# Hydrogenace grafenu pomocí Clemmensenovi redukce s použitím izotopového značení

A. Libánská<sup>1,\*</sup>, M. Nováček<sup>1</sup>, D. Bouša<sup>1</sup>, V. Mazánek<sup>1</sup>, O. Jankovský<sup>1</sup>, J. Luxa<sup>1</sup>, D. Sedmidubský<sup>1</sup>, Anna Macková<sup>2,3</sup>, Z. Sofer<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ústav anorganické chemie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká Republika; libanska.alena@seznam.cz

<sup>2</sup> Ústav jaderné fyziky AVČR, v.v.i., 250 68 Řež, Česká Republika

## <sup>3</sup> Katedra fyziky, Přírodovědecká fakulta, Univerzita J.E. Purkyně, 400 96 Ústí nad Labem, Česká Republika

## Souhrn

Grafan patří mezi jeden z nejvíce nejstudovanějších derivátů grafenu. V této práci demonstrujeme vyhodnocení přesného stupně hydrogenace grafenu použitím Clemmensenovi redukční reakce a isotopového značení. Clemmensenova redukce je založena na aplikaci zinku do kyselého prostředí. To efektivně redukuje různé funkční skupiny (jako jsou ketony) přítomné v grafit oxidu. Použití deuterovaných reaktantů a přesného měření koncentrace deuteria v redukovaném/hydrogenovaném grafenu pomocí nukleárních analytických metod může být použito pro určení přesných hodnot C-H vazeb přítomných v grafenu. Naše výsledky ukazují, že aplikace nukleárních metod isotopové analýzy v kombinaci s isotopovým značením reprezentují velice efektivní nástroj pro zkoumání hydrogenace grafenu. Dále získané informace ukazují, že grafenově založené materiály můžou být také efektivně použity pro odhalení reakčního mechanismu organických reakcí, protože robustní struktura grafenu umožňuje použití značné množství spektroskopických technik, které mohou být aplikovány na malé organické molekuly.

Klíčová slova: oxid grafitu, deuterium, hydrogenace, izotopové značení

# Úvod

Grafen a jeho chemické deriváty byly v popředí materiálů zkoumaných v posledním desetiletí [1-4]. Velký zájem je také zaměřen na hydrogenovaný derivát grafenu – grafan [5-7]. Tato látka patří mezi polovodiče se širokým zakázaným pásem při zachování 2D struktury grafenu [6]. Bylo publikováno několik možností aplikace tohoto materiálu a vykazuje velký potenciál v mikro- a optoelektronice, senzorových zařízeních, uchovávání a konverzi energie [8-10].

Nedávno bylo publikováno několik možností hydrogenace grafenu. Tyto metody jsou založeny na aplikaci vodíkové plasmy [11, 12], zaváděním vodíku za vysokého tlaku [13] a reakci solvatovaných elektronů se zdrojem protonů v přítomnosti grafenu nebo některého z jeho derivátů. To je obvykle založeno na reakci vody nebo alkoholu se suspenzí grafenu nebo grafitu v kapalném amoniaku, obsahující rozpuštěné alkalické kovy [14, 15]. Další metodou syntézy grafanu je redukce oxidu grafitu v přítomnosti kyseliny a elektropozitivního kovu. Tato reakce je známá jako Clemmensenova redukce [16].

Clemmensenova redukce je aplikována při organických syntézách pro redukci keto skupiny na methylenovou skupinu [17, 18]. Aplikace zinku v prostředí kyseliny chlorovodíkové byla použita pro syntézu chemicky redukovaného grafenu [7, 19]. I když je tato redukční metoda datována v prvním desetiletím minulého století, reakční mechanismus zatím popsán nebyl [16]. Reakční proces probíhá typicky v přítomnosti zinku (nebo zinku aktivovaný pomocí amalgamace) v kyselině chlorovodíkové. Byly navrženy dva reakční mechanismy. V případě tzv. karbanionického mechanismu zinkový iont atakuje protonovaný karbonyl přímo

v roztoku, zatímco v karbenoidním mechanismu probíhá redukce na povrchu zinkového kovu a tato reakce má radikálový charakter.

