

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ,
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 549.212+544.023.2+544.72.023.22+544.723.5+544.723.2

СИНТЕЗ ГРАФДИНОВ, ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ МОРФОЛОГИИ
И СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВОДОРОД-АДСОРБЦИОННЫХ
СВОЙСТВ ГРАФЕНОВ И ГРАФДИНОВ

© 2023 г. А. П. Солдатов^{а,*}, А. Д. Будняк^а, А. Н. Кириченко^б, А. М. Илолов^а

^а Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия

^б Частное учреждение Государственной корпорации по атомной энергии “Росатом”

“Проектный центр ИТЭР”, Москва, Россия

*e-mail: Soldatov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 02.02.2023 г.

После доработки 27.03.2023 г.

Принята к публикации 28.03.2023 г.

Графдины (ГД) являются двухмерной углеродной наноструктурой, содержащей атомы углерода с sp - и sp^2 -гибридизацией, причем sp -гибридизированные атомы образуют сопряженные связи, входящие в состав линейных цепей, соединяющих 6-членные углеродные циклы. Результаты сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рамановской спектроскопии показали, что ГД имеют однородную поверхность и содержат сопряженные $-C\equiv C-C\equiv C-$ связи. Исследована водород-адсорбционная способность ГД и проведен сравнительный анализ адсорбции водорода в ГД, графенах, графеновых нанотрубках и графеновых структурах, сформированных на цеолитах. Показано существенное влияние подложки, на которой формируется углеродная наноструктура, на ее адсорбционную способность. Рассмотрена возможность и перспективность синтеза графенов на катализаторах для повышения их эффективности в процессах гидрирования.

Ключевые слова: графдиновые наноструктуры, синтез наноразмерных графдинов (ГД), исследование их морфологии, строение графдина, ацетиленовые связи в ГД, адсорбция водорода в углеродных наноструктурах, влияние морфологии и подложки

DOI: 10.31857/S0044453723100229, EDN: PN XVFN

В 1968 г была опубликована работа [1], в которой было предсказано существование новых аллотропных форм углерода. В 1987 г. выходит публикация [2], авторы которой предсказывают существование новой наноструктуры углерода — графина и оценивают ее термодинамические и электронные свойства, показывая, в частности, что энергия образования ее кристаллической формы составляет 12.4 ккал/моль, что существенно меньше, чем для других углеродных структур, содержащих ацетиленовые связи. В теоретическом исследовании [3] было показано, что графдин наиболее стабильная углеродная наноструктура, содержащая две ацетиленовые связи и имеющая теплоту образования 18.3 ккал/г-атом С. Была проведена оценка электронной структуры, мобильности носителей заряда и механических свойств, результаты которой показали, что графдин должен обладать хорошими газоразделительными и водород-адсорбционными свойствами. В 2000 г. были впервые получены молекулярные сегменты графдина [4] и только в 2010 г. он был

успешно синтезирован путем перекрестной (cross-coupling) реакции на поверхности медной фольги [5]. Было показано, что пленка графдина толщиной ~1 мкм обладает превосходными полупроводниковыми свойствами. В следующем году, по аналогичной методике, в пористом оксиде алюминия с диаметром пор 200 нм, были получены графдиновые нанотрубки [6]. Эти работы положили начало достаточно интенсивному и всестороннему исследованию графдиновых структур (методы синтеза, механические и электрические свойства, морфология, допирование различными элементами и т. д. [7–33]). Необходимо отдельно отметить публикацию [34], в которой описан синтез и характеристики новой структуры — графтетрайна (graphtetrayne), которая аналогична графдину, но в мостиковых соединениях между углеродными кольцами содержит не две, а четыре ацетиленовые связи. Однако среди всего многообразия публикаций, работ, посвященных адсорбции водорода в ГД практически нет, хотя следует отметить одну теоретическую работу

