*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 10, с. 1457–1463*

## 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[a,*], А. Д. Будняк[a], А. Н. Кириченко[b], А. М. Илолов[a]**

[a] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия*

[b] *Частное учереждение 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≡C–C≡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:** PNXVFH

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-*н*-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 спектрометрии (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 $K_\alpha$-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 C1*s* 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 Au4*f* – 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 ×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 $см^3$.

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 × 4 мм), температура термостата колонок – 50°C, термостата детектора – 120°C, ток моста – 120 мА. Объем проб составлял 250 мкл. Ошибка определения – ±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-

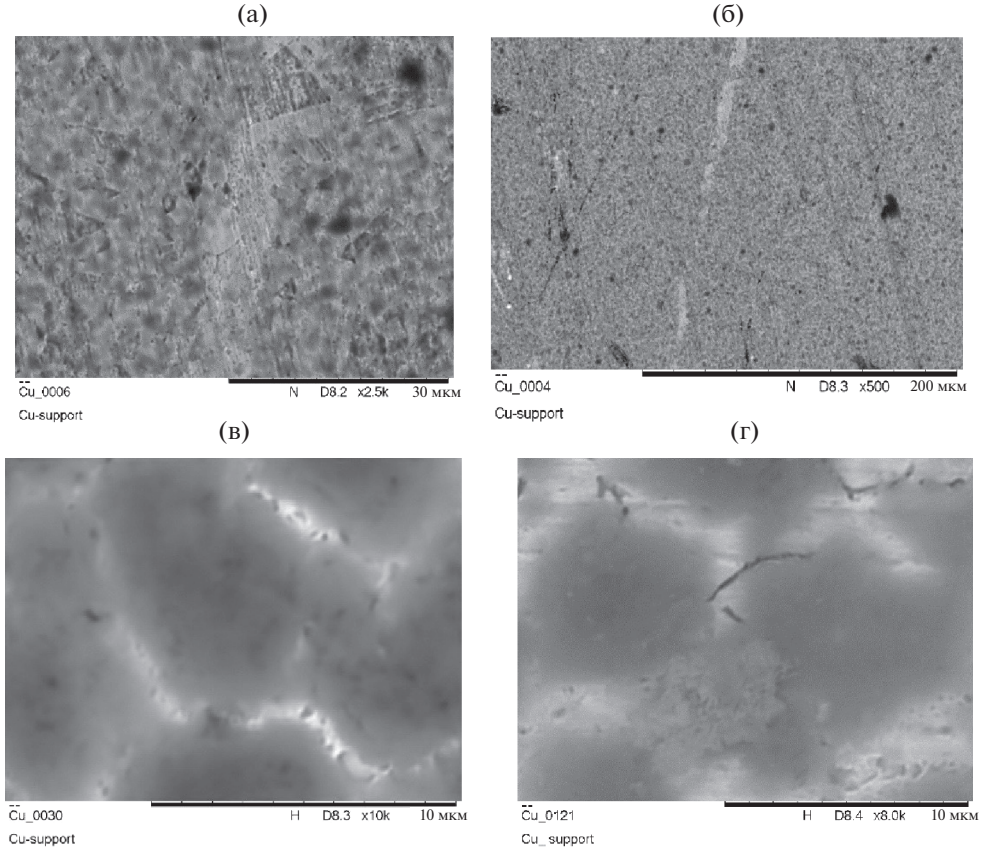


**Рис. 1.** СЭМ-изображения графдиновых пленок, синтезированных на медной фольге при невысоком (а, б) и высоком разрешении (в, г).

ми, причем именно на этих фрагментах присутствуют явно разупорядоченные участки ГД. Вероятно, эти дефекты морфологии связаны с микрорельефом 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 C1*s* при 284.5 эВ, который идентичен энергии связи для орбитали C1*s*. 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, 1С пик может быть в основном развернут на три под-пика при 284.6, 285.4 и 287.0 эВ, которые соответствуют C1*s*-орбиталям C=C ($sp^2$), C≡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 $см^{-1}$ соответственно. Пик при 1588 $см^{-1}$ 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 $см^{-1}$ 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 $см^{-1}$ и пика при 1588 $см^{-1}$ составляет 0.67, что свидетельствует о достаточно неплохой упорядоченности графдина и относительно небольшой дефектности, а также