Pro zkoumání role zinku v Clemmensenově redukčního procesu jsme aplikovali tuto reakci na různé oxidy grafitu (GO) použitím kyseliny chlorovodíkové a deuterované kyseliny chlorovodíkové [20-23]. Reakce kovu s kyselinou vede k uvolnění vodíku a tím pádem vzniku velmi silného redukčního prostředí. Nicméně existence a vlastnosti vyvíjeného aktivního vodíku jsou stále otázkou. Oxid grafitu byl použit jako vhodná látka pro přípravu hydrogenovaného grafenu, jelikož obsahuje množství reaktivních funkčních skupin. Zápis GO jako "oxid grafitu" je standardní chemické označení ovšem tato látka obsahuje různé varianty kyslíkových skupin, převážně epoxidové, hydroxylové a keto skupiny [24]. Kyslíkaté funkční skupiny byly používány pro kovalentní funkcionalizme oxidu grafitu [25]. Práce detailně studuje syntézu hydrogenovaných a deuterovaných grafenů s různým stupněm poměru C/H a C/D.

## Experimentální část

Připravili jsme čtyři různé grafit oxidy čtyřmi různými metodami: Hofmanova (HO-GO), Hummersova (HU-GO), Brodieho (BR-GO) a Staudenmaierova (ST-GO) [20-22].

Do vody (popřípadě těžké vody) bylo přidáno 100 mg oxidu grafitu. Tato směs byla dispergována ultrazvukem (400W, 30 minut). Poté bylo přidáno 2,5 g práškového zinku a 10 ml koncentrované HCl nebo DCl. Tyto sloučeniny způsobily uvolnění vodíku, který redukoval oxid grafitu. Takto připravená směs se za stálého míchání při pokojové teplotě nechala reagovat po dobu 24 hodin. Po ukončení reakce byla směs zfiltrována a promyta kyselinou chlorovodíkovou (1:10) a deionizovanou vodou a následně vysušena (60 °C, 48 hodin). Na obrázku 1 můžeme vidět schéma reakčního procesu redukce/hydrogenace ketonických skupin na methylenové.



Obrázek 1 Hydrogenace oxidu grafitu Clemmensenovou redukční reakcí Zn/HCl.

Z hlediska povrchové morfologie byl syntetizovaný materiál charakterizován pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) a skenovací transmisní elektronové mikroskopie STEM). Chemické složení bylo studováno pomocí infračervené spektroskopie (FT-IR), fotoelektronové spektroskopie (XPS) a elementární spalovací analýzy (EA). Struktura připravených vzorků byla charakterizována pomocí Ramanovy spektroskopie. Přítomnost C-H vazby byla prokázána pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IR) a použitím deuteriem značených chemikálií s následným využitím jaderných analytických metod pro určení poměru vodíku a deuteria (RBS a ERDA).

## Výsledky a diskuze

Připravené vzorky redukovaného oxidu grafitu byly pojmenovány HO/H/Zn, HO/D/Zn, HU/H/Zn, HU/D/Zn, ST/H/Zn a BR/H/Zn. První část (dvě písmena na začátku) určují metodu, kterou byl připraven oxid grafitu (HO – Hofmannova, HU – Hummersova, ST – Staudenmaierova, BR – Brodieho), zatímco druhá část určuje, zda byla reakce provedena v H<sub>2</sub>O/HCl (značeno H) nebo v D<sub>2</sub>O/DCl (značeno D).

Celková koncentrace prvků C, H a N byla obdržena pomocí elementární spalovací analýzy (tabulka 1), přičemž obsah kyslíku představuje dopočet do 100 %. Na základě těchto dat můžeme vypočítat minimální koncentrace C-H vazeb pomocí jednoduchého odečtu vodíkových a kyslíkových koncentrací v atomárních procentech. Nejvyšší rozdíl mezi uhlíkem a vodíkem a zároveň nejvyšší koncentrace C-H vazeb byla pozorována u HO/H/Zn, konkrétně 13,68 at. %. Nejnižší koncentrace C-H skupin byla ve vzorku ST/H/Zn. V deuterovaných vzorcích byla naměřena snížená koncentrace vodíku z důvodu různých atomových hmotností vodíku a deuteria. Tyto výsledky nasvědčují tomu, že touto metodou nedochází pouze k redukci/hydrogenaci ketonů, ale také ke vzniku C-H vazeb na uhlíkovém skeletu. Povrch oxidu grafitu typicky obsahuje také značné množství epoxidových skupin. Epoxidové skupiny jsou reaktivní a jejich redukce vede k otevření epoxidového kruhu a následnému vzniku C-H a C-OH skupin na povrchu redukovaného grafenu.

