

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
Кафедра неорганічної хімії

Кваліфікаційна робота
Собега Сергія Миколайовича

**Каталітичні властивості відновленого оксиду графену в реакціях
гідрування ацетилену**
на здобуття освітнього ступеню «бакалавр»
спеціальність 102 «Хімія»
спеціалізація «Екологічна хімія»
галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:
н.с., к.х.н. Бичко І.Б.

Допустити до захисту:
Проф. Слободяник М.С.
“ ____ ” _____ 2021 р.

Зміст

Вступ.....	3
1. Літературний огляд.....	4
1.1. Методи синтезу оксиду графену.....	4
1.2. Методи синтезу відновленого оксиду графену.....	4
1.2.1. Термічне відновлення	4
1.2.2. Мікрохвильовий метод та фотовідновлення.....	4
1.2.3. Відновлення хімічними реагентами.....	5
1.3. Каталітичні властивості вуглецевих матеріалів.....	5
1.3.1. Кисотно-основні реакції.....	5
1.3.2. Окисно-відновні реакції в закритих реакторах.....	8
2. Експериментальна частина.....	12
2.1. Реактиви.....	12
2.2. Синтез оксиду графену та відновленого оксиду графену.....	12
2.2.1. Синтез ОГ.....	12
2.2.2. Синтез зразків А-ВОГ-Х.....	12
2.2.3. Синтез термічно відновлених зразків А-ВОГ-Х.....	13
2.3. Методи дослідження фізико-хімічних властивостей оксиду графену та відновленого оксиду графену.....	13
2.4. Проведення каталітичних експериментів.....	15
3. Результати та обговорення.....	20
3.1. Фізико-хімічні характеристики відновлених оксидів графену після відновлення в атмосфері водню за 400°C.....	20
3.2. Каталітичні властивості відновленого оксиду графену в реакції гідрування ацетилену.....	27
3.3. Вплив кисневмісних груп та дефектів на утворення етилену.....	30
3.4. Вплив азотовмісних груп на утворення етилену.....	33
Висновки.....	37
Список використаних джерел.....	38

Вступ

Дослідження властивостей неметалічних каталізаторів представляють теоретичний та практичний інтерес. Потреба в новітніх каталізаторах викликана рядом недоліків, якими характеризуються каталізатори, які містять метал, а саме: формуванням вуглецевих утворень на поверхні активної фази каталізатору, що вимагає подальшої регенерації каталізатору, невеликою площею активної поверхні, необоротною дезактивацією внаслідок спікання наночастинок каталізатору, тощо. Також, використання перехідних металів, які є активною фазою металовмісного каталізатору, пов'язана з екологічними ризиками під час їх виробництва, а застосування дорогоцінних металів призводить до збільшення вартості каталізатору.

Відомо, що фулерени, активоване вугілля, вуглецеві нанотрубки та графенові матеріали, зокрема, відновлений оксид графену (ВОГ), здатні прискорювати реакції гідрування органічних сполук молекулярним воднем в рідкій та газовій фазі. Зокрема, гідрування ацетилену є важливим промисловим процесом. Отримання етилену шляхом парового крекінгу етану або піролізу нафти призводить до утворення незначної кількості ацетилену, вміст якого може досягати 2%. З метою очищення етилену від домішок ацетилену запропоновано вибіркоче гідрування ацетилену в надлишку етилену.

Відомо, що ВОГ характеризується високою термічною стабільністю, наявністю функціональних груп, що створюють можливість хімічної модифікації структури та, відповідно, контролю каталітичної активності. Показано, що ВОГ проявляє каталітичну активність в реакції гідрування ацетилену, проте не встановлено закономірностей впливу функціонального складу на каталітичні властивості ВОГ в реакції гідрування ацетилену. З цією метою, було отримано серію зразків азотовмісного ВОГ, в якій варіювався вміст функціональних груп.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Методи синтезу оксиду графену

Оксид графену (ОГ) був першим синтезований з графіту Броді в 1859 р. з використанням KClO_3 та безводної HNO_3 . Методика була модифікована Штауденмаєром в 1898 р шляхом додавання сірчаної кислоти до реакційної суміші методу Броді [1]. Метод Хамерса та Оффемана полягає в окисненні графіту перманганатом калію (KMnO_4) в суміші концентрованої сірчаної кислоти з нітратом калію. Найбільше розповсюдження в лабораторній практиці отримав метод Хамерса-Оффемана. Однією з модифікацій методу Хамерса-Оффемана є модифікація Дж.Тура, яка полягає в диспергуванні 3 графіту в 400 мл суміші сірчаної та фосфорної кислоти із співвідношенням $9:1 = \text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4$ та окисненні 18 г перманганатом калію протягом 12 годин за 50°C [2]. Реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури і виливають на лід (400 мл), що містить 3 мл 30% H_2O_2 . Показано, що окиснення ОГ біхроматом калію в концентрованій сірчаній кислоті також призводить до утворення ОГ [3]. Термічна обробка водних розчинів низькомолекулярних вуглеводнів призводить до утворення ОГ [4]. Незважаючи на екологічну безпечність, метод характеризується незначним виходом ОГ, який становить менше 1%.

1.2 Методи синтезу відновленого оксиду графену

1.2.1 Термічне відновлення

Термічна обробка призводить до відновлення та розшарування ОГ, яке супроводжується зменшенням вмісту кисню та збільшенням площі поверхні. Механізм розшарування полягає в розширенні міжшарової відстані внаслідок інтенсивного виділення CO або CO_2 , при нагріванні вище 300°C [6].

1.2.2 Мікрохвильовий метод та фотовідновлення

Обробка ОГ фото- та мікрохвильовим випромінюванням (МХВ) призводить до відновлення ОГ. Перевагою МХВ та фотовідновлення полягає в швидкому перебігу реакції та однорідному нагріві ОГ, що призводить до утворення рівномірно відновленого ОГ [5, 6].

1.2.3 Відновлення хімічними реагентами

Методи синтезу ВОГ також включають використання йодидної та бромідної кислоти, літій-алюмогідриду, натрію боргідриду, гідридів лужних металів, аскорбінової кислоти та гідразину для обробки ОГ та інших речовин [7]. Методики, які включають використання розчинів галогено-водневих кислот та гідразину, є усталеними способами для отримання ВОГ.

Відновлення йодидною кислотою проводять шляхом диспергування ОГ в водному розчині сірчаної кислоти та йодиду калію. Варіювання масового співвідношення ОГ/КІ дозволяє отримувати ВОГ і певним мольним співвідношенням С/О, яке може становити перевищувати 10 [8]. Відновлення бромідною кислотою дозволяє отримати ВОГ із співвідношенням С/О=12 [9].

Аскорбінова кислота (АК) є відновником ОГ, що характеризується високою ефективністю. Зразок ВОГ, отриманий шляхом відновлення ОГ матеріалу АК, може мати розвинену поверхню до 900 м²/г, оскільки АК перешкоджає агломерації частинок ВОГ. Використання такого відновника не призводить до зміни якісного елементного складу ВОГ, яке може відбуватись у випадку обробки іншими відновниками. Матеріал ВОГ, отриманий таким шляхом може характеризуватись співвідношенням С/О>12 [10].

Продуктом відновлення ОГ гідрaziном є матеріал із вмістом кисню, який може становити більше 9 ат.%. [11]. Невисокого вмісту кисню можна досягати при проведенні реакції за температури 100°C. Лужне середовище водних розчинів гідразину полегшує розшарування внаслідок збільшення ζ -потенціалу частинок ОГ, що сприяє дифузії гідразину в міжшаровому просторі ОГ та його відновленню. Розшарування частинок ОГ забезпечує формування ВОГ із розвинутою поверхнею, яка може перевищувати 500 м²/г [12].

1.3. Каталітичні властивості вуглецевих матеріалів.

1.3.1. Кислотно-основні реакції

Оскільки активність каталізаторів в кислотно-основних реакціях залежить від вмісту кислотних або основних центрів Бренстеда або Льюїса, найбільшу активність може проявляти ОГ та ВОГ із невисоким ступенем відновлення,

Реакція приєднання за Міхаелем також прискорюється ОГ. Згідно представленої Схеми 1.4, продуктом реакції була речовина 3 [16].

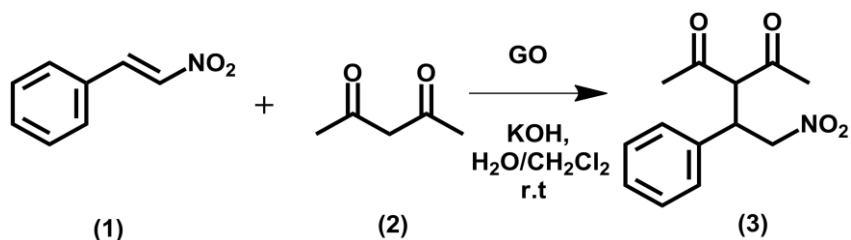


Схема 1.4

Було встановлено, що активними центрами вказаної реакції можуть виступати кисневмісні групи ОГ, проте суттєву роль відіграють саме С—О—С та гідроксильні групи. Роль цих складових полягає в інтенсифікації взаємодії між реагентами та гідроксидом. Встановлено, що ОГ пришвидшує реакцію полімеризації циклічних лактонів та лактамів, таких як ϵ -капролактон та ϵ -капролактамі. Продукти реакції, вихід яких може досягати 99%, представлені відповідними поліефірами та поліамідами.

Сульфонований ВОГ проявляє високу каталітичну активність в реакції трансестерифікації етил ацетату з аліфатичними та ароматичними спиртами [17]. Активними центрами трансестерифікації є сульфонатні групи ВОГ.

Відновлення ОГ гідразин-гідратом дозволяє отримати ВОГ, який проявляє каталітичну активність в реакції конденсації піролу та кетонів, дипірометану, які наведені на Схемі 1.5 [18]. Активними центрами реакції конденсації є слабкі кислотні центри ВОГ.

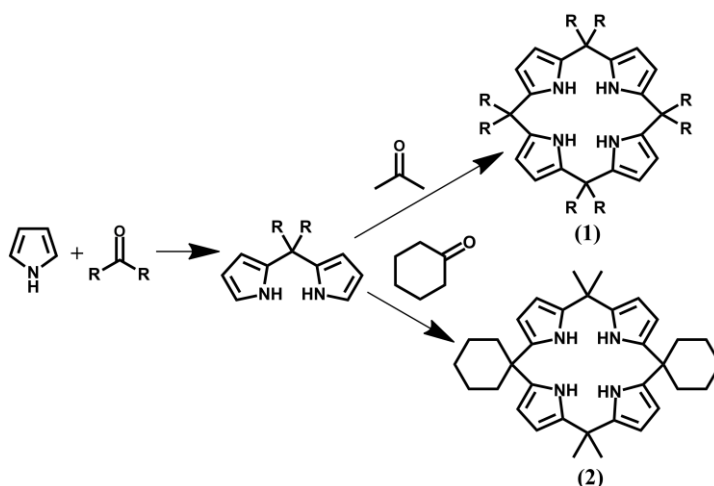


Схема 1.5

Модифікація ВОГ триетиламіном призводить до того, що такий каталізатор проявляє каталітичну активність в реакції гідролізу етилацетату, порівнювану із гідроксидом натрію. Конверсія етилацетату в продукти реакції гідролізу становить 67%. Немодифікований ВОГ характеризується меншою активністю, яка становить 10%. Активними центрами такого модифікованого каталізатору можуть бути азотовмісні групи, які проявляють основні властивості.

