

На правах рукописи

Кучкаев Айдар Маратович

**Химическая и электрохимическая функционализация
малослойного черного фосфора**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2023

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, а также в Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор РАН
Яхваров Дмитрий Григорьевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор РАН
Вацадзе Сергей Зурабович
заведующий лабораторией супрамолекулярной химии (№2) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, г. Москва;

доктор химических наук, профессор РАН
Козлова Екатерина Александровна
ведущий научный сотрудник Отдела гетерогенного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», г. Новосибирск.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук», г. Черноголовка.

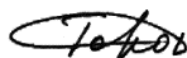
Защита диссертации состоится **18 октября 2023 года в 14 часов 30 минут** на заседании диссертационного совета 24.1.225.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» по адресу: 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, большой конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН и на сайте <http://www.iopc.ru/>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах просим присылать по адресу: 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова, ученому секретарю совета, e-mail: toropchina@iopc.ru.

Автореферат разослан «4» сентября 2023 г.

Учёный секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук



Торопчина А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень её разработанности. После открытия в 2004 году графена всё большее внимание учёных и исследователей уделяется получению новых двумерных (2D) материалов с уникальными физическими и химическими свойствами и созданию на их основе различных устройств микроэлектроники. Так, на настоящий момент широкое распространение получили двумерные структуры на основе гексагонального нитрида бора и дихалькогенидов переходных металлов. Кроме этого, разрабатываются новые способы синтеза других графеноподобных материалов, таких как силицен, германен и станен. Среди таких материалов наибольший интерес представляет фосфорный аналог графена – фосфорен. Фосфорен получают из чёрного фосфора (ЧФ), который по своей структуре подобен графиту: слои ЧФ удерживаются за счет ван дер Ваальсовых взаимодействий. Поэтому, используя определенные методы, можно расслоить ЧФ на отдельные двумерные листы. Однако получить монослойный фосфорен – достаточно трудная задача, в связи с чем в работах зачастую используют малослойный чёрный фосфор (МЧФ) – частицы ЧФ толщиной от одного до нескольких десятков слоёв. Фосфорен и МЧФ были впервые экспериментально получены в 2014 году, и с тех пор направление физики и химии двумерных материалов на основе ЧФ переживает своё бурное развитие. Повышенный интерес учёных и исследователей к МЧФ обусловлен уникальными физическими и физико-химическими свойствами материала. Благодаря необычной складчатой и анизотропной структуре, уникальным полупроводниковым свойствам, высокой подвижности носителей заряда и хорошей биосовместимости 2D материалы на основе ЧФ находят применение в различных устройствах, таких как электро- и фотокатализаторы, литий-ионные и натрий-ионные батареи, полевые транзисторы, лазеры, солнечные батареи, биомедицинские материалы и др.

Основным недостатком МЧФ является чувствительность данного материала к кислороду и влаге воздуха, что накладывает определенные ограничения к его использованию в условиях окружающей среды. В связи с этим в настоящее время разрабатываются способы защиты поверхности МЧФ от окисления, основанные на химической функционализации или модификации структуры материала. Во многих случаях подобные модификации приводят не только к увеличению стабильности к окислению, но также могут способствовать улучшению собственных или даже приобретению новых свойств материала. Функционализация МЧФ органическими субстратами является наиболее удобным и простым способом конструирования материалов на основе МЧФ с заданными свойствами. Показано, что введение органических фрагментов позволяет повысить устойчивость МЧФ к окислению, значительно улучшить его диспергируемость в различных растворителях, а также может изменять электронные, фотофизические, химические и каталитические свойства материала.

