

УДК 544.478.1–544.478.4

Каталитическая активность N-допированного восстановленного оксида графена в реакциях гидрирования этилена и ацетилена

А. А. Абакумов¹, И. Б. Бычко¹, А. С. Николенко², П. Е. Стрижак¹

¹ Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: abakumov0aa@gmail.com

² Институт физики полупроводников им. Е. В. Лашкарёва НАН Украины
просп. Науки, 41, Киев 03028, Украина

Показано, что термически восстановленный в атмосфере водорода N-допированный оксид графена (N-ВОГ) проявляет каталитическую активность в реакциях гидрирования этилена и ацетилена молекулярным водородом при атмосферном давлении. Образцы N-ВОГ и активированного N-ВОГ (N-ВОГ-H₂) охарактеризованы методами СЭМ и ТЭМ, ИК- и раман-спектроскопии, рентгеновской дифракции и др. Полученные данные указывают, что каталитическая активность N-ВОГ-H₂ может быть связана с наличием азотсодержащих фрагментов, проявляющих свойства фрустрированных льюисовских пар.

Ключевые слова: графен, катализ, этилен, ацетилен, гидрирование.

Исследования каталитических свойств восстановленного оксида графена (ВОГ) связаны с возможностью его применения в качестве носителя катализаторов, что обусловлено его развитой поверхностью, которая может достигать 1500 м²/г, и пористой структурой, представленной преимущественно мезопорами [1, 2]. Показано, что ВОГ проявляет каталитическую активность в реакциях полимеризации, ацелирования, окисления и гидратации [3]. Продемонстрирована гидрирующая способность ВОГ в жидкофазных реакциях восстановления нитросоединений гидразином и борогидридом натрия [3]. На примере гидрирования нитробензола гидразином установлено, что активными центрами углеродных наноматериалов являются гидроксильные и кетонные группы [3]. Анализ результатов квантовохимического моделирования, инфракрасной и рентгенофотоэлектронной спектроскопией показал, что активными центрами гидрирования 4-нитрофенола могут выступать атомы углерода, расположенные рядом с атомами азота в плоскостях N-допированного ВОГ [3].

Однако каталитическая активность ВОГ в реакциях гидрирования органических соединений, в частности ненасыщенных углеводородов, молекулярным водородом в газовой фазе при атмосферном давлении практически не изучена. Обнаружено, что каталитическая активность оксида графена (ОГ), гидротермально восстановленного ОГ и S-, P- и N-допиро-

ванных графеновых материалов, полученных пиролизом природных полимеров, в реакциях гидрирования ненасыщенных углеводородов С₂ уменьшается при увеличении содержания кислорода, фосфора, серы или азота в структуре материала. Образцы S- и N-допированных графеновых материалов не проявляют стабильности вследствие изменения структуры в условиях проведения реакций [4]. Также показано наличие каталитической активности термически восстановленного N-допированного оксида графена в реакциях гидрирования ароматических соединений при давлении водорода 40 атм и температуре 300 °С [5]. Ранее продемонстрировано, что в результате термической обработки может уменьшаться содержание дефектов и гетероатомов [6]. Это позволяет предположить, что термическая обработка актуализует исследование ее влияния на каталитические свойства ВОГ в реакциях гидрирования ненасыщенных углеводородов, так как дефекты и гетероатомы на сегодня рассматриваются как вероятные активные центры в реакциях гидрирования ненасыщенных углеводородов [3].

Исследование каталитических свойств материалов в реакциях гидрирования этилена и ацетилена в атмосфере водорода позволяет не только установить основные закономерности гидрирования ненасыщенных соединений на исследуемом катализаторе, но также имеет и практическое значение [4, 7]. Ацетилен

является неотъемлемой примесью при промышленном получении этилена [7]. Его присутствие уменьшает активность катализаторов полимеризации этилена [7]. Одним из способов удаления примеси ацетилена является его селективное гидрирование до этилена [7].

