аллотропных модификаций имеет уникальные свойства. Одной из наиболее перспективных форм углерода является графен и его производные.

Графен – это двумерная аллотропная модификация углерода, в которой его атомы, расположенные в одной плоскости, находятся в состоянии sp^2 гибридизации и образуют двумерную гексагональную решетку, в которой соединены посредством π и σ связей. Наличие указанных связей в графене напрямую связывают с проявлением его уникальных электрофизических свойств. В частности, слои графена обладают высокими значениями электропроводности и подвижности носителей заряда, что при малых физических объемах графена делает его материалом, перспективным для использования в микро- и нанoeлектронике [1].

В настоящее время получение бездефектного листа графена большой площади является актуальной и перспективной задачей материаловедения и химической технологии. Несмотря на наличие большого количества работ, в которых используют моно- и многослойные пленки графена, главной проблемой является создание непрерывной бездефектной пленки с однородными свойствами, такими как проводимость и сопротивление.

Целью выпускной квалификационной работы является изучение возможности получения сплошного монослоя графена из ароматических соединений.

На основе поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. провести анализ литературных данных, посвященных способам формирования графена и его пленок;
2. методами математического моделирования изучить свойства ароматических молекул;

3. изучить процесс формирования монослоя молекул ароматических соединений на примере молекул пирена;

4. оценить возможность проведения синтеза графена в ленгмюровском монослое на поверхности водной субфазы.

Дипломная работа занимает 68 страниц, имеет 34 рисунка, 13 формул и 3 таблицы.

Обзор составлен по 92 информационным источникам.

Во введение рассматривается актуальность работы, устанавливается цель и выдвигаются задачи для достижения поставленной цели.

Первый раздел представляет собой аналитический обзор публикаций по методам получения графена различными методиками, такими как «сверху-вниз» и «снизу-вверх», где были приведены достоинства и недостатки этих методов, а также проведено сравнение этих методов между собой.

Во втором разделе описаны методы математического моделирования, которые позволяют прогнозировать получение тонких пленок и помогают рассчитать свойства систем молекул, прежде чем их использовать на практике. Проведен расчет геометрии, а также описаны свойства простых и сложных ароматических молекул.

В третьем разделе был исследован процесс формирования монослоя молекул ароматических соединений на примере пирена и пирен-бутановой кислоты, а также проведена оценка возможности синтеза графена в ленгмюровском монослое на поверхности водной субфазы.

Основное содержание работы

Методы синтеза графена. В настоящее время можно выделить два принципиально разных подхода к получению графена и его производных: так называемая, концепция «сверху-вниз», заключающаяся в отщеплении слоев графена от высокоориентированного пиролитического графита, и «снизу-вверх», основанная на получении графена химическими методами путем его осаждения из газовой фазы [2-6]. Также в подходе снизу-вверх можно выделить синтез, основанный на формировании графеновых листов из моно- и

полициклических ароматических углеводородов. В данном случае находятся методы, связанные с формированием упорядоченных пленок графена. Традиционным методом, который можно отнести к данному направлению, можно назвать плазмо-химическое осаждение графена из газовой фазы, который позволяет получать высокоупорядоченные пленки графена на твердых подложках. В то же время, одной из не столь сильно распространенных технологий является технология Ленгмюра-Блоджетт, которая позволяет формировать высокоупорядоченные пленки органических молекул и наноразмерных объектов на границе раздела вода-воздух, и переносить их на твердые подложки.

Механическое расщепление пиролитического графита. Одной широко используемой группой методов получения графена является механическое расщепление высокоориентированного пиролитического графита.

Пиролитический графит - это материал, который получают в результате пиролиза углеводородов при температурах порядка 1000-2500°C. Также как и графен пиролитический графит обладает рядом уникальных свойств, такими как высокая электро- и теплопроводность и механическая прочность.

При этом важным является наличие анизотропии свойств в этом материале. В частности, расстояние между атомами углерода, находящимися в узлах гексагональной решетки графита, меньше, чем расстояние между двумя находящимися друг под другом участками решетки (рисунок 1).