1.3.2. Окисно-відновні реакції в закритих реакторах

Каталітичну активність ОГ виявлено в реакції окиснення насичених та ароматичних спиртів та цис-стильбену. Конверсія циклогексанолу, та ароматичних спиртів у відповідні кетопродукти складала 26—98% при 99% селективності, в той час як для стильбену вихід відповідного діону, утворення якого наведено на Схемі 1.6, склав 49% за умови 100% селективності по продукту.

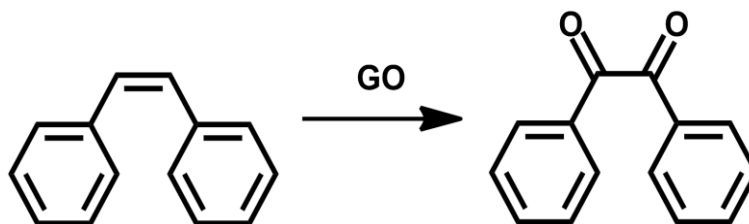


Схема 1.6

Зразки ВОГ, отримані шляхом обробки термічно відновленого ВОГ газоподібним аміаком, проявляють каталітичну активність в реакції окиснення ароматичних спиртів [19]. Продемонстровано наявність кореляції між активністю каталізатору та мольним співвідношенням N/C, яка полягає у збільшенні активності із зростанням вмісту азоту.

Отримано ряд графенових матеріалів, допованих азотом, бором, а також допованих азотом та бором та досліджено їх каталітичних властивостей цих матеріалів в реакції аеробного окиснення ароматичних вуглеводнів, та алканів до суміші відповідних спиртів та кетосполук сполук. Показано каталітичну активність ВОГ в реакції окиснення бензолу до фенолу пероксидом водню. Показано каталітичні властивості ВОГ в реакціях рідкофазного та газофазного гідратування. Переважна більшість публікацій присвячена дослідженню каталітичних властивостей графенових матеріалів в реакціях відновлення

субстратів гідразином та гідроборатом натрію. Виявлено каталітичну активність ВОГ в реакції гідрування нітробензолу. Конверсія нітробензолу в анілін становила 97,4%. Активними центрами реакції є карбонільні групи.

Показано наявність каталітичної активності сірко-, бор- та азотовмісних графенових матеріалів в реакції гідрування олефінів гідразин-гідратом. Показано, що допування графенового матеріалу гетероатомами призводить до зменшення каталітичної активності в реакції гідрування стиrolу. Продемонстровано здатність азотовмісного ВОГ до перетворення 4-нітрофенолу в 4-амінофенол в реакції гідрування боргідридом натрію. Результати квантово-хімічних досліджень та *in situ* досліджень методом інфрачервоної спектроскопії вказують на те, що активними центрами реакції виступають гідроксильні групи. Встановлено здатність бор- та азот допованого композитного графен-діамантового матеріалу прискорювати реакцію гідрування олефінів та нітросполук молекулярним воднем. Показано, що активація водню відбувається на парі азот-бор, які характеризуються основними та кислотними властивостями за Льюїсом, відповідно. Виявлено вплив обробки водневою плазмою на каталітичні властивості графенових матеріалів в реакції гідрування циклогексену та гідроізомеризації 1-октену. Показано, що обробка водневою плазмою призводить до утворення більшого вмісту дефектів в структурі каталізаторів. Автори відмічають, що за даними квантово-хімічного моделювання, вакантні дефекти характеризуються значною здатністю до активації молекулярного водню. Показано, що ВОГ, допований азотом здатен прискорювати реакцію гідрування нафталіну, антрацену та їх похідних. Автори пояснюють каталітичну активність ВОГ в реакції гідрування поліядерних аренів спільним ефектом π - π взаємодій між ареновими молекулами та графеновими доменами ВОГ та впливом атомів азоту. Показано, що піридинові цикли сприяють підвищенню каталітичної активності. Продемонстровано каталітичну активність ВОГ та графенового матеріалу, отриманого піролізом альгінату в реакції гідрування нітросполук. Графеновий матеріал, отриманий з альгінату, характеризується більшою активністю, ніж ВОГ в реакції гідрування нітросполук. Автори пов'язують активність матеріалів із наявністю кислотних

центрів Бренстедівського типу, якими можуть виступати карбоксильні групи. Гідрування нітросполук на фосфорвмісному графеновому матеріалі також продемонструвало наявність каталітичних властивостей. Запропоновано, що активними центрами матеріалів є вакансії вуглецевої ґратки. Припускають, що роль фосфору полягає в збільшенні електронної густини на дефектах та атомах фосфору, що обумовлює формування металоподібних властивостей поверхні каталізатору та збільшує каталітичну активність в даній реакції. Дослідження каталітичних властивостей графенових каталізаторів в газофазних реакціях, які реалізовано в проточних реакторах, на сьогоднішній день в літературі представлено незначною кількістю публікацій. Показано каталітичну активність ВОГ та ряду зразків графенових матеріалів, отриманих шляхом піролізу біоорганічних полімерів, в реакціях гідрування ненасичених вуглеводнів молекулярним воднем. Показано, що допування графенового матеріалу гетероатомами сірки, азоту та фосфору, а також збільшення вмісту кисню призводить до зменшення каталітичної активності матеріалу в реакції гідрування ацетилен-етиленової суміші та збільшує вихід C_{4+} вуглеводнів. ВНМ проявляють також каталітичну активність в реакціях дегідрування алканів та їх похідних. Розрізняють пряме (ПД) та окиснювальне дегідрування (ОД) алканів та їх похідних. Продемонстровано каталітичну активність поверхнево-модифікованих ВНТ в реакції ОДГ н-бутану в бутадієн [20]. Продуктами реакції є бутадієн, 1- та 2-бутен, а також моноксид вуглецю та вода. Наявність електрофільних центрів, таких як фосфор, зменшує каталітичну активність, проте підвищує селективність. Виявлено каталітичні властивості мезопористого вуглецевого наноматеріалу в реакції ОДГ ізобутану [21]. Збільшення вмісту кисню в зразку вдвічі призводить до збільшення швидкості дегідрування ізобутану. Проте зростання вмісту кисню призводить до зменшення селективності по ізобутену з 90—93% до 77—80%. Матеріали на основі ВОГ проявляють каталітичну активність в ОДГ ізобутану [22]. Композитний матеріал на основі нанодіаманту, вкритого шаром графену, проявляє каталітичну активність в ПД пропану [23]. Продукти реакції складаються з етану, оксидів вуглецю, метану, етилену та пропілену. Встановлено, що

збільшення вмісту кетонних груп зумовлює збільшення конверсії пропану. Активними центрами дегідрування пропану також можуть виступати структурні дефекти вуглецевої ґратки. Результати квантово-хімічного моделювання показують, що дефекти вуглецевої структури також можуть бути центрами активації C—H-зв'язку даної реакції.

РОЗДІЛ 2. ЕСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Реактиви

Графіт Alfa Aesar із розміром частинок 7-10 мкм, перманганат калію «чда», сірчана кислота (98%), ортофосфорна кислота (>85%), пероксид водню (30%), гідразин-гідрат «чда», ацетилен (>>99,99%), гелій (>>99,99%), водень (>>99,99%).

2.2 Синтез оксиду графену та відновленого оксиду графену

2.2.1. Синтез ОГ

Наважку графіту масою 3 г диспергували в 400 мл суміші 85% ортофосфорної кислот та 98% сірчаної, із об'ємним співвідношенням кислот 1:9, відповідно. З інтервалом у 10 хв вводили в суміш рівними порціями перманганату калію масою 18 г, після чого температуру суміші піднімали до 50°C і витримували її протягом 12 годин за цих умов. Після завершення реакції суміш виливали на 500 мл подрібненого льоду, приготованого з 0,3% відсоткового водного розчину пероксиду водню. Отриманий продукт багаторазово центрифугували, супернатант декантували, осад промивали водою. Процедуру повторювали до тих пір, поки рН промивних вод не ставав нейтральним. Пастоподібний осад темно-багряного кольору висушували за 50°C протягом 12–14 годин. Очищену суміш просушували, подрібнювали. Отриманий матеріал марковано А-ОГ.

2.2.2. Синтез зразків А-ВОГ-Х

Водну суспензію А-ОГ із концентраціями 2, 4, 6, 8 та 10 мг/мл отримували шляхом ультразвукової обробки 100 мл водної суміші А-ОГ за допомогою диспергатору “УЗДН-1” протягом 20 хв. Отриману суспензію відновлювали гідразин-гідратом, об'єм якого додавали із розрахунку 1 мл гідразин-гідрату на 100 мг А-ОГ. Отриману суміш кип'ятили протягом 1 години. Реакційну суміш відфільтровували на фільтрі Шотта та промивали 3—4 л для видалення продуктів реакції та непрореагованого гідразин-гідрату. Утворений пухкий осад просушували за 110°C протягом 12—14 годин. Маркування зразків А-ВОГ-Х відповідає концентрації А-ОГ в початковій суспензії, де “Х” — концентрація А-ОГ в мг/мл.



Рис.2.1 Схематичне зображення трубчатої печі.

2.2.3. Синтез термічно відновлених зразків А-ВООГ-Х

Зразки термічно відновлених матеріалів ВООГ отримували наступним чином. Наважку ВООГ розташовували в кварцевій ємності, яку переносили в трубчатую піч. Схема трубчатої печі зображена на Рис.2.1. Швидкість потоку водню становила 5 мл/хв. Отриманий продукт обробляли в атмосфері водню за 400°C протягом 1 години.

2.3 Методи дослідження фізики-хімічних властивостей оксиду графену та відновленого оксиду графену

Реєстрація ПЕМ-зображень. ПЕМ-зображення отримували на мікроскопі Теснаі G2 F20 (American FEI Company). Краплю водної суспензії на носили на підкладку Lacey Carbon “Agar Scientific” із 300 меш.

Реєстрація СЕМ-зображень. СЕМ-зображення отримували на мікроскопі QUANTA Q4 (American FEI Company). Наважку сухого зразку масою 1-2 мг наносили на підкладку і реєстрували СЕМ-зображення.

Реєстрація РФА дифрактограм. Дифрактограми реєстрували на дифрактометрі D8 ADVANCE (“Brucker AXS”), обладнаному CuK α джерелом рентгенівського випромінювання з довжиною хвилі 1,54 Å. Реєстрацію дифрактограм проводили при напрузі катоду 40 кВ та силі струму 40мА в діапазоні 3—80° 2 θ . Міжшарову відстань (d_{002}) розраховували за рівнянням Брегга (2.1):

$$d_{002} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (2.1)$$

де n – порядок дифракції; λ — довжина хвилі рентгенівського випромінювання, нм; θ — кут дифракції лінії (002), в градусах.

