

Deponovanje nanočestica srebra na grafen i ispitivanje katalitičkog dejstva dobijenog kompozita na redukciju nitroaromata

Ispitana je mogućnost korišćenja redukovano grafen-oksida, grafen-oksida i grafena dopiranog azotom kao nosača za nanočestice srebra i ispitan je uticaj dobijenih kompozita na reakciju redukcije nitroaromata natrijum-bor-hidridom. Grafen-oksid je sintetisan modifikovanom Hummerovom metodom, a redukovan grafen-oksid i azotom dopiran grafen su sintetisani redukcijom grafen-oksida. Nanočestice srebra su deponovane na nosače na bazi grafena. Karakterizacija grafen oksida i nanočestica srebra izvršena je snimajući UV/VIS spektar. Dejstvo dobijenih katalizatora praćeno je spektrofotometrijski. Ispitivan je uticaj nanočestica srebra, redukovano grafen-oksida, grafen-oksida, azotom dopiranog grafena, kao i njihovih kompozita sa nanočesticama srebra. Kao najefikasniji katalizator pokazale su se nanočestice srebra. Međutim problem sa korišćenjem nanočestica srebra bez nosača je u tome što su nanočestice jako nestabilne i primеćeno je da se tokom reakcije aglomeriruju, kao i da su nestabilne tokom stajanja. Kao katalizatori koji bi mogli da imaju potencijalnu upotrebu izdvojili su se kompoziti: grafen-oksid / srebro i kompozit azotom dopiran grafen / srebro, zbog njihove potencijalne stabilnosti. Kao potencijalno ekonomski isplativ katalizator pokazao se azotom dopiran grafen.

Uvod

Grafen je dvodimenzionalni alotropski oblik ugljenika, čiji su atomi raspoređeni u šestouglastu kristalnu rešetku. Zbog svojstava kao što su velika aktivna površinu i inertnost ima potencijalnu primenu kao nosač katalizatora. Iako je čist grafen inertan, grafen-oksid ili grafen dopiran azotom u svojoj strukturi sadrže reaktivne grupe, koje mogu da posluže kao mesta na kojima se stabilizuju nanočestice metala. Pored toga pokazano je da kada se grafen dopira azotom, menja se elektronska struktura grafena i postaje poluprovodnik n tipa (Li i Antonietti 2013). Pogodnost korišćenja nosača nanočestica u odnosu na same nanočestice metala je ta što nosači sprečavaju aglomeraciju istih. Takođe interakcija između nosača i nanočestice, može poboljšati katalitičko svojstvo nanočestice (Li i Antonietti 2013).

Iako je srebro hemijski relativno inertno, nanočestice srebra koriste se kao katalizatori za reakcije kao što su, redukcija karbonilnih jedinjenja, redukcija epoksida u alkene, reakcije oksidacije alkohola, silana i olefina (Dong *et al.* 2012). Reakcija koja se standardno koristi za ispitivanje katalitičkog dejstva nanočestica plemenitih metala je redukcija nitroaromata. Reakcija je jednostavna za izvođenje. Kao redukciono sredstvo koristi se natrijum bor-hidrid i moguće je pratiti tok reakcije koristeći UV/VIS spektrofotometar. Mehanizam reakcije se odvija tako što se nitroaromat i hidridni jon adsorbuju na nanočesticu srebra. Sledi elektronski transfer koji prati Lengmir-Hinšelvudov mehanizam (Aditya *et al.* 2012).

Momčilo Milosavljević (1998), *Klek (Zrenjanin), Spasoja Spaića 32/a, učenik 4. razreda Zrenjaninske gimnazije*

MENTORI:

Katarina Postolović, student Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Kragujevcu