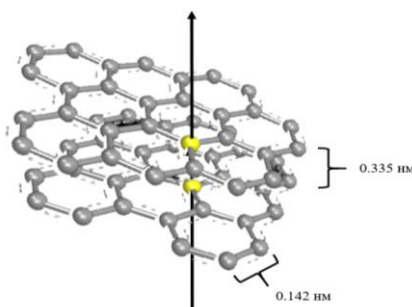


Рисунок 1 – Расстояние между атомами углерода, находящимися в одной и в параллельных плоскостях пирографита [7]

Такая структура графита приводит к тому, что появляется возможность механически отделить два параллельных слоя графита друг от друга. Поэтому

механические методы получения графена основаны на приложении механических сил, которые отделяют графеновые листы в графите друг от друга. Кроме того, эти методы не вызывают химической модификации графена.

Скотч-метод. Одним из методов, который относится к этой группе, является ленточный или скотч-метод. Суть метода заключается в помещении графита между двумя клейкими поверхностями и отслаивании графита в более тонкие слои путем отрыва одной поверхности от другой [8].

Распаковывание углеродных нанотрубок. Кроме того к группе методов, относящихся к концепции «сверху-вниз», можно отнести метод получения графена, основанный на распаковывании углеродных нанотрубок. Данным методом можно получить графеновые наноленты. Распаковка проводится несколькими способами – химическими методами с использованием окислителей, например H_2SO_4 , KMnO_4 , отслоением многостенных углеродных нанотрубок с последующей фильтрацией, разрезанием углеродных трубок при помощи металлических наночастиц или путем воздействия высокоэнергетического излучения [9-11].

Химическое осаждение из газовой фазы. Другой технологический подход к формированию графена основан на процессе самоупорядочивания атомов углерода в отсутствие кислорода при высокотемпературном разложении углеродосодержащих материалов. Одним из широко используемых методов, относящимся к данному направлению, является метод химического осаждения из газовой фазы (CVD). Метод является наиболее часто используемым, поскольку графен, получаемый с его помощью, удовлетворяет большинству требований, предъявляемых для потенциального применения в электронике, а именно большая площадь поверхности и малая степень дефектности, что выгодно отличает его от методов отслаивания [12,13].

Метод эпитаксиального роста. Иным методом формирования слоев графена является метод эпитаксиального роста. Метод заключается в формировании пленки графена на поверхности твердой подложки при ее охлаждении [14-16]. Наиболее часто в этом методе используют подложки из

карбида кремния (SiC), где они используются и как источник углерода, так и как непосредственно подложка.

Математическое моделирование ароматических углеводородов.

Одним из методов, который позволяет прогнозировать получение тонких пленок, является математическое моделирование. Методы математического моделирования используются для расчета свойств систем, прежде чем начать изучать их поведение на практике. Существует два качественных подхода при моделировании различных систем – моделирование методами молекулярной динамики и квантово-химическое моделирование. Основные отличия методов заключаются в информации, которую можно получить их применением, что, в свою очередь, определяется концепцией методов.

Основы математического моделирования в ArgusLab. Программная среда ArgusLab позволяет применение методов молекулярной динамики для расчета конформации молекулы. Также в ее инструментарии находятся подходы, способные обеспечить расчет свойств молекул методами квантовой химии. В частности, программный комплекс позволяет произвести расчет дипольного момента молекулы, спектра плотности электронных состояний, энергию образования молекулы. Оптимизация геометрии молекулы осуществляется методом молекулярной динамики с использованием метода UFF (метод универсальных сил). Расчет свойств молекул производится квантово-механическими методами AM1, PM3 и MNDO.

Моделирование и изучение свойств ароматических углеводородов.

Расчет геометрии молекул проводился в программной среде ArgusLab 4.0.1. Оптимизация геометрии молекулы проводилась методом молекулярной механики (поле универсальных сил). Расчет свойств молекулы осуществлялся с использованием гамильтониана INDO1. Максимальное количество итераций – 1000.