Настоящая работа посвящена выявлению влияния термовосстановления ВОГ на его каталитические свойства в реакциях гидрирования этилена и ацетилена. С этой целью по методу Тура синтезирован ОГ, из которого получен ВОГ путем восстановления гидразин-гидратом, в результате чего происходит восстановление, а также допирование материала атомами азота. Для активации ВОГ полученный материал подвергнут термической обработке в атмосфере водорода при максимальной температуре проведения реакций гидрирования этилена и ацетилена.

Экспериментальная часть

Материал ОГ получали по методу Тура [8]. Образец N-ВОГ синтезировали путем обработки гидразин-гидратом 700 мл водной суспензии с массовой концентрацией ОГ 1 мг/мл из расчета 1 мл гидразин-гидрата на 100 мг ОГ [8]. После добавления восстановителя смесь кипятили в течение 1 ч, а затем ее охлаждали до комнатной температуры. Полученный продукт отфильтровывали и промывали 2 л дистиллированной воды, после чего образец N-ВОГ высушивали при температуре 110 °С в течение 12 ч. Образец термически восстановленного N-ВОГ получали следующим образом. Сухой N-ВОГ помещали в кварцевый тигель и выдерживали в трубчатой печи в атмосфере водорода при температуре 400 °С на протяжении 1 ч. После завершения обработки при 400 °С убыль массы составила 16,7 %. Дальнейшая обработка материала в указанных условиях в течение 4 ч не приводит к дополнительной потере массы. Материал, полученный в результате термовосстановления N-ВОГ в атмосфере водорода, обозначен как N-ВОГ-H₂.

Морфологию образцов N-ВОГ и N-ВОГ-H₂ определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) РЭМ-106И и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) ПЭМ-125К. СЭМ-изображения образцов получали путем нанесения порошков на клейкую полимерную подложку на металлической основе. Образцы для получения ПЭМ-изображения готовили путем нанесения капли водной суспензии N-ВОГ на медную сетку с углеродным напылением. Рамановские спектры N-ВОГ регистрировали на спектрометре «HORIBA Jobin-Yvon T64000» при комнатной температуре с использованием возбуждающего излучения Ar-Kr-лазера длиной волны 488 нм и мощностью 100 мВт. Регистрацию дифрак-

тограмм образцов в диапазоне 2θ 5°—60° проводили на дифрактометре «D8 ADVANCE» («Bruker AXS») с CuK_α-источником рентгеновского излучения λ = 0,154 нм. Толщину структур, образованных в результате перекрытия графеновых участков частиц N-ВОГ и N-ВОГ-H₂ (L_c), рассчитывали, исходя из параметров пика (002) [9], по уравнению

$$L_c = \frac{K_{002} \lambda}{\beta_{002} \cos \theta_{002}}, \quad (1)$$

где K₀₀₂ = 0,89 — константа Уоррена дисковидной формы частиц по направлению нормали к плоскости; λ — длина волны рентгеновского излучения, нм; β₀₀₂ — ширина рефлекса (002), радианы угла 2θ; θ₀₀₂ — угол дифракции, соответствующий максимуму рефлекса (002), град.

Латеральный размер структур, образованных в результате перекрытия графеновых участков частиц N-ВОГ и N-ВОГ-H₂, определяли, исходя из характеристик рефлекса (100), по уравнению

$$L_a = \frac{K_{100} \lambda}{\beta_{100} \cos \theta_{100}}, \quad (2)$$

где K₁₀₀ = 1,84 — константа Уоррена дисковидной формы частиц по направлению латеральной плоскости; β₁₀₀ — ширина рефлекса (100), радианы угла 2θ; θ₁₀₀ — угол дифракции, соответствующий максимуму рефлекса (100), град [9].