[35], в которой рассмотрена возможность реализации данного процесса. В связи с этим, целью настоящей работы является синтез, исследование морфологии и оценка водород-адсорбционных свойств графдинов, а также сравнительный анализ адсорбции водорода и его реакционной активности в ГД, графенах, графеновых нанотрубках и графеновых структурах, сформированных на цеолитах, что представляет перспективный подход в создании новых каталитических систем для реакций гидрирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ГД был проведен по схеме, описанной в [5], путем взаимодействия раствора гексакиса в ТГФ с тетра-*n*-бутиламмоний фторидом (1М в ТГФ) с образованием гексаэтинил бензола, раствор которого в пиридине, в присутствии медной фольги, являющейся катализатором и подложкой для формирования ГД, в результате cross-coupling реакции, формирует на ее поверхности графдиновые наноструктуры. Использовали круглые образцы фольги диаметром 12–30 мм, которые последовательно обрабатывали ультразвуком в 1М HCl, ацетоне и этаноле в течение 15 мин, сушили аргоном и немедленно загружали в реактор для синтеза.

Морфологию графдинов исследовали с использованием полевых эмиссионных растровых электронных микроскопов марки JSM-4300F и 6700F с приставкой для энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС) JED-2300F фирмы JEOL (Япония). Прибор 6700F был оснащен так называемым “холодным” катодом, что позволило в условиях высокого вакуума (порядка 10^{-8} Па) получать изображение микрорельефа поверхности с разрешением 1 нм при ускоряющем напряжении 15 кВ. Просвечивающую электронную микроскопию проводили на приборе JEM-2010 с EDS приставкой (элементный анализ).

Рентгеновские фотоэлектронные спектрометры снимали на приборе PHI5500VersaProbeII, имевшем в качестве источника возбуждения монохроматизированное Al K_{α} -излучение ($h\nu = 1486.6$ эВ) мощность –50 Вт, диаметр 200 мкм. Атомные концентрации определяли по обзорным спектрам методом факторов относительной элементной чувствительности. Энергии связи, $E_{св}$, фотоэлектронных линий $1s$ определяли по спектрам высокого разрешения (ВР), снятым при энергии пропускания анализатора 23.5 эВ и плотности сбора данных 0.1 эВ/шаг. Спектры ВР Cu_{2p_3} снимали при энергии пропускания анализатора 46.95 эВ и плотности сбора данных 0.2 эВ/шаг. Аппроксимацию спектров выполняли нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса–Лоренца. Калибровка

шкалы энергии связи, $E_{св}$, проведена по $Au4f - 83.96$ эВ и $Cu_{2p_3} - 932.62$ эВ.

Рамановские спектры были получены с помощью спектрометра In Via Raman Microscope (производства компании Renishaw, Великобритания) со встроенным микроскопом. Спектры были получены с использованием решетки 1200 штр/мм и объектива $\times 50$ в геометрии обратного рассеяния: лазерный луч фокусировался на объекте той же линзой, которая собирала рассеянное от объекта излучение. Для возбуждения спектров комбинационного рассеяния использовался лазер с длиной волны 785 и 532 нм. Для обработки спектров использовалось оригинальное программное обеспечение от производителя спектрометра WiRe 5.3. Производилось сглаживание спектров и вычитание фона.

Насыщение ГД водородом проводили при давлении 9.2–12.2 МПа в течение 20–24 ч при комнатной температуре.

Десорбцию водорода из ГД осуществляли в автоклаве, в атмосфере азота, без избыточного давления. Образцы нагревали до температуры 450°C, поскольку была вероятность хемосорбционного механизма адсорбции водорода [36], и выдерживали в течение 45 мин. “Чистый” объем автоклава (без учета объема термопары и помещаемого образца) составлял 135.0 см³.