Сравнение свойств молекул простых и сложных углеводородов. Было проведено моделирование геометрии простых и сложных полиароматических углеводородов, а также рассчитаны некоторые их свойства и распределение

электростатического потенциала по поверхности молекулы. Для удобства анализа величины свойств молекул представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства молекул ароматических углеводородов

Вещество	Количество циклов	Дипольный момент, Д	Теплота образования, ккал/моль	Энергия гидратации, ккал/моль
Бензол	1	$8,8 \times 10^{-5}$	22,13	-2,11
Нафталин	2	$3,7 \times 10^{-4}$	40,74	-2,3
Антрацен	3	$1,6 \times 10^{-5}$	62,88	-2,68
Фенантрен	3	$2,3 \times 10^{-2}$	57,4	-2,59
Хризен	4	$1,3 \times 10^{-4}$	76,17	-2,94
Пирен	4	$6,4 \times 10^{-5}$	67,31	-2,4
Бензопирен	5	$2,6 \times 10^{-2}$	95,92	-2,79
Азулен	2	$6,6 \times 10^{-2}$	263,32	-2,19
Трифенилен	4	$5,9 \times 10^{-4}$	78,29	-2,89
Коранулен	5	$4,2 \times 10^{-4}$	102,96	-2,26
Коронен	6	$6,8 \times 10^{-4}$	105,51	-2,93
Овален	10	$0,9 \times 10^{-3}$	173,41	-2,91
Кекулен	12	$1,2 \times 10^{-3}$	262,5	-4,66

В таблице 2 приведены значения дипольного момента для каждой из координатных осей для молекул бензола, антрацена и нафталина.

Таблица 2 – Значения дипольного момента молекул нафталина, антрацена и бензола в проекциях на координатные оси

Название	X, Д	Y, Д	Z, Д	Длина, Д
Бензол	$7,4 \times 10^{-5}$	$4,8 \times 10^{-5}$	0	$8,8 \times 10^{-5}$
Нафталин	$6,4 \times 10^{-5}$	$3,6 \times 10^{-4}$	0	$3,7 \times 10^{-4}$
Антрацен	$7,3 \times 10^{-7}$	$1,6 \times 10^{-5}$	0	$1,6 \times 10^{-5}$

Изучение процесса формирования ленгмюровских монослоев. Для изучения процесса формирования монослоев ароматических углеводородов был выбран пирен, как представитель немодифицированных

полиароматических углеводов и его производная – пирен-бутановая кислота. В результате были получены изотермы сжатия монослоев пирена и пирен-бутановой кислоты, приведенные на рисунке 2.

