

На правах рукописи

ИОНИ ЮЛИЯ ВЛАДИМИРОВНА

**НАНОЧАСТИЦЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Au, Pd, Rh) НА
ПОВЕРХНОСТИ ЧЕШУЕК ГРАФЕНА: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ,
СВОЙСТВА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ**

02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2013 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор,
заведующий лабораторией Химии
наноматериалов Института общей и
неорганической химии им. Н.С.
Курнакова РАН
Губин Сергей Павлович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник лаборатории
химии легких элементов и кластеров
Института общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова РАН
Ефименко Инесса Александровна

доктор химических наук, ведущий
научный сотрудник Московского
государственного университета имени
М.В. Ломоносова,
Ростовщикова Татьяна Николаевна

Ведущая организация:

**Московский государственный
университет тонких химических
технологий имени М.В. Ломоносова**

Защита диссертации состоится 30 октября 2013 г. в 13⁰⁰ на заседании
Диссертационного совета Д 002.021.01 при Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С.
Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) по адресу: 119991, Москва,
Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу:
119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 31.
Автореферат см. на сайте www.igic.ras.ru.

Автореферат разослан 30 сентября 2013 года.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 002.021.01,
кандидат химических наук



Н.Б. Генералова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Создание новых композиционных материалов на основе наночастиц перспективно в силу того, что уникальные свойства наночастиц, помещенных в различные матрицы сохраняются и даже усиливаются при этом. В настоящее время перспективным направлением синтеза композиционных наноматериалов является создание композитов на основе графена и родственных ему структур.

Графен, являющийся уникальным двумерным материалом, толщиной всего в один sp^2 -углеродный атом, обладает широким спектром свойств, необычных для соединений подобного типа. Кроме графена существуют вещества, родственные ему по структуре: фуллерены, нанотрубки, нанографит, оксид графена, модифицированный графен.

Наночастицы благородных металлов (Au, Pd, Rh и других) как в дисперсиях, так и окруженные различными матрицами, являются одним из наиболее изучаемых классов нанообъектов, благодаря их оптическим и каталитическим свойствам. Наночастицы золота играют роль универсального модельного объекта для исследования различных свойств наночастиц благородных металлов. Дисперсный палладий в виде палладиевой черни, а также коллоидного палладия известен длительное время, однако строение и свойства составляющих их частиц стали изучаться сравнительно недавно. Кроме того, палладий и родий являются каталитически активными металлами, поэтому наночастицы палладия и родия — перспективные кандидаты для использования в качестве катализаторов в различных органических реакциях для синтеза новых веществ.

Материалы на основе графена (а также родственных ему соединений) и наночастиц благородных металлов, находящихся на его поверхности, могут найти свое применение в катализе, топливных элементах, химических сенсорах и других областях. Поэтому в настоящее время актуальной является разработка метода нанесения наночастиц благородных металлов (Au, Pd, Rh) на поверхность графена, исследование их физико-химических свойств, а также каталитической активности.

Цель работы

Получение композитов, представляющих собой наночастицы благородных металлов (Au, Pd, Rh) на поверхности чешуек графена; исследование их состава, строения, физико-химических свойств и возможности применения в катализе.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработка методики фиксации наночастиц благородных металлов (НЧ БМ) золота, палладия, родия на поверхности оксида графена (ГО), исследование полученных образцов комплексом методов физико-химического анализа;

2. Изучение взаимодействия нанокompозитов – наночастицы благородных металлов/оксид графена (БМ/ГО) со сверхкритическим изопропанолом (СКИ) с целью восстановления оксида графена до графена с сохранением наночастиц благородных металлов на его поверхности;

3. Отработка методики получения нанокompозитов – наночастицы благородных металлов на поверхности графена (БМ/Гр) и исследовать их физико-химические свойства;

4. Исследование каталитической активности полученных нанокompозитов БМ/ГО и БМ/Гр в модельных органических реакциях.

Научная новизна:

- Разработаны методики осаждения наночастиц благородных металлов на поверхности оксида графена; исследовано взаимодействие наночастиц благородных металлов (Au, Pd, Rh) с поверхностью оксида графена; показано, что оксид графена может выступать в качестве эффективной подложки (псевдо-лиганда) и фиксировать на своей поверхности наночастицы благородных металлов;

- Доказано, что спектральная характеристика наночастиц золота – полоса плазмонного резонанса – сохраняется при нанесении их на поверхность оксида графена;

- Впервые изучено взаимодействие нанокompозитов – наночастицы благородных металлов (Pd, Rh, Au) на поверхности оксида графена со сверхкритическим изопропанолом; установлено, что превращение оксида графена в графен под действием СКИ не приводит к существенному изменению состава и строения наночастиц Pd, Rh и Au на его поверхности;

- Показано, что композиты наночастицы палладия на поверхности оксида

графена успешно проявляют себя в качестве катализаторов в модельных реакциях кросс-сочетания;

- Впервые проведено модифицирование поверхности оксида графена путем двухстадийного метилирования; получен нанокompозит – наночастицы родия на поверхности метилированного оксида графена, показана возможность их применения в качестве катализаторов в реакции гидроформилирования непредельных углеводородов.

Практическая значимость работы

Разработан и реализован оригинальный метод получения нанокompозиционных материалов на основе графена. Полученные нанокompозиты могут быть использованы в таких областях, как катализ, суперконденсаторы, сенсоры и т.д.

Положения, выносимые на защиту:

1. Метод нанесения наночастиц на поверхность оксида графена;
2. Метод восстановления сверхкритическим изопропанолом оксида графена с сохранением наночастиц благородных металлов на поверхности образовавшегося графена;
3. Результаты исследования физико-химических свойств полученных нанокompозитов;
4. Результаты исследования полученных нанокompозитов в качестве катализаторов модельных реакций.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на следующих научных конференциях: Ежегодная научная конференция - конкурс, ИОНХ РАН (Москва, 2010 г.), Международная научно – техническая конференция «Наука и образование – 2011» (Мурманск, 2011 г.), Ежегодная Конференция Молодых Ученых ИОНХ РАН (Москва, 2011 г., 2012 г., 2013 г.), XIV Международная научно-техническая конференция "Наукоемкие химические технологии-2012" (Тула, 2012 г.), IX International «Conference Mechanisms of Catalytic Reactions» (St. Petersburg, 2012 г.), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2013», (Москва, 2013 г.).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 3-х статьях в российских журналах (рекомендованных ВАК для опубликования материалов диссертаций) и 6 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Работа выполнена в лаборатории химии наноматериалов в соответствии с планами Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, а также при поддержке РФФИ (грант №12-03-00533-а), а также стипендиального гранта, присуждаемого датской компанией Haldor Topsøe.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 197 наименований. Работа изложена на 132 страницах печатного текста и содержит 36 рисунков и 8 таблиц.

Личный вклад автора являлся основополагающим на всех этапах работы и состоял в постановке цели исследования, разработке экспериментальных методик, непосредственном проведении экспериментов, выполнении подготовки образцов для исследований различными физико-химическими методами, проведении обработки, анализа и обобщения полученных результатов, подготовке материалов для публикаций.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснованы актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость.

В **Литературном обзоре** проведен анализ литературных данных, относящихся к теме работы. Уделено внимание способам получения и свойствам наночастиц благородных металлов, оксида графена, графена; показаны способы фиксации благородных металлов на различных поверхностях.

В **Экспериментальной части** описаны методики синтеза нанокompозитов НЧ БМ/ГО и их восстановление сверхкритическим изопропанолом до нанокompозитов НЧ БМ/Гр; описаны модельные каталитические реакции, проводимые на нанокompозитах БМ/ГО и БМ/Гр. Также описаны основные методы исследования полученных нанокompозитов БМ/ГО и БМ/Гр.

В главе **Результаты и обсуждение** представлены результаты, полученные в работе, и проведено их детальное обсуждение с учетом литературных данных.