ИК-спектры регистрировали на спектрометре «Spectrum-One» («Perkin Elmer») в диапазоне 700—3000 см⁻¹. Образец для регистрации спектров готовили таблетированием смеси бромида калия и исследуемого материала в массовом соотношении 1000 : 1 соответственно. Площадь поверхности материалов определяли по изотермам адсорбции азота при 77 К, полученным на анализаторе пористости «Thermo Scientific 1990». Массовое процентное содержание водорода, азота и углерода устанавливали на анализаторе «Carlo Erba 1106». Количество кислорода вычисляли по разности между массой навески и суммарной массой азота, водорода и углерода. Мольные соотношения C/O и C/N рассчитывали из величин массовых содержаний углерода, кислорода и азота.

Каталитическую активность образцов в реакции гидрирования этилена исследовали в проточном режиме в диапазоне температур 25—400 °С в трубчатом реакторе объемом 2 мл. Скорости потоков водорода и этилена составляли 45 и 5 мл/мин соответственно. Масса N-ВОГ-H₂ составляла 80 мг. Эксперимент по установлению каталитической ак-

тивности N-ВОГ-Н₂ в реакции гидрирования ацетилена проводили в импульсном режиме. Объем импульса ацетилена составлял 0,25 мл. Общая скорость газового потока составляла 50 мл/мин при соотношении скоростей водорода и гелия 1 : 4 соответственно. Масса катализатора составляла 140 мг. Состав продуктов гидрирования этилена и ацетилена контролировали хроматографически с помощью детектора по теплопроводности. Скорость образования продуктов гидрирования определяли по уравнению

$$r = \frac{n_a V_n}{22400 \cdot 60 m_n S}, \quad (3)$$

где n_a — мольная доля продукта гидрирования в газовой смеси после реактора; V_n — скорость потока газовой смеси этилен — водород в случае гидрирования этилена или гелий — водород — ацетилен в случае гидрирования ацетилена, мл/мин; m_n — масса навески катализатора, г; S — площадь поверхности катализатора, м²/г.

Результаты и обсуждение

СЭМ-изображения N-ВОГ и N-ВОГ-Н₂ приведены на рис. 1, *a* и *b* соответственно. Чешуйчатые частицы материалов N-ВОГ и N-ВОГ-Н₂ характеризуются размером, не превышающим 100 мкм. ПЭМ-изображения образцов N-ВОГ и N-ВОГ-Н₂ представлены на рис. 1, *в* и *г* соответственно. Графеновые слои размером до 200 нм образуют крупные агломераты, как следует из ПЭМ-изображения ВОГ. Характерной чертой N-ВОГ-Н₂ является однородная морфология слоев частиц, которая может быть обусловлена частичным восстановлением графитовой структуры, в то время как частицы N-ВОГ характеризуются выраженными контурами графеновых чешуек, формирующих агломераты частиц. Анализ ПЭМ- и СЭМ-изображений указывает на более выраженную складчатость структуры N-ВОГ-Н₂, что может быть обусловлено агломерацией частиц. Термовосстановление приводит к нарушению целостности краев частиц N-ВОГ-Н₂.

ИК-спектры образцов, приведенные на рис. 1, *д*, содержат линии колебаний алифатических С–Н-связей, карбонильных групп С=О, ароматических С=C-фрагментов, N=N-фрагментов пиразольного и С–N-фрагментов пиразолинового и пиридинового типов, О–Н-фрагментов гидроксильной группы, эфирных С–О–С-групп, а также линии колебаний С–О [10, 11]. Характерной особенностью ИК-спектра N-ВОГ-Н₂ являются более интенсивные, по сравнению со спектром N-ВОГ, линии колебаний N=N и С–О–С. Увеличение интенсивности полос может быть обусловлено формированием в результате

термовосстановления пиразольных циклов и эфирных групп [12]. Анализ ИК-спектров показывает, что в структуре N-ВОГ и N-ВОГ-Н₂ присутствуют гидроксильные и кетонные группы, в то же время содержание гидроксильных групп в N-ВОГ может превышать содержание в N-ВОГ-Н₂, что следует из увеличения интенсивности линии колебаний эфирных С–О–С-связей в ИК-спектре N-ВОГ-Н₂ по сравнению со спектром N-ВОГ.