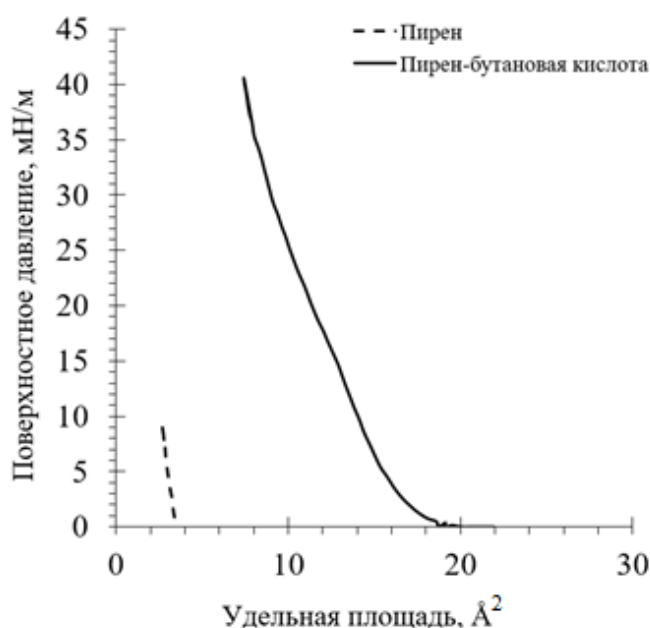


Рисунок 2 – Изотермы сжатия монослоев пирена и пирен-бутановой кислоты

Молекулы пирена при попадании на водную субфазу способны образовывать монослой. Теоретически, на основании структурной формы молекулы было предположено, что молекулы пирена обладают слабыми поверхностно-активными свойствами, что и было продемонстрировано на изотерме сжатия, показанной на рисунке 2. При минимальной площади монослоя максимально достигаемая величина поверхностного давления в монослой пирена составляет порядка 9 мН/м. При этом удельная площадь составляет величину, порядка 3,5 Å². Данное значение отличается от значения, полученного в ходе расчета равное 247 Å². Данное отличие может быть связано с тем, что при попытке сформировать монослой пирена отсутствие гидрофильной части молекулы приводит к повороту молекулы относительно поверхности водной субфазы, т.е. молекула пирена ориентируется под некоторым углом к водной субфазе. В отличие от пирена молекула пирен-бутановой кислоты обладает ярко выраженными поверхностно-активными свойствами. Максимально достигаемое значение поверхностного давления в монослой пирен-бутановой кислоты составляет 42 мН/м. При этом, обращаясь к

графику изменения сжимаемости монослоя, представленному на рисунке 3, можно отметить наличие нескольких фазовых состояний у монослоя пирен-бутановой кислоты.

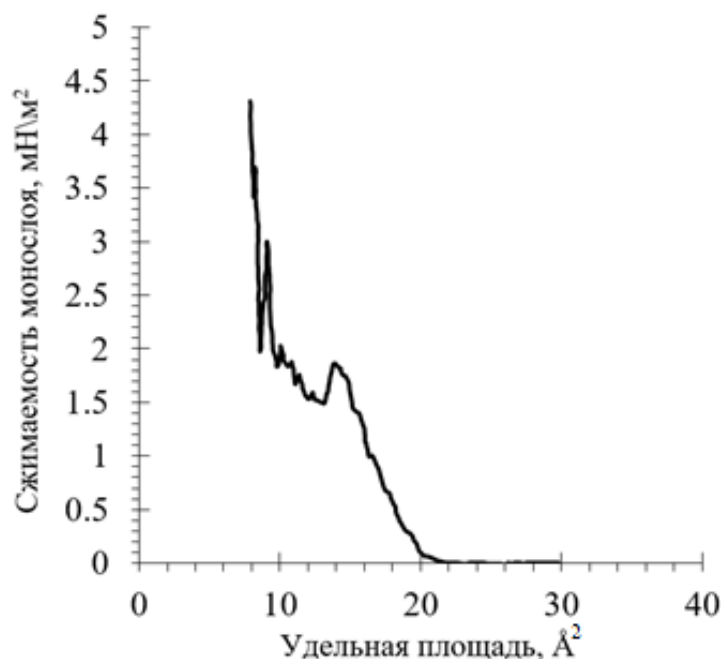


Рисунок 3 – График изменения сжимаемости монослоя пирен-бутановой кислоты

Так при значениях удельных площадей больших, чем 22 Å^2 , монослой находится в газовой фазе. Фазовый переход газ-двумерная жидкость происходит при значениях площадей, от 22 до 21 Å^2 , что связано со строением гидрофобной части молекулы, представляющей собой молекулу пирена. В конденсированном состоянии монослой удельная площадь монослоя составляет величину, порядка 21 Å^2 или при пересчете в площадь молекулы, считая ее ромбической формы – 380 Å^2 . Полученное значение сравнимо с расчетной площадью молекулы пирена, равной 247 Å^2 . Отличие вызвано наличием функциональной группы, пришитой к молекуле пирена. Дальнейшее сжатие монослоя приводит к структурной перестройке, связанной с переориентацией гидрофобных частей молекулы пирен-бутановой кислоты относительно поверхности воды. В то же время, наличие карбоксильной группы, пришитой к молекуле пирена, не позволяет ей достичь значений площадей для молекулы пирена. На рисунке 4 приведены графики изменения поверхностного

потенциала монослоя пирен-бутановой кислоты и изменение ее дипольного момента.