Исследование оксида графена

Полученный по модифицированному методу Хаммерса¹ оксид графена, используемый в работе, был охарактеризован при помощи комплекса методов физико-химического анализа.

На рис. 1 представлена рентгенограмма оксида графена. Фазе оксида графена соответствует ярко выраженный пик при $2\Theta=12^\circ$, что хорошо согласуется с литературными данными².

Массовое содержание элементов, определенное методом C,H,N — анализа в синтезированном оксиде графена, а также после восстановления в сверхкритическом изопропанолe, представлено в таблице 1.

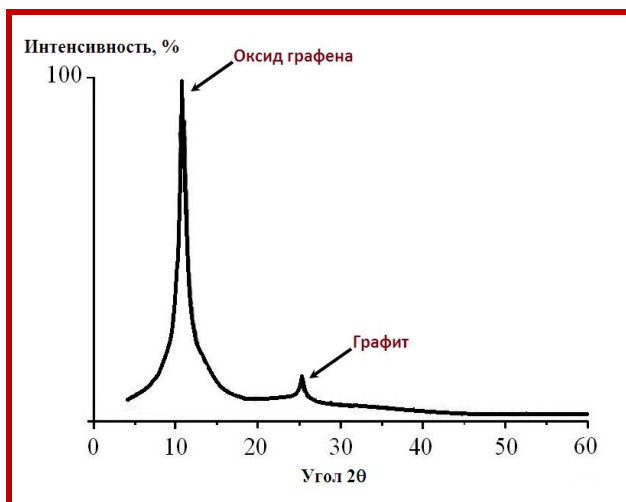


Рис. 1. Рентгенограмма оксида графена

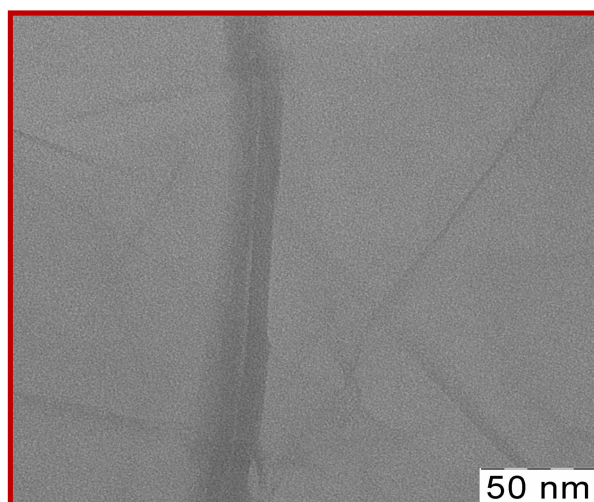


Рис. 2. ПЭМ — изображение оксида графена

Табл. 1. Результаты химического анализа образцов оксида графена и графена

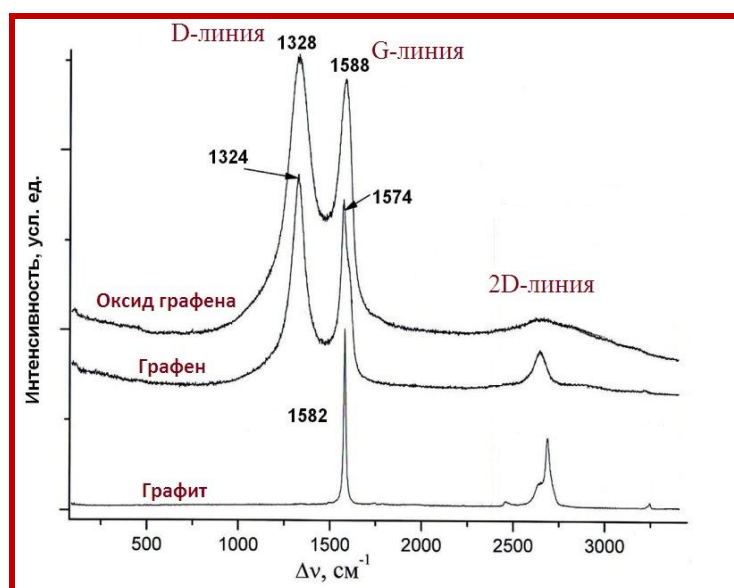
Образец	Содержание элементов, %		
	С	Н	О
Оксид графена (ГО)	$58,0 \pm 1,0$	$1,5 \pm 0,5$	$39,0 \pm 1,0$
Оксид графена, после восстановления СКИ (графен)	$91,0 \pm 1,0$	$1,5 \pm 0,5$	$6,0 \pm 1,0$

¹ Tian L., Wang X., Cao L., Meziani M. J., Kong C.Y., Lu F., Sun Y. Preparation of Bulk ¹³C-Enriched Graphene Materials. // Journal of nanomaterials. Special issue on Graphene. 2010. article ID 742167. 5 p.

² Gengler R.Y.N., Veligura A., Enotiadis A., Diamanti E.K., Gournis D., Józsa C., van Wees B.J., Rudolf P. Large-Yield Preparation of High-Electronic-Quality Graphene by a Langmuir-Schaefer Approach. // Small. 2010, V. 6 (1), P. 35 – 39.

Синтезированный оксид графена исследовали при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 2). Полученный оксид графена имеет однородную структуру, прозрачен для пучка электронов, количество слоев в оксиде графена не превышает 10, что хорошо согласуется с литературными данными³.

На рис. 3 приведены КР - спектры исходного графита, оксида графена, а также графена после восстановления его в сверхкритическом изопропанолe. Установлено, что в спектрах графита, оксида графена и графена определяющими являются два



пика: G – линия, характеризующая колебания системы sp^2 -углеродных связей ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$), и 2D – линия ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$), являющаяся обертоном D – линии ($\sim 1330 \text{ cm}^{-1}$). Наличие D – линии для образцов оксида графена и графена свидетельствует об образовании дефектной структуры по сравнению с исходной структурой графита, а «размытие» 2D-пика – о малом числе слоев в структуре графена⁴.

Рис. 3. КР – спектры: исходного графита, оксида графена и графена

Нанесение НЧ БМ на поверхность оксида графена

В данной работе была поставлена задача по разработке метода получения композитов наночастицы благородных металлов/графен. Однако графен, представляющий собой монослой атомов углерода в sp^2 -гибризованном состоянии, не имеет (в отличие от оксида графена) функциональных групп, которые выступали бы как «затравки» – центры кристаллизации для образования наночастиц. Поэтому был разработан оригинальный метод нанесения наночастиц благородных металлов (Au, Pd, Rh) на поверхность графена через образование промежуточного соединения – нанокompозита БМ/ГО.

³ J.Korean Phys. Soc. 2010, 57(6), 1649; Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2011, 384, p.543

⁴ Ткачев С.В. Восстановленный оксид графена: получение, строение, свойства. //Диссертация на соискание степени кандидата химических наук, ИОНХ РАН, Москва, 2012 г., 132 с.

Процесс нанесения наночастиц благородных металлов происходит в несколько стадий. На первой стадии оксид графена диспергировали посредством ультразвуковой обработки в воде, после чего добавляли прекурсор соединения соответствующего металла (рис. 4).