Рамановские спектры N-ВОГ и N-ВОГ-Н₂ представлены на рис. 1, *e*. Спектр N-ВОГ характеризуется соотношением интенсивностей полос D и G (I_D/I_G), равным 0,95. Ширины D- и G-полос спектра N-ВОГ составляют 95 и 63 см⁻¹ соответственно. Термовосстановление приводит к уширению D- и G-полос до 110 и 69 см⁻¹ соответственно, а также к увеличению соотношения I_D/I_G до 1,08 в спектре N-ВОГ-Н₂. Анализ характеристик сигналов в рамановских спектрах показывает, что расстояние между дефектами (L_D) не превышает 3 нм [10]. Согласно эмпирической зависимости величины соотношения I_D/I_G от L_D в результате термовосстановления увеличивается расстояние между дефектами, что согласуется с данными, приведенными в литературе [10]. Таким образом, образец N-ВОГ-Н₂ является менее дефектным по сравнению с исходным N-ВОГ.

Дифрактограммы N-ВОГ и N-ВОГ-Н₂, приведенные на рис. 1, *ж*, содержат широкие рефлексы (002) и (100). Термовосстановление приводит к смещению пика (002) дифрактограммы N-ВОГ с 23° к 25° 2θ, а также уменьшению ширины этого рефлекса с 7° до 3° 2θ. Рефлекс (100) дифрактограммы N-ВОГ-Н₂ смещен в область меньших углов по сравнению с аналогичным пиком дифрактограммы N-ВОГ, а также характеризуется меньшей шириной. В литературе показано, что плоскости слоев N-ВОГ состоят из случайным образом распределенных участков двух типов — целостных графеновых и окисленных [6]. Перекрытие окисленных участков вдоль какого-либо направления не приводит к возникновению рефлексов в дифрактограммах. Следовательно, наличие рефлексов (002) и (100) в дифрактограммах N-ВОГ и N-ВОГ-Н₂ указывает на перекрытие неокисленных графеновых участков нескольких слоев. Уменьшение ширины дифракционных полос после термовосстановления свидетельствует об упорядочении структуры вдоль направления плоскостей (002) и (100) [9, 13]. Таким образом, корректно рассматривать значения L_c и L_a , полученные из параметров соответствующих рефлексов, как величины, соответствующие размерам структур, образованных в результате перекрытия графеновых плоскостей отдельных слоев частиц N-ВОГ и N-ВОГ-Н₂ [9, 13].