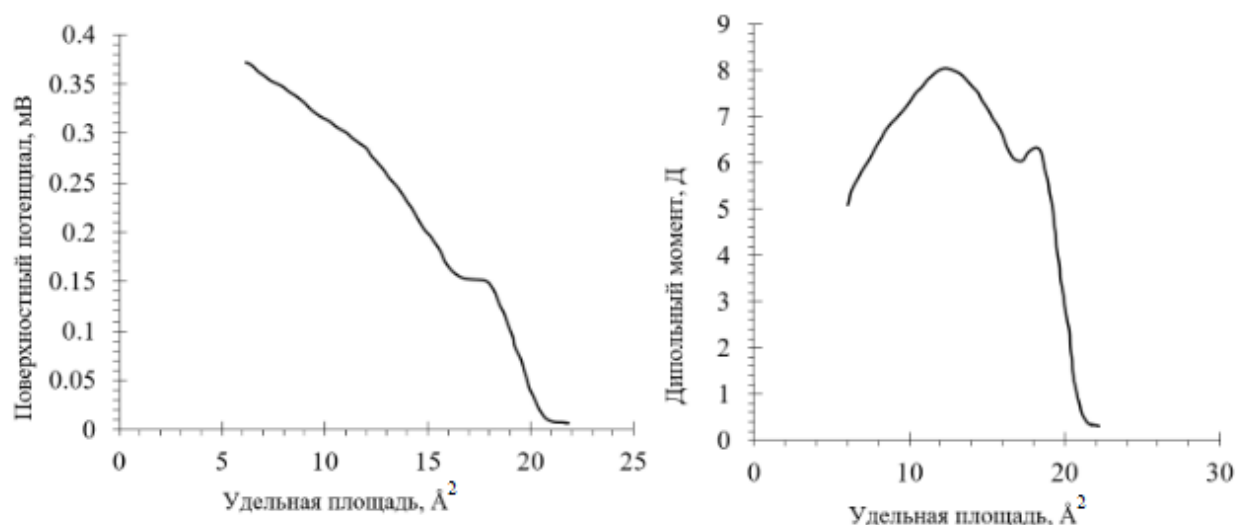


Рисунок 4 – Изменение поверхностного потенциала монослоя пирен-бутановой кислоты (слева) и дипольного момента молекулы (справа)

Заключение. Таким образом, можно сказать, что на сегодняшний день существует достаточное количество технологических подходов, позволяющих получать графеновые листы и пленки графена с высокой степенью структурного совершенства. В то же время существенной преградой при этом является технологические трудности, связанные как с наличием серьезных требований, предъявляемых к технологическим условиям, так и в необходимости наличия дорогостоящего оборудования и квалифицированного инженерно-технического персонала.

Также стоит отметить ряд проблем, связанных с необходимостью дополнительного контроля свойств твердых подложек, поскольку наличие в них дефектов приведет к флуктуации свойств графеновых пленок. Вероятным решением данной проблемы является формирование пленок графена на основе их коллоидных растворов методами физической химии, например с использованием технологии Ленгмюра-Блоджетт.

В ходе выполнения магистерской работы были получены следующие результаты:

- был проведен анализ литературы, посвященной способам формирования графена и его пленок;
- было выявлено, что в настоящее время все подходы можно разделить на две концепции – снизу-вверх и сверху-вниз;
- установлено, что наиболее перспективными являются группы подходов концепции снизу-вверх, поскольку их реализация предполагает получение как коллоидных растворов графена, так и его тонких пленок;
- было выявлено, что одним из перспективных подходов к созданию тонких пленок графена являлась технология Ленгмюра-Блоджетт и основным ее недостатком в данном направлении являлось отсутствие необходимого количества информации о подходах к созданию бездефектной пленки графена;
- была смоделирована структура простых и сложных молекул ароматических углеводородов, содержащих различное число циклов, объединенных в молекулы по разным принципам;
- было установлено, что из молекул пирена и пирен-бутановой кислоты возможно сформировать сплошной ленгмюровский монослой на поверхности водной субфазы. При этом основным недостатком использования пирена являлось то, что его молекулы обладают тенденцией к изменению пространственной ориентации в монослое при его сжатии.