Определение количества адсорбированного водорода проводили с использованием хроматографического анализа. Для этого газ из автоклава, после десорбции водорода из ГД, собирали в вакуумированную газовую пипетку, которую предварительно дважды продували азотом. Количество поглощенного водорода определяли методом газо-адсорбционной хроматографии с детектором по теплопроводности, газ-носитель – гелий. Разделение проводили на колонке с молекулярными ситами NaX (2 м $\times$ 4 мм), температура термостата колонок – 50°C, термостата детектора – 120°C, ток моста – 120 мА. Объем проб составлял 250 мкл. Ошибка определения – $\pm 5.0\%$ относительных.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показано изображение пленки графдина на медной подложке с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM). При небольшом увеличении (рис. 1 а, б) морфология пленки достаточно однородна и непрерывна, хотя присутствуют неоднородности и шероховатости, которые повторяют рельеф подложки. Это свидетельствует о достаточной гибкости графдиновой пленки. При высоком увеличении (рис. 1в, г) на изображении некоторых образцов появляется ячеистая структура: темные фрагменты ГД, разделены более светлыми тонкими фрагмента-

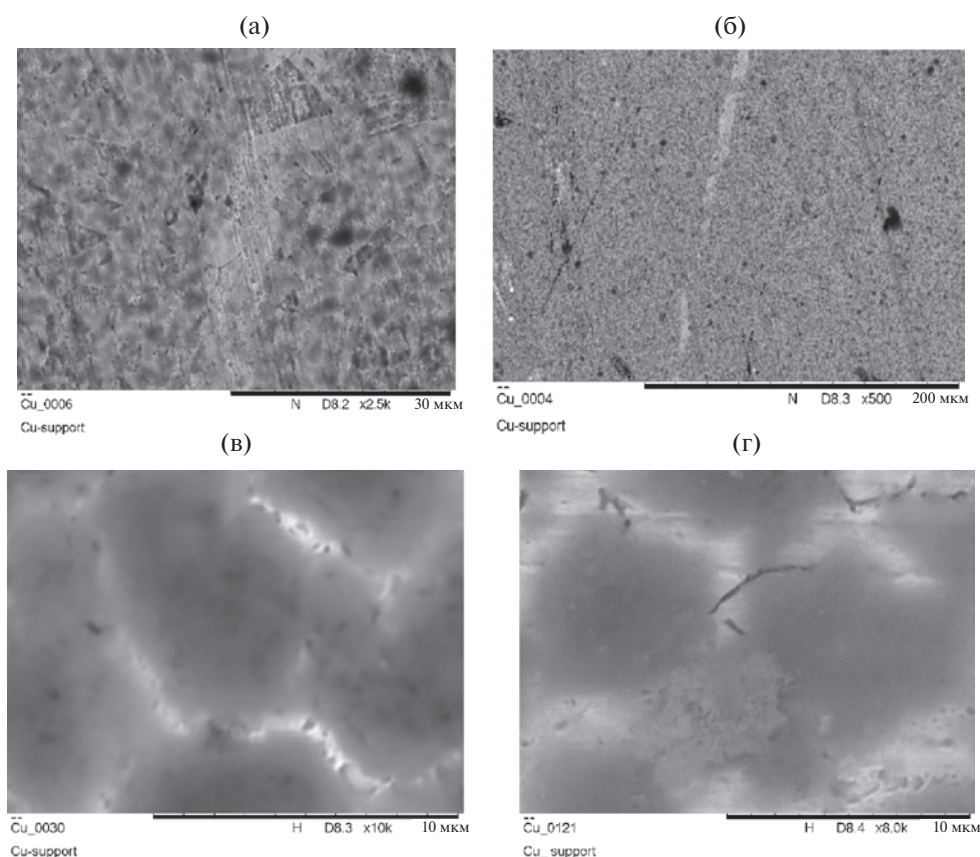


Рис. 1. СЭМ-изображения графдиновых пленок, синтезированных на медной фольге при невысоком (а, б) и высоком разрешении (в, г).

ми, причем именно на этих фрагментах присутствуют явно разупорядоченные участки ГД. Вероятно, эти дефекты морфологии связаны с микро-рельефом медной фольги.

На рис. 2 приведены результаты ПЭМ высокого разрешения и дифракции электронов для графдиновых пленок, сформированных на фольге. Рисунки 2 а и б иллюстрируют морфологию, показывая, что синтезированные графдины не имеют дефектов и дислокаций. В то же время, на рис. 2б наблюдается область разупорядоченной структуры. Изображение HRTEM, совместно с ее рисунком быстрого преобразования Фурье (FFT) (рис. 2в), показывает, что ГД представляет собой монокристалл. Это подтверждается дифракцией электронов (рис. 2в), которая показывает высокую кристалличность полученных ГД.