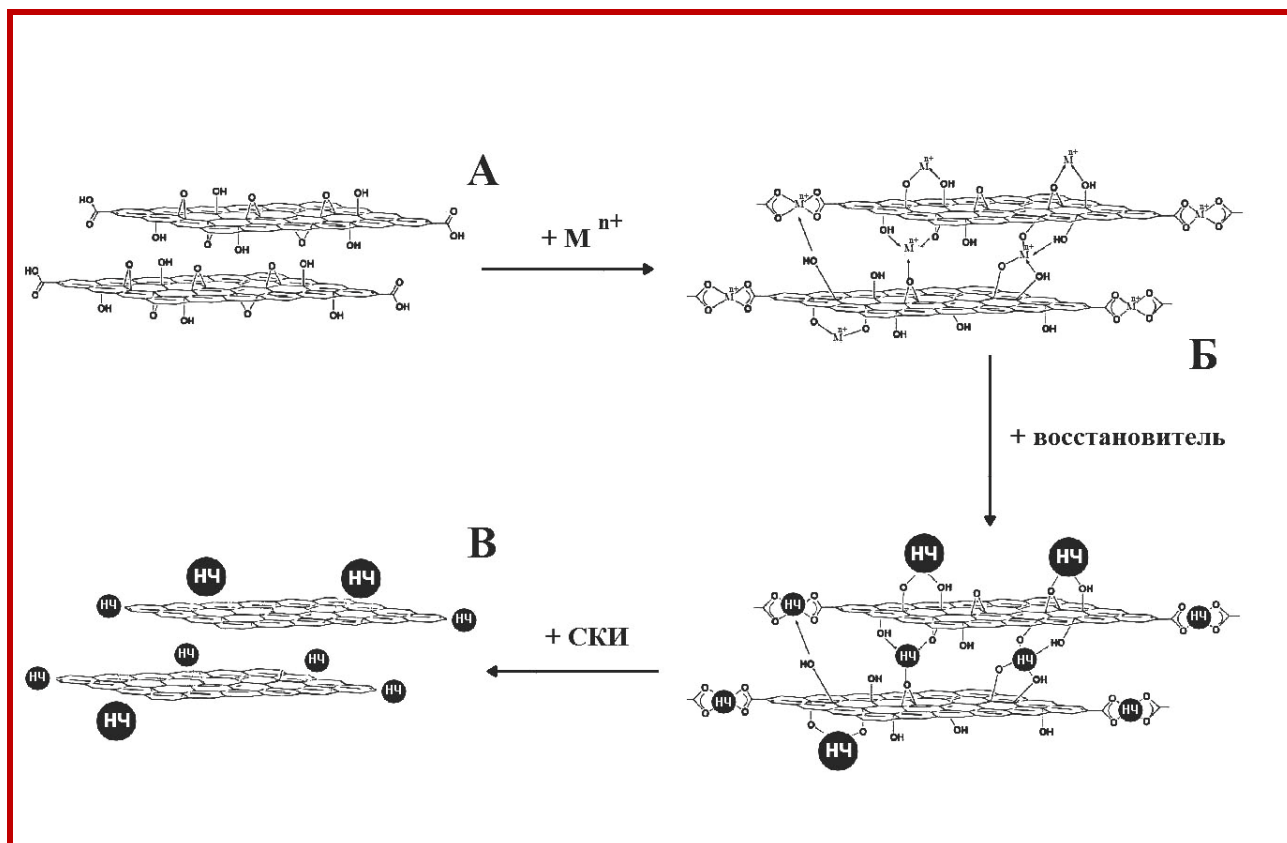


Рис. 4. Схема получения наночастиц благородных металлов на поверхности графена. А — координация ионов металлов на поверхности оксида графена за счет функциональных групп; Б — образование наночастиц на поверхности оксида графена; В — восстановление нанокompозита БМ/ГО до нанокompозита БМ/Гр под действием сверхкритического изопропанола

Предполагается, что ионы металлов координируют с различными кислородсодержащими функциональными группами, находящимися на поверхности оксида графена⁵ (рис. 4А). Далее, на втором этапе в систему вводили реагент-восстановитель для получения наночастиц определенного состава (рис. 4Б). При этом считается, что ионы, координирующие с функциональными группами на поверхности оксида графена, являются центрами кристаллизации новой фазы для образования и

⁵ Лауре И.В. Взаимодействие оксида графена с ионами металлов.// Магистерская диссертация, Москва, 2012 г., 73 с.

роста наночастиц на поверхности оксида графена⁶. На третьей стадии производили восстановление оксида графена с наночастицами благородных металлов, находящимися на его поверхности, до графена в изопропанол в сверхкритических условиях (рис. 4В). Конечным результатом синтеза является нанокомпозит БМ/Гр.

Исследование взаимодействия нанокомпозитов БМ (Au, Pd, Rh)/ГО со сверхкритическим изопропанолом

Для получения нанокомпозитов на основе графена проводилось восстановление нанокомпозитов БМ/ГО в сверхкритическом изопропанол⁷. Согласно разработанной методике навеску порошка композита НЧ БМ/ГО массой 100 мг редиспергировали в изопропанол под действием ультразвука, помещали в автоклавы в кварцевые контейнеры и выдерживали при температуре ~300°C в течение 24 часов.

Переход в сверхкритическое состояние осуществлялся с помощью повышения температуры реактора и, одновременно, внутреннего давления в автоклаве. После охлаждения автоклавов до комнатной температуры, полученное вещество промывали изопропанолом, ацетоном и водой, центрифугировали (6000 об/мин., 10 мин.), высушивали при комнатной температуре.

При проведении серии экспериментов по восстановлению композитов наночастицы благородных металлов/оксид графена сверхкритическим изопропанолом показано, что оксид графена восстанавливается до графена, при этом наночастицы сохраняются на поверхности графена после восстановления.

Нанокомпозиты НЧ Au/ГО и НЧ Au/Гр

Для получения наночастиц золота на поверхности оксида графена в качестве прекурсора использовали золотохлороводородную кислоту HAuCl_4 , которую добавляли к дисперсии оксида графена в воде, в качестве восстановителя использовали тетрагидроборат натрия. Полученную дисперсию охлаждали, центрифуговали (6000 об./мин., 15 мин.) для осаждения твердой фазы, промывали несколько раз водой и высушивали на воздухе.

⁶ Шаляпина А.Я. Наночастицы (2-10 нм) оксидов Zn (II), Sn (IV), Ce (IV) на поверхности чешуек графена: получение, строение, свойства//Диссертация на соискание степени кандидата химических наук, ИОНХ РАН, Москва, 2013 г., 133 с.

⁷ Буслаева Е.Ю. Сверхкритический изопропанол как восстановитель неорганических оксидов. //Диссертация на соискание степени доктора химических наук, ИОНХ РАН, Москва, 2009 г., 183 с.

На втором этапе проводили восстановление полученного нанокompозита Au/ГО изoproпанолом в сверхкритических условиях. Конечный продукт, представляющий собой нанокompозит Au/Гр, равно как и промежуточное соединение (Au/ГО), исследованы методами физико-химического анализа.

Исследование нанокompозитов Au/ГО и Au/Гр

Микрофотографии образцов нанокompозитов Au/ГО и Au/Гр, полученные при помощи просвечивающего электронного микроскопа представлены на рис. 5. На изображении образца НЧ Au/ГО (рис. 5А) видно, что наночастицы золота имеют форму, близкую к сферической. Распределение наночастиц по размерам составляет 6-10 нм, средний размер – 8 нм. После восстановления наночастицы золота на поверхности графена укрупняются из-за исчезновения кислородсодержащих функциональных групп до 19 нм (рис. 5Б).