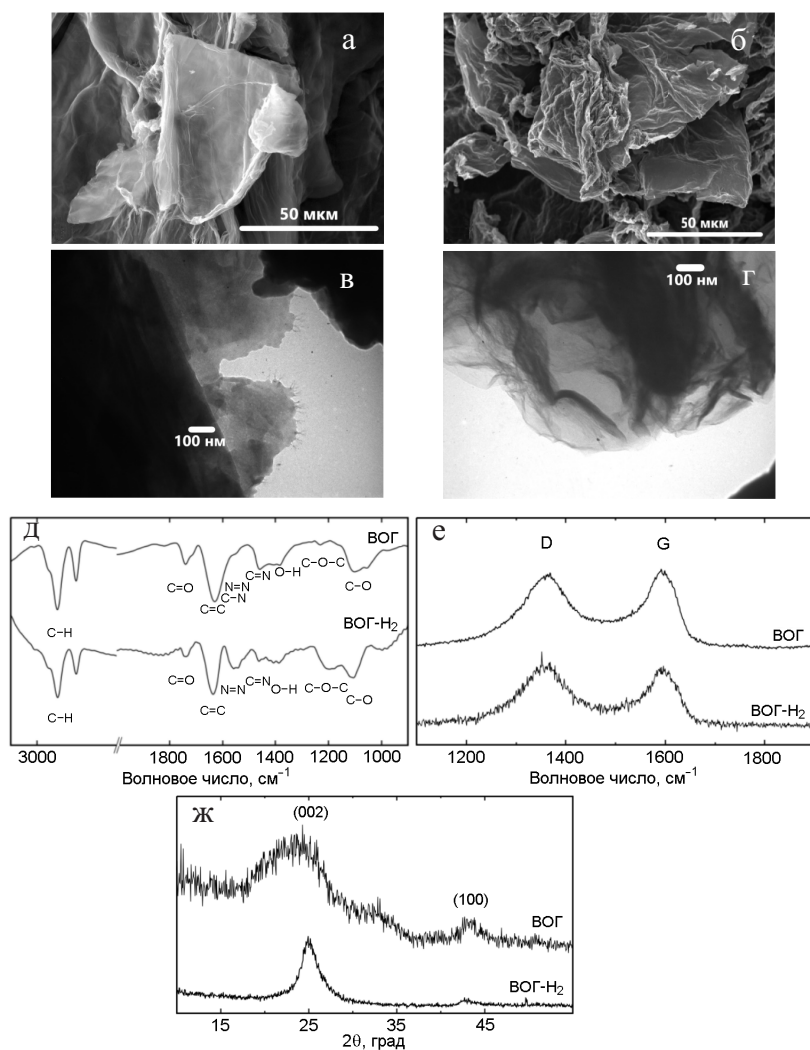


Рис. 1. СЭМ-изображения N-VOG (а) и N-VOG-H₂ (б), ПЭМ-изображения N-VOG (в) и N-VOG-H₂ (з), ИК-спектры (д), рамановские спектры (е), дифрактограммы (ж) образцов N-VOG и N-VOG-H₂.

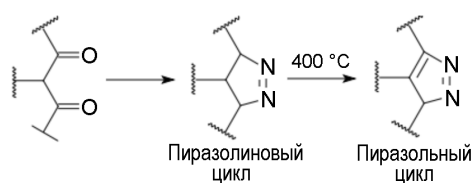
Мольные соотношения C/O и C/N, величины L_c и L_a , межслоевые расстояния и удельные площади поверхности образцов N-VOG и N-VOG-H₂

Образец	C/O	C/N	d_{002} , нм	L_c , нм	L_a , нм	$S_{уд}$, м ² /г
N-VOG	5	19	0,39	1	8	270
N-VOG-H ₂	9	24	0,35	3	10	110

Анализ данных, представленных в таблице, показывает, что в результате термовосстановления в атмосфере водорода в структуре N-VOG уменьшается содержание кислорода и азота, что следует из сопоставления мольных соотношений C/O и C/N, которыми характеризуются материалы N-VOG и N-VOG-H₂. Анализ данных ИК-спектроскопии и

элементного анализа показывает, что в результате восстановления оксида графена гидразин-гидратом происходит допирование графеновых слоев атомами азота. Термовосстановление N-VOG приводит к увеличению размеров $L_c = 1$ нм и $L_a = 8$ нм до 3 и 10 нм соответственно, а также к уменьшению площади поверхности материала с 270 до 110 м²/г.

Исходя из анализа приведенных данных, можно заключить, что частицы N-VOG характеризуются складчатой морфологией поверхности и средним количеством слоев, равным 5. Материал содержит в своей структуре кислород в виде гидроксильных и кетонных групп, а также азот преимущественно в виде пиридиновых и пирасолиновых циклов. Таким образом, в результате обработки ОГ гидразин-гидратом происходит не только восстановление, но и допирование графеновых плоскостей атомами азота, например по следующей схеме [11]:



В результате термического восстановления морфология поверхности N-ВОГ-Н₂ становится более складчатой по сравнению с поверхностью N-ВОГ, что может быть вызвано агломерацией частиц. Термовосстановление N-ВОГ приводит к увеличению количества слоев и размеров структур, образованных перекрыванием графеновых участков слоев в частице N-ВОГ-Н₂, а также к уменьшению содержания дефектов в последнем. Увеличение количества слоев в частице и уменьшение межслоевого расстояния сопровождаются уменьшением площади поверхности.