Розмір (L_c) кристалітів розраховували за рівнянням Шеррера (2.2):

$$L_c = \frac{K\lambda}{\cos\theta_{002}\sqrt{\beta^2 - \beta_n^2}} \quad (2.2)$$

де $K=0.89$ – безрозмірний коефіцієнт дископодібної форми вздовж площини (002), λ – довжина рентгенівського випромінювання, нм; β – ширина рефлексу (002), радіани 2θ кута; $\beta_n=0.13$ – поправка на приладове збільшення ширини рефлексу, радіани 2θ кута; θ_{002} – кут дифракції, що відповідає рефлексу (002), градуси θ .

Латеральний розмір кристалітів (L_a) розраховували за рівнянням Шеррера (2.3):

$$L_a = \frac{K\lambda}{\sqrt{\beta^2 - \beta_n^2}\cos\theta_{100}} \quad (2.3)$$

де $K=1.84$ – безрозмірний коефіцієнт дископодібної форми кристалітів вздовж (100) площини, λ – довжина рентгенівського випромінювання, нм; β – ширина рефлексу (100), радіани 2θ кута; $\beta_n=0.13$ – поправка на приладове збільшення ширини рефлексу, радіани 2θ кута; θ_{100} – кут дифракції, що відповідає рефлексу (100), градуси θ .

Реєстрація Раманівських спектрів. Спектри отримували за кімнатної температури на приладі LabRam HR800 за допомогою джерела лазерного випромінювання із довжиною хвилі 515 нм. Потужність випромінювання під час реєстрації спектрів не перевищувала 0,1 мВт для попередження термічного відновлення зразків. Пробопідготовка полягала в нанесенні кількох крапель водної суспензії зразка на скляну підкладку. Спектри реєстрували в діапазоні 900—4000 см⁻¹.

Реєстрація РФЕС. Спектри РФЕ отримували на спектрометрі ESCALAB™ 250Xi з монохроматичним випромінюванням 1486.6 еВ із AlK α катодом як джерелом рентгенівського випромінювання. Енергія аналізатора під час реєстрації спектру становила 20 еВ. Зразки наносили на золоту підкладку. Реперною точкою спектру було встановлено лінію золота. Отримані спектри

аналізували шляхом деконволюції на ряд ліній, які являли собою змішані гаус-лоренцеві криві.

Елементний аналіз. Вміст азоту, водню, вуглецю та сірки визначали на аналізаторі Carlo Erba 1106 за методом Прегля-Дюма. Зразок ВОГ спалювали в атмосфері кисню. Утворені азот, вуглекислий газ та воду аналізували хроматографічно.

Питома площа поверхні. Площа поверхні зразків була розрахована за даними ізотерм адсорбції-десорбції азоту за 77 К, отриманих на аналізаторі пористості Thermo Scientific 1990. Питому площу поверхні (S_p) було розраховано за даними десорбційної гілки ізотерми азоту за рівнянням Брунаура-Емета-Теллера (2.4) в діапазоні $p/p_0=0,05—0,35$:

$$\frac{p/p_0}{V(1 - p/p_0)} = \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{p}{p_0} + \frac{1}{V_m C} \quad (2.4)$$

де p/p_0 — відносний тиск; C — константа, яка залежить від теплоти конденсації адсорбату та теплоти адсорбції першого шару адсорбату; V_m — об'єм моношару адсорбату, $\text{см}^3/\text{г}$.

2.4. Проведення каталітичних експериментів

Каталітичні властивості отриманих зразків досліджували у реакціях гідрування ацетилену. Гідрування ненасичених вуглеводнів проводили в температурному діапазоні 50—400°C. Гідрування ацетилену проводили в імпульсному режимі. Згідно з методикою в потік газу-носія, що проходить через каталізатор, вводили невелику кількість реагенту (імпульс). Реакційну суміш газів на виході аналізували хроматографічно. Було встановлено, що в діапазоні концентрацій ацетилену 0,2—2% значення каталітичної активності, визначене в імпульсному режимі, співпадає із значеннями активності, визначених в проточному режимі. Каталітичну активність досліджували на установці, яка схематично зображена на Рис.2.2. Гелій (1) та водень (2), що застосовувались в роботі, попередньо очищали від домішок кисню та вологи за допомогою системи очистки (4). Блоки системи очистки зображені на Рис. 2.3. Вхідний газ потрапляє до температурного блоку, який представляє собою

трубчатий термостатований реактор, наповнений нікель-хромовим каталізатором, робоча температура якого становить $T=573$ К. На нікельхромовому каталізаторі газ очищалися від домішок кисню. Далі газ поступали до адсорбційних поглиначів заповнених цеолітом та силікагелем, де очищалися від вологи. Остаточне очищення досягалось за рахунок виморожування рідким азотом (4). Вуглеводневі реагенти (3) не підлягали очистці. Якісний та кількісний склад реагентів контролювали за допомогою електронних регуляторів потоку газу (5), електромагнітних клапанів (6), двох двоходових шестипортових кранів (7,8) та одного чотирьохпортового (9). Для проведення процесів у імпульсному режимі використовували термостатований випаровувач (10). Аліквоту газу вводили із максимальною швидкістю в потік газової суміші за допомогою хроматографічного шприца. Реактор (11) є трубкою з нержавіючої сталі довжиною 13 см та об'ємом 2мл або 6 мл. Термостатування реактору здійснювалось за допомогою трубчатої пічки (12). Контроль температури реакторів температурних блоків очистки та трубчатої пічки реактору здійснювали за допомогою ПД-регулятора, що забезпечувало фіксування температури реактора з точністю 1 К. Реєстрацію температури реакторів проводили за допомогою термопари. Газову суміш після реактору розділяли за допомогою хроматографічної колонки (13). Після виходу з колонки суміш аналізували за допомогою детектору за теплопровідністю (14).

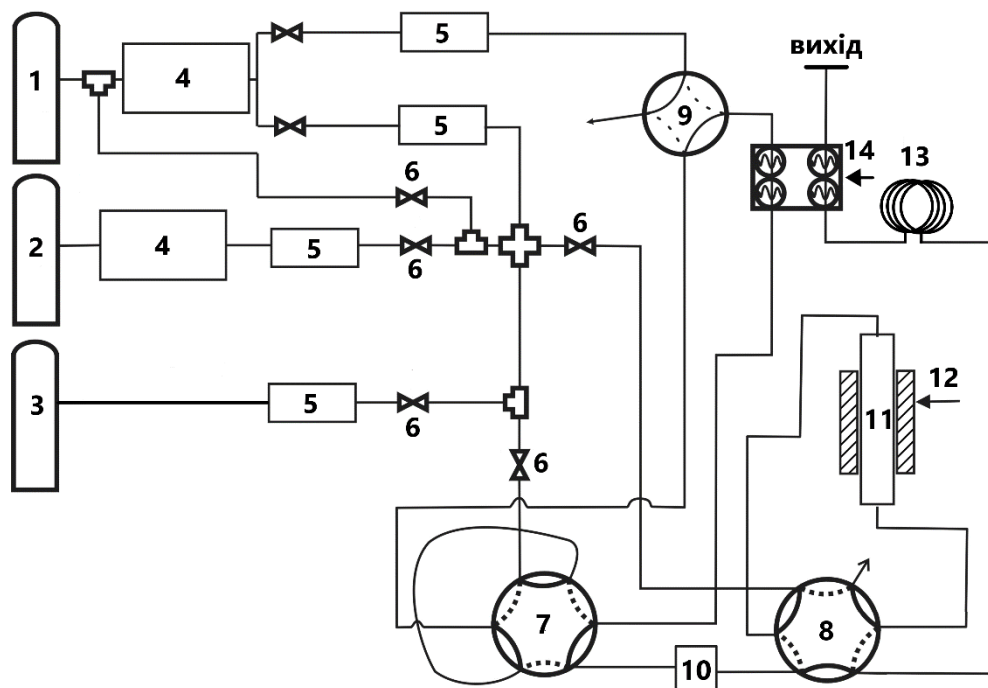


Рис.2.2. Схема установки для дослідження каталітичних властивостей каталізаторів у проточному та імпульсному режимах з хроматографічним методом контролю продуктів реакції.

Процеси гідрування проводили у надлишку водню. В експерименті з гідрування ацетилену при встановленні температурних залежностей активності об'ємне співвідношення гелію до водню становило 4:1, відповідно. Загальна швидкість потоку гелію та водню становила 50 мл/хв. Аліквоту ацетилену вводили в потік газової воднево-гелієвої суміші таким чином, щоб досягти 0,4% концентрації ацетилену. Наважка зразку при проведенні реакції гідрування ацетилену становила 500 мг каталізатору. Дегідрування етану проводили при швидкості потоку гелій-етанової суміші 10 мл/хв та об'ємній концентрації етану 50%. Наважка каталізатору становила 500 мг.

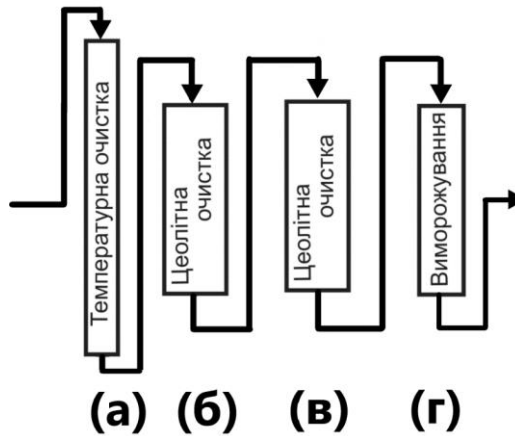


Рис.2.3. Схема очистки газів від домішок кисню та води.

Швидкість формування продукту (r) виражали у вигляді кількості речовини, яка утворюється за секунду на 1 м^2 каталізатору. Величину r_i розраховували за формулою (2.4):

$$r = \frac{n_a \cdot V_n}{22400 \cdot 60 \cdot m_H \cdot S} \quad (2.4)$$

де, r - швидкість утворення продукту реакції, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; n_a — мольна доля a -го компоненту в газовій суміші після реактору; V_n — загальна швидкість потоку газу, мл/хв ; m_H — маса наважки каталізатору у реакції, г ; S — площа поверхні матеріалу каталізатору, $\text{м}^2/\text{г}$.

Селективність по продуктам реакції знаходили за наступним рівнянням:

$$S_a = \frac{r_a}{\sum r_a} \cdot 100\% \quad (2.5)$$

де, S_a — селективність по a -му продукту, $\%$; r_a — швидкість утворення a -го продукту, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; $\sum r$ — сума швидкостей утворення усіх продуктів реакції $\text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Статистична обробка результатів. Повну похибку вимірювання величини (y_t) розраховували за формулою (2.6):

$$y_t = \sqrt{(y_s)^2 + (y_r)^2} \quad (2.6)$$

де y_s — систематична похибка вимірювання величини “ y ”; y_r — випадкова похибка вимірювання величини “ y ”.

Систематичну похибку визначення величини (y_s) розраховували за рівнянням (2.7):

$$y_s = \sqrt{\sum \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} dx_i \right)^2} \quad (2.7)$$

де $\partial y / \partial x$ – часткова похідна величини y по i -му аргументу x ; dx – систематична похибка вимірювання значення i -го аргументу x .