На сегодняшний день для ковалентной функционализации МЧФ наиболее широкое распространение получили подходы, использующие различные прекурсоры высокорекреационноспособных интермедиатов. Так, были разработаны методы функционализации поверхности МЧФ свободными радикалами при использовании

различных диазосоединений и солей иодония, а также присоединения нитренов, образующихся при разложении органических азидов. Однако стоит заметить, что на данный момент отсутствуют успешные подходы к модификации поверхности МЧФ карбеновыми интермедиатами, которые широко используются для получения различных нанокompозитов на основе углеродных материалов. Также стоит отметить большой потенциал применения солей диазония в качестве функционализирующих агентов, которые могут быть легко получены из ароматических аминов и позволяют использовать ароматические фрагменты различного состава для получения новых нанокompозитов на основе МЧФ. Большой интерес представляет применение данного подхода для функционализации МЧФ различными органическими лигандами с целью иммобилизации комплексов переходных металлов на поверхности материала. Данные нанокompозиты могут быть широко востребованы в различных отраслях науки, начиная от биомедицины, заканчивая гетерогенизацией гомогенных каталитических систем. В связи с этим использование других прекурсоров высокоактивных частиц, а также разработка новых методов их генерирования для модификации МЧФ, безусловно, является актуальной фундаментальной и практической задачей.

Цель работы:

Разработка подходов к функционализации малослойного чёрного фосфора высокореакционноспособными интермедиатами для получения наноматериалов, обладающих каталитической активностью.

Для реализации поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Провести оптимизацию методики синтеза чёрного фосфора.
2. Исследовать реакционную способность МЧФ по отношению к карбеновым интермедиатам и провести его функционализацию. Охарактеризовать полученные структуры комплексом физико-химических методов.
3. Разработать подходы к функционализации МЧФ алкильными радикалами при использовании электрохимических методов. Набором спектроскопических методов подтвердить ковалентную функционализацию материала с образованием связи P–C.
4. Разработать подходы к функционализации МЧФ органическими лигандами. Рассмотреть возможность использования данного подхода для иммобилизации каталитически активных комплексов никеля на поверхности МЧФ. Охарактеризовать полученные структуры физико-химическими методами. Изучить характер взаимодействия между МЧФ и никельсодержащими субстратами.
5. Исследовать каталитическую активность полученных наноматериалов на основе МЧФ в процессе электрохимического выделения водорода.

Научная новизна:

- Показана принципиальная возможность функционализации МЧФ карбеновыми интермедиатами при использовании дихлоркарбенов в качестве модельных субстратов.

- Разработан новый подход к проведению алкилирования МЧФ в электрохимических условиях. Показано, что проведение катодного расслоения ЧФ в присутствии иодметана приводит к образованию МЧФ, функционализированного метильными группами.
- Разработан подход к иммобилизации комплексов переходных металлов на поверхности МЧФ, заключающийся в ковалентной функционализации МЧФ органическими лигандами с последующей координацией к металлическим центрам.
- Исследовано влияние МЧФ на электрохимические свойства ионов никеля (II) в растворе и установлен характер взаимодействия между МЧФ и восстановленными формами никеля.
- На основе МЧФ, функционализированного дихлоркарбенами, разработан катализатор процесса электрохимического выделения водорода. Установлено влияние функционализирующего агента на каталитические свойства МЧФ в данном процессе.

Теоретическая и практическая значимость. Теоретическая значимость работы заключается в фундаментальных исследованиях реакционной способности МЧФ по отношению к различным высокоактивным органическим интермедиатам. В работе предложены новые подходы к функционализации МЧФ органическими субстратами с образованием ковалентной связи Р–С. В частности, на примере дихлоркарбена показана возможность функционализации МЧФ карбеновыми интермедиатами, что открывает новые пути к функционализации материала органическими фрагментами. Разработанный в ходе данного исследования метод функционализации МЧФ карбеновыми фрагментами был использован для получения неметаллического катализатора реакции выделения водорода. Кроме этого, предложенная методика электрохимического алкилирования и расслоения ЧФ является не только более простой и безопасной альтернативой существующему методу алкилирования МЧФ, но также может стать универсальным подходом к проведению функционализации материала различными высокорекционноспособными интермедиатами, образующимися в ходе электрохимического восстановления органических субстратов. Разработанный подход к иммобилизации комплексов переходных металлов может найти применение в различных устройствах микроэлектроники, биомедицины или каталитических системах. Выявленные в ходе работы закономерности влияния МЧФ на электрохимические свойства ионов никеля (II) позволяют оценить характер взаимодействия между МЧФ и восстановленными формами никеля, в частности наноразмерными частицами металлического никеля, в нанокompозитах на их основе.