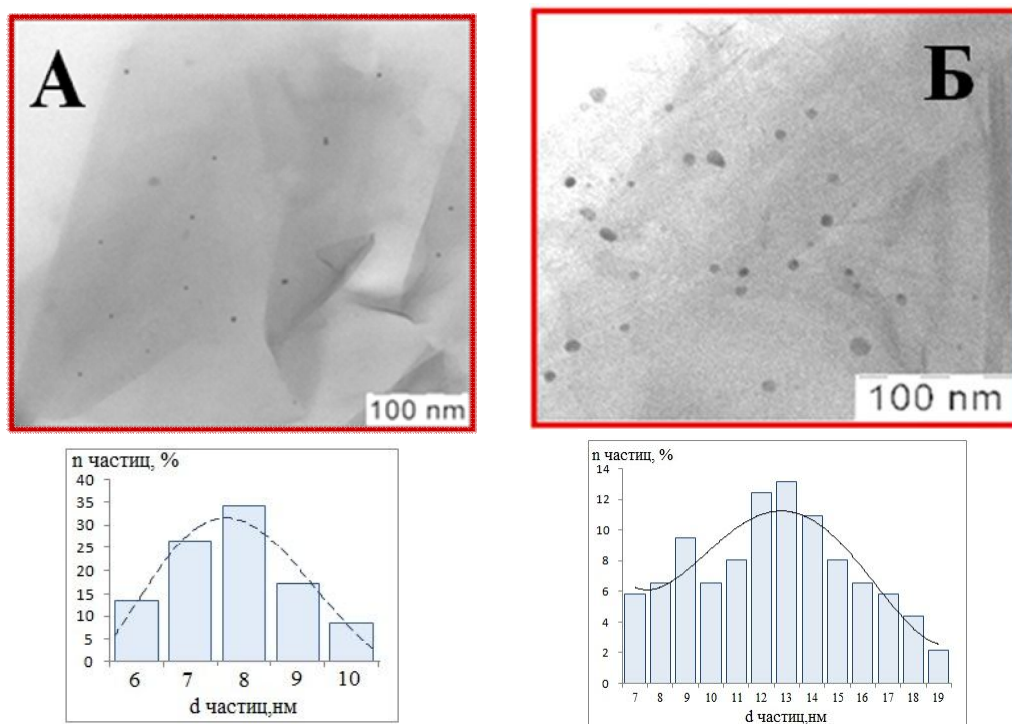


Рис. 5. ПЭМ - изображение и распределение наночастиц золота на поверхности А) оксида графена; Б) графена

Методом рентгенофлуоресцентного анализа определяли содержание золота в образцах нанокompозитов Au/ГО (~ 7-8% по массе), после действия СКИ содержание золота не изменялось, что доказывает, что после восстановления в сверхкритическом изoproпанолe наночастицы Au не вымываются с поверхности графена даже после

восстановления кислородсодержащих групп.

Оптические свойства нанокompозитов НЧ Au/ГО и НЧ Au/Гр

Наночастицы золота имеют интенсивную полосу поверхностного плазмонного резонанса от 520 до 580 нм, её положение и интенсивность зависят от размеров и формы частиц, наличия подложки и др.⁸ Для выяснения влияния оксида графена и графена на оптические свойства наночастиц золота были выполнены абсорбционные спектральные измерения наночастиц золота в водной дисперсии и на поверхности оксида графена и графена.

На рис. 6А представлены спектры поглощения наночастиц золота в виде дисперсии и на поверхности оксида графена и спектр поглощения дисперсии оксида графена. Полоса плазмонного резонанса НЧ золота в водной дисперсии и на поверхности оксида графена составляет 520 нм. Отсутствие изменений в спектрах поглощения указывает на то, что оксид графена как лиганд не оказывает заметного влияния на оптические свойства наночастиц золота.

На рис. 6Б показаны спектры поглощения дисперсии графена и НЧ Au на поверхности графена. Стоит отметить, что полоса плазмонного резонанса, характерная для наночастиц золота в полученном нанокompозите Au/Гр отсутствует.

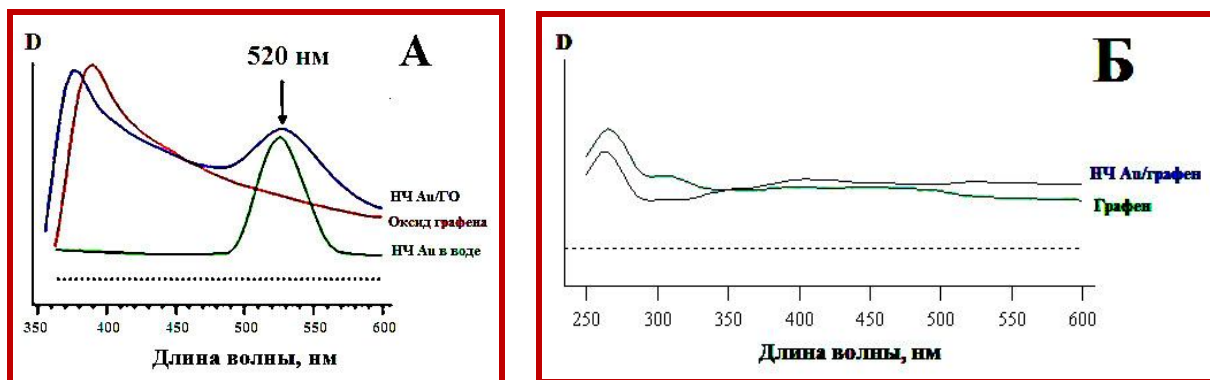


Рис. 6. УФ-видимые спектры поглощения: А) НЧ Au в воде, ГО и нанокompозита Au/ГО; Б) графена и нанокompозита Au/Гр

Нанокompозиты Pd/ГО и Pd/Гр

Для получения наночастиц палладия на поверхности оксида графена использовали прекурсор — тетрахлорпалладиевую кислоту H_2PdCl_4 . В качестве восстановителей использовали «мягкую» систему формиат натрия + NaOH, а также

⁸ Lee K.-S., El-Sayed M.A. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 20331.

более сильный восстановитель — тетрагидроборат натрия NaBH_4 . Полученную тетрахлорпалладиевую кислоту добавляли к дисперсии оксида графена в воде, после чего вводили восстановитель. Полученный черный осадок промывали водой и ацетоном, центрифугировали (6000 об./мин., 10 мин.), сушили на воздухе и в вакууме.

Наноккомпозит Pd/ГО восстанавливали сверхкритическим изопропанолом до наноккомпозита Pd/Гр. Полученные образцы НЧ Pd/ГО и НЧ Pd/Гр были исследованы при помощи физико-химических методов анализа.

Исследование наноккомпозитов Pd/ГО и Pd/Гр

На рис. 7 представлено ПЭМ изображение образцов дисперсии наноккомпозита НЧ Pd/ГО, полученной при использовании двух различных восстановителей.

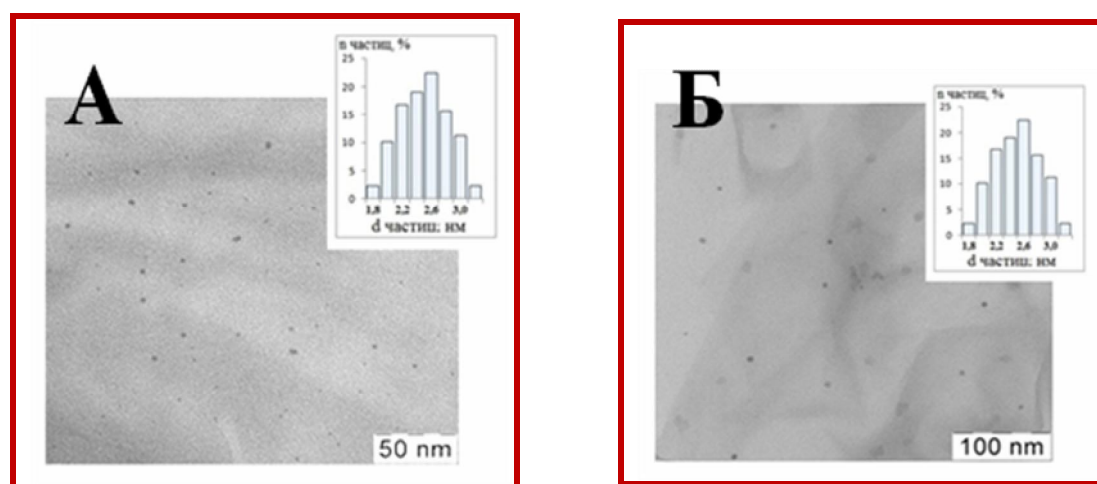


Рис. 7. ПЭМ изображение наноккомпозитов Pd/ГО: А) восстановитель $\text{HCOONa} + \text{NaOH}$; Б) восстановитель NaBH_4

Из рисунка видно, что наночастицы палладия имеют форму, близкую к сферической, распределение по размерам достаточно узкое: при использовании более мягкого восстановителя (смесь формиата и гидроксида натрия) средний размер наночастиц палладия составляет 2,6 нм, при использовании тетрагидробората натрия размер наночастиц увеличивается до 6,8 нм.