Випадкову похибку (y_r) розраховували, приймаючи, що вимірювані величини характеризуються нормальним розподілом. Аналіз випадкових похибок проводили з використанням t -критерію Стьюдента. Для розрахунку y_r використовували стандартне відхилення згідно формули (2.8):

$$y_s = \sqrt{\frac{\sum (\bar{y} - y_i)^2}{N - 1}} \quad (2.8)$$

де \bar{y} – середнє значення y ; y_i — i -те значення величини y ; N – кількість вимірювань.

Для перевірки гіпотези відмінності величини y_i від її середнього значення \bar{y} використовували t -критерій Стьюдента згідно формули (2.9):

$$t = \frac{\bar{y} - y_i}{y_s \cdot \sqrt{N}} \quad (2.9)$$

де t – критерій Стьюдента для однієї вибірки; y_s – стандартне відхилення величини y ; \bar{y} – середнє значення y ; y_i — i -те значення величини y ; N – кількість вимірювань. Критерій Стьюдента обирали для рівня довірчої вірогідності 95%. Якщо величина y_i згідно формули (2.9) перевищувала обраний критерій Стьюдента, то таку величину відкидали та проводили новий розрахунок y_r .

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Фізико-хімічні характеристики відновлених оксидів графену після відновлення в атмосфері водню за 400°C.

З метою виключення структурних змін внаслідок перебування ВОГ в умовах реакції було досліджено структуру ВОГ, попередньо термічно відновлених в атмосфері за максимальної температури реакції гідрування 400°C. Функціональний склад та структуру термічно відновлених ВОГ проаналізовано методами ПЕМ та СЕМ, РФА, раманівською, та РФЕ спектроскопією та встановлено площу поверхні.

ПЕМ та СЕМ. Зображення ПЕМ та СЕМ представлені на Рис.3.1. Аналіз зображень ПЕМ показує, що зразки утворені із багатошарових агломератів ВОГ, на що вказують концентричні дифракційні кола на дифрактограмах електронів. Поверхня частинок як наведено на СЕМ зображеннях варіюється від шаруватої (зразки А-ВОГ-2-Н₂, А-ВОГ-6-Н₂, А-ВОГ-10-Н₂), до однорідної з більш вираженою планарністю (зразки А-ВОГ-4-Н₂, А-ВОГ-10-Н₂).

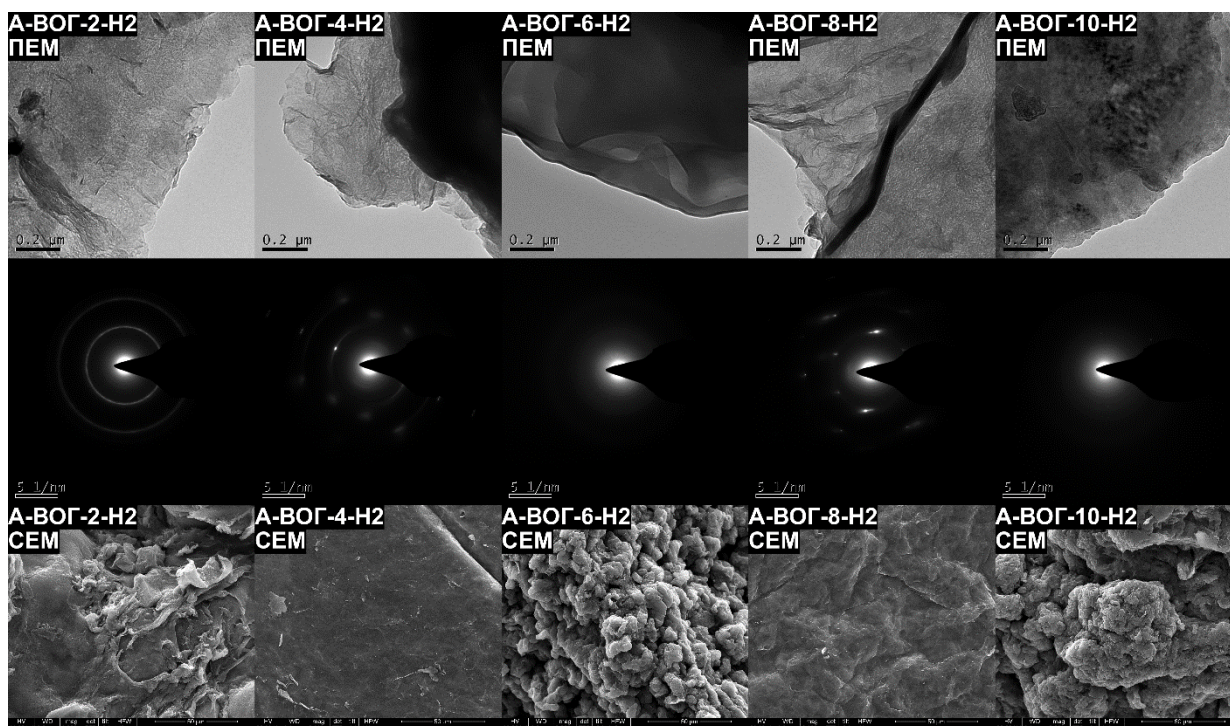


Рис.3.1. ПЕМ та СЕМ зображення зразків А-ВОГ-2-Н₂—А-ВОГ-10-Н₂ після проведення термічної обробки за 400°C протягом 1 години.

Раманівська спектроскопія.

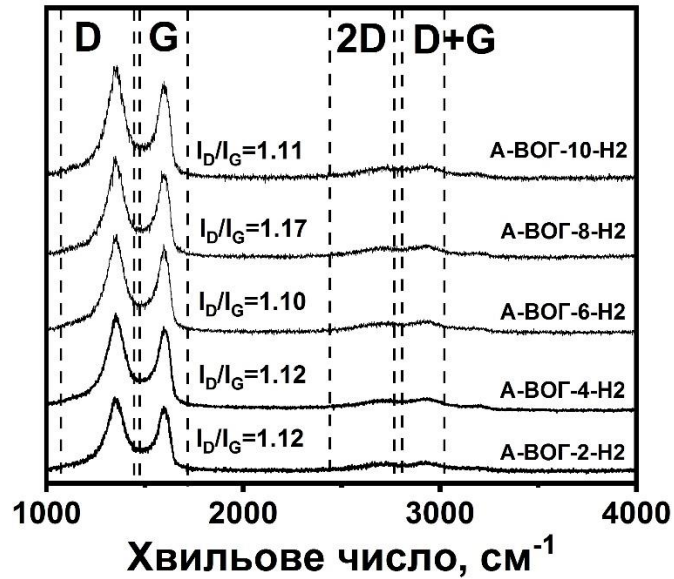


Рис.3.2. Раманівські спектри А-ВОГ-2-Н2—А-ВОГ-10-Н2.

Раманівські спектри ВОГ представлені на Рис.3.2. Спектри показують, що обробка за 400°C в атмосфері водню не призводить до значної зміни характеристик спектральних ліній в раманівських спектрах. Співвідношення I_D/I_G в спектрах знаходиться в діапазоні 0,8—1,2. Ширини D та G смуг в раманівських спектрах знаходяться в інтервалі 100—150 см⁻¹ та 70—90 см⁻¹. Аналіз співвідношень I_D/I_G та ширини D- та G-смуг показує, що відстань між дефектами становить менше 3 нм. Низька, у порівнянні із смугами D та G, інтенсивність смуг подвійного резонансу 2D та D+G вказує на низьку ступінь впорядкованості графенових шарів вздовж нормалі поверхні, що може вказувати на аморфність зразків.

РФА.

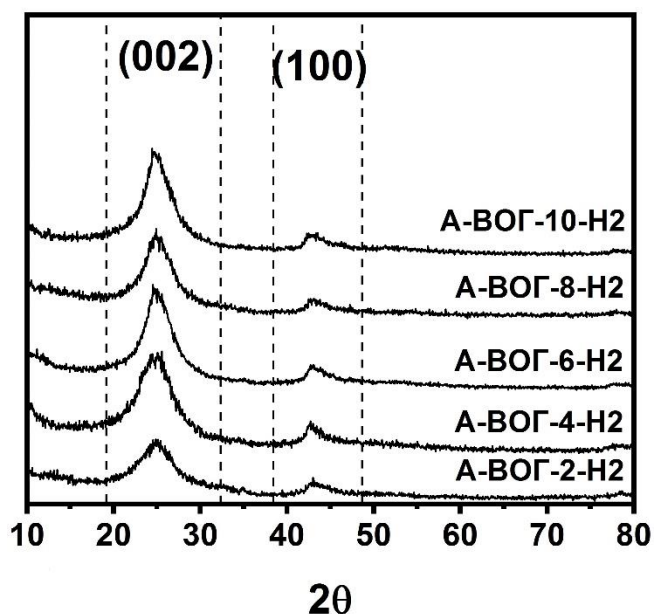


Рис.3.3. Дифрактограми зразків А-ВОГ-2-Н2—А-ВОГ-10-Н2.

Дифрактограми ВОГ, термічно відновлених в атмосфері водню за 400°C, представлені на Рис.3.3. Дифрактограми ВОГ містять два рефлекси (002) та (100). Рефлекси в дифрактограмах утворюються внаслідок перекривання графенових доменів в шарах ВОГ вздовж відповідних площин. Більша інтенсивність рефлексу (002) у порівнянні з рефлексом (100) вказує на виражену впорядкованість шарів вздовж площини (002).

РФЕ-спектри. РФЕ-спектри зразків А-ВОГ-2-Н2—А-ВОГ-10-Н2 наведені на Рис.3.4. Спектри C1s містять лінії sp^2 -гібридизованих атомів вуглецю C=C зв'язків, sp^3 /дефектних атомів вуглецю, C–N зв'язків, C–O гідроксильних та ефірних груп, C=O карбонільних груп, ангідридних груп та π – π^* -переходів. На підставі аналізу C1s та O1s спектрів кисневі групи А-ВОГ-Х-Н2 представлені карбонільними, ангідридними, гідроксильними та епоксидними групами. Азотовмісні групи представлені піразольними та пірольними циклами, а також графітовими атомами азоту. Величини співвідношень sp^2 C=C/ sp^3 -дефектних атомів вуглецю, C=O/C–O та кількісний розподіл азотовмісних груп представлені в Таблиці 3.1. Зразок А-ВОГ-6-Н2 характеризується найменшим співвідношенням sp^2/sp^3 -дефектів, що вказує на найбільший вміст дефектних та sp^3 -гібридизованих атомів азоту в структурі зразку. Аналіз величин C=O/C–O

в Таблиці 3.1. показує, що відносний вміст карбонільних груп менший за вміст гідроксильних та ефірних груп. Аналіз характеристик O1s показує, що вміст карбонільних та карбоксильних груп переважає лише в зразку А-ВОГ-4-Н2. Азотовмісні групи представлені переважно піразольними та пірольними циклами. Графітоподібні атоми азоту характеризуються найменшим вмістом та вміст пірольних груп характеризується проміжним значенням.

Таблиця 3.1. Мольні співвідношення sp^2/sp^3 -дефектних атомів вуглецю, C—O/C=O груп, розраховані за даними РФЕС.