Методы исследования. Для характеристики ЧФ, МЧФ и композитов на их основе использованы современные физические и физико-химические методы анализа. Структура и состав ЧФ были исследованы методами порошковой рентгеновской дифракции, рентгеноструктурного анализа (РСА), рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и твердотельной ЯМР-спектроскопии. Для изучения морфологии и определения размеров и толщины частиц МЧФ применены методы атомно-силовой микроскопии (АСМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Структура, состав и

степень функционализации модифицированного МЧФ исследовались методами РФЭС, ИК-, твердотельной ЯМР- и УФ-видимой спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), а также энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Для изучения электрохимических и электрокаталитических свойств полученных материалов были использованы методы циклической вольтамперометрии (ЦВА), вращающегося дискового электрода и спектроскопии электрохимического импеданса.

На защиту выносятся следующие положения:

- Оптимизация условий получения ЧФ путём варьирования физико-химических параметров процесса.
- Функционализация МЧФ дихлоркарбенами. Характеризация полученного материала физико-химическими методами анализа.
- Разработка подхода к электрохимической функционализации МЧФ метильными радикалами. Установление структуры материала набором физико-химических методов.
- Проведение функционализации поверхности МЧФ комплексом никеля (II) путём иммобилизации лиганда 1,10-фенантролина на поверхности материала с последующей его координацией к соли $NiBr_2$. Установление состава и структуры полученного материала физико-химическими методами.
- Изучение влияния МЧФ на электрохимические свойства ионов никеля (II) в растворе методом циклической вольтамперометрии.
- Изучение каталитической активности полученных образцов МЧФ в процессе электрохимического выделения водорода.

Личный вклад автора. Автором диссертации самостоятельно проведен анализ литературных данных, экспериментальная часть работы, анализ и обработка данных физико-химических методов исследования. Также соискатель принимал участие в постановке цели работы и разработке плана исследований, обсуждении результатов и формулировке выводов, подготовке тезисов докладов и статей по теме диссертации.

Степень достоверности результатов. Достоверность исследования и его результатов подтверждается обширным экспериментальным материалом с использованием современных физико-химических методов анализа.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались на итоговых научных конференциях Федерального исследовательского центра Казанского Научного Центра Российской Академии Наук (2020, 2021 и 2023, г. Казань), на 6-ом Северо-Кавказском симпозиуме по органической химии (NCOCS-2022) (2022, г. Ставрополь), на III Научной конференции с международным участием «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений» (2022, г. Казань) и VI Международной научной конференции «Advances in Synthesis and Complexing» (2022, г. Москва).

Публикации. На основе полученных в ходе выполнения диссертационной работы результатов опубликовано 4 статьи в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты

диссертаций, рекомендуемый ВАК; и тезисы 4 докладов в материалах всероссийских и международных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 152 страницах, содержит 7 таблиц и 47 рисунков. Библиографический список насчитывает 214 ссылок.

Соответствие специальности. Диссертационная работа соответствует пунктам 9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции», 12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета и в лаборатории металлоорганических и координационных соединений Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН № 0217-2018-0004, гранта российского научного фонда 18-13-00442, «Элементный фосфор и фосфиноксид N_3PO как основа новых высокоэффективных и экологически безопасных процессов получения фосфорсодержащих соединений», гранта Президента Российской Федерации по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации НШ-4078.2022.1.3, программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» и субсидии, предоставленной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности № FZSM-2023-0020.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Яхварову Дмитрию Григорьевичу за помощь и поддержку на всех этапах работы. Автор признателен коллективу лаборатории металлоорганических и координационных соединений за поддержку и ценные советы. Особую благодарность соискатель выражает м.н.с. Кучкаеву Айрату Маратовичу и к.х.н. Сухову Александру Вячеславовичу за всестороннюю помощь при проведении экспериментов. Автор выражает благодарность сотрудникам ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН к.х.н. Бабаеву В.М. за проведение рентгенофлуоресцентного анализа веществ; д.х.н. Губайдуллину А.Т. за проведение экспериментов по порошковой рентгеновской дифракции; к.х.н. Добрынину А.Б. за проведение рентгеноструктурного анализа и экспериментов по сканирующей электронной микроскопии; к.х.н. Низамееву И.Р. за проведение экспериментов по просвечивающей электронной микроскопии. Также автор благодарит сотрудников Химического института им. А.М. Бутлерова, КФУ д.х.н. Евтюгина Г.А. и к.х.н. Стойкова Д.И. за проведение экспериментов по спектроскопии электрохимического импеданса и интерпретацию полученных результатов, а также к.ф.-м.н. Климовицкого А.Е. за проведение экспериментов по ИК-спектроскопии. Кроме этого, автор выражает признательность к.х.н. Зиганшиной С.А. (КФТИ им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН) за проведение экспериментов по атомно-силовой микроскопии, а также к.ф.-м.н.