Miloš Selaković, student Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu



Slika 1. Redukcija 2-nitroanilina pomoću natrijum borhidrida

Figure 1. Reduction of 2-nitroaniline by sodium borohydride

Modifikovanjem Turkevičeve metode, standardne metode za sintezu nanočestica, nedavno je pronađena nova metoda za sintezu nanočestica dimenzija do 2 nm (Gorup *et al.* 2011). Sinteza nanočestica Turkevičevom metodom, vrši se tako što se Ag^+ joni redukuju citratima. Klasična metoda je modifikovana tako da se prilikom formiranja nanočestica srebra dodaje amonijak. Amonijak sa Ag^+ jonima stvara diamin-srebro (I) kompleks, koji se sporije redukuje od Ag^+ . Time se uklanjaju slobodni Ag^+ čime se sprečava dalji rast nanočestica. Tako se ceo proces rasta nanočestica zaustavlja u fazi nukleacije i kao proizvod nastaju nanočestice malih dimenzija i uske raspodele veličina.

Apsorpcioni maksimum nanočestica srebra, kao i nanočestica ostalih plemenitih metala, potiču od plazmonske rezonancije. Elektromagnetni talas može da izazove prinudno oscilovanje valentnih elektrona atoma metala. Tako nastaje plazmon, kvazičestica oscilovanja elektrona. Plazmon može da raseje ili da apsorbuje svetlost. Prilikom interakcije svetla i nanočestice plemenitog metala nastaje plazmon koji apsorbuje svetlost iz vidljivog dela spektra. Položaj maksimuma proporcionalan je veličini nanočestica. Što su nanočestice veće, maksimum apsorpcije nalazi se na većim talasnim dužinama. Matematička zavisnost veličine nanočestica i maksimuma apsorpcije opisuje Mijeva teorija.

Cilj ovog istraživanja bio je da prethodno opisanu metodu za sintezu nanočestica iskoristi za sintezu kompozita nanočestica srebra i grafena koji bi sadržali nanočestice malih dimenzija. Takav kompozit smatra se da bio bi efikasniji katalizator, zbog povećanja aktivne površine nanočestica.

Materijali i metode

Korišćene su sledeće hemikalije: grafit (Centrohem), sumporna kiselina (Merck), kalijum-persulfat (Kemika), fosfor(V)-oksid (Zorka), kalijum-permanganat (Centrohem), vodonik-peroksid (Centrohem), hidrazin monohidrat, natrijum bor-hidrid (Kemika), trinatrijum citrat (Merck alkaloid), srebro(I) nitrat (Kemika), amonijak (Merck), 2-nitroanilin (Merck) i natrijum karbonat (Centrohem). Sve hemikalije su hemijski čiste i korišćene su bez daljeg prečišćavanja.

Sinteza grafen-oksida. Prvi korak u sintezi grafen oksida je delimična oksidacija grafita. U grafit su dodati redom: sumporna kiselina (12 mL), $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (2.5 g) i P_2O_5 (2.5 g). Smeša je zagrevana 4.5 sati uz mešanje na 80°C , a zatim je ohlađena na sobnoj temperaturi, razblažena sa 0.5 L vode i ostavljena da prenoći. Rastvor je potom filtriran i talog je ispran destilovanom vodom. Proizvod je ostavljen da se suši na sobnoj temperaturi (Wu *et al.* 2012).

Delimično oksidovani grafit se ponovo oksiduje Humerovom metodom. Proizvod se dodaje u 120 mL koncentrovane sumporne kiseline temperature 0°C . Zatim je dodato 15 g KMnO_4 , postepeno, uz mešanje, a temperatura smeše je održavana ispod 20°C pomoću ledenog kupatila. Rastvor je zagrevan do 35°C i ta temperatura je održavana tokom 2 sata. U rastvor je dodato 0.5 L destilovane vode u manjim porcijama i temperatura je održavana na 50°C . Zatim je u jednoj porciji dodato 250 mL destilovane vode i nakon dva sata dodato je još 0.6 L. Nakon razblaživanja ukapano je 20 mL 30% rastvora H_2O_2 , što je bilo praćeno pojavom gasova i promenom boje rastvora iz tamno braon u žutu.

Kao što grafit sadrži veliki broj slojeva grafena, tako i grafit-oksid sadrži veliki broj slojeva grafen-oksida. Da bi se dobio grafen-oksid iz grafit-oksida potrebno je izvršiti razdvajanje slojeva grafen-oksida. To se postiže tako što je suspenzija grafit-oksida koncentracije 1 mg/mL pod sobnim uslovima ultrasonifikovana tokom 20 min da bi se dobio grafen-oksid.