В обзорном РФЭС-спектре, приведенном на рис. 3а, видно преобладание пика $C1s$ при 284.5 эВ, который идентичен энергии связи для орбитали $C1s$. Наличие пика $O1s$ при 532.2 эВ обусловлено адсорбцией воздуха в графдине. Применение к полученным спектрам процедуры вычитания фона Ширли, а также с использованием смешанных функций Лоренца и Гаусса, $1C$ пик может быть в

основном развернут на три под-пика при 284.6, 285.4 и 287.0 эВ, которые соответствуют $C1s$ -орбитали $C=C$ (sp^2), $C\equiv C$ (sp) и $C-O$ соответственно (рис. 3б).

На рис. 4 даны рамановские спектры графдина до и после обработки с использованием оригинального программного обеспечения. На спектрах видны четыре пика при 1373, 1588, 1918 и 2136 cm^{-1} соответственно. Пик при 1588 cm^{-1} соответствует рассеянию первого порядка колебательных состояний E_{2g} , наблюдаемых для совпадающей по фазе удлинительной вибрации sp^2 -углеродных связей в ароматических кольцах, являющейся красным смещением, сравнимым с G -полосой графита [37]. Пик при 1373 cm^{-1} относится к поперечной вибрации sp^2 углеродных связей в ароматических кольцах, являющейся гипсохромным сдвигом, сравнимым с D -полосой графита [38], которая ассоциируется со структурными дефектами, аморфным углеродом и нарушением вибрации симметрии [24]. Отношение интенсивностей пика при 1373 cm^{-1} и пика при 1588 cm^{-1} составляет 0.67, что свидетельствует о достаточно неплохой упорядоченности графдина и относительно небольшой дефектности, а также

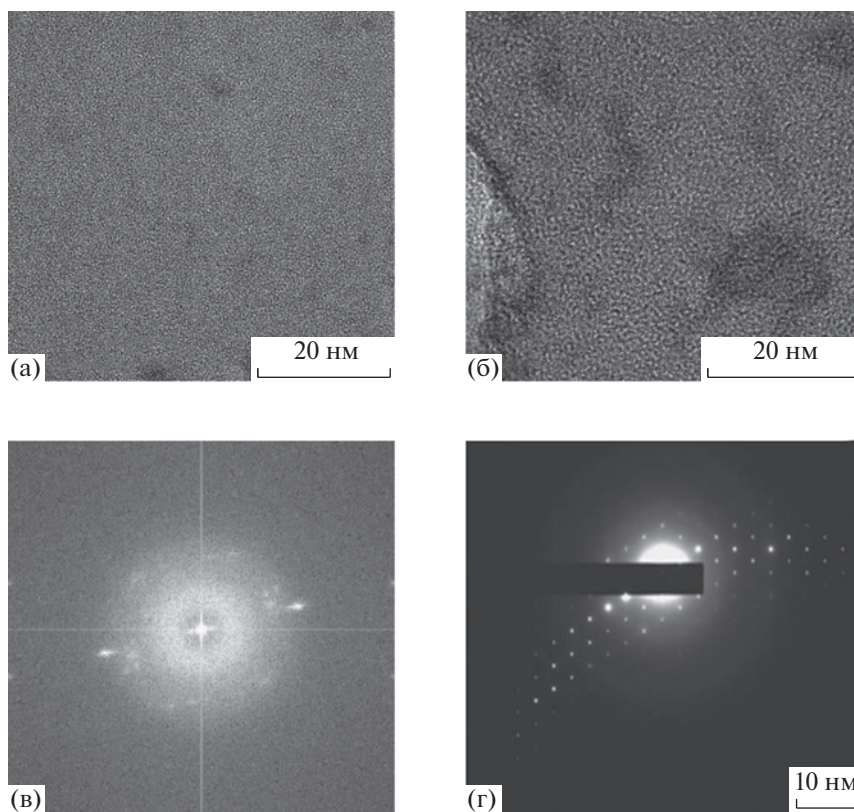


Рис. 2. Результаты ПЭМ высокого разрешения (а), после фильтрации методом Винера (б) и дифракции электронов (в) для графдиновых пленок, сформированных на медной фольге (г).