Термическое восстановление приводит к приблизительно двукратному уменьшению содержания кислорода, которое может сопровождаться формированием эфирных групп. В то же время структура N-ВОГ-Н₂ содержит кетонные и гидроксильные группы. Содержание азота уменьшается приблизительно на 20 %. Азот в структуре N-ВОГ-Н₂ представлен в виде пиридиновых фрагментов, пиразольные циклы могут образовываться по ранее приведенной схеме. Следовательно, азотсодержащие функциональные группы проявляют большую термическую стабильность по сравнению с кислородсодержащими группами. Также термическое восстановление приводит к уменьшению содержания дефектов.

Таким образом, показано, что в результате восстановления ОГ гидразин-гидратом образуется N-допированный восстановленный оксид графена (N-ВОГ), термическое восстановление в атмосфере водорода которого приводит к увеличению количества слоев в частицах N-ВОГ, размеров структур, сформированных перекрыванием графеновых участков слоев частиц материала, а также уменьшению дефектности и площади поверхности. В результате термовосстановления уменьшается содержание кислорода и азота, сопровождающееся изменением функционального состава.

Температурная зависимость скорости гидрирования этилена на N-ВОГ-Н₂ представлена на рис. 2, а. При 50 °С скорость гидрирования этилена составляет $1 \cdot 10^{-8}$ моль/(с·м²) и возрастает при увеличении температуры до максимального значения $8 \cdot 10^{-8}$ моль/(с·м²) при 300 °С. Дальнейшее увеличение температуры приводит к уменьшению скорости реакции. Эффективная энергия активации процесса ($E_{\text{эфф}}$) в диапазоне температур 50—250 °С составляет 30 кДж/моль. Образец исходного N-ВОГ не проявляет каталитической активности во всем тем-

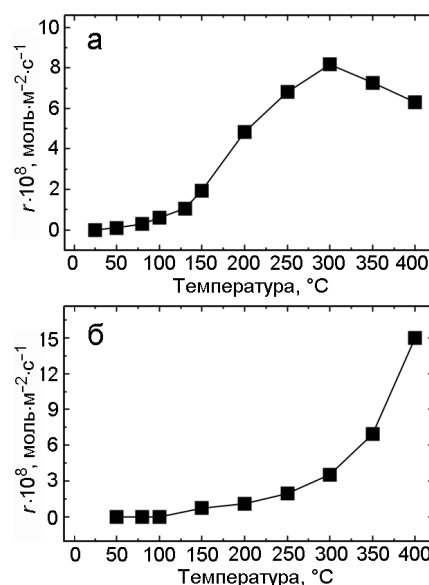


Рис. 2. Температурная зависимость скорости гидрирования этилена (а) и ацетилена (б) на N-ВОГ-Н₂.

пературном диапазоне, что свидетельствует о том, что предварительная температурная обработка в атмосфере водорода приводит к активации N-ВОГ в реакции гидрирования этилена. Сопоставление полученных данных каталитической активности с результатами, представленными ранее, показывает, что активация каталитических свойств N-ВОГ в данных реакциях может происходить при температурах, значительно меньших 800 °С, что требует дальнейшего изучения [14].

Температурная зависимость скорости гидрирования ацетилена на N-ВОГ-Н₂ приведена на рис. 2, б. Увеличение температуры приводит к увеличению скорости реакции до значения $15 \cdot 10^{-8}$ моль/(с·м²) при 400 °С. Величина $E_{\text{эфф}}$ для гидрирования ацетилена на N-ВОГ-Н₂ составляет 20 кДж/моль для температурного интервала 150—300 °С. Образец N-ВОГ-Н₂ в реакции гидрирования ацетилена в данных условиях характеризуется селективностью по этилену, близкой к 100 %.