Karakterizacija grafen-oksida urađena je snimanjem UV/VIS spektra na spektrofotometru Thermo Scientific Evolution 60S i snimanjem IC

spektra na spektrometru Nicolet 6700 (Termo Scientific, USA).

Dopovanje grafena azotom. U 50 mL pret-hodno dobijene suspenzije grafen-oksida dodato je 1.2 mL hidrazina. Nakon sat vremena izla-ganja ultrazvuku, suspenzija je ostavljena da se meša na 50°C tokom 24 sata. Suspenzija je filtri-rana i talog se suši pod vakuumom.

Redukcija grafen-oksida. Grafen-oksid re-dukovan je natrijum-bor hidridom. Prvo je 75 mg grafen-oksida dispergovano u 75 mL destilovane vode. Vrednost pH je podešena na 9 pomoću 5% rastvora natrijum-karbonata, zatim je dodato 15 mL rastvora NaBH₄ 40 mg/mL. Rastvor je za-grejan na 80°C uz mešanje tokom 1 sata. Suspen-zija se filtrira i talog se suši na sobnoj temperaturi. Tokom redukcije boja suspenzije promenila se iz žute u crnu.

Karakterizacija redukovano grafen-oksida je urađena snimanjem UV/VIS spektra na spektrofotometru Thermo Scientific Evolution 60S.

Sinteza kompozita nanočestica srebra i re-dukovanog grafen-oksida / N-dopiranog gra-fena. Zagrejano je 100 mL rastvora srebro-nitrata koncentracije 0.17 mg/mL i 5 mL trinatrijum-citrata 88 mg/mL do 90°C. U zagrejan rastvor srebro-nitrata dodaje se 1 mL rastvora tri-natrijum-citrata. Pri pojavi žute boje koloidnog srebra, dodaje se 1 mL rastvora amonijaka kon-centracije 24 mg/mL.

Prilikom sinteze kompozita nanočestica i grafena, rastvor srebro-nitrata je sadržao i 0.1 g grafen-oksida, redukovano grafen-oksida ili grafena dopiranog azotom.

Ispitivanje katalitičkog dejstva dobijenih katalizatora na redukciju 2-nitroanilina. Praćeno je smanjenje apsorbance na talasnoj dužini od 410 nm. Reakcija se odigrava u kvarcnoj kivetu, optičkog puta dužine 1 cm. U kivetu se dodaje, 2 mM 2-nitroanilina, 100 µL rastvora NaBH₄ 0.2 M i 1350 µL destilovane vode i 140 µg katalizatora.

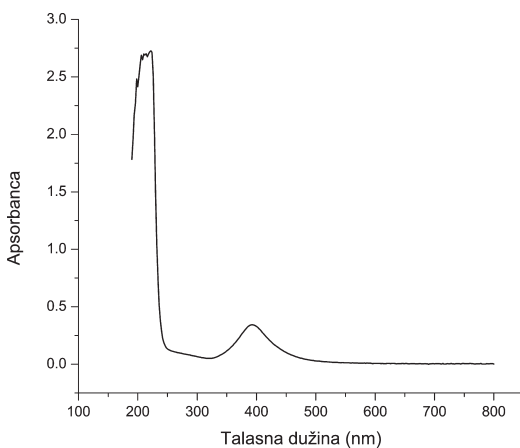
Katalizatori čija je aktivnost ispitana su: nanočestice srebra, grafen-oksid, redukovani gra-fen-oksid, azotom dopovan grafen, nanočestice srebra na grafen-oksidu, redukovanom grafen-oksidu i azotom dopovanom grafenu. Takođe ispitana je i brzina nekatalizovane reakcije. Sve reakcije rađene su u triplikatu. Početna brzina

određena je metodom tangensa. Nagib krive od-govara promeni apsorbance u funkciji vremena i proporcionalan je promeni koncentracije 2-nitroanilina kroz vreme. Izračunata je prosečna vrednost svih početnih brzina katalizovanih re-akcija. Upoređivana je relativna vrednost pro-sečnih početnih brzina katalizovanih reakcija u odnosu na nekatalizovanu reakciju. Relativna vrednost prosečne početne brzine reakcije podra-zumeva koliko puta je brzina katalizovane reak-cije veća od nekatalizovane.