Vzorek	Dusík (N)	Uhlík (C)	Vodík (H)	Kyslík (O)	Hydroxyl (O-H)
HO/H/Zn	0,00	37.86	37,91	24,23	13,68
HO/D/Zn	0,06	39,45	34,15	26,33	7,82
HU/H/Zn	0,12	80,43	11,48	7,97	3,51
HU/D/Zn	0,03	80,65	10,70	8,62	2,08
BR/H/Zn	0,29	48,80	29,70	21,21	8,49
ST/H/Zn	0,19	72,95	13,68	13,17	0,51

7	ahulka	1	Flomontární	anal	úza
I	apuika	1	Elementarii	anar	/Za.

Morfologie vzorků byla zkoumána pomocí skenovací elektronové mikroskopie. Na obrázku 2 jsou zobrazeny vzorky v různém rozlišení. Tato morfologie připravených vzorků je typická pro redukovaný a exfoliovaný oxid grafitu. Žádné významné rozdíly mezi vzorky nejsou.



Obrázek 2 Elektronová mikroskopie.

Přítomnost C-H vazeb byla také prokázána pomocí FT-IR spektroskopie. Můžeme porovnat FT-IR spektra oxidu grafitu (obrázek 3) a hydrogenovaného grafenu (obrázek 4). Výrazné rozdíly v jednotlivých spektrech vypovídají o změnách, ke kterým během redukce došlo. Na obrázku 4 lze identifikovat charakteristické pásy v oblasti vlnočtu 2900 a 2950 cm<sup>-1</sup> odpovídající C-H vazbě. Spektra redukovaných látek HO-GO a HU-GO jsou si výrazně podobné, z čehož lze usuzovat obdobnou, ne-li totožnou strukturu obou vzorků. Signál na 1540 cm<sup>-1</sup> odpovídá vibracím C=C vazby greenového skeletu a absorpční pás v oblasti 1200 cm<sup>-1</sup> reprezentuje hydroxylovou skupinu.



Obrázek 3 FT-IR spektra oxidů grafitu.



#### Obrázek 4 FT-IR spektra hydrogenovaných grafenů.

Ramanovou spektroskopií jsme zkoumali materiál z hlediska přítomnosti defektů a sp<sup>3</sup> hybridizovaných atomů uhlíku. Tyto spektra můžeme vidět na obrázku 5. Na vlnočtech okolo 1360 cm<sup>-1</sup> (resp. 1560 cm<sup>-1</sup>) můžeme pozorovat D pík (resp. G pík), který odpovídá sp<sup>3</sup> hybridizovanému uhlíku (resp. sp<sup>2</sup> hybridizovanému uhlíku). [26]. Poměr D/G je vypočíten z Ramanových spekter (tabulka 2). Z těchto údajů můžeme porovnat hustotu defektů a koncentrace sp<sup>3</sup> hybridizovaných atomů uhlíku. Z tabulky vidíme, že vzorek s nejvyšším poměrem D/G je HU/H/Zn. Oxid grafitu, ze kterého byla tato látka syntetizována, měl také nejvyšší stupeň oxidace.



Obrázek 5 Ramanova spektra hydrogenovaných grafenů.

Tabulka 2	Poměr D/G	maxim.
-----------	-----------	--------

Vzorek	D/G
HO/H/Zn	1,40
HO/D/Zn	1,37
HU/H/Zn	1,56
HU/D/Zn	1,50
BR/H/Zn	1,23
ST/H/Zn	1,05

Pro měření koncentrace kyslíku a uhlíku a objasnění vazebných poměrů uhlíku jsme použili fotoelektronovou spektroskopii (XPS). XPS spektra byla použita pro měření koncentrace kyslíku a uhlíku a zjištění poměru C/O, který indikuje stupeň redukce. Dominantní píky na energiích 284,5 eV a 532,5 eV odpovídají C 1s a O 1s (obrázek 7). Nejvyšší poměr C/O byl zjištěn u vzorku HU/H/Zn (16,2) a HU/D/Zn (14,2). Porovnáním těchto dat s Ramanovou spektroskopií můžeme usoudit, že vysoká hodnota poměru D/G vzniká většinou z defektů vyvolaných redukcí. Relativně vysoká hodnota poměru C/O byla zaznamenána u ST/H/Zn (12,2). Nejnižší hodnota poměru je u HO/O/Zn (8,6), HO/D/Zn (9,9) a BR/H/Zn (8,8) Výsledky XPS analýzy jsou shrnuty v tabulce 3. Mohli bychom poznamenat, že tak vysoký poměr C/O je srovnatelný s termálně redukovaným grafenem a je výrazně vyšší než typické hodnoty pozorované na chemicky redukovaném grafenu [27].