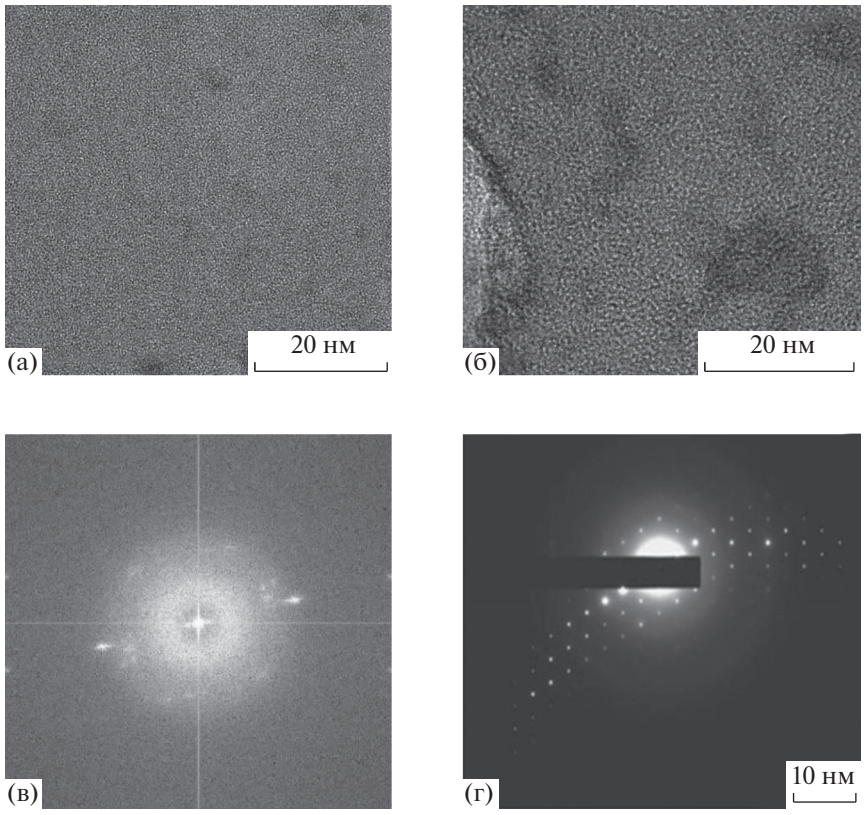


**Рис. 2.** Результаты ПЭМ высокого разрешения (а), после фильтрации методом Винера (б) и дифракции электронов (в) для графдиновых пленок, сформированных на медной фольге (г).

о его полислойности [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 (–C≡C–C≡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 планарных 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 ~ 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 децена-1 и нафталина водородом, адсорбированным в ОУНТГ, показавшее, что конверсия децена-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 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 адсорбции. В то же время, с большой долей вероятности, можно считать, что графдиновые нанотрубки (ГНТ), синтезированные в порах

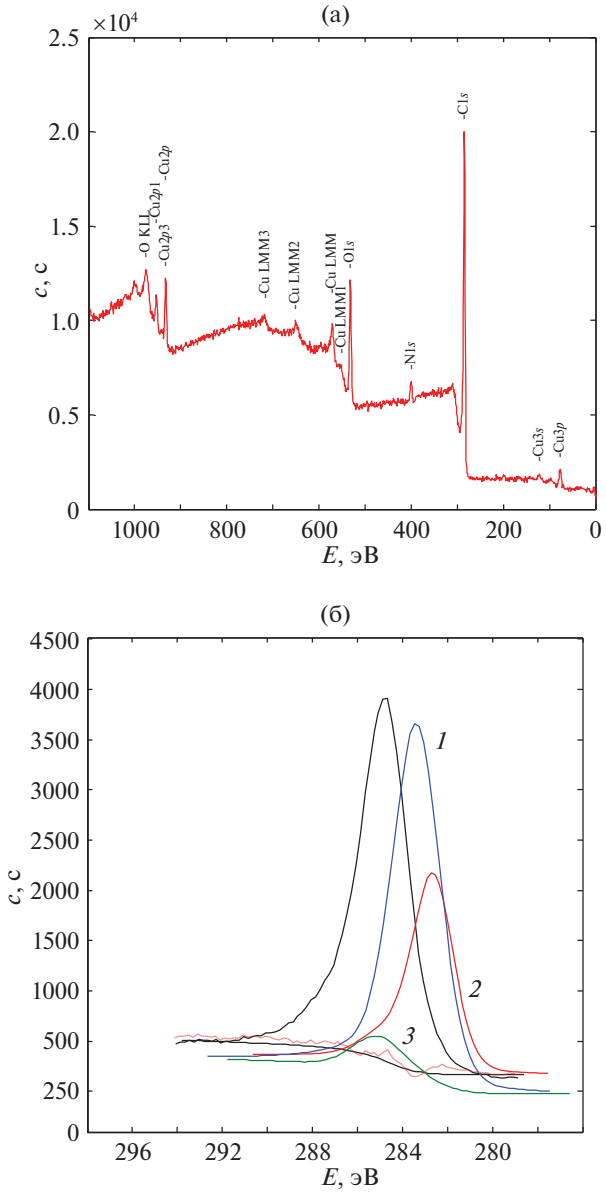


**Рис. 3.** Обзорный РФЭС-спектр графдина, синтезированного на медной фольге (а) и спектр графдина: синяя кривая (*1*) – C–C (*sp*), красная (*2*) – C–C ($sp^2$), зеленая (*3*) – C–O (б).