Скорость реакции гидрирования ацетилена в температурном интервале 50—300 °С меньше скорости гидрирования этилена, что может быть связано с различиями протекания процессов гидрирования при проведении каталитических экспериментов в импульсном и проточном режиме. Близкая к 100 %-ной селективность гидрирования ацетилена по этилену может быть обусловлена тем, что величина теплоты адсорбции ацетилена существенно больше теплоты адсорбции этилена [15]. Такое отличие приводит к тому, что концентрация адсорбированного ацетилена на N-ВОГ-Н₂ значительно превышает концентрацию

адсорбированного этилена, в результате чего скорость гидрирования этилена намного меньше скорости гидрирования ацетилена. При этом количество образующегося в результате этана не представляется возможным детектировать [16].

Анализ данных, приведенных в литературе, показывает, что в качестве активных центров гидрирования молекулярным водородом в графеновых материалах рассматриваются дефекты, атомы допантов, такие как атомы азота, и фрустрированные льюисовские пары (ФЛП), представляющие собой кислотные и основные центры Льюиса, расположенные друг относительно друга на расстоянии около 0,5 нм, взаимная нейтрализация которых стерически затруднена, в то же время химическое строение ФЛП в углеродных наноматериалах на данный момент однозначно не установлено [3].

Образец N-BOG-H₂ характеризуется меньшей дефектностью по сравнению с исходным N-BOG, что согласуется с результатами, представленными в литературе [6, 10]. Приведенные данные позволяют предположить, что дефекты не оказывают определяющего влияния на каталитическую активность N-BOG-H₂ в реакциях гидрирования ненасыщенных углеводородов C₂.

Отличие функционального состава азотсодержащих групп исследуемых образцов состоит в наличии пиразольных циклов в N-BOG-H₂, образующихся при термовосстановлении из пиразолиновых циклов по ранее представленной схеме. Показано, что молекулы азотсодержащих полициклических ароматических соединений могут содержать в своей структуре участки, проявляющие свойства ФЛП [17]. Увеличение скоростей реакций гидрирования этилена и ацетилена при увеличении температуры реакции может быть также обусловлено термической активацией стерической затрудненности кислотных и основных пар Льюиса [17]. С другой стороны, термовосстановление в атмосфере водорода приводит к увеличению содержания азота по отношению к кислороду в N-BOG-H₂, атомы которого локализованы на краях графеновых участков слоев N-BOG-H₂. Такие азотсодержащие графеновые структуры могут быть рассмотрены как азотсодержащие полиядерные ароматические соединения, предположительно проявляющие свойства ФЛП [17].

Таким образом, продемонстрировано, что в изученных условиях термическое восстановление N-BOG приводит к его активации в реакции гидрирования этилена. Гидрирование ацетилена на материале N-BOG-H₂ характеризуется селективностью по этилену, близкой к 100 %. Приведенные каталитические свойства N-BOG-H₂ могут быть обусловлены актива-

цией молекулярного водорода на азотсодержащих графеновых участках, проявляющих свойства ФЛП.

Работа выполнена в рамках комплексной программы научных исследований «Новые функциональные вещества и материалы химического производства» НАН Украины (договор № 5-18) и целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальные проблемы создания новых наноматериалов и нанотехнологий» (договор № 29/18-Н).