Obrázek 6 XPS spektra hydrogenovaného oxidu grafitu.

Z fitovaných spekter C 1s píku jsme získali informace o vazebných poměrech uhlíku a zastoupení jednotlivých kyslíkatých funkčních skupin. Ve vzorcích předpokládáme šest různých uhlíkových vazeb: C=C (284,5 eV), C-C/C-H (285,5 eV), C-O (284,5 eV), C=O (288 eV), O-C=O (289 eV) a  $\pi$ - $\pi$ \* interakce (291 eV). Výsledky dekonvoluce C 1s spekter jsou zapsány v tabulce 3. Mezi jednotlivými vzorky byly pouze malé rozdíly. To naznačuje podobný rozsah redukce vodíkem a deuteriem bez jakéhokoli významného kinetického izotopového efektu. Lokální maximum na hodnotě 285,5 eV odpovídá jak vazbě C-H tak i C-C. Kvůli jejím blízkým energiím se nemůže z XPS spektra určit přesné zastoupení C-H vazby.

Vzorek	C=C	С-С С-Н	C-0	C=O	0-C=0	π - π*
HO/OH/Zn	62,7	14,0	2,3	9,4	0,6	11,0
HO/OD/Zn	54,1	18,6	8,8	8,8	2,1	7,6
HU/OH/Zn	55,6	13,7	8,6	6,1	7,7	8,3
HU/OD/Zn	55,0	16,8	2,5	7,4	4,5	13,8
ST/OH/Zn	54,5	16,2	6,0	8,5	6,6	8,2
BR/OH/Zn	52,4	19,5	6,2	9,1	4,8	8,0

Tabulka 3 Relativní zastoupení jednotlivých funkčních skupin

Vhodnou metodou pro prokázání přítomnosti C-H vazby je přímé měření koncentrace deuteria ve vzorcích připravených syntézou v deuterované kyselině chlorovodíkové. Toto měření bylo provedeno kombinací metody RBS a ERDA. Kombinací těchto metod detekujeme složení základních lehkých prvků (C, H, N) a také jsme schopni rozlišit a kvantifikovat koncentraci vodíku a deuteria ve vzorcích. Výsledky můžeme vidět v tabulce 4. Koncentrace deuteria byla vyšší v HO/D/Zn (10,8 at. %) v porovnání s HU/D/Zn (4,2 at. %). Tento poznatek souhlasí s výsledky z elementární spalovací analýzy, kde nejvyšší koncentrace C-H vazby byla právě u vzorku připraveného z HO-GO. Nejvyšší koncentrace C-D vazby je u vzorku HO/D/Zn. To může být vysvětleno kyselým otevřením epoxidového kruhu, který vedl ke vzniku C-D a C-OD vazeb. Aby se dokázalo, že deuterium je přítomno pouze ve formě C-D vazeb, byly po reakci vzorky opakovaně promyty normální vodou a kyselinou chlorovodíkovou. Gradient koncentrace vodíku/deuteria vedl k výměně kyselého deuteria (přítomného v C-OD a COOD skupinách) s vodíkem a pouze C-D vazby zůstaly nedotčeny.

Vzorek	С	0	Н	D
HO/H/Zn	64,5	16,1	19,4	0,0
HO/D/Zn	67,8	17,1	3,9	10,8
HU/H/Zn	83,0	7,1	9,9	0,0
HU/D/Zn	80,0	8,9	6,9	4,2
BR/H/Zn	66,3	16,5	17,2	0,0
ST/H/Zn	76,9	13,6	9,5	0,0

Tabulka 4 Složení vzorků získané na základě metod RBS a ERDA v at. %.

#### Závěr

Redukcí různých oxidů grafitu zinkem v kyselině chlorovodíkové jsme připravili částečně hydrogenovaný grafen. Dále jsme aplikovali deuterované značení použitím deuterovaných redukčních činidel, abychom získali detailní informace o přesném stupni hydrogenace grafenu. Množství deuteria jsme určili pomocí nukleárních analytických metod – RBS a ERDA. Kombinace různých analytických technik nám umožnila lepší porozumění procesu hydrogenace grafenu Clemmensenovou redukcí a přesné určení stupně hydrogenace. Kromě toho, tato studie je nezbytná pro budoucí zkoumání různých reakčních mechanismů, kde bude aplikován podobný přístup. Oxid grafitu s vyšší koncentrací ketonických funkčních skupin může být aplikován pro syntézu vysoce hydrogenovaného grafenu či čistého grafanu.