C1s			
Зразок	sp^2 C=C/ sp^3 -дефекти		
А-ВОГ-2-Н2	3,9±0,2		
А-ВОГ-4-Н2	3,6±0,2		
А-ВОГ-6-Н2	2,1±0,2		
А-ВОГ-8-Н2	2,8±0,1		
А-ВОГ-10-Н2	5,9±0,1		
O1s			
Зразок	C=O/C—O		
А-ВОГ-2-Н2	0,5±0,1		
А-ВОГ-4-Н2	2,3±0,1		
А-ВОГ-6-Н2	0,8±0,1		
А-ВОГ-8-Н2	0,8±0,1		
А-ВОГ-10-Н2	0,5±0,1		
N1s			
	Піразол, %	Пірольний, %	>N ⁺ -, %
А-ВОГ-2-Н2	47±5	43±5	10±5
А-ВОГ-4-Н2	63±5	30±5	7±2
А-ВОГ-6-Н2	60±5	25±5	15±5
А-ВОГ-8-Н2	59±5	22±5	19±5
А-ВОГ-10-Н2	62±5	22±5	16±5

Мольні співвідношення C/O та C/N зразків А-ВОГ-Х-Н2 наведені в Таблиці 3.2. Аналіз співвідношення C/O в ряду А-ВОГ-2-Н2—А-ВОГ-10-Н2 вказують на те, що залежність ефективності відновлення ОГ гідразин-гідратом

від концентрації ОГ в суспензії характеризується наявністю оптимуму в інтервалі концентрацій ОГ 2–10 мг/мл. Величини C/N узгоджуються із співвідношеннями C/O та вказують на те, що відновлення ОГ гідразин-гідратом супроводжується функціоналізацією шарів азотовмісними групами.

Таблиця 3.2. Мольні співвідношення C/O та C/N зразків ВОГ після обробки воднем за 400°C.

Зразок	C/O	C/N
A-ВОГ-2-H2	4,3±0,1	31,3±0,1
A-ВОГ-4-H2	6,2±0,1	25,5±0,1
A-ВОГ-6-H2	6,5±0,1	28,2±0,1
A-ВОГ-8-H2	4,8±0,1	30,0±0,1
A-ВОГ-10-H2	3,4±0,1	30,0±0,1

Поверхневі концентрації азото- та кисневмісних груп, міжшарові відстані, товщина та латеральні розміри структур, утворених внаслідок перекривання графенових доменів, питомі площі поверхні представлені в Таблиці 3.3. Аналіз показує, що структурні характеристики, а саме d_{002} , L_c та L_a в межах серії статистично не відрізняються. Статистично значущими відмінностями характеризується функціональний склад та площі поверхні зразків. Таким чином, можна зробити висновок про визначальну роль функціонального складу у формуванні каталітичних властивостей ВОГ.

Кисневмісні групи зразків A-ВОГ-X-H2 представлені переважно ефірними та гідроксильними групами. Особливістю A-ВОГ-4-H2 є переважання C=O груп над ефірними та гідроксильними в структурі. Зразок A-ВОГ-6-H2 характеризується найменшим співвідношенням sp^2/sp^3 -дефектних атомів вуглецю, що вказує на більший вміст sp^3 -гібридизованих центрів та вакансій в серії зразків. Азотовмісні групи характеризуються близьким розподілом функціональних груп.

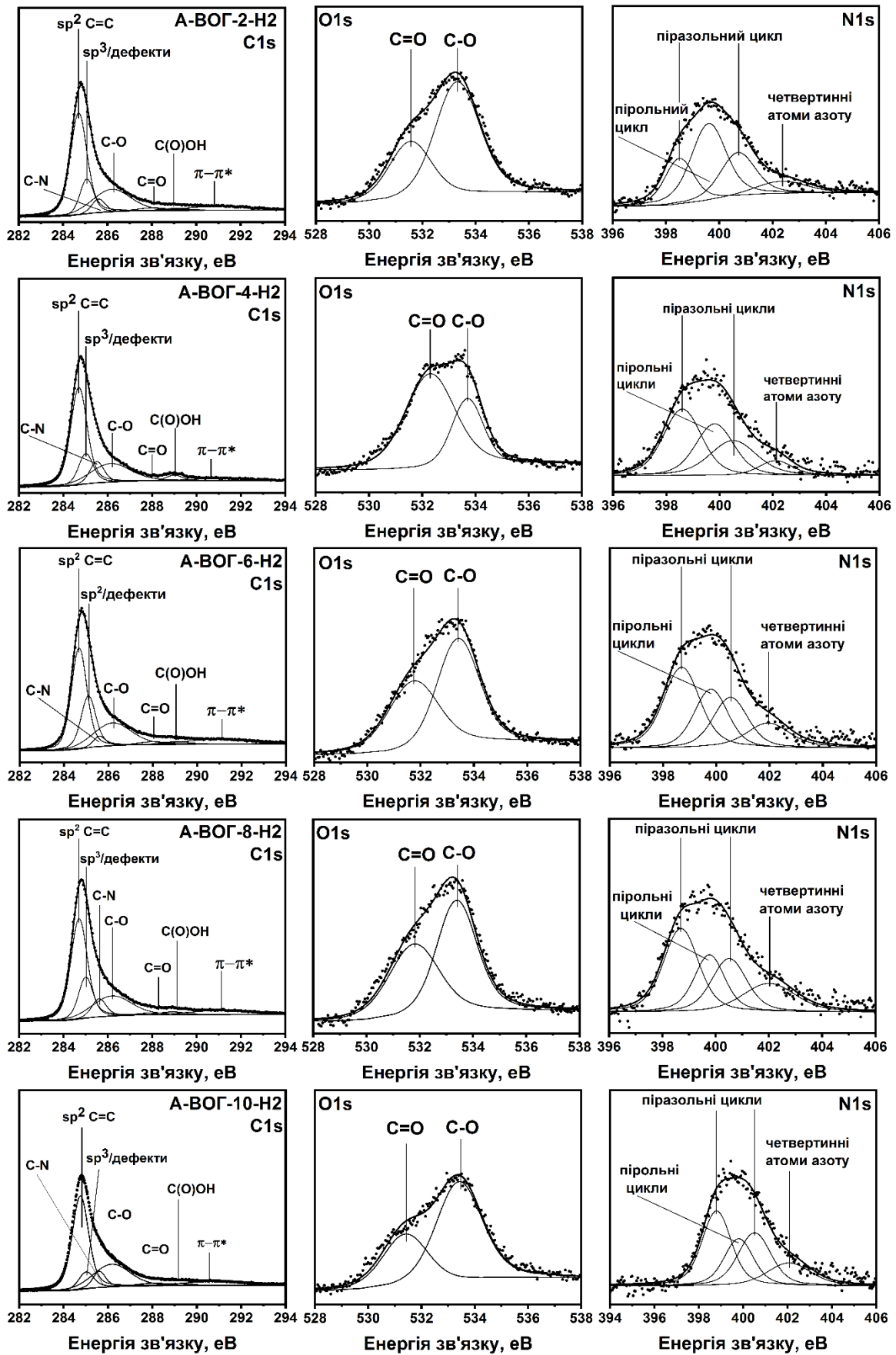


Рис.3.4. РФЕ-спектри А-ВОГ-2-Н2—А-ВОГ-10-Н2.

Таблиця 3.3. Поверхневі концентрації функціональних груп, міжшарові відстані (d_{002} , нм), міжшарові відстані (d_{002}), товщини (L_c), латеральні розміри (L_a) структур, утворених в результаті перекривання графенових ділянок та питомі площі поверхні (S_n) зразків ВОГ після обробки воднем за 400°C.

ЗРАЗОК	[C=O], нм⁻²	[C-O], нм⁻²	[піразол], нм⁻²	[пірол], нм⁻²	[графітовий N], нм⁻²	d_{002}, нм	L_c, нм	L_a, нм	S_n, м²/Г
A-BOГ-2-H2	3,5±0,1	7,0±0,1	0,7±0,1	0,6±0,1	0,1±0,1	0,36±0,02	2±1	7±1	510±10
A-BOГ-4-H2	5,1±0,1	2,2±0,1	1,1±0,1	0,5±0,1	0,1±0,1	0,36±0,02	2±1	7±1	440±10
A-BOГ-6-H2	3,1±0,1	3,9±0,1	1,0±0,1	0,4±0,1	0,2±0,1	0,36±0,02	2±1	7±1	510±10
A-BOГ-8-H2	4,2±0,1	5,2±0,1	0,8±0,1	0,3±0,1	0,3±0,1	0,35±0,02	2±1	7±1	390±10
A-BOГ-10-H2	4,4±0,1	8,8±0,1	0,9±0,1	0,2±0,1	0,2±0,1	0,36±0,02	2±1	7±1	600±10

3.2 Каталітичні властивості відновленого оксиду графену в реакції гідрування ацетилену.

Досліджено каталітичні властивості А-ВОГ-Х-Н₂ в реакції гідрування ацетилену. Показано, що продуктами гідрування ацетилену є етилен та етан. Проведення реакції в температурному діапазоні 300–400°C супроводжується утворенням метану.

Температурні залежності швидкостей, конверсій та селективностей для матеріалів А-ВОГ-2-Н₂—А-ВОГ-10-Н₂ представлено на Рис.3.5. Швидкості утворення етилену ($r_{C_2H_4}$) на А-ВОГ-2-Н₂—А-ВОГ-10-Н₂ монотонно зростають до $(1,0—1,2) \cdot 10^{-7}$ моль·с⁻¹·м⁻² та відповідних конверсій ацетилену в етилен в діапазоні 62—85% за 400°C. Температурна залежність швидкості утворення етану ($r_{C_2H_6}$) для усіх зразків характеризується наявністю максимуму за 125—150°C та при подальшому збільшенні температури зменшується до 0 в діапазоні 350—400°C для усіх матеріалів цього ряду, окрім А-ВОГ-2-Н₂. Вказаний зразок характеризується незначним утворенням етану за 125°C. Температура мінімальної конверсії ацетилену в метан становить 275—325°C. Швидкості утворення метану (r_{CH_4}) за 400°C становлять $(1,0—2,4) \cdot 10^{-8}$ моль·с⁻¹·м⁻², що відповідає 7—18% конверсії ацетилену в метан.

Температурна залежність селективності по етилену характеризується наявністю мінімуму в діапазоні 125—150°C, який відповідає $S(C_2H_4)=60—88\%$. Підвищення температури до 300°C призводить до збільшення $S(C_2H_4)$ до 92—99%, яка зменшується до 82—92% за 400°C. Селективність за етаном в діапазоні 125—150°C становить 12—42%. Інтервал температур 350—400°C характеризується відсутністю етану в продуктах. Селективність по метану зростає в інтервалі 275—400°C та становить 8—17% за 400°C.

З метою дослідження утворення метану було проведено гідрування етилену за 400°C. Єдиним продуктом гідрування етилену був етан, що вказує на утворення метану внаслідок переворень ацетилену.