о его полислоистости [39]. Тем не менее, с полной уверенностью можно утверждать, что в синтезированных графдинах присутствуют нарушения их структуры, которые могут быть в виде вкрапления графитоподобных образований, локальной разупорядоченности и т.п. Пики при 1918 и 2136 см^{-1} относятся к колебаниям сопряженных тройных связей ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$).

Исследованию адсорбции водорода в углеродных наноструктурах посвящено весьма значительное количество работ, которые были отмечены в [40]. Несомненно, что способность адсорбировать водород у ГД, или отсутствие таковой, представляет значительный интерес.

Было проведено насыщение водородом, при давлении 12.1 МПа, 22 образцов фольги диаметром 18 мм и 19 образцов с $D = 24$ мм, с синтезированными на их поверхности ГД. После проведения десорбции, отбора газа из автоклава и его хроматографического анализа присутствия водорода, и даже его следов, не обнаружено.

В связи с этим, интересно провести сравнительный анализ результатов по адсорбции водорода в графенах (Г), ориентированных углеродных нанотрубках из графенов (ОУНТГ), синтезированных в порах мембран, цилиндрических и пла-

нарных графеновых наноструктурах (ЦПГНС), сформированных на цеолитах ЦВМ и ЦВН и ГД. Образование на цеолитах цилиндрических и планарных графенов вполне объяснимо, поскольку в их матрицах присутствуют как плоские участки, так и каналы различной формы. Следует отметить, что во всех случаях насыщение углеродных структур водородом проводили при комнатной температуре. В [36, 40, 41] проведено изучение адсорбции водорода в отмеченных структурах и установлено, что только ОУНТГ и ЦПГНС способны аккумулировать и сохранять H_2 . При этом показано, что адсорбция в ОУНТГ протекает по диссоциативному механизму, а в ЦПГНС по двум механизмам — хемосорбции и ассоциативной адсорбции, причем десорбция водорода из ОУНТГ происходит при 175°C, а из ЦПГНС при 450°C (хемосорбция) и при 250°C.

В таблице 1 приведены суммированные из [40, 36] результаты по адсорбции водорода в ОУНТГ и ЦПГНС, из которых видно, что графеновые структуры, синтезированные на цеолитах, аккумулируют $\sim$ в 2–2.5 раза больше водорода, чем ОУНТГ. Таким образом, очевидно влияние подложки, на которой сформированы Г, на их адсорбционные свойства. Графены, синтезированные на поверхности типичных катализато-

ров, цеолитов, имеющих большую площадь поверхности, содержащей активные центры, обладают значительно более высокой адсорбционной способностью к водороду. Помимо этого, адсорбированный водород имеет чрезвычайно высокую реакционную способность. В [43, 44] проведены исследования по созданию наноразмерных мембранных реакторов (НРМР) нового поколения с аккумулированным водородом, в которых выполнено некаталитическое гидрирование дещена-1 и нафталина водородом, адсорбированным в ОУНТГ, показавшее, что конверсия дещена-1 в декан начинает протекать при 250°C, а энергия активации этой реакции составляет 94.5 кДж/моль. Гидрирование нафталина протекает при 370°C с образованием 1,2,3,4-тетрагидронафталина, причем уже при 330°C в реакционной смеси присутствовали следовые количества тетралина. Для этой реакции энергия активации — 123.5 кДж/моль. Отметим: энергия активации реакций некаталитического гидрирования олефинов, в частности этилена, молекулярным водородом составляет ~180 кДж/моль, при этом на платиновом катализаторе, одном из лучших для этого процесса, — 40 кДж/моль [45], а в нашем случае — 94.5 кДж/моль.