Асанову И.П. и д.х.н. Брылеву К.А. (ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН) за организацию и проведение экспериментов по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Также автор благодарит сотрудников Института физики КФУ н.с. Вахитова И.Р. за проведение экспериментов по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, к.ф.-м.н. Гнездилова О.И. за проведение экспериментов по твердотельной ЯМР-спектроскопии, а также к.ф.-м.н. Сапарину С.В. за проведение экспериментов по спектроскопии комбинационного рассеяния.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, представлены научная новизна проведенных исследований, их теоретическая и практическая значимость.

В первой главе представлен подробный обзор литературы, посвященный свойствам ЧФ и МЧФ, методам их получения, функционализации органическими и неорганическими субстратами и применения в качестве катализаторов различных процессов.

Во второй главе представлены практические результаты экспериментов и интерпретация полученных данных. В ней описаны получение и характеристика ЧФ; функционализация частиц МЧФ дихлоркарбенами; разработка способа электрохимической функционализации МЧФ метильными группами; функционализация МЧФ лигандом 1,10-фенантролином и образование комплекса с ионами никеля (II); исследование влияния МЧФ на электрохимические свойства ионов никеля (II); и исследование электрокаталитической активности МЧФ, функционализированного дихлоркарбенами, в реакции выделения водорода.

В третьей главе описаны использованные методы исследования, исходные вещества и реагенты, а также условия проведения экспериментов и методики синтеза.

Оптимизация условий синтеза чёрного фосфора

Для получения ЧФ за основу была взята методика, разработанная Нилгесом, согласно которой ЧФ можно получить из красного фосфора $P_{кр}$ по газотранспортной реакции с использованием в качестве кристаллизующих агентов SnI_4 и сплава эквимольных количеств золота и олова [1]. Механизм образования ЧФ ещё до конца не изучен. Однако предполагается, что при условиях газотранспортной реакции при медленном нагревании ампулы с красным фосфором происходит последовательное превращение твердого красного фосфора в белый фосфор, который затем возгоняется с образованием фрагментов P_2 в газовой фазе. Медленное охлаждение реакционной смеси приводит к конденсации газообразного P_2 с образованием кристаллического ЧФ. Процессу кристаллизации способствуют молекулы SnI_2 , которые в свою очередь образуются при восстановлении SnI_4 металлическим оловом. Наложение градиента температур на используемую в процессе синтеза ампулу позволяет разделить продукты реакции от исходных веществ и побочных продуктов [2].

К сожалению, воспроизведение литературных методик не привела к успешному получению ЧФ: продукт реакции конденсировался в ампуле в виде смеси белого и красного фосфора (Таблица 1, эксп. 1, 2). Отметим также, что в некоторых случаях происходил разрыв

ампул с реагентами при их нагреве свыше 600°C вследствие избыточного давления газообразного белого фосфора (Таблица 1, эксп. 4, 5). В связи с этим было решено оптимизировать данную методику синтеза. Варьируя соотношение реагентов и температурный режим, была подобрана оптимальная методика получения ЧФ, при которой ЧФ синтезировался в муфельной печи при медленном охлаждении ампулы с 650 до 560 °С при массовом соотношении реагентов $P_{кр}:Sn:SnI_4$ равном 250:12:6 мг (Таблица 1, эксп. 8).

Полученные образцы ЧФ были тщательно охарактеризованