Hydrogenovaný grafen - grafan

<u>Zdeněk Sofer</u>, Daniel Bouša, Vlastimil Mazánek, Michal Nováček, Jan Luxa, Alena Libánská, Ondřej Jankovský, David Sedmidubský

Ústav anorganické chemie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká Republika

zdenek.sofer@vscht.cz

Souhrn

Grafan patří mezi širokou rodinu derivátů grafenu. Na rozdíl od grafenu vykazují jeho deriváty nenulovou energii zakázaného pásu. Optimalizace hydrogenace grafenu byla pro vedena na oxidu grafitu za pomocí reakce suspenze oxidu grafitu v kapalném amoniaku za přítomnosti alkalického kovu a zdroje protonů. Tato reakce je založena na tzv. Birchovo redukci. Jako alkalický kov bylo použito lithium, sodík a draslík. Jako zdroj protonů byly testovány alkoholy a voda. Jako optimální podmínky hydrogenace bylo nalezeno použití draslíku a vody jako zdroje protonů. Zjištěné optimalizované podmínky byly použity pro přípravu nanostrukturovaných vysoce hydrogenovaných grafenů z grafitických nanovláken. Připravené materiály byly charakterizovány pomocí SEM, STEM a AFM. Chemické složení bylo měřeno pomocí elementární spalovací analýzy, fotoelektronové spektroskopie a infračervené spektroskopie. Připravené nanostruktorované hydrogenované grafeny obsahovaly více než 35 at.% vodíku v podobě C-H vazeb.

Klíčová slova: grafen, grafan, hydrogenace, mikroskopie

Úvod

Grafan – nová modifikace grafenu s ideálním teoretickým složením (C₁H₁)_n byl teoreticky předpovězen v roce 2004.^[1] Od té doby probíhá hledání cest a možností syntézy tohoto unikátního materiálu. I přes rozsáhlý výzkum, nebyla publikovaná metoda vedoucí k ideálnímu teoretickému složení (C₁H₁)_n. Mezi způsoby syntézy grafanu patří vysokotlaká syntéza reakcí grafenu s vodíkem při tlacích přesahujících 100 bar a teplotách 200 – 600 °C.^[2] Dalším z nedávno popsaných postupů je exfoliace oxidu grafitu ve vodíkové plazmě za nízkého tlaku.^[3] Z hlediska metod syntézy v kapalném prostředí jsou popsány postupy užívající tzv. nascentní vodík v kyselém i alkalickém prostředí.^[4] Mezi nejefektivnější postupy hydrogenace grafenu a jeho derivátů patří tzv. Birchova redukce založená na reakci grafenu resp. oxidu grafenu s alkalickým kovem v prostředí kapalného amoniaku a následným přídavkem zdroje protonů, jako je voda nebo alkohol.^[5] Tímto postupem je možné získat materiály se stupněm hydrogenace vyšším než 50%, často se blížící i 100%.

Zásadním rozdílem při hydrogenaci je tvorba definované vazby na rozdíl od grafenu dotovaného kyslíkem, dusíkem, borem a podobně, kde často není znám typ vzniklé chemické vazby. Tím je grafan podobný fluorografenu, který představuje definovanou látku o složení (C₁F₁)_n. Na rozdíl od grafanu, byl fluorografen připraven širokým spektrem metod jako je přímá fluorace grafenu nebo mechanická exfoliace fluorografitu.^[6] Grafan, podobně jako fluorografen patří, na rozdíl od grafenu mezi polovodiče s nenulovou energií zakázaného pásu. Teoreticky předpovězena hodnota energie zakázaného pásu je kolem 3.5 eV a stupeň hydrogenace může být použít pro plynulou změnu energie zakázaného pásu od 0 eV pro grafen až po mezní hodnotu 3.5 eV pro čistý grafan. Hydrogenovaný grafen má mnoho dalších neobvyklých vlastností jako je ferromagnetizmus a elektrokatalytické vlastnosti a podobně.[7] Díky mnoha unikátním vlastnostem může být grafan použit pro konstrukci tranzistorů, jako materiál pro konstrukci senzorů, elektrokatalýzu a jako materiál pro uchovávání vodíku.[7]

V předkládaném příspěvku popisujeme vliv struktury grafitických nanovláken na strukturu a stupeň hydrogenace grafenu. Pro přípravu hydrogenovaných grafenových nanostruktur byly použity různé typy grafitických nanovláken a pro srovnání také oxid grafitu, výchozí materiál pro syntézu grafenu. Syntéza byla provedena v prostředí kapalného amoniaku za použití alkalických kovů (sodík, draslík a lithium) a různých zdrojů protonů (alkoholy a voda). Připravený vysoce hydrogenovaný nanostrukturovaný grafen – grafan byl studován z hlediska morfologie pomocí SEM, STEM a AFM mikroskopie. Chemické složení

bylo stanoveno pomocí elementární spalovací analýzy s fotoelektronové spektroskopie. Přítomnost C-H vazeb a dalších funkčních skupin byla zjišťována pomocí infračervené spektroskopie.

Experimentální část

Grafit pro syntézy byl získán od Alfa Aesar, Německo (99.999%, 2-15 μm). Grafitová nanovlákna byla získána od firmy Sigma-Aldrich, ČR (nanovlákna sestávající z "nanotrychtýřů" o průměru 100 nm) a od firmy Nanostructured and Amorphous Materials, USA (nanovlákna o průměru cca 600 nm složená z destiček) a od firmy Gruppo Antolin Ingenieria, Španělsko (nanovlákna v podobě "nanospirál" o průměru cca 80 nm. Amoniak a argon (čistoty 99,9995%) byly získány od firmy SIAD, ČR. Lithium, sodík a draslík byl získán od firmy Sigma-Aldrich, ČR. Kyselina sírová (98%), dusičnan sodný, manganistan draselný, kyselina chlorovodíková (37%), peroxid vodíku (30%), *i*-propanol, *t*-butanol a metanol byly získány od firmy PENTA, ČR. Alkoholy byly před použitím sušeny pomocí sodíku a následnou destilací v argonové atmosféře.

Oxid grafitu byl připraven Hummersovou metodou. 5g grafitu a 2.5g dusičnanu sodného byly dispergováno ve 115 mL kyseliny sírové a suspenze byla ochlazena na 0°C. Do této suspenze bylo za stálého chlazení přidáno 15g manganistanu draselného a směs byla míchána po dobu 4 hodin za pokojové teploty. Následně byla reakční směs ohřána na 35 °C a míchána po dobu 30 minut. Reakční směs byla následně přidána do 250 mL a ohřána na 70°C po dobu 15 minut. V průběhu oxidace grafitu došlo ke změně barvy suspenze z černé na hnědou a horká reakční směs byla přidána do 1 L vody a k suspenzi bylo přidáno 20 mL peroxidu vodíku pro rozklad zbytků oxidu manganičitého a manganistanu draselného. Připravený oxid grafitu byl následně vyčištěn a separován dekantací a centrifugací. Přečištěný oxid grafitu byl sušen ve vakuové sušárně při 50°C po dobu 2 dní.

Hydrogenace grafitu byla realizována pomocí alkalického kovu v prostředí kapalného amoniaku. Do baňky bylo předloženo 240 mg grafitových nanovláken (resp. oxidu grafitu) a 0,2 mol alkalického kovu. Následně byl pomocí chlazení suchým leden na reakční směs nakondenzováno cca 150 mL amoniaku. Reakční směs byla míchána po dobu 2 hodin. Následně bylo přidáno 0,1 mol zdroje protonů (voda, alkohol) po dalších 2 hodinách refluxování bylo přidáno 0,1 mol zdroje protonů a po hodině byl přebytek alkalického kovu pomalým přídavkem stejného zdroje protonů rozložen. Zbytek amoniaku byl odpařen a hydrogenovaný grafen byl separován vakuovou filtrací a promyt zředěnou kyselinou chlorovodíkovou, vodou a acetonem. Produkt byl sušen ve vakuové sušárně při 50 °C po dobu 2 dní.

Složení připravených materiálů bylo měřeno pomocí elementární spalovací analýzy na zařízení PE 2400 Series II CHNS/O analyser (Perkin Elmer, USA). Fotoelektronová spektroskopie byla provedena pomocí spektrometru ESCAProbeP (Omicron Nanotechnology, Německo) s použitím monochromatické Al rtg. lampy (1486.7 eV). Elektronová mikroskopie a skenovací transmisní elektronová mikroskopie byla měřena na mikroskopu Tescan Lyra (Tescan, ČR). Pro AFM mikroskopii bylo použito zařízení Ntegra Spectra. Infračervená spektra byla naměřena pomocí FT-IR spektrometru Nicolet iS50R pomocí diamantového ATR (Thermo Scientific, USA).

Výsledky a diskuze

Pro optimalizaci procesu hydrogenace byl použit oxid grafitu připravený Hummersovou metodou. Pro kvantifikaci obsahu C-H vazeb mohou být použity výsledky elementární analýzy, kde minimální obsah vodík v podobě C-H skupiny ukazuje rozdíl koncentrace vodíku a kyslíku v atomárních procentech. Výsledky jsou shrnuté v tabulce č. 1. Pro určení stupně hydrogenace byly použity alkalické kovy lithium, sodík a draslík a jako zdroj protonů terc-butanol. V této řadě je jasně patrný nárůst obsahu vodíku v podobě C-H vazby z 14,8 at.% pro Li, 16,2 at.% pro Na a 23,7 at.% pro K. Při testování vlivu zdroje protonů byl použit sodík a jako zdroj protonů *t*-butanol, *i*-propanol, metanol a voda. Jako nejefektivnější z těchto látek pro hydrogenaci se ukazuje voda, kde byl obsah vodíku v podobě C-H vazby 27.6 at.% následován t-butanolem 16.2 at.%, i-propanolem 6.8 at.% a metanolem vykazující anomální obsah kyslíku. Na základě těchto zjištění byl identifikován jako nejefektivnější postup hydrogenace využívající draslík jako alkalický kov a vodu jako zdroj protonů pro hydrogenaci. V tomto případě byl podíl vodíku podobě C-H vazeb 30.7 at.%.

Vzorek	At.% C	At.% H	At.% N	At.% O
Li, tBuOH	72,00	21,17	0,44	6,39
Na, tBuOH	69,78	23,00	0,45	6,77
K, tBuOH	56,11	33,60	0,39	9,90
Na, iPrOH	72,10	17,20	0,32	10,37
Na, MeOH	54,30	11,42	0,21	34,07
Na, H ₂ O	52,94	37,26	0,18	9,62
K, H ₂ O	58,78	35,87	0,22	5,13

Tabulka č. 1. Složení hydrogenovaného grafenu získané pomocí elementární spalovací analýzy.

Hydrogenovaný grafen má jasně patrnou vrstevnatou strukturu, přičemž mezi jednotlivými postupy hydrogenace není patrný výrazný rozdíl ve struktuře připraveného grafenu. Morfologie hydrogenovaného grafenu je uvedena na obrázku č. 1.



Obrázek č. 1. Morfologie hydrogenovaného grafenu.

Na základě těchto experimentů byla studována možnost přípravy nanostruktur hydrogenovaného grafenu pomocí hydrogenace grafitických nanovláken různé struktury za použití draslíku a vody jako zdroje protonů. Ze získaných výsledků je jasně patrný zásadní vliv struktury výchozího materiálu na stupeň hydrogenace, morfologii a vlastnosti připravených grafanových nanostruktur. Vzorek připravený z "nanotrychtýřů" s průměrem vláken 100 nm má označení GA-100, vzorek připravený s nanovláken o středním rozměru 600 nm má označení GA-600 a vzorek připravený s nanovláken se spirálovou strukturou o rozměru 80 nm má označení GA-80. Hydrogenace grafenu je doprovázena zásadními změnami v elektronové struktuře materiálu, což je názorně pozorovatelné na změně barvy hydrogenovaného grafenu. Připravené hydrogenované grafeny jsou na obrázku č. 2. Jasně patrná změna barvy dokládá zásadní změny v elektronové struktuře materiálu.



Obrázek č. 2. Nanostrukturovaný hydrogenovaný grafen připravený hydrogenací grafitových nanovláken.

Složení připravených materiálů bylo určováno pomocí elementární spalovací analýzy. Hydrogenovaný nanostrukturovaný grafen GA-80 obsahoval 40,6 at.%C, 15,2 at.%O; 42,7 at.% H a 1,3 at.% N, nanografan GA-600 měl složení 41,2 at.% C; 14,4 at.%O; 42,2 at.%H a 2,2 at.% N, a vzorek GA-100 měl složení 44,6 at.%C; 9,3 at.%O, 44,9 at.%H a 1,1 at.%N. Těmto výsledkům odpovídá minimální obsah C-H vazeb 27,7 at.% pro GA-80, 27,8 at.% pro GA-600 a 35,6 at.% pro GA-100. Ze získaných výsledků je jasně patrný vliv struktury výchozích grafitických nanovláken na složení připraveného hydrogenovaného grafenu. Morfologie byla studována pomocí skenovací transmisní elektronové mikroskopie. Zatímco vzorky GA-100 a GA-600 si zachovaly původní strukturu nanovláken, v případě vzorky GA-80 došlo k jejich rozbití na jednotlivé menší fragmenty.



Obrázek č. 2. STEM obrázek hydrogenovaných nanovláken grafitu.

Morfologie připravených hydrogenovaných grafenů byla dále studována pomocí mikroskopie atomárních sil. Vzorek GA-600 vykazoval podobu tenkých destiček o tloušťce cca 1.6 nm odpovídající jedné vrstvě hydrogenovaného grafenu – grafanu. Obdobná tloušťka byla pozorována také pro vzorek GA-80, ačkoliv bylo pozorováno výrazně vyšší množství defektů. Ve vrstvách hydrogenovaného grafenu bylo pozorováno množství defektů indikujících leptání grafenových rovin v průběhu hydrogenace. Vzorek GA-100 měl tloušťku cca 2.5 nm odpovídající 2 rovinám grafenu. Trojúhelníkový tvar a změřené tloušťka ukazuje na přítomnost jednotlivých separátních hydrogenovaných nanotrychtýřů tvořících výchozí grafenová vlákna. Naměřená morfologie vzorků pomocí AFM je uvedena na obrázku č. 3.



Obrázek č. 3. Morfologie hydrogenovaného nanostrukturovaného grafenu zobrazená pomocí AFM.

Přítomnost C-H vazby byla prokázána pomocí infračervené spektroskopie. Vibrační pás C-H vazby je jasně patrný na vlnočtu 2830 cm⁻¹ a 2920 cm⁻¹. Intenzivní pás na 2920 cm⁻¹ u vzorku GA-80 souvisí s jeho extremní fragmentací a přítomnosti velkého množství CH₂ skupin na hranách. Široký pás na 3800 cm⁻¹ pochází od hydroxylových skupin kovalentně vázaných na povrch grafenu. Dále je ve spektrech jasně patrný intenzivní vibrační pás na 1630 cm⁻¹ pocházejících od vibrací skeletu grafenu. Vibrační pás kolem 1360 cm⁻¹ odpovídá vibracím C-H vazby. FT-IR spektra jsou uvedena na obrázku č. 4.



Obrázek č. 4. Infračervená spektra hydrogenovaných nanostrukturovaných grafenů.

Chemické složení a typy chemických vazeb byly charakterizovány pomocí fotoelektronové spektroskopie. Z přehledových spekter je jasně patrná přítomnost uhlíku a kyslík v podobě píků C 1s a O 1s. Poměr C/O byl u vzorku GA-80 15,9, u vzorku GA-600 5,6 a u vzorku GA-100 7,9. Přítomnost kyslíku dokládá, že kromě hydrogenace probíhá také zavádění kyslíkatých funkčních skupin jako hydroxyly, které byly potvrzeny také pomocí FT-IR spektroskopie. Detailní analýza C 1s píku umožňuje identifikovat jednotlivé typy chemických vazeb. Dominantní přítomnost C-H vazby je patrná z dekonvoluce naměřených spekter, kde přítomnost C-H vazby indikují maxima na 285,5 eV. Naměřená spektra jsou uvedena na obrázku č. 5.



Obrázek č. 5. Fotoelektronová spektra hydrogenovaných nanostrukturovaných grafenů.

Závěr

Pro přípravu vysoce hydrogenovaného grafenu byla použita tzv. Birchova redukce založená na reakci grafitu, případně grafenu s alkalických kovem a zdrojem protonů v kapalném amoniaku. Pro optimalizaci procesu hydrogenace bylo testováno lithium, sodík a draslík. Jako zdroj protonů byly testovány různé alkoholy a voda. Jako optimální procedura pro hydrogenaci bylo nalezeno použití draslíku a vody jako zdroje protonů. Takto optimalizované podmínky byly následně použity pro přípravu nanostrukturovaných

vysoce hydrogenovaných grafenů za použití grafitických nanovláken jako výchozího materiálu. Připravené materiály byly studovány z hlediska jejich morfologie za použití elektronové mikroskopie a mikroskopie atomárních sil. Složení syntetizovaných materiálů bylo určováno pomocí elementární spalovací analýzy, fotoelektronové spektroskopie a infračervené spektroskopie. Připravené hydrogenované grafeny obsahovaly více než 35 at.% H v podobě C-H vazeb.

Poděkování

Výsledky byly získány v rámci projektu GAČR (GAČR No. 15-09001S) a projektem MŠMT zaměřeným na Specifický výzkum (MSMT č. 20/2016).

Reference

[1] J. O. Sofo, A. S. Chaudhari and G. D. Barber, *Phys. Rev. B*, 2007, **75**, 153401.

[2] H. L. Poh, F. Šaněk, Z. Sofer and M. Pumera, *Nanoscale*, 2012, **4**, 7006-7011.

[3] D. Elias, R. Nair, T. Mohiuddin, S. Morozov, P. Blake, M. Halsall, A. Ferrari, D. Boukhvalov, M. Katsnelson and A. Geim, *Science*, 2009, **323**, 610-613.

[4] Z. Sofer, O. Jankovský, P. Šimek, L. Soferová, D. Sedmidubský, M. Pumera, *Nanoscale*, 2014, **6**, 2153-2160.

[5] R. A. Schäfer, J. M. Englert, P. Wehrfritz, W. Bauer, F. Hauke, T. Seyller, A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 754-757.

[6] F. Karlický, K. K. R. Datta, M. Otyepka, R. Zbořil, ACS Nano, 2013, 7, 6434–6464.

[7] M. Pumera, C. H. A. Wong, Chem. Soc. Rev., 2013, 42, 5987-5995.