Rezultati i diskusija

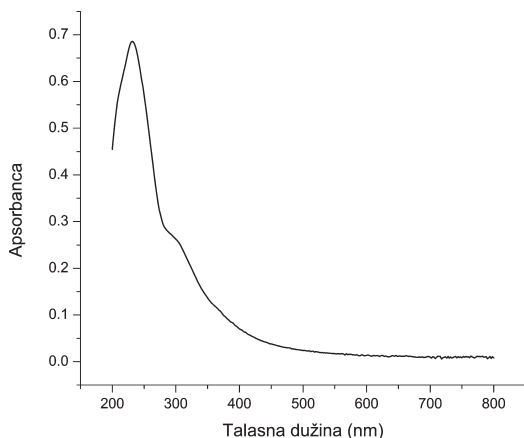
Karakterizacija nanočestica srebra, grafen-oksida i redukovano grafen-oksida

UV/Vis. Na slici 1 prikazan je UV/Vis spektar nanočestica srebra snimljen neposredno nakon sinteze. U odnosu na podatke iz literature i polo-žaja absorpcionog maksimuma nanočestica srebra (392 nm), veličina nanočestica procenjuje se na ispod 10 nm (Paramelle *et al.* 2014). Na slici 2 mogu se videti maksimumi na talasnoj dužini iznad 200 nm koji potiču od nereagovalih citrata, dok pik na 392 nm potiče od nanočestica srebra.



Slika 2. UV/Vis spektar nanočestica srebra (neposredno posle sinteze)

Figure 2. UV/Vis spectrum of silver nanoparticles (immediately after synthesis)

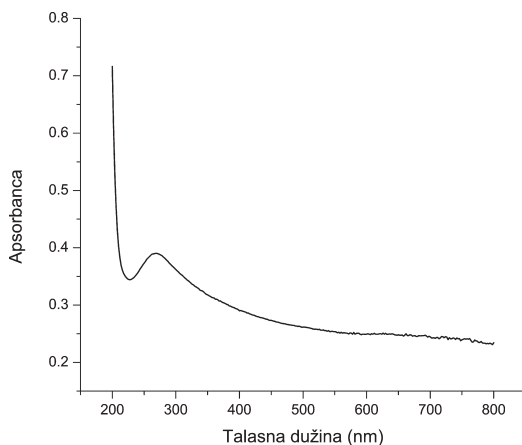


Slika 3. UV/Vis spektar grafen-oksida.

Figure 3. Uv/Vis spectrum of graphene-oxide

Na slici 3 je prikazan UV/Vis spektar grafen-oksida. Maksimum na 230 nm potiče od π - π^* prelaza aromatičnih C-C veza, dok prevoj na 300 nm potiče od n- π^* prelaza C=O veze (Huang *et al.* 2011).