Приведенные результаты позволяют считать, что, если, при проведении реакций гидрирования, на поверхности катализатора, будут синтезированы моно- или двухслойные ЦПГНС, это практически не уменьшит его активности. В то же время, водород, адсорбированный в ЦПГНС, и, обладающий чрезвычайно высокой реакционной способностью [43, 44], будет участвовать в реакции гидрирования наряду с водородом, активированным катализатором. Будет реализован эффект синергизма, что значительно повысит эффективность процесса, возможно, его селективность и другие технические показатели.

Проведен синтез графдина на медной фольге. С применением методов просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рамановской фотоэлектронной спектроскопии исследована его морфология. Показано, что графдин содержит мостиковые структуры, имеющие сопряженные ацетиленовые связи. Установлено, что насыщение графдина водородом, при комнатной температуре и давлении 12.1 МПа, не приводит к его ад-

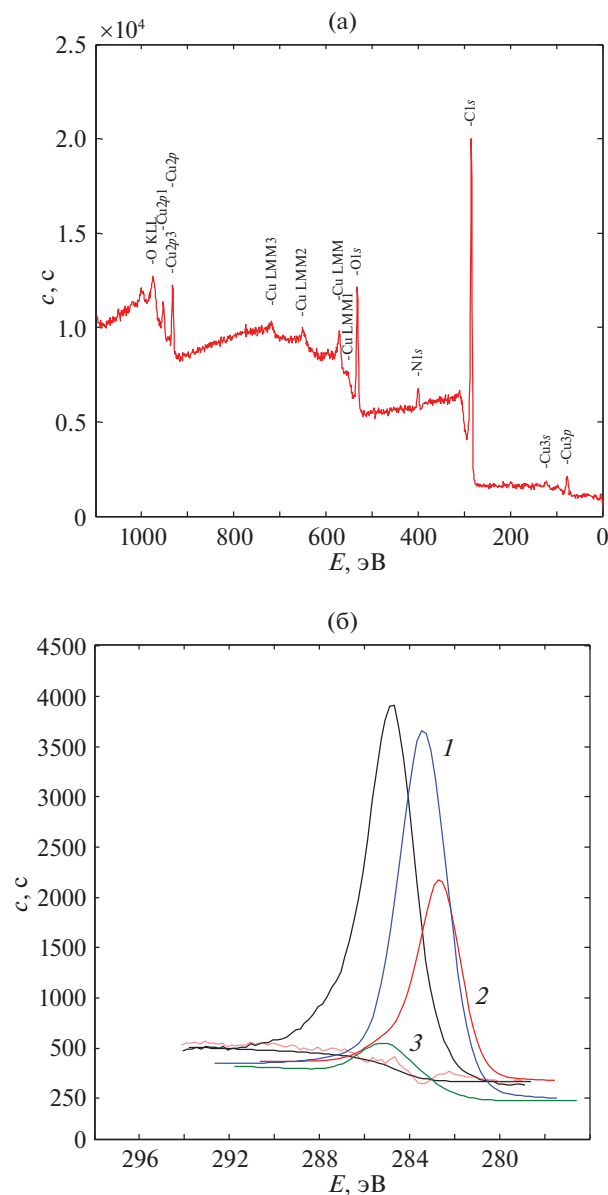


Рис. 3. Обзорный РФЭС-спектр графдина, синтезированного на медной фольге (а) и спектр графдина: синяя кривая (1) — C—C (sp), красная (2) — C—C (sp^2), зеленая (3) — C—O (б).