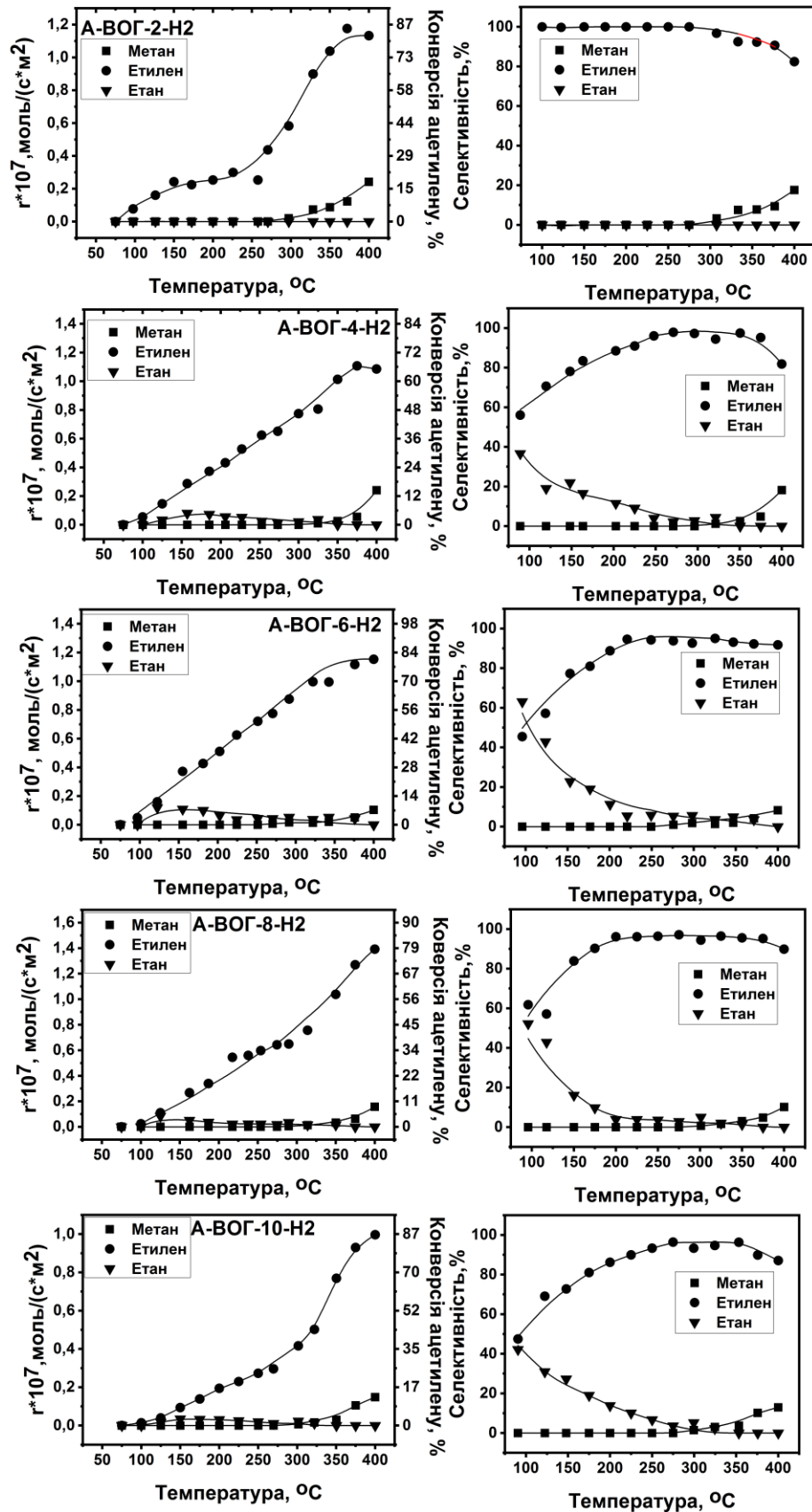


Рис.3.5. Температурні залежності конверсії C_2H_2 , швидкості утворення CH_4 , C_2H_4 та C_2H_6 та селективностей на зразках А-ВОГ-2-Н2—А-ВОГ-10-Н2 в реакціях гідрування ацетилену. Наважки зразків становлять 500 мг .
 $v_{\text{поток}}=50\text{мл/хв}$; 40% He, 10% H_2 , 0,4% ацетилену;.

На підставі аналізу температурних залежностей, розраховано ефективні передекспоненційні множники (A^{ef}) та ефективні енергії активації (E_a^{ef}) гідрування ацетилену в етилен. Величини A^{ef} та E_a^{ef} представлені в Таблиці 3.4.

Зразки А-ВОГ-6-Н2–А-ВОГ-8-Н2 та А-ВОГ-10-Н2 характеризуються найбільшими A^{ef} , величина A^{ef} для А-ВОГ-4-Н2 приймає проміжне значення, в той час як А-ВОГ-2-Н2 характеризується найменшим A^{ef} . Величини E_a^{ef} зменшуються в ряду А-ВОГ-6-Н2–А-ВОГ-6-Н2–А-ВОГ-10-Н2–А-ВОГ-4-Н2–А-ВОГ-2-Н2. Відомо, що передекспоненційний множник A^{ef} у випадку гетерогенних каталітичних процесів залежить від концентрації активних центрів на поверхні каталізатору, концентрації реагуючих речовин та функцій розподілу реагуючих речовин [24]. За умови рівності концентрації реагуючих речовин та їх розподілів, а також незалежності механізму реакції від структури активних центрів, можна припустити, що отримані A^{ef} визначаються поверхневою концентрацією активних центрів ($C_{a.ц.}$), що залежать від вмісту функціональних груп. Зміни енергії активації можуть бути обумовлені відмінностями функціональним складом та співвідношенням вмісту різних функціональних груп [25].

Таблиця 3.4. Ефективні передекспоненційні множники (A^{ef}) та ефективні енергії активації (E_a^{ef}) реакції гідрування ацетилену в етилен на А-ВОГ-Х-Н2.

Зразок	A^{ef} , моль·м ⁻² ·с ⁻¹	E_a^{ef} , кДж/моль
А-ВОГ-2-Н2	$(2,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-7}$	17±2
А-ВОГ-4-Н2	$(7,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-3}$	43±3
А-ВОГ-6-Н2	$(15 \pm 6) \cdot 10^{-2}$	53±3
А-ВОГ-8-Н2	$(1,7 \pm 0,2)$	62±6
А-ВОГ-10-Н2	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	48±1

3.3 Вплив кисневмісних груп та дефектів на утворення етилену

Відомо, що вуглецеві атоми, розташовані біля атомів вуглецю, які пов'язані з кисневими групами, можуть бути центрами хемосорбції водню як наведено на Схемі 3.1 [26].

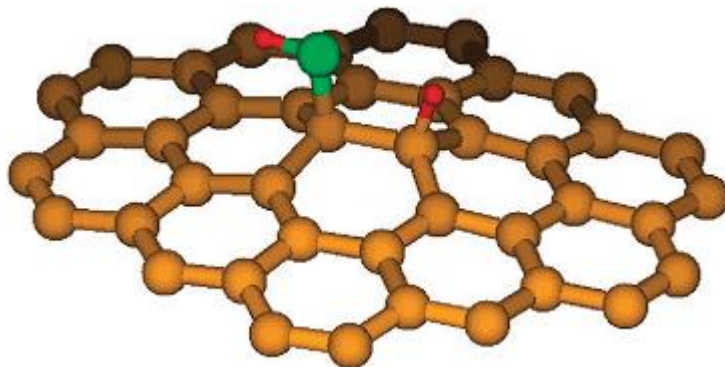


Схема 3.1 Хемосорбція водню біля кисневої групи (вуглецеві атоми позначені жовтим кольором, водень позначено червоним та кисень позначено зеленим).

Таким чином, можна припустити, що наявність кисневмісних функціональних груп сприяє збільшенню каталітичної ВОГ в реакції гідрування ацетилену. Аналіз залежності A^{ef} від поверхневої концентрації С–О в напівлогарифмічних координатах, яка представлена на Рис.3.6(а), показує, що збільшення концентрації ефірних та гідроксильних груп призводить до збільшення $S_{a.c.}$. Зразки А-ВОГ-2-Н₂ та А-ВОГ-10-Н₂ характеризуються найбільшим загальним вмістом кисневих груп, які представлені переважно гідроксильними та ефірними групами. Проте A^{ef} таких матеріалів не узгоджуються із залежністю на Рис.3.6(а), що може бути зумовлено впливом інших функціональних груп, зокрема, sp^3 -дефектих атомів карбону та азотовмісних груп. Зразки А-ВОГ-2-Н₂ та А-ВОГ-10-Н₂ характеризуються найбільшими співвідношеннями sp^2/sp^3 -дефектих атомів вуглецю, що вказують на найменший вміст дефектів в зразках. Залежність A^{ef} від співвідношення sp^3 -дефект/ sp^2 в напівлогарифмічних координатах наведена на Рис.3.7(а). Аналіз наведеного графіку показує, що збільшенн вмісту дефектів та sp^3 -гібридизованих атомів вуглецю супроводжується збільшенням $S_{a.c.}$. Зразок А-ВОГ-2-Н₂ характеризується найменшою величиною A^{ef} , що суперечить наведеної на Рис.3.6(а) залежності. На підставі проведеного аналізу можна

зробити висновок, що величина $C_{a.c.}$ також залежить від концентрації азотовмісних груп, оскільки особливістю А-ВОГ-2-Н2 є найменше співвідношення поверхневої концентрації пірольних та піразольних груп ($R=[\text{пірол}]/[\text{піразол}]$).

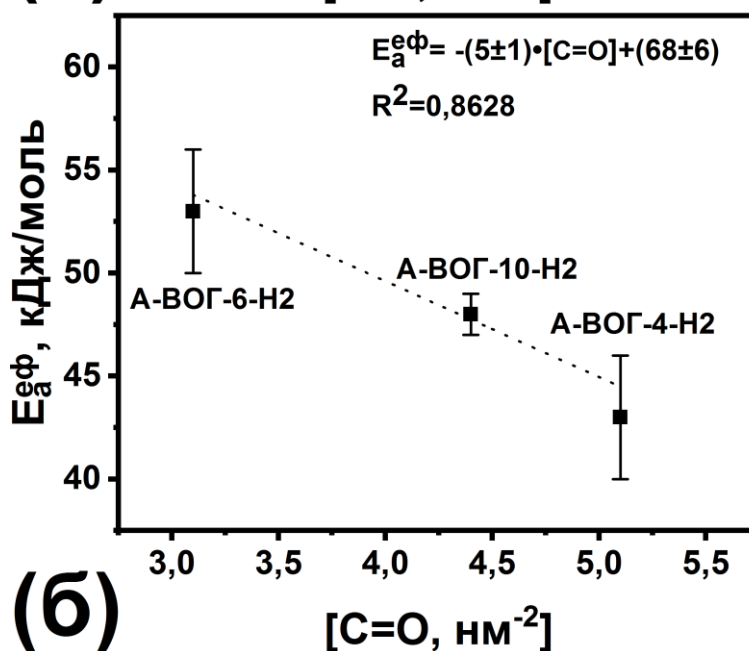
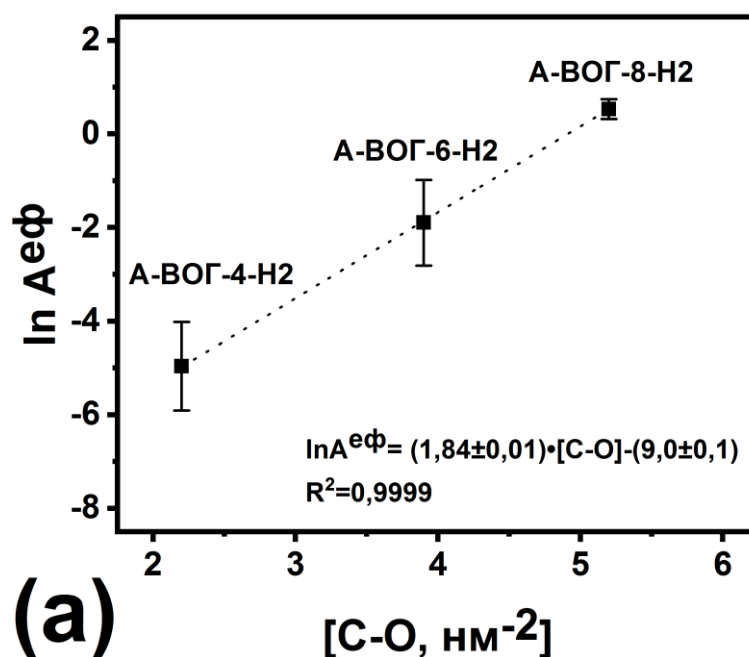


Рис.3.6. Залежність ефективної енергії активації реакції гідрування ацетилену в етилен від поверхневої концентрації пірольних (а) та піразольних (б) груп, а також від співвідношення пірольних та піразольних груп (в).