## Poděkování

Financováno z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (projekt č. MŠMT 20/2016). Projekt byl podporován Grantovou agenturou České republiky (projekt GAČR č. 15-09001S). RBS a ERDA analýzy byly realizovány v rámci projektu CANAM (Center of Accelerators and Nuclear Analytical Methods) LM 2011019.

## Použitá literatura

- 1. Novoselov, A.K.G.a.K.S., Nat. Mater., 2007, **6**: p. 183–191.
- 2. Z. Sofer, O.J., P. Šimek, K. Klímová, A. Macková and M. Pumera, ACS Nano, 2014. 8: p. 7106–7114.
- 3. O. Jankovsky, P.S., D. Sedmidubsky, S. Matejkova, Z. Janousek, F. Sembera, M. Pumera and Z. Sofer, RSC Adv., 2014. **4**: p. 1378–1387.
- 4. O. Jankovsky, P.S., K. Klimova, D. Sedmidubsky, S. Matejkova, M. Pumera and Z. Sofer, Nanoscale, 2014. **6**: p. 6065–6074.
- 5. D. Elias, R.N., T. Mohiuddin, S. Morozov, P. Blake, M. Halsall, A. Ferrari, D. Boukhvalov, M. Katsnelson and A. Geim, Science, 2009. **323**: p. 610–613.
- 6. J. O. Sofo, A.S.C.a.G.D.B., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 2007. 75: p. 153401.
- 7. Z. Sofer, O.J., P. Simek, L. Soferova, D. Sedmidubsky and M. Pumera, Nanoscale, 2014. 6: p. 2153–2160.
- 8. T. Hussain, B.P., T. A. Maark, C. M. Araujo, R. H. Scheicher and R. Ahuja, EPL, 2011. **96**: p. 27013.
- 9. Wong, M.P.a.C.H.A., Chem. Soc. Rev., 2013. 42: p. 5987–5995.
- 10. F. Bonaccorso, Z.S., T. Hasan and A. C. Ferrari, Nat. Photonics, 2010. 4: p. 611–622.
- 11. L. Xie, L.J.a.H.D., J. Am. Chem. Soc, 2010. **132**: p. 14751–14753.
- 12. J. S. Burgess, B.R.M., J. T. Robinson, F. A. Bulat, F. K. Perkins, B. H. Houston and J. W. Baldwin, Carbon, 2011. **49**: p. 4420–4426.
- 13. H. L. Poh, F.Š., Z. Sofer and M. Pumera, Nanoscale, 2012. 4: p. 7006–7011.
- 14. S. Pekker, J.-P.S., E. Jakab, J.-M. Bonard and L. Forro, J. Phys. Chem. B, 2001. **105**: p. 7938–7943.
- 15. P. Kumar, K.S.a.C.R., Mater. Express, 2011. 1: p. 252–256.
- 16. Clemmensen, E., Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1913. 46: p. 1837–1843.
- 17. Rosnati, M.L.D.V.a.V., J. Org. Chem., 1991. 56: p. 4269–4273.
- 18. Brewster, J.H., J. Am. Chem. Soc., 1954. 76: p. 6364–6368.
- 19. V. H. Pham, H.D.P., T. T. Dang, S. H. Hur, E. J. Kim, B. S. Kong, S. Kim and J. S. Chung, J. Mater. Chem, 2012. **22**: p. 10530–10536.

- 20. Hummers, W.S. and R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide. Journal of the American Chemical Society, 1958. 80(6): p. 1339-1339.
- Frenzel, U.H.a.A., Kolloidn. Zh, 1934. 68: p. 149–151. 21.
- Brodie, B.C., Ann. Chim. Phys., 1860. 1860: p. 466–472. 22.
- Staudenmaier, L., Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1898. 31: p. 1481–1487. 23.
- Pumera, C.K.C.a.M., Chem. Soc. Rev., 2014. 43: p. 291-312. 24.
- 25.
- C. K. Chua, Z.S.a.M.P., Chem. Eur. J., 2012. **18**: p. 13453–13459. A. C. Ferrari, J.C.M., V. Scardaci, C. Casiraghi,M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang,K. 26.
- S. Novoselov, S. Roth and A. K. Geim, Phys. Rev. Lett., 2006. 97: p. 187401.
- 27. P. Šimek, Z.S., O. Jankovský, D. Sedmidubský and M. Pumera, Adv. Funct. Mater., 2014. 24: p. 4878–4885.