сорбции. В то же время, с большой долей вероятности, можно считать, что графдиновые нанотрубки (ГНТ), синтезированные в порах

Таблица 1. Среднее количество водорода, аккумулированное в ОУНТГ ($[H_2]_{\text{ОУНТГ}}$) и его адсорбция в ЦПГНС по ассоциативному ($[H_2]_{\text{ЦПГНС (I)}}$) и хемосорбционному ($[H_2]_{\text{ЦПГНС (II)}}$) механизмам [40, 42]

№	Адсорбент	$[H_2]_{\text{ЦПГНС (I)}}$	$[H_2]_{\text{ЦПГНС (II)}}$	$[H_2]_{\text{ЦПГНС (средн.)}}$	$[H_2]_{\text{ОУНТГ}}$
		см ³ /г			
1	ЦПГНС на ЦВМ	53.9	21.9	75.9	27.0
2	ЦПГНС на ЦВН	47.9	19.5	67.4	

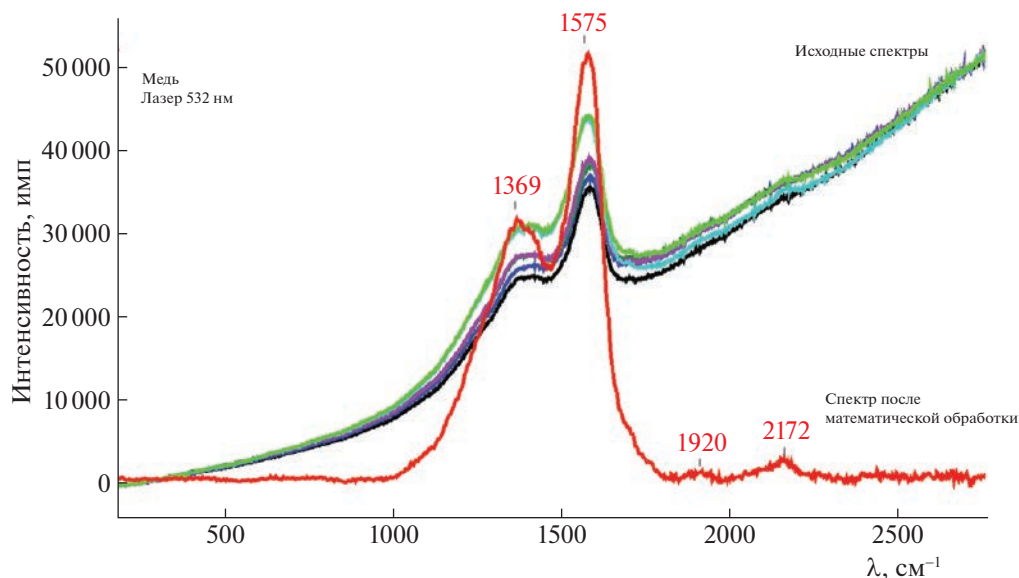


Рис. 4. Рамановский спектр графдина.