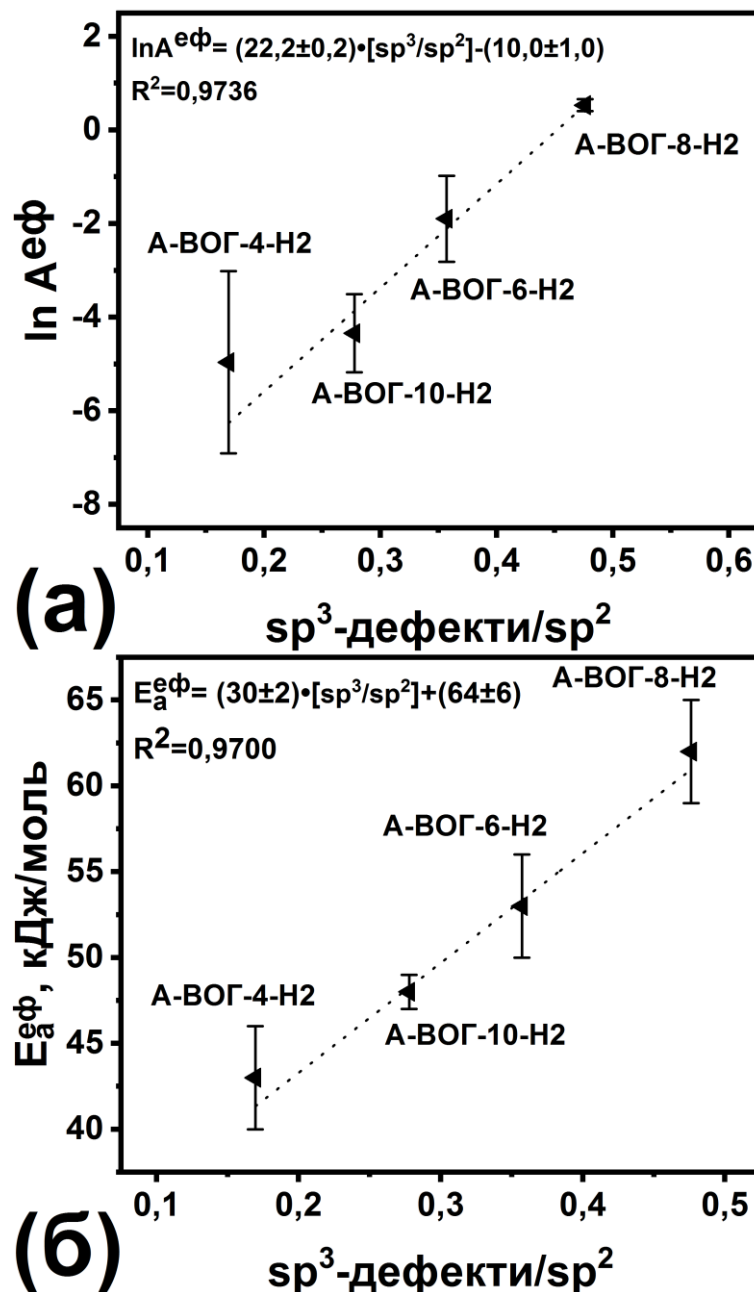


Рис.3.7. Залежність натурального логарифму A^{ef} (а) та E_a^{ef} (б) реакції гідрування ацетилену в етилен від співвідношення sp^3 -дефект/ sp^2 .

Екстраполявання лінійних залежностей Рис.3.6(а) та Рис.3.7(а) на вісь ординат показує, що шари ВОГ, які не містять функціональних груп та дефектів, можуть містити активні центри реакції гідрування ацетилену.

Збільшення концентрації карбонільних груп супроводжується зменшенням E_a^{ef} , як наведено на Рис.3.6(б). Результати квантово-хімічного моделювання хемосорбції водню на графеновій площині методом функціоналу густини показують, що наявність кисневмісної групи в структурі графену зменшує енергію адсорбції з 148 кДж/моль до 45 кДж/моль [25]. Відсутність залежності

A^{ef} від вмісту карбонільних груп може бути обумовлена мезомерним ефектом карбонільних груп щодо графенової площини, крайові атоми якої функціоналізовано такими групами. Наявність $C=O$ групи призводить до збурення електронної густини графенової ділянки та нерівномірного перерозподілу електронної густини на ній. Локальна зміна електронної густини може призводити до утворення активного центру водню, таким чином, карбонільна група може призводити до формування кількох активних центрів, що ускладнює встановлення залежності $C_{a.c.}$.

Аналіз графіку Рис.3.7(б) показує, що збільшення відносного вмісту дефектів призводить до збільшення E_a^{ef} , що узгоджується з літературними даними, згідно яких утворення дефектів супроводжується збільшенням E_a^{ef} та $\ln A^{ef}$ [27]. Високі значення коефіцієнтів лінійної кореляційної залежності на Рис.3.7(а) та Рис.3.7(б) можуть свідчити про наявність компенсаційного ефекту.

3.4 Вплив азотовмісних груп на утворення етилену

На підставі отриманих даних встановлено, що азотовмісні групи та їх співвідношення впливають на енергію активації реакції гідрування. Збільшення поверхневої концентрації пірольних груп в інтервалі (0,3–0,6) призводить до зменшення E_a^{ef} як наведено на Рис.3.8(а). Залежність E_a^{ef} гідрування ацетилену в етилен від концентрації піразолів, представлена на Рис.3.8(б), характеризується від'ємним тангенсом кута нахилу прямої та свідчить про зменшення E_a^{ef} зі збільшенням вмісту піразольних циклів. Співставлення тангенсу кута нахилу залежності на Рис.3.6(б) із тангенсами кута нахилу графіків на Рис.3.8(а) та Рис.3.9(б) показує, що азотовмісні групи характеризуються більш вираженим впливом на E_a^{ef} , порівняно з карбонільними. Такий ефект може бути зумовлений порушенням ароматичності графенового домену, крайові атоми якого функціоналізовані карбонільними групами, що може призводити до зменшення вираженості ефекту [28].

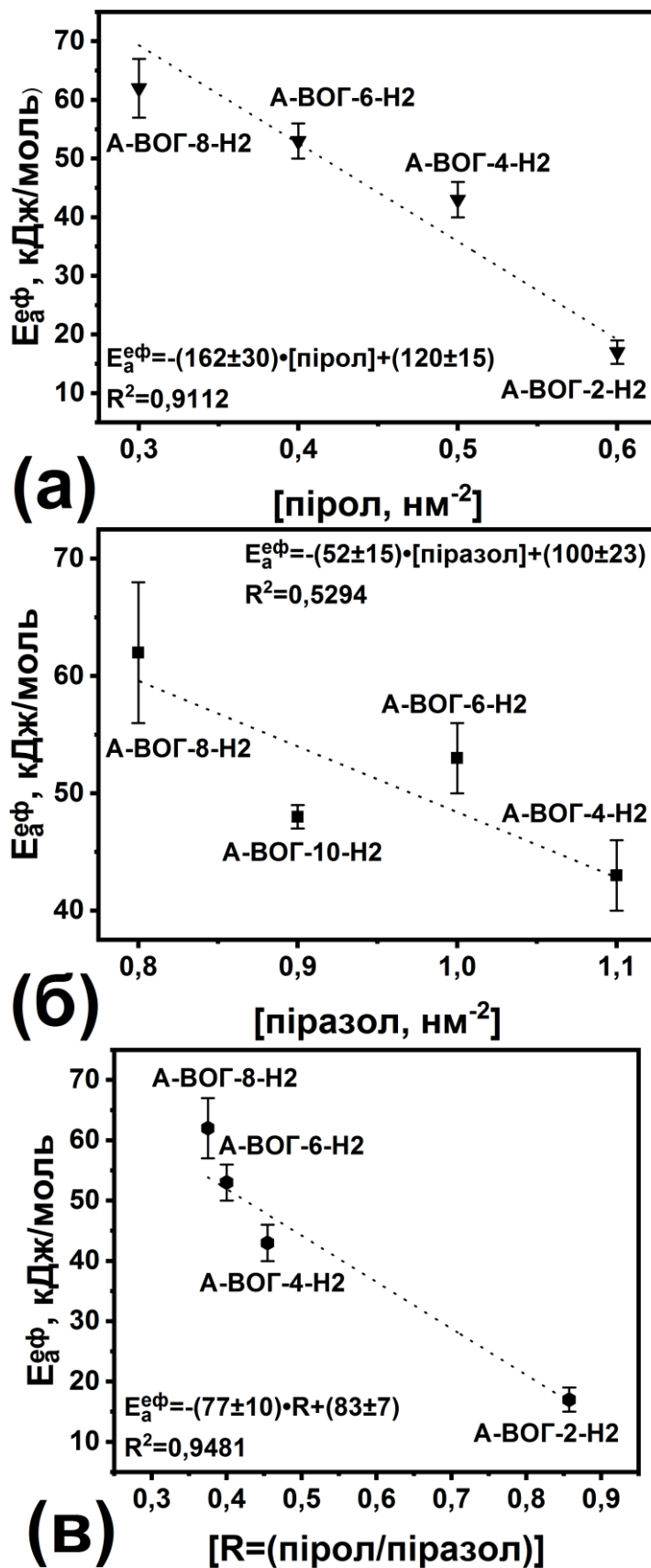


Рис.3.8. Залежність ефективної енергії активації (E_a^{ef}) реакції гідрування ацетилену в етилен від поверхневої концентрації пірольних (а) та піразольних (б) груп, а також від співвідношення пірольних та піразольних груп (в).

Коефіцієнти регресійного рівняння Рис.3.8(a) є статистично значимо більшим, порівняно із залежність $E_a^{e\phi}$ від концентрації піразольних груп. Менш виражений вплив піразольних груп може бути пов'язаний із наявністю в піразольному циклі атому азоту піридинового типу, що характеризується $-M$ -мезомерним ефектом, який призводить до зменшення електронної густини на графеновій площині, в той час як пірольна група характеризується $+M$ -мезомерним ефектом.