Для определения фазового состава полученных образцов был использован метод рентгенофазового анализа. Анализ рентгенограмм, представленных на рис. 8, показал, что в обоих образцах пики соответствуют фазам Pd и оксида графена. Вычисленный по форме Шеррера размер составляет: для образца восстановленного

смесью $\text{HCOONa} + \text{NaOH}$ — 3,4 нм, а для образца, восстановленного NaBH_4 , — 8,8 нм, что коррелирует с результатами ПЭМ анализа тех же образцов.

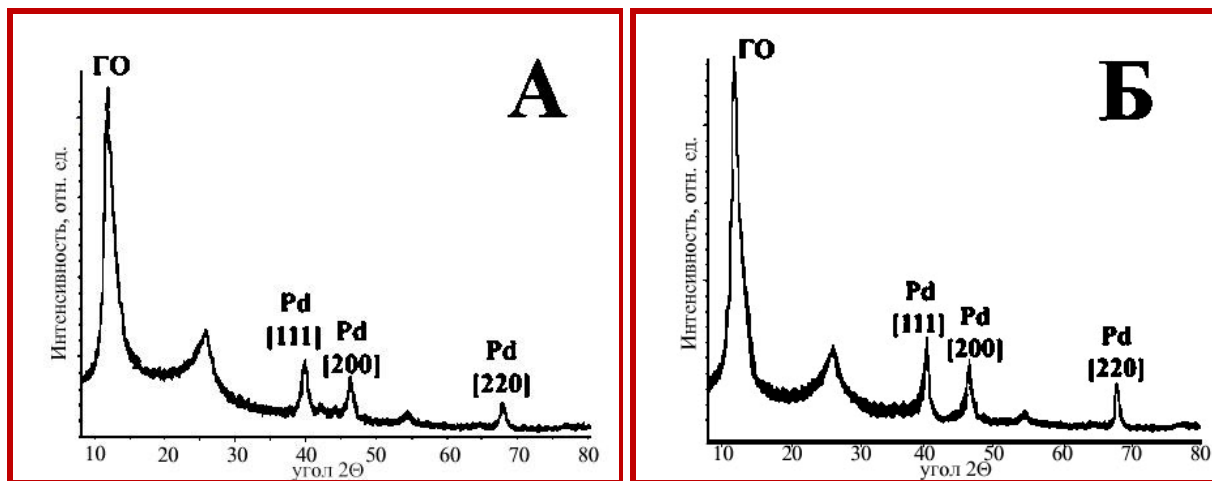


Рис. 8. Рентгенограммы нанокompозита Pd/ГО: а) восстановитель $\text{HCOONa} + \text{NaOH}$; б) восстановитель NaBH_4

После восстановления нанокompозиты Pd/Гр были также исследованы методами ПЭМ и РФА (рис. 9).

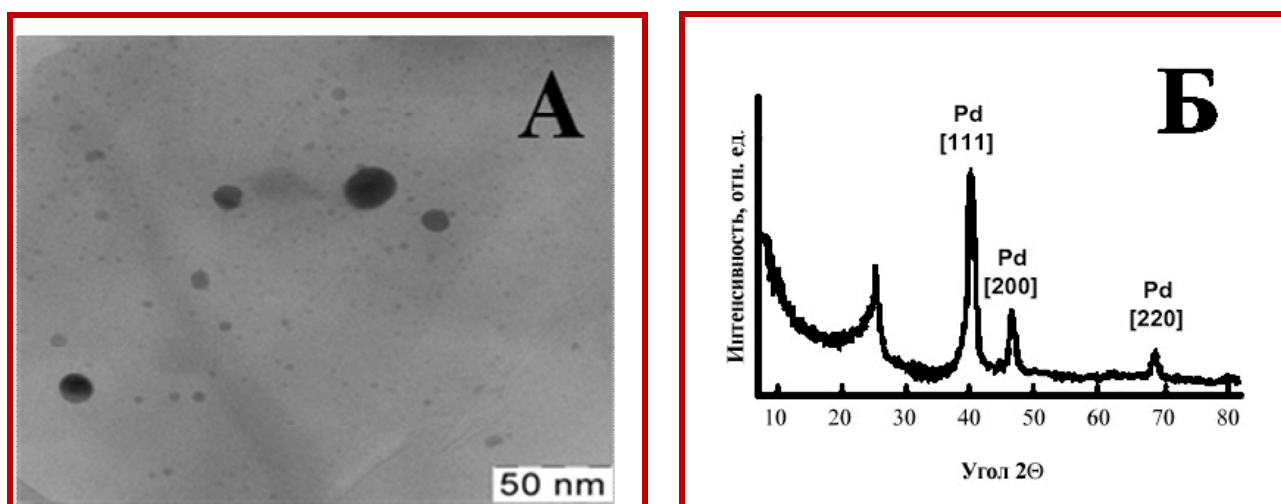


Рис. 9. Результаты исследования нанокompозита Pd/Гр методами ПЭМ (А) и РФА (Б)

По данным ПЭМ (рис. 9А) видно, что наночастицы сохранили сферическую форму, однако восстановление кислородсодержащих групп под действием сверхкритического изопропанола привело к укрупнению наночастиц вплоть до размера 19 нм. На рентгенограмме (рис. 9Б) отчетливо видно исчезновение фазы оксида графена, пики, соответствующие фазе Pd, сохраняются.

Исследование каталитических свойств наночастиц Pd/ГО и Pd/Гр

Полученные наноконпозиты были протестированы в качестве катализаторов в модельных органических реакциях кросс-сочетания.

В реакции кросс-сочетания фенолборной кислоты и бромбензола по Сузуки-Мияура в качестве катализатора использовали наноконпозиты Pd/ГО и Pd/Гр. Схема реакции приведена на рис. 10.

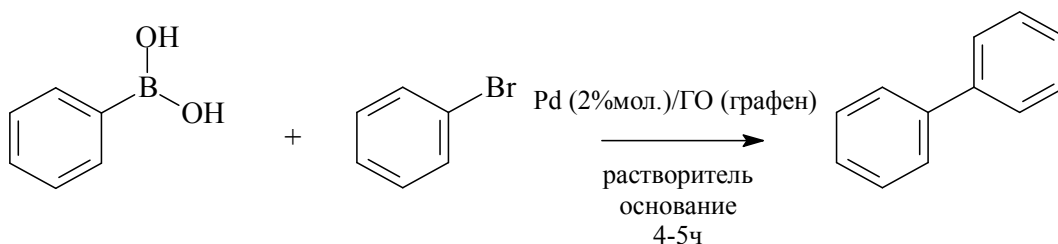


Рис. 10. Схема реакции Сузуки-Мияура. Использованные растворители и основания приведены в таблице 2

Эксперименты проводились при варьировании времени реакции, температуры, растворителя, основания (табл. 2). Лучшие результаты были достигнуты при использовании наноконпозита Pd/ГО в качестве катализатора в системе вода-этанол (конверсия >99%, выделенный выход – 93%) (табл. 2, п. 3).

Стоит отметить, что при использовании в описанной системе в качестве катализатора НЧ Pd/Гр конверсия составила менее 1% (табл. 2, п. 7,8).

Табл. 2. Результаты реакции кросс-сочетания фенолборной кислоты и бромбензола (реакции Сузуки)

№	Катализатор	Растворитель	Основание	Время, ч	Конверсия, %
1	НЧ Pd/ГО	H ₂ O	K ₃ PO ₄	4	20
2	НЧ Pd/ГО	EtOH	K ₂ CO ₃	5	51
3	НЧ Pd/ГО	EtOH + H ₂ O	K ₂ CO ₃	5	100
4	НЧ Pd/ГО	DMF	K ₃ PO ₄	5	70
5	НЧ Pd/ГО	DMF + H ₂ O	K ₃ PO ₄	5	81
6	НЧ Pd/ГО	CF ₃ CH ₂ OH + H ₂ O	K ₃ PO ₄	5	90
7	НЧ Pd/Гр	EtOH + H ₂ O	K ₂ CO ₃	5	<1
8	НЧ Pd/Гр	DMF	K ₂ CO ₃	5	<1

Второй апробированной реакцией было кросс-сочетание арилгалогенидов и олефинов (реакция Мизороки-Хека). Схема реакции приведена на рис. 11.