Литература

1. Gotoh K., Kinumoto T., Fujii E. et al. // Carbon. — 2011. — **49**. — P. 1118—1125.
2. El-Kady M. F., Kaner R. // Nat. Commun. — 2013. — **4**. — P. 1475.
3. Navalon S., Dhakshinamoorthy A., Alvaro M. et al. // Chem. Soc. Rev. — 2017. — **46**. — P. 4501—4529.
4. Primo A., Neatu F., Florea M. et al. // Nat. Commun. — 2014. — **5**. — P. 5291.
5. Liu R., Li F., Chen C. et al. // Catal. Sci. and Technol. — 2017. — **7**. — P. 1217—1226.
6. Erickson K., Erni R., Lee Z. et al. // Adv. Mater. — 2010. — **22**. — P. 4467—4472.
7. Trotsuş I.-T., Zimmermann T., Schuith F. // Chem. Rev. — 2014. — **114**. — P. 1761—1782.
8. Marcano D. C., Kosynkin D. V., Berlin J. B. et al. // ACS Nano. — 2010. — **4**, N 8. — P. 4806—4814.
9. Stobinski L., Lesiak B., Malolepszy A. et al. // J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom. — 2014. — **195**. — P. 145—154.
10. Egle S., Dotzer C., Hirsch A. // Carbon. — 2012. — **50**. — P. 3666—3673.
11. Park S., Hu Y., Hwang J. O. et al. // Nat. Commun. — 2012. — **3**. — P. 638.
12. Pei S., Cheng H.-M. // Carbon. — 2012. — **50**. — P. 3210—3228.
13. Dimiev A. M., Tour J. M. // ACS Nano. — 2014. — **8**, N 3. — P. 3060—3068.
14. Перхун Т. И., Бычко И. Б., Трипольский А. И., Стрижак П. Е. // Теорет. и эксперим. химия. — 2012. — **48**, № 6. — С. 345—348. — [Theor. Exp. Chem. — 2013. — **48**, N 6. — P. 367—370 (Engl. Transl.)].
15. Studt F., Abild-Pedersen F., Bligaard T. et al. // Science. — 2008. — **320**, N 5881. — P. 1320—1322.
16. Teschner D., Borsodi J., Wootsch A. et al. // Science. — 2008. — **320**, N 5872. — P. 86—89.
17. Khan S., Alcarazo M. // Top. Curr. Chem. — 2013. — **334**. — P. 157—170.

Поступила в редакцию 12 июня 2018 г.

В окончательном варианте 22 июня 2018 г.

Каталітична активність N-допованого відновленого оксиду графену в реакціях гідрування етилену та ацетилену

О. О. Абакумов¹, І. Б. Бичко¹, А. С. Ніколенко², П. Є. Стрижак¹

¹ Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: abakumov0aa@gmail.com

² Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України
просп. Науки, 41, Київ 03028, Україна

Показано, що термічно відновлений в атмосфері водню N-допований оксид графену (N-BOГ) проявляє каталітичну активність у реакціях гідрування етилену та ацетилену молекулярним воднем за атмосферного тиску. Зразки N-BOГ та активованого N-BOГ (N-BOГ-H₂) охарактеризовано методами СЕМ та ТЕМ, ІЧ- та раман-спектроскопії, рентгенівської дифракції та ін. Одержані дані дозволяють припустити, що каталітична активність N-BOГ-H₂ може бути пов'язана з наявністю азотовмісних фрагментів, що проявляють властивості фрустрованих льюїсівських пар.

Ключові слова: графен, каталіз, етилен, ацетилен, гідрування.

Catalytic Activity of N-Doped Reduced Graphene Oxide in the Hydrogenation Reactions of Ethylene and Acetylene

A. A. Abakumov¹, I. B. Bychko¹, A. S. Nikolenko², P. E. Strizhak¹

¹ L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Nauky Ave., 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: abakumov0aa@gmail.com

² V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine
Nauky Ave., 41, Kyiv 03028, Ukraine

Catalytic activity of N-doped reduced graphene oxide (N-RGO) in the hydrogenation reactions of ethylene and acetylene by molecular hydrogen at atmospheric pressure induced by thermal reduction in hydrogen atmosphere was shown. Samples of N-RGO and activated N-RGO (N-RGO-H₂) are characterized by SEM and TEM, IR- and Raman spectroscopies, XRD, etc. Received data indicate that catalytic activity of N-RGO-H₂ may be caused by the presence of nitrogen-containing fragments that may reveal frustrated Lewis pairs properties.

Key words: graphene, catalysis, ethylene, acetylene, hydrogenation.