Зміна електронної густини може впливати на процес адсорбції як водню, так і ацетилену. На підставі отриманих результатів можна припустити, що ацетилен адсорбується на графенових площинах та активується за рахунок π - π стекінгу [29].

Аналіз температурних залежностей селективності показує, що найменшою селективністю по етану характеризується А-ВОГ-2-Н₂. Особливістю А-ВОГ-2-Н₂ є найбільше співвідношення R. На підставі аналізу функціонального складу, можна припустити, що оскільки азотовмісні групи характеризуються вираженим впливом на $E_a^{e\phi}$, селективність по продуктам може залежати від співвідношення вмісту пірольних та піразольних груп. Величина $E_a^{e\phi}$ залежить від енергії адсорбції ацетилену та етилену, які можуть відігравати визначальну роль у формуванні селективності по продуктам. Таким чином, можна припустити, що збільшення відносного вмісту пірольних груп може призводити до збільшення селективності по етилену та зменшувати селективність по етану.

Утворення метану при гідруванні ацетилену та його відсутність в продуктах гідрування етилену може свідчити про відмінності між механізмами активації ацетилену та етилену або про різницю енергії адсорбції C₂H₄ та C₂H₂ на активних центрах утворення метану [30]. Матеріали ВОГ характеризуються високим вмістом дефектів, що збільшує вірогідність наявності дивакансій графенової ґратки. Аналіз літературних даних показує, що енергія адсорбції ацетилену та етилену на дивакансіях графенової ґратки становлять 160 кДж/моль та 16 кДж/моль [31]. Таким чином, адсорбція ацетилену переважає адсорбцію етилену, що може призводити до формування метану в реакції гідрування ацетилену.

Аналіз отриманих даних функціонального складу не дозволяє встановити залежності каталітичних властивостей від вмісту графітоподібних атомів азоту. Таким чином, визначення впливу таких функціональних груп на каталітичні властивості ВОГ в реакції гідрування ацетилену потребують подальшого дослідження.

Висновок

1. Синтезовано серію матеріалів ВОГ, допованого азотом, зразки якої відрізняються за функціональним складом.
2. На підставі аналізу літератури та отриманих експериментальних даних запропоновано, що активними центрами реакцій гідрування ацетилену можуть виступати дефекти та атоми вуглецю, які розташовані поруч із атомом вуглецю, що пов'язаний із С–О вмісною групою. Збільшення вмісту дефектів призводить до збільшення ефективної енергії активації гідрування ацетилену в етилен. Показано, що графенова площина, яка не містить дефектів та функціональних груп може бути каталітично активною в реакції гідрування ацетилену.
3. Встановлено, що збільшення поверхневої концентрації карбонільних, пірольних та піразольних груп призводить до зменшення ефективної енергії активації реакції гідрування ацетилену в етилен. Показано, що допування азотовмісними групами характеризується більш вираженим зменшенням ефективної енергії активації, порівняно з кисневими групами, що може бути пов'язано більш вираженим мезомерним ефектом азотовмісних груп.
4. Показано, що збільшення співвідношення пірольних груп по відношенню до піразольних може сприяти підвищенню селективності по етилену, що може бути обумовлено зміною співвідношення теплоти адсорбції ацетилену та етилену.
5. На підставі аналізу експериментальних даних показано, що метан в процесі гідрування утворюється внаслідок перетворень ацетилену. На основі літературних та експериментальних даних запропоновано, що метан може утворюватись на дивакансіях графеної ґратки.

Список використаних джерел

- [1] Brodie B.C. On the Atomic Weight of Graphite. *Philos.Trans. Roy. Soc.* 1859, 149:249–259
- [2] Daniela C. Marcano, Dmitry V. Kosynkin, Jacob M. Berlin, Alexander Sinitskii, Zhengzong Sun, Alexander Slesarev, Lawrence B. Alemany, Wei Lu, and James M. Tour, Improved Synthesis of Graphene Oxide
- [3] Rosillo-Lopez M., Salzman C.G. Detailed Investigation into the Preparation of Graphene Oxide by Dichromate Oxidation. *ChemistrySelect.* 2018, 3:6972–6978
- [4] Tang L., Li X., Ji R., Teng K.S., Tai G., Ye J et al. Bottom-up synthesis of large-scale graphene oxide nanosheets. *J.Mater.Chem.* 2012, 22:5676–5683
- [5] Hassan H.M.A., Abdelsayed V., Khder A.E.R.S., AbouZeid K.M., Ternier J., El-Shall M.S., et al. Microwave synthesis of graphene sheets supporting metal nanocrystals in aqueous and organic media. *J.Mater.Chem.*,2009,19:3832–3837
- [6] Zhang Y., Guo L., Wei S., He Y., Xia H., Chen Q., et al. Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction. *Nanotoday*, 2010;5(1):15–20
- [7] Pei S, Cheng H.-M. The reduction of graphene oxide. *Carbon* (2012);50(9):3210–3228
- [8] Rodriguez A.M., Jimenez P.S.V. Some new aspects of graphite oxidation at 0°C in a liquid medium. a mechanism proposal for oxidation to graphite oxide. *Carbon*, 1986;24(2):163–167
- [9] Wlasny I., Rogala M., Dabrowski P., Kowalczyk P.J., Busiakiewicz A., Kozlowski W., et al. Finding optimal HBr reduction of inkjet printed graphene oxide for flexible electronics. *Mater.Chem.Phys.* 2016; 181(15):409–414
- [10] Fernandez-Merino M.J., Guardia L., Paredes J.I., Villar-Rodil S., Solis-Fernandez P., Martinez-Alonso A., et al. Vitamic C is an ideal substitute for

hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *J.Phys.Chem.C.* 2010;114(14):6426–6432

[11] Kotov NA, De'ka'ny I, Fendler JH. Ultrathin graphite oxide– polyelectrolyte composites prepared by self-assembly: transition between conductive and non-conductive states. *Adv Mater* 1996;8(8):637–41.

[12] Park S., An J., Pots J.R., Velamakani A., Murali S., Ruoff R.S. Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide. *Carbon.* 2011;49:3019–3023

[13] Dreyer D.R., Jia H.-P., Bielawski C.W. Graphene Oxide: A Convenient Carbocatalyst for Facilitating Oxidation and Hydration Reactions. *Angew.Chem. Int.Ed.* 2010;49(38):6813– 6816

[14] Liu, F.; Sun, J.; Zhu, L.; Meng, X.; Qi, C.; Xiao, F.-S. Sulfonated Graphene as an efficient solid catalyst for acid-catalyzed liquid reactions *J.Mater. Chem.* 2012; 22, 5495–5502

[15] Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Puche, M.; Fornes, V.; Garcia, H. Graphene Oxide as Catalyst for the Acetalization of Aldehydes at Room Temperature *ChemCatChem* 2012, 4, 2026–2030

[16] Kim, Y.; Some, S.; Lee, H. Graphene oxide as a recyclable phase transfer catalyst *Chem. Commun.* 2013, 49, 5702

[17] Lin Wang; Dianlong Wang; Suoqin Zhang; Hua Tian. Synthesis and characterization of sulfonated graphene as a highly active solid acid catalyst for the ester-exchange reaction, *Catal. Sci. Technol.*, 2013,3, 1194-1197

[18] Singh Chauhan SM, Mishra S. Use of graphite oxide and graphene oxide as catalysts in the synthesis of dipyrromethane and calix[4]pyrrole. *Molecules.* 2011 Aug 25;16(9):7256-66. doi: 10.3390/molecules16097256. PMID: 21869753; PMCID: PMC6264428.

[19] Jinlin Long; Xiuqiang Xie; Jie Xu; Quan Gu; Liming Chen; Xuxu Wang. Nitrogen-Doped Graphene Nanosheets as Metal-Free Catalysts for Aerobic Selective

Oxidation of Benzylic Alcohols. ACS Catal. 2012, 2, 4, 622–631 Publication

Date: March 13, 2012 <https://doi.org/10.1021/cs3000396>

[20] Jian Zhang, Xi Liu, Raoul Blume, Aihua Zhang, Robert Schlögl, Dang Sheng Su; Fritz Haber Institute of the Max Planck Society, Faradayweg 4-6, D-14195
Surface-Modified Carbon Nanotubes Catalyze Oxidative Dehydrogenation of n-
Butane, Science 03 Oct 2008: Vol. 322, Issue 5898, pp. 73-77 doi:
10.1126/science.1161916

[21] Hong Xie, Zili Wu, Steven H. Overbury, Chengdu Liang, Viviane Schwartz,
Investigation of the selective sites on graphitic carbons for oxidative dehydrogenation
of isobutane, Journal of Catalysis, Volume 267, Issue 2, 2009, Pages 158-166, ISSN
0021-9517, doi: 10.1016/j.jcat.2009.08.005

[22] Dathar GK, Tsai YT, Gierszal K, Xu Y, Liang C, Rondinone AJ, Overbury SH,
Schwartz V. Identifying active functionalities on few-layered graphene catalysts for
oxidative dehydrogenation of isobutane. ChemSusChem. 2014 Feb;7(2):483-91. doi:
10.1002/cssc.201301006. Epub 2014 Jan 24. PMID: 24464945

[23] Wang, R., Sun, X., Zhang, B., Sun, X. and Su, D. (2014), Hybrid Nanocarbon as
a Catalyst for Direct Dehydrogenation of Propane: Formation of an Active and
Selective Core–Shell sp²/sp³ Nanocomposite Structure. Chem. Eur. J., 20: 6324-
6331. <https://doi.org/10.1002/chem.201400018>

[24] Б.Н. Долгов. Катализ в органической хими. Госхимиздат, Л.: – 1959. – с.807

[25] Liao, T.; Sun, C.; Sun, Z.; Du, A.; Smith, S. Chemically modified ribbon edge
stimulated H₂ dissociation: a first-principles computational study. Phys. Chem.
Chem. Phys. 2013, 15, 8054

[26] G.M. Psofogiannakis, G.E. Froudakis. Fundamental studies and perceptions on
the spillover mechanism for hydrogen storage. Chem. Comm., 2011, 47, 7933–7943

[27] Sosnovsky H.M.C. Effect of Crystal Orientation on the Activation Energy for
the Catalytic Decomposition of Formic Acid on Silver J. Chem. Phys. 1955;23,1486

- [28] Martin-Martinez F.J., Fias S., Lier G.V., Proft F.D., Geerlings P. Tuning aromaticity patterns and electronic properties of armchair graphene nanoribbons with chemical edge functionalisation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 12637—12647
- [29] I.B. Bychko, A.A. Abakumov, N.V. Lemesh, P.E. Strizhak. Catalytic Activity of Multiwalled Carbon Nanotubes in Acetylene Hydrogenation. *ChemCatChem*, 2017, 9(24), 4470–4474
- [30] I.B. Bychko, A.A. Abakumov, N.V. Lemesh, P.E. Strizhak. Catalytic Activity of Multiwalled Carbon Nanotubes in Acetylene Hydrogenation. *ChemCatChem*, 2017, 9(24), 4470–4474
- [31] Wang C., Xiao B., Ding Y.-H. Theoretical investigation on the healing mechanism of divacancy defect in graphene growth by reaction with ethylene and acetylene. *New J. Chem.*, 2013, 37, 640--645