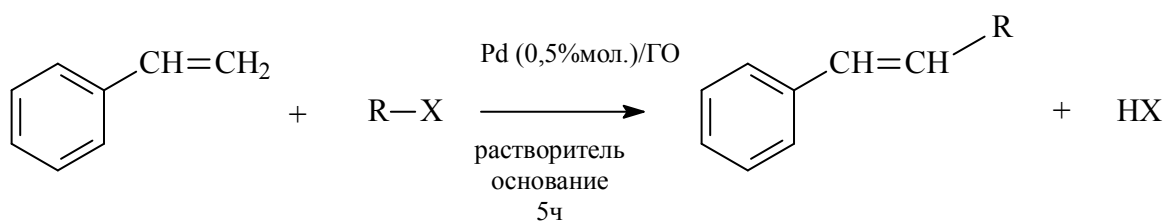


Рис. 11. Схема реакции Мизороки-Хека, R – радикал; X – Br или I. Используемые растворители и основания приведены в таблице 3

Катализатор наноккомпозит Pd/ГО показал высокую конверсию сочетания стирола с иодбензолом в толуоле за 5 часов (конверсия составила 100%). При замене галогена с хлора на бром стоит отметить уменьшение конверсии, что связано с меньшей реакционной способностью бромбензола по сравнению с хлорбензолом. Также проводилось исследование влияния заместителей в данной реакции при использовании замещенных стиров (как арилирующий агент выступал иодбензол). При этом было выявлено, что в случае 4-метилстирола, содержащего донорный метильный заместитель, конверсия немного уменьшается. Привлечение еще более донорного 4-изопропилстирола также привело к дальнейшей потере конверсии. В то же время замена толуола на более высококипящий *n*-ксилол в данном случае позволила увеличить конверсию.

Табл. 3. Результаты реакции кросс-сочетания арилгалогенидов и олефинов (реакции Мизороки-Хека)

№	Катализатор	R	X	Растворитель	Основание	Конверсия, %
1	HCl Pd/ГО	Ph	Br	Толуол	(C ₂ H ₅) ₃ N	63
2	HCl Pd/ГО	Ph	I	Толуол	(C ₂ H ₅) ₃ N	100
3	HCl Pd/ГО	4-Me-Ph	I	Толуол	(C ₂ H ₅) ₃ N	95
4	HCl Pd/ГО	4- <i>i</i> Pr-Ph	I	Толуол	(C ₂ H ₅) ₃ N	70
5	HCl Pd/ГО	4- <i>i</i> Pr-Ph	I	<i>n</i> -Ксилол	(C ₂ H ₅) ₃ N	95

Также наноккомпозит Pd/ГО исследовался в реакции сочетания фенилацетилена и *n*-иодтолуола по реакции Соногашира (схема приведена на рис. 12).



Рис.12. Схема реакции Соногаширы. Используемые растворители и основания приведены в таблице 4

Как и в предыдущих случаях, наблюдалась 100% конверсия при использовании наночастиц палладия на поверхности оксида графена (табл. 4).

Табл. 4. Результаты реакции сочетания фенилацетилен и п-иодтолуола по Соногашире

№	Катализатор	Время, ч	Растворитель	Основание	Конверсия, %
1	НЧ Pd/ГО	3	<i>i</i> PrOH + H ₂ O	Na ₃ PO ₄	25
2	НЧ Pd/ГО	3	MeCN	Na ₃ PO ₄	100

Таким образом, показано, что наночастицы на поверхности оксида графена проявляют каталитическую активность в модельных реакциях кросс-сочетания.

Наноконпозиты НЧ Rh/ГО и НЧ Rh/Гр

Для нанесения наночастиц родия на поверхность оксида графена использовали водный хлорид родия — RhCl₃·4H₂O, который перемешивали с предварительно обработанной ультразвуком дисперсией оксида графена. В качестве восстановителя для образования наночастиц использовали тетрагидроборат натрия.

Полученный наноконпозит Rh/ГО восстанавливали в сверхкритическом изопропанолe до наноконпозита Rh/Гр. Образцы порошков наноконпозитов Rh/ГО и Rh/Гр были исследованы комплексом методов физико-химического анализа.

Исследование наноконпозитов НЧ Rh/ГО и НЧ Rh/Гр

Образцы дисперсий НЧ Rh/ГО и НЧ Rh/Гр исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 13).

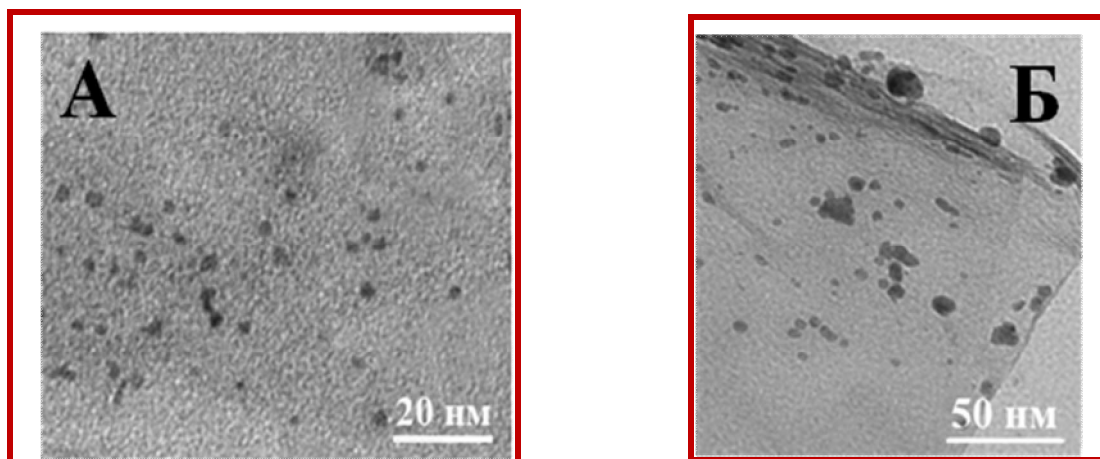


Рис. 13. ПЭМ изображение нанокompозитов Rh/ГО (а) и Rh/Гр

Из фотографий видно, что наночастицы родия имеют форму, близкую к сферической. В нанокompозите Rh/ГО наночастицы имеют узкое распределение по размерам: $2,3 \pm 0,3$ нм, после восстановления наночастицы родия, как и в предыдущих случаях, укрупняются до 14 нм.

Модификация оксида графена

Полученные нанокompозиты Rh/ГО и Rh/Гр планировалось использовать в качестве катализаторов в реакции гидроформилирования, однако исследования показали, что образцы не проявляют каталитической активности. Поэтому возникла гипотеза, что наличие полярных C=O и OH групп на поверхности оксида графена препятствует стиrolу, обладающему гидрофобностью, приблизиться к поверхности наночастиц родия, стабилизированных карбоксильными и гидроксильными группами, а следовательно, препятствует протеканию каталитической реакции. Для того, чтобы изменить полярность поверхности оксида графена, была поставлена задача модифицировать его поверхность липофильными метильными группами.

Поэтому была проведена двустадийная модификация поверхности оксида графена путем последовательного двухстадийного метилирования. В качестве метилирующих агентов на первой стадии использовали триметил-*орто*-формиат, на второй – иодметан. Схема модификации и условия проведения процесса приведены на рис. 14.