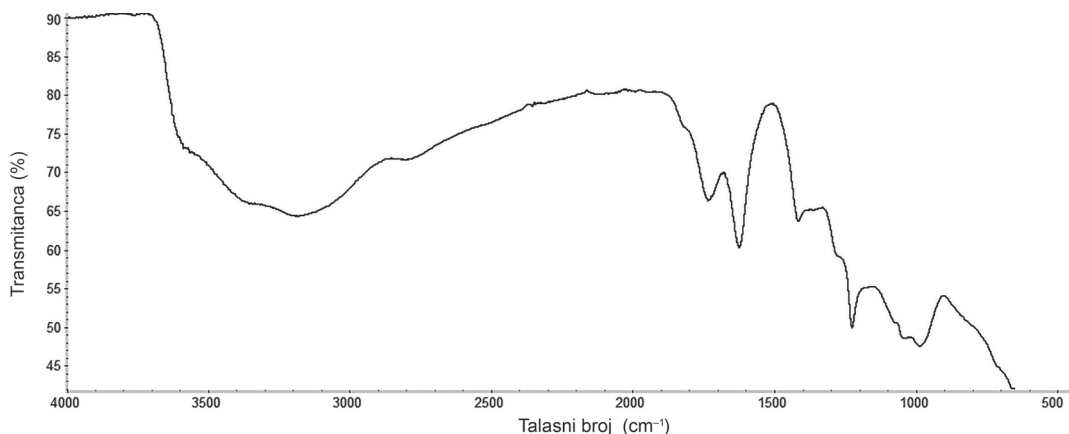
Na slici 4 je prikazan UV/Vis spektar redukovanog grafen-oksida. Signal na 300 nm koji potiče od C=O veze je nestao. Došlo je do pomeranja maksimuma koji potiče od π - π^* prelaza aromatičnih C-C veza na 270 nm. To ukazuje da je redukcijom došlo do ponovne pojave konjugovanih sistema.



Slika 4. UV/Vis spektar redukovanog grafen oksida

Figure 4. UV/Vis spectrum of reduced graphene-oxide

FTIR. Na osnovu FTIR-spektra grafen-oksida zaključeno je da se grafit oksidovao. Traka u intervalu od 3000 cm^{-1} do 3440 cm^{-1} potiče od istežućih vibracija O-H veze adsorovane vode. Traka na 1750 cm^{-1} potiče od istežućih vibracija C=O veze, istežanje C=C veze daju traku na 1650 cm^{-1} , istežuća vibracija C-OH daje traku na 1230 cm^{-1} i traka na 980 cm^{-1} potiče od deformativnih vibracija C-O veze. Dobijeni spektar usaglašen je sa podacima iz literature (Wu *et al.* 2012).



Slika 5. IR spektar grafen-oksida

Figure 5. IR spectrum of graphene-oxide

Ispitivanje katalitičke aktivnosti sintetisanih katalizatora

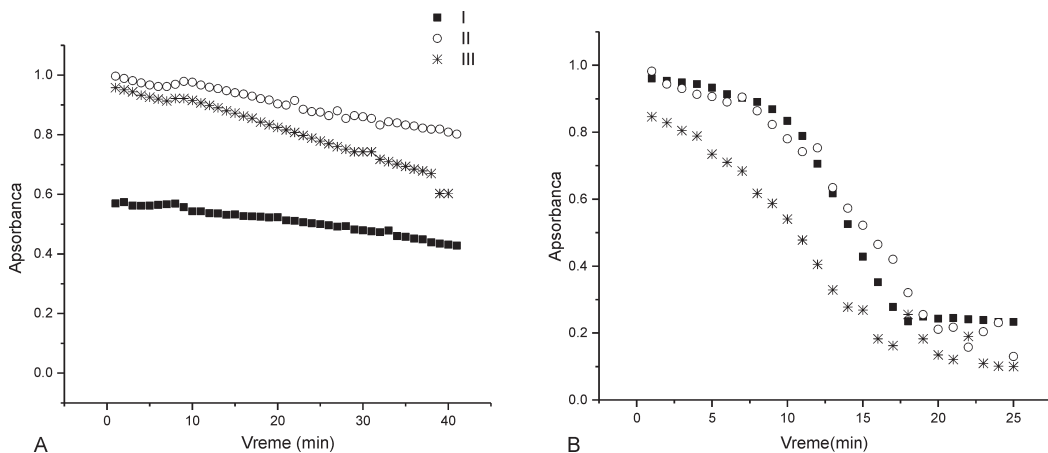
Prilikom ispitivanja katalitičkog uticaja grafen-oksida, nije zapažena razlika u brzinama katalizovane i nekatalizovane reakcije u toku prvih par minuta. Nakon 2 minuta dolazi do povećanja brzine reakcije. Mogući razlog zašto se indukciono vreme javlja kod katalizatora koji sadrže grafen oksid je zato što grafen-oksidi sporije adsorbiraju 2-nitroanilin od ostalih katalizatora. Drugi mogući razlog za pojavu indukcionog vremena bila bi redukcija grafen-oksida prilikom reakcije. Primećeno je da se javlja sporedna reakcija redukcije grafen-oksida. Nastali redukovani grafen-oksidi brže adsorbiraju 2-nitroanilin i reakcija se ubrzava. Svi podaci prikazani su na slici 6.