мембран или графдиновые системы на поверхности катализаторов, будут адсорбировать водород. Однако, поскольку конечной целью наших исследований является создание системы катализатор—углеродная наноструктура, приводящей к интенсификации процессов гидрирования, использование для этого графдиновых структур является бесперспективным, в связи со сложностями их синтеза.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Balaban A.T., Rentia C.C., Ciupitu E. // *Rev. Roum. Chim.* 1968. V. 13. P. 231.
- Baughman R., Eckhardt H., Kertesz M. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. № 11. P. 6687.
- Ivanovskii A.L. // *Prog. Solid State Chem.* 2013. V. 41. № 1. P. 1.
- Wan W.B., Brand S.C., Pak J.J. et al. // *Chem. A Eur. J.* 2000. V. 6. № 11. P. 2044.
- Li G.X., Li Y.L., Liu H.B. et al. // *Chem. Commun.* 2010. V. 46. P. 3.
- Li G., Li Y., Qian X. et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. P. 2611.
- Zhou J., Gao X., Liu R. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. № 24. P. 7596.
- Yang N., Liu Y., Wen H. et al. // *Nano.* 2013. V. 7. № 2. P. 1504.
- Huang C., Zhang S., Liu H. et al. // *Nano Energy.* 2015. V. 11. P. 481.
- Kuang C., Tang G., Jiu T. et al. // *Nano Lett.* 2015. V. 15. № 4. P. 2756.
- Gao X., Zhou J., Du R. et al. // *Adv. Mater.* 2015. <https://doi.org/10.1002/adma.201504407>
- Li J., Xu J., Xie Z. et al. // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. P. 1800548.
- Si H-Y., Mao C-J., Zhou J-Y. et al. // *Carbon.* 2018. V. 132. P. 598.
- Yao Y., Jin Z., Chen Y. et al. // *Ibid.* 2018. V. 129. P. 228.
- Shekar S.C., Swath R.S. // *Ibid.* 2018. V. 126. P. 489.
- Li C., Lu X., Han Y. et al. // *Nano Research.* 2018. V. 11. № 3. P. 1714.
- Pan Y., Wang Y., Wang L. et al. // *Nanoscale.* 2015. V. 7. P. 2116.
- Kan X., Ban Y., Wu C. et al. // *ACS Appl. Mater. & Interfaces.* 2018. V. 10. № 1. P. 53.
- Mortazavi B., Makaremi M., Shahrokhi M. et al. // *Carbon.* 2018. V. 137. P. 57.
- Dong Y., Zhao Y., Chen Y. et al. // *J. of Materials Sci.* 2018. V. 53. № 12. P. 8921.
- Huoliang Gu. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. № 23. P. 8679.
- Yuncheng Du. et al. // *Acc. Chem. Res.* 2020. V. 53. № 2. P. 459.
- Yang Z. et al. // *Comput. Mater. Sci.* 2019. V. 160. P. 197.
- Zuo Z., Li Y. // *Joule.* 2019. V. 3. P. 899.
- Hui L., Xue Y., Yu H. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. P. 10677.
- Guo J., Shi R.C., Wang R. et al. // *Laser Photonics Rev.* 2020. V. 14. P. 1900367.
- Yin C., Li J.Q., Li T.R. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. <https://doi.org/10.1002/adfm>
- Guo J., Shi R.C., Wang R. et al. // *Laser Photonics Rev.* 2020. V. 14. P. 1900367.
- Yan H., Yu P., Han G. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2019. V. 58. P. 746.
- Zhou J.Y., Xie Z.Q., Liu R. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. V. 11. P. 2632.

31. *Ly J.X., Zhang Z.M. Wang J. et al.* // WACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 32.
32. *Zuo Z., Shang H., Chen Y. et al.* // Chem. Commun. (Camb.). 2017. V. 53. P. 8074.
33. *Li R., Sun H., Zhang Ch. et al.* // Carbon. 2022. V. 188. P. 25.
34. *Gao J., Li J., Chen Y. et al.* // Nano Energy. 2018. V. 43. P. 192.
35. *Yang Z., Zhang Y., Guo M. et al.* // Comput. Mater. Sci. 2019. V. 160. P. 197.
36. *Солдатов А.П., Бондаренко Г.Н., Сорокина Е.Ю.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 2. С. 306. [*Soldatov A.P., Bondarenko G.N., Sorokina E.Yu.* // Russ. J. of Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 2. P. 282.]
37. *Tuinstra R., Koenig J.L.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 1126.
38. *Estrade-Szwarckopf H.* // Carbon. 2004. V. 42. P. 1713.
39. *Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 187401.
40. *Солдатов А.П.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 4. С. 483. [*Soldatov A.P.* // Russ. J. of Phys. Chem. A. 2020. V.94. № 4. P. 663.]
41. *Солдатов А.П., Кириченко А.Н., Татьянанин Е.В.* // Там же. 2016. Т. 90. № 7. С. 1038.
42. *Солдатов А.П.* // Там же. 2019. Т. 93. № 3. С. 398. [*Soldatov A.P.* // Ibid. 2019. V. 93. №3. P. 494.]
43. *Солдатов А.П.* // Там же. 2014. Т. 88. № 7–8. С. 1207. [*Soldatov A.P.* // Ibid. 2014. V. 88. № 8. P. 1388.]
44. *Солдатов А.П.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 5. С. 897. [*Soldatov A.P.* // Ibid. 2017. V. 91. № 5. P. 931.]
45. *Токабе И.К.* Катализаторы каталитические процессы. М.: Наука, 1993.