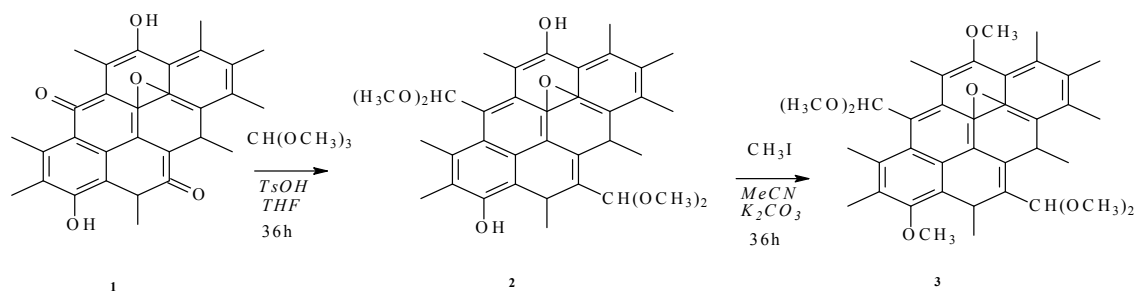


Рис. 14. Схема метилирования оксида графена (1 – исходный оксид графена; 2 – промежуточный продукт после реакции с триметил-*орто*-формиатом; 3 – конечный продукт метилирования)

По данным ИК спектроскопии (рис. 15) в спектрах промежуточного и конечного продуктов метилирования по сравнению со спектром исходного оксида графена появляются интенсивные полосы в области 2900 см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям CH_3 групп. Согласно данным элементного анализа, представленным в табл. 5, происходит увеличение содержания углерода и уменьшение содержания кислорода в промежуточном и конечном продуктах, что свидетельствует о внедрении метильных групп в структуру оксида графена после проведения химических реакций с триметил-*орто*-формиатом и иодметаном.

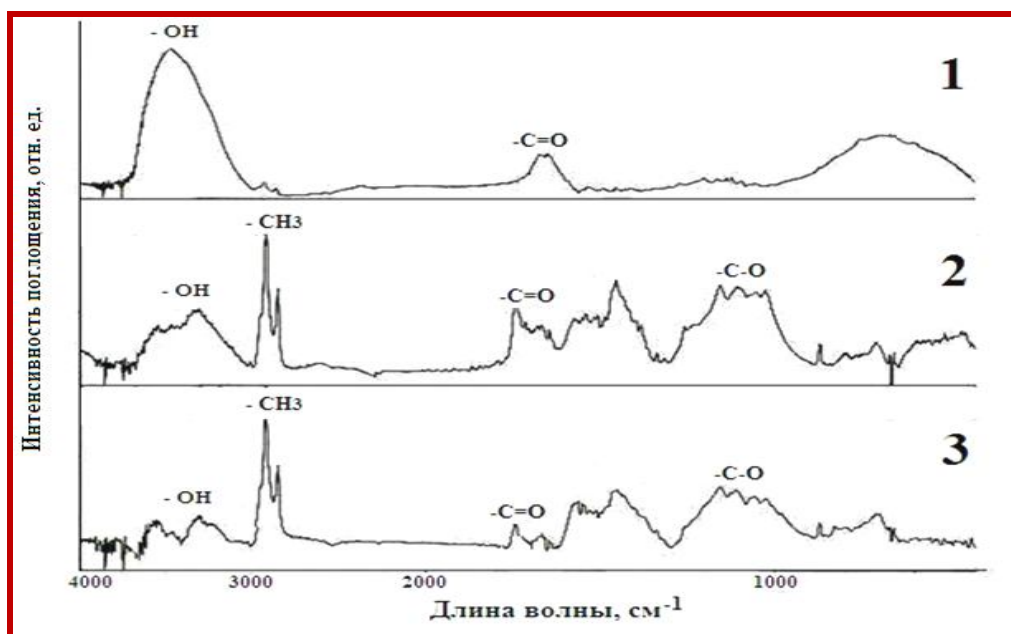


Рис. 15. ИК-спектры: 1 – исходного оксида графена; 2 – промежуточного продукта после реакции с триметил-*орто*-формиатом; 3 – конечного продукта метилирования)

Полученный модифицированный оксид графена также исследовали методом ПЭМ (рис. 16). Как видно из представленного изображения, его структура является идентичной структуре исходного оксида графена, а число слоев также не превышает 10.

ГОмод использовали в дальнейшей работе в качестве подложки для нанесения наночастиц родия на его поверхность по уже описанной методике.

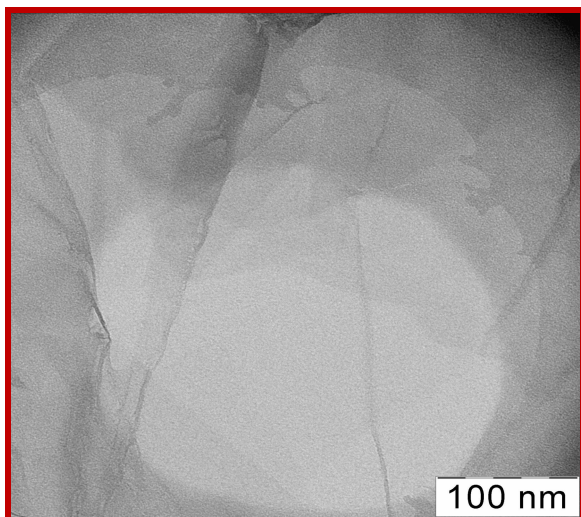


Рис. 16. ПЭМ изображение ГОмод

Табл. 5. C,H,N- анализ исходного оксида графена, промежуточного и конечного продукта метилирования

Образец	Содержание элемента, %		
	С	Н	О
1 ГО	58	1,5	39,0
2 ГОмод ₁	65,7	1,5	32,5
3 ГОмод ₂	70,0	1,8	26,5

Исследование нанокompозита Rh/ГО модифицированный (ГОмод)

Исследование полученного нанокompозита Rh/ГОмод проводили при помощи просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 17 представлено ПЭМ

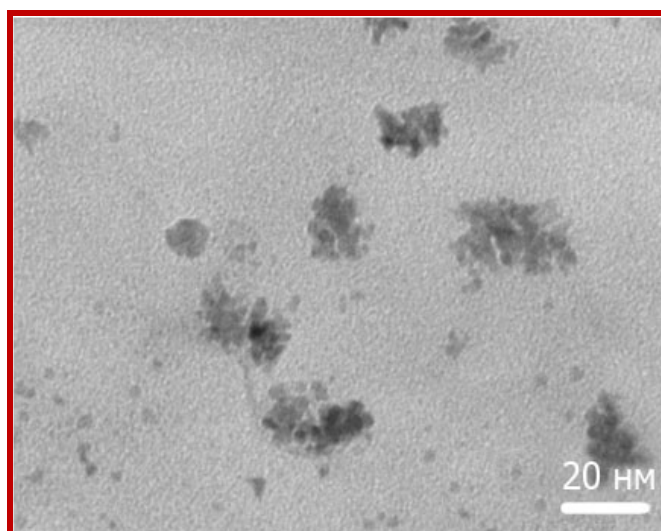


Рис. 17. ПЭМ изображение нанокompозита Rh/ ГОмод

изображение наночастиц родия на поверхности модифицированного оксида графена. Отдельные наночастицы имеют сферическую форму, средний размер наночастиц родия составил 2,5 нм, однако, как видно на рисунке, наночастицы стремятся объединиться в агломераты размером до 20 нм.

Исследование каталитических свойств наночастиц НЧ Rh/ГОмод

Каталитическую активность полученных наноконпозитов Rh/ГО, Rh/ГОмод и Rh/Гр исследовали в реакции гидроформилирования непредельных углеводородов, схема реакции представлена на рис. 18.