Najveća prosečna početna brzina reakcije izmerena je kada su kao katalizator korišćene nanočestice srebra. To je verovatno posledica malih dimenzija nanočestica i samim time njihove velike aktivne površine. Međutim nakon reakcije primećen je talog srebra. Iako se grafen-oksidi pokazali kao loš katalizator, dobar je

nosač za nanočestice srebra. Nakon reakcije primećeno je da se kompozit redukovao, što je primećeno na osnovu promene boje iz braon u crnu.

Od katalizatora koji ne sadrže nanočestice srebra, najveća prosečna početna brzina javila se prilikom korišćenja azotom dopovanog grafena. To se može objasniti boljom adsorpcijom 2-nitroanilina na ovom katalizatoru. Kao katalizator koji ne sadrži srebro, azotom dopovani grafen bi mogao da se pokaže kao ekonomičan katalizator. Međutim, grafen dopiran azotom pokazao se kao loš nosač za nanočestice. To se zaključuje na osnovu toga što kompozit nanočestica srebra i azotom dopovanog grafena imaju najmanju katalitičku aktivnost od svih ostalih kompozita. Mogući razlog tome je da nakon dopiranja, grafen omogućuje rast većim nanočesticama sa manjom katalitičkom aktivnošću.

Primećeno je da nakon reakcija nanočestice srebra postaju talog, dok se katalizatori koji sadrže grafen-oksidi redukuju. Zato bi u narednim istraživanjima trebalo ispitati mogućnost regeneracije katalizatora.



Slika 6 (ova i naredna strana). Zavisnost apsorbance reakcione smeše kroz vreme kada su korišćeni sledeći katalizatori: A) bez katalizatora, B) grafen-oksidi, C) nanočestice srebra, D) redukovani grafen-oksidi, E) azot-dopiran grafen, F) kompozit nanočestica srebra na grafen-oksidu, G) kompozit nanočestica srebra na redukovanom grafen-oksidu, H) kompozit nanočestica srebra na azot-dopiranom grafenu. Svaka reakcija rađena je u triplikatu što je prikazano na graficima.

Figure 6 (this and next page). Change of absorbance of reaction mixture versus time, when catalyst used was: A) without catalyst, B) graphene-oxide, C) silver nanoparticles, D) reduced graphene-oxide, E) nitrogen doped graphene, F) composite of silver nanoparticles and graphene-oxide, G) composite of silver nanoparticles and reduced graphene-oxide, H) composite of silver nanoparticles and nitrogen doped graphene. Every reaction was done three times which is shown in the graphs.