На основании вышесказанного был сделан вывод о том, что несмотря на возможность формирования монослоев ароматических углеводородов на поверхности воды, задача об их сшивке при помощи проведения реакции Шолля не может быть реализована на данном этапе, поскольку вначале необходимо подобрать производную ароматических углеводородов, которая способна формировать пленку с параллельной ориентацией циклов относительно поверхности водной субфазы, и сохранять заданную степень упорядоченности в большом интервале значений поверхностных давлений.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Mikhailov, S. Physics and applications of graphene experiments / S. Mikhailov. – Croatia : Intech, 2011. – 541 p.
- 2 Katsnelson, M. I. Zitterbewegung, chirality, and minimal conductivity in grapheme / M. I. Katsnelson // Eur. Phys. J. – 2006. – № 51. – P. 157-160.
- 3 Huang, Y. Reliable exfoliation of large-area high-quality flakes of graphene and other two-dimensional materials / Y. Huang, E. Sutter, N. N. Shi, J. Zheng, T. Yang, D. Englund // ACS Nano. – 2015. – № 9. – P. 10612-10620.
- 4 Park, S. Chemical methods for the production of graphenes / S. Park, R. S. Ruoff // Nat Nanotechnol. – 2009. – № 4. – P. 217-224.
- 5 Leon, V. Exfoliation of graphite with triazine derivatives under ball-milling conditions: preparation of few-layer graphene via selective noncovalent interactions / V. Leon, A. M. Rodriguez, P. Prieto, M. Prato, E. Vazquez // ACS Nano. – 2014. – № 8. – P. 563-571.
- 6 Фейнман, Р. Ф. Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики / Р. Ф. Фейнман // Рос. хим. ж-л. – 2002. – № 5. – С. 4-6.
- 7 Chung, D. D. L. Review Graphite / D. D. L. Chung // J. Mater. Sci. – 2002. – № 37. – P. 1475-1489.
- 8 Novoselov, A. Electric field effect in atomically thin carbon films / A. Novoselov, S. Geim, D. Morozov, Y. Jiang, S. Zhang // Science. – 2004. – № 306. – P. 666-669.
- 9 Kim, K. Graphene nanoribbons obtained by electrically unwrapping carbon nanotubes / K. Kim, A. Sussman, A. Zettl // ACS Nano. – 2010. – № 4. – P. 1362-1366.
- 10 Terrones, M. Sharpening the chemical scissors to unzip carbon nanotubes: crystalline graphene nanoribbons / M. Terrones // ACS Nano. – 2010. – № 4. – P. 1775-1781.
- 11 Elias, A. L. Longitudinal cutting of pure and doped carbon nanotubes to form graphitic nanoribbons using metal clusters as nanoscalpels / A. L. Elias, A. R. Botello-Mendez, D. Meneses-Rodriguez, V. Jehova Gonzalez, D. Ramirez-

Gonzalez // Nano Lett. – 2010. – № 10. – P. 366-372.

12 Zhong, Y. Graphene: fundamental research and potential applications / Y. Zhong, Z. Zhen, H. Zhu // FlatChem. – 2017. – № 4. – P. 20-32.

13 Ambrosi, A. Graphene and its electrochemistry an update / A. Ambrosi, C. K. Chua, N. M. Latiff, A. H. Loo, C. H. A. Wong, A. Y. S. Eng // Chem Soc Rev. – 2016. – № 45. – P. 2458-2493.

14 Heer, W. A. Epitaxial grapheme / W. A. Heer, C. Berger, X. Wu, P. N. First, E. H. Conrad, X. Li // Solid State Commun. – 2007. – № 143. – P. 92-100.

15 Kumar, B. Growth protocols and characterization of epitaxial graphene on SiC elaborated in a graphite enclosure / B. Kumar, M. Baraket, M. Paillet, J. R. Huntzinger, A. Tiberj, A. G. M. Jansen // Physica E. – 2016. – № 75. – P. 7-14.

16 Tetlow, H. Growth of epitaxial graphene: theory and experiment / H. Tetlow, J. Posthuma de Boer, I. J. Ford, D. D. Vvedensky, J. Coraux, L. Kantorovich // Phys Rep. – 2014. – № 5. – P. 195-295.