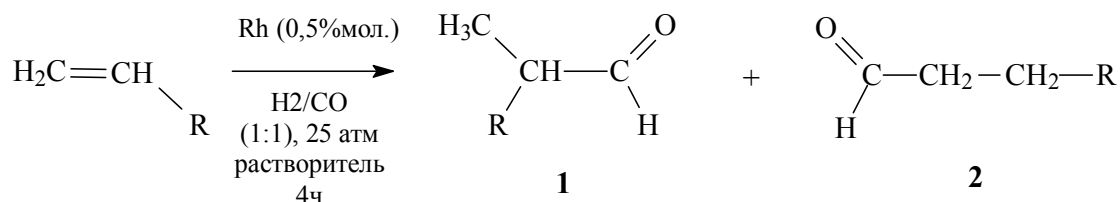


Рис. 18. Схема реакции гидроформилирования олефинов, R – радикал. Условия реакции приведены в таблице 6

Было показано, что наноконпозит, представляющий собой наночастицы родия на поверхности оксида графена (немодифицированного), а также на поверхности графена, не проявил никакой каталитической активности в реакции гидроформилирования стирола. Увеличение времени реакции и температуры реакционной смеси не привело к положительным результатам (табл. 6, п.1, 2).

Табл. 6. Результаты реакции гидроформилирования олефинов

№	Катализатор	R	Растворитель	Конверсия, %	Селективность 2/3
1	НЧ Rh/ГО	Ph	Толуол	0	-
2	НЧ Rh/Гр	Ph	Толуол	0	-
3	НЧ Rh/ГОмод	Ph	Толуол	88	65/35
4	НЧ Rh/ГОмод	Ph	Бензол	90	56/44
5	НЧ Rh/ГОмод	Ph	скСО ₂	100	84/16
6	НЧ Rh/ГО	Ph	скСО ₂	0	-
7	НЧ Rh/Гр	Ph	скСО ₂	0	-
8	НЧ Rh/ГОмод	4-Me-Ph	скСО ₂	100	86/14
9	НЧ Rh/ГОмод	4-Br-Ph	скСО ₂	100	87/13
10	НЧ Rh/ГОмод	<i>t</i> -Bu	скСО ₂	100	0/100

Использование в качестве катализатора наноконпозита Rh/ГОмод, в отличие от предыдущих опытов, привело к высокой или количественной конверсии, однако региоселективность полученного разветвленного продукта по отношению к неразветвленному альдегиду составила всего 65% (табл. 6, п.3). Замена растворителя – толуола на бензол – привело к незначительному увеличению степени конверсии, однако значение региоселективности при этом уменьшилось (табл. 6, п.4).

Обычно используемые в реакции гидроформилирования органические растворители являются горючими и токсичными, поэтому бензол и толуол были заменены на сверхкритический диоксид углерода в связи с его дешевизной и негорючестью. При этом проводилось изучение влияния реакционной температуры и давления сверхкритического CO_2 на протекание данного процесса. После замены органических растворителей на сверхкритический CO_2 (scCO_2) наблюдалось полное протекание реакции гидроформилирования (конверсия составила 100%), региоселективность увеличилась до 84% (табл. 6, п.5). Также проводилось исследование каталитической активности нанокompозитов Rh/ГО и Rh/Гр в среде сверхкритического диоксида углерода (табл. 6, п.6, 7). При этом следует указать на тот факт, что, как и в случае использования толуола, не происходило химического взаимодействия. Формилирование замещенных производных стирола при использовании в качестве катализатора НЧ Rh/ГОмод, а именно 4-метилстирола и 4-бромстирола привело к положительным результатам, при этом наблюдалось незначительное увеличение региоселективности до 86-87% при полной конверсии (табл. 6, п.8, 9).

Формилирование 3,3-диметилбутена-1 до 4,4-диметилпентанала в среде сверхкритического диоксида углерода (при давлении 200 атм.) протекало при температуре 65 °С за 4 часа с конверсией 84% (табл. 6, п.10). Увеличение реакционного времени до 5 часов привело к полной конверсии алкена.

Выводы

1. Впервые получены и исследованы нанокompозиты, состоящие из наночастиц благородных металлов (Au, Pd, Rh) на поверхности оксида графена; показано, что оксид графена может выступать в качестве эффективной подложки для фиксации на своей поверхности наночастиц благородных металлов.

2. Показано, что важнейшая спектральная характеристика наночастиц золота – полоса плазмонного резонанса – сохраняется при их иммобилизации на поверхности оксида графена.

3. Разработан оригинальный метод получения нанокompозитов, представляющих собой наночастицы благородных металлов (Au, Pd, Rh) на поверхности графена путем восстановления в сверхкритическом изопропанолe оксида графена, содержащего на поверхности наночастицы благородных металлов (Au, Pd, Rh). Установлено, что в процессе превращения оксида графена в графен наночастицы сохраняются на поверхности, при этом не происходит существенного изменения состава и структуры наночастиц.

4. Разработан метод модификации оксида графена путем последовательного двухстадийного метилирования кислородсодержащих групп на его поверхности. Впервые получен полностью метилированный оксид графена, достаточно гидрофобный, чтобы давать устойчивые дисперсии в неполярных растворителях (гексане, бензоле, толуоле и др.). Разработан метод нанесения наночастиц Rh на поверхность метилированного оксида графена, что позволило использовать полученный нанокompозит в качестве катализатора в реакции гидроформилирования олефинов.

5. Изучена возможность применения наночастиц благородных металлов на поверхности оксида графена в качестве катализаторов реакций кросс-сочетания (наночастицы Pd/оксид графена) и гидроформилирования непредельных углеводородов (наночастицы Rh/метилированный оксид графена) с получением высокой конверсии в данных реакциях.

Список опубликованных работ по теме диссертации

1. Ю.В. Иони, С.В. Ткачев, Н.А. Булычев, С.П. Губин. Получение ультрадисперсного нанографита // Неорг. материалы. 2011. Т. 47, № 6. С. 597-602.
2. Ю.В. Иони, С.Е. Любимов, А.А. Корлюков, М.Ю. Антипин, В.А. Даванков, С.П. Губин. Активность наночастиц палладия, нанесенных на оксид графена в реакции Сузуки – Мияура // Изв. Академии наук. Серия химическая. 2012. № 9. С. 1810-1812.
3. Ю.В. Иони, С.Е. Любимов, В.А. Даванков, С.П. Губин. Использование наночастиц палладия на оксиде графена в реакции Мизороки – Хека // Журнал Неорг. химии. 2013. Т. 58, № 4. С. 451-453.
4. Ю.В. Иони, С.В. Ткачев, Н.А. Булычев, С.П. Губин. Получение и строение ультрадисперсного нанографита // Тез. докл. Конкурса-конференции ИОНХ РАН — 2010 (Москва, 2010), с. 26-29.
5. Ю.В. Иони, А.Я. Шаляпина, С.В. Ткачев, Е.С. Краснова, Э.М. Хохлов, С.П. Губин. Синтез и исследование люминесцентных углеродных наночастиц // Тез. докл. Международной научно-технической конференции «Наука и образование — 2011» (Мурманск, 2011), с. 345.
6. Ю.В. Иони, С.Е. Любимов, В.А. Даванков, С.П. Губин. Получение наночастиц палладия и родия на поверхности восстановленного оксида графена // Тез. докл. XIV Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии-2012» (Тула, 2012), с. 312.
7. U.V. Ioni, S.E. Lubimov, V.A. Davankov, S.P. Gubin. Graphene as a matrix for catalytically active nanoparticles // IX International Conference MECHANISMS OF CATALYTIC REACTIONS (St. Petersburg, 2012), p.190.
8. Ю.В. Иони, С.Е. Любимов, В.А. Даванков, С.П. Губин. Нанесение наночастиц родия на поверхность модифицированного оксида графена // Тез. докл. III Конференции молодых ученых ИОНХ РАН (Москва, 2013), с. 18.
9. Ю.В. Иони. Применение композита на основе наночастиц Rh на поверхности модифицированного оксида графена в качестве катализатора в реакции гидроформилирования // Тез. докл. Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2013» (Москва, 2013), с. 34.