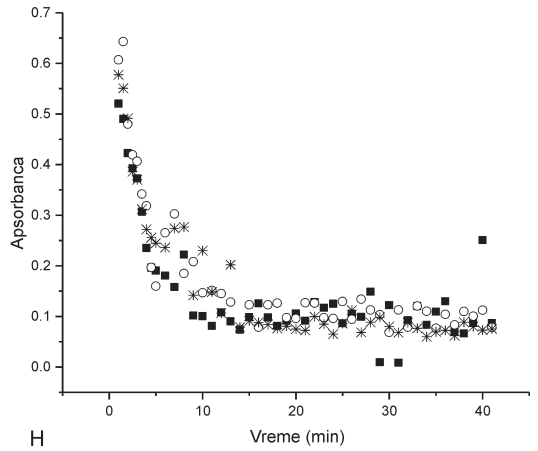
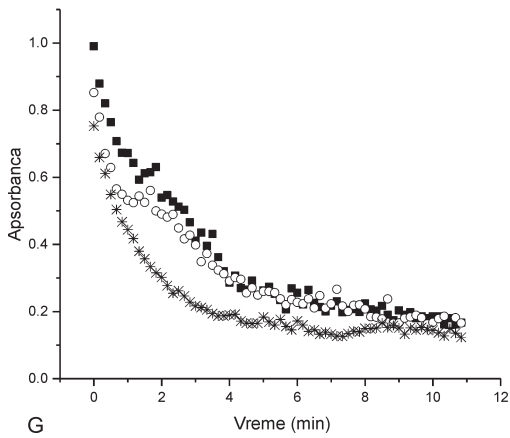
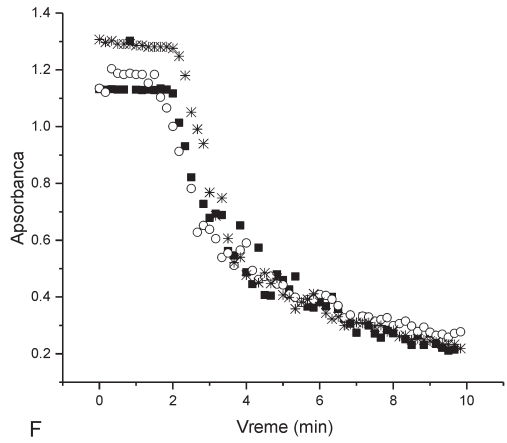
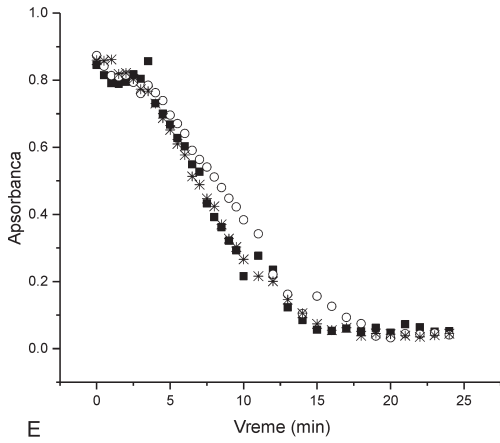
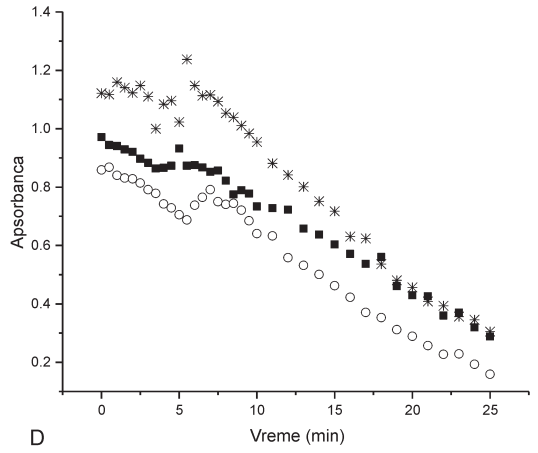
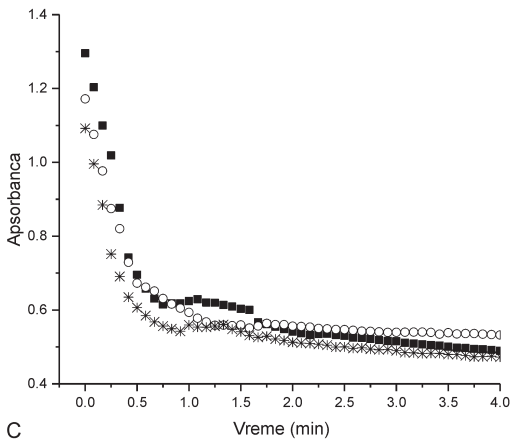


Tabela 1. Efikasnost svih katalizatora u odnosu na nekatalizovanu reakciju

Katalizator	Relativna vrednost prosečne početne brzine reakcije u odnosu na nekatalizovanu reakciju
Nanočestice srebra	192
Grafen-oksidi	8.8
Redukovani grafen-oksidi	6.6
Grafen dopovan azotom	11
Kompozit nanočestica srebra i grafen-oksida	75
Kompozit nanočestica srebra i redukovanog grafen-oksida	62
Kompozit nanočestica srebra i grafena dopovanog azotom	17