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

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

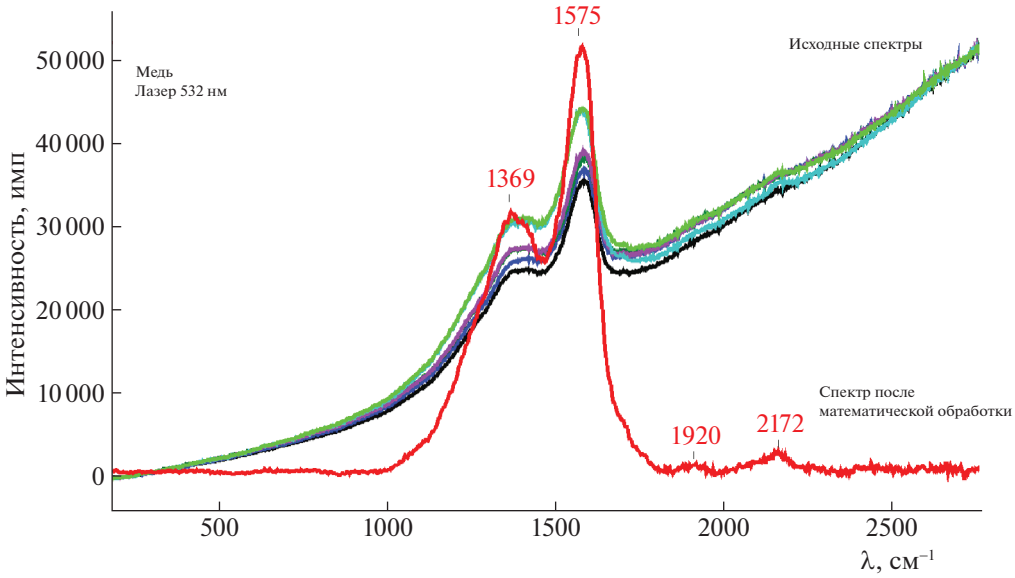


**Рис. 4.** Рамановский спектр графдина.

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


1. *Balaban A.T., Rentia C.C., Ciupitu E.* // Rev. Roum. Chim. 1968. V. 13. P. 231.
2. *Baughman R., Eckhardt H., Kertesz M.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 11. P. 6687.
3. *Ivanovskii A.L.* // Prog. Solid State Chem. 2013. V. 41. № 1. P. 1.
4. *Wan W.B., Brand S.C., Pak J.J. et al.* // Chem. A Eur. J. 2000. V. 6. № 11. P. 2044.
5. *Li G.X., Li Y.L., Liu H.B. et al.* // Chem. Commun. 2010. V. 46. P. 3.
6. *Li G., Li Y., Qian X. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 2611.
7. *Zhou J., Gao X., Liu R. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 24. P. 7596.
8. *Yang N., Liu Y., Wen H. et al.* // Nano. 2013. V. 7. № 2. P. 1504.
9. *Huang C., Zhang S., Liu H. et al.* // Nano Energy. 2015. V. 11. P. 481.
10. *Kuang C., Tang G., Jiu T. et al.* // Nano Lett. 2015. V. 15. № 4. P. 2756.
11. *Gao X., Zhou J., Du R. et al.* // Adv. Mater. 2015. https://doi.org/10.1002/adma.201504407
12. *Li J., Xu J., Xie Z. et al.* // Adv. Mater. 2018. V. 30. P. 1800548.
13. *Si H-Y., Mao C-J., Zhou J-Y. et al.* // Carbon. 2018. V. 132. P. 598.
14. *Yao Y., Jin Z., Chen Y. et al.* // Ibid. 2018. V. 129. P. 228.
15. *Shekar S.C., Swath R.S.* // Ibid. 2018. V. 126. P. 489.
16. *Li C., Lu X., Han Y. et al.* // Nano Research. 2018. V. 11. № 3. P. 1714.
17. *Pan Y., Wang Y., Wang L. et al.* // Nanoscale. 2015. V. 7. P. 2116.
18. *Kan X., Ban Y., Wu C. et al.* // ACS Appl. Mater. & Interfaces. 2018. V. 10. № 1. P. 53.
19. *Mortazavi B., Makaremi M., Shahrokhi M. et al.* // Carbon. 2018. V. 137. P. 57.
20. *Dong Y., Zhao Y., Chen Y. et al.* // J. of Materials Sci. 2018. V. 53. № 12. P. 8921.
21. *Huoliang Gu. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. № 23. P. 8679.
22. *Yuncheng Du. et al.* // Acc. Chem. Res. 2020. V. 53. № 2. P. 459.
23. *Yang Z. et al.* // Comput. Mater. Sci. 2019. V. 160. P. 197.
24. *Zuo Z., Li Y.* // Joule. 2019. V. 3. P. 899.
25. *Hui L., Xue Y., Yu H. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 10677.
26. *Guo J., Shi R.C., Wang R. et al.* // Laser Photonics Rev. 2020. V. 14. P. 1900367.
27. *Yin C., Li J.Q., Li T.R. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. https://doi.org/. 202001396. https://doi.org/10.1002/adfm
28. *Guo J., Shi R.C., Wang R. et al.* // Laser Photonics Rev. 2020. V. 14. P. 1900367.
29. *Yan H., Yu P., Han G. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2019. V. 58. P. 746.
30. *Zhou J.Y., Xie Z.Q., Liu R. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. P. 2632.

31. *Lv 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., Татьянин 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.