Zaključak

Uspešno je sintetisan grafen-oksidi koristeći modifikovanu Humerovu metodu. Koristeći modifikovanu Turkevichevu metodu za sintezu nanočestica srebra sintetisane su nanočestice srebra, čije se dimenzije procenjuju na oko 10 nm. Nanočestice srebra deponovane su na grafen-oksidi, redukovani grafen oksidi. Snimljeni su FTIR i UV/Vis spektri u cilju okarakterisanja dobijenih materijala. U daljem istraživanju trebalo bi uraditi SEM analizu dobijenih katalizatora. Ispitana je katalitička aktivnost dobijenih materijala u reakciji redukcije 2-nitroanilina. Najveću katalitičku aktivnost pokazale su nanočestice srebra, ali primećeno je da nakon reakcije dolazi do aglomerizacije i do pojave taloga srebra. Prilikom ispitivanja katalitičkog dejstva kompozita nije uočena promena katalizatora, osim kod grafen-oksida. Dalja istraživanja su potrebna da bi se utvrdila stabilnost katalizatora tokom reakcije.

Literatura

Aditya T., Pal A., Pal T. 2012. Nitroarene reduction: A trusted model reaction to test nanoparticle catalyst. *Chemical Communications*, **45** (51): 9410.

Dong X.-Y., Gao Z.-W., Yang K.-F., Zhang W.-Q., Xu L.-W. 2012. Nanosilver as a new generation of silver catalysts in organic transformations for efficient synthesis of fine chemicals. *Catalysis, Science and Technology*, **5**: 2554.

Gorup L., Longo E., Leite E. R., Camargo E.-R. 2011. Moderating effect of ammonia on particle growth and stability of quasi-monodisperse silver nanoparticles synthesized by the Turkevich method. *Journal of Colloid and Interface Science*, **360** (2): 355.

Huang P., Xu C., Lin L., Can W., Wang X., Zhang C., Zhou X., Guo S., Cui D. 2011. Folic Acid-conjugated Graphene Oxide loaded with Photosensitizers for Targeting Photodynamic Therapy. *Theranostics*, **1**: 240.

Li H.-H., Antonietti M. 2013. Metal nanoparticles at mesoporous N-doped carbons and carbon nitrides: functional Mott-Schottky heterojunctions for catalysis. *Chemical Society Reviews*, **42** (16): 6593.

Paramelle D., Sadovoy A., Gorelik S., Free P., Hogley J., Fernig D. G. 2014. A rapid method to estimate the concentration of citrate capped silver nanoparticles from UV-visible light spectra. *Analyst*, **139** (19): 4855.

Wu P., Qian Y., Pan D., Zhanga H. and Cai C. 2012. Facile synthesis of nitrogen-doped graphene for measuring the releasing process of hydrogen peroxide from living cells. *Journal of material chemistry*, **22**: 6402.

Momčilo Milosavljević

Deposition of Silver Nanoparticles on Graphene and the Effect of the Obtained Catalysts on Nitroaromatic Reduction

Reduced graphene-oxide, graphene oxide and nitrogen doped graphene were examined as catalyst supports for silver nanoparticles and the catalytic effect of the obtained catalyst was examined in a reaction of 2-nitroaniline reduction. Graphene-oxide was synthesized using a modified Hummer method and reduced graphene-oxide and nitrogen-doped graphene were

synthesized by reduction on graphene-oxide. Silver nanoparticles were deposited on graphene based supports. The characterization of graphene oxide and silver nanoparticles was performed using UV/VIS spectroscopy. The catalytic influence of silver nanoparticles, reduced graphene-oxide, graphene-oxide, nitrogen-doped graphene and their composites with silver was examined in reaction. Silver nanoparticles without support proved to be the most efficient catalyst. However, the problem with silver nanoparticles proved to be their stability during the reaction and their lasting over a long period of time. The catalysts that could have potential use are: composite of graphene-oxide/silver and nitrogen-doped graphene/silver composite, because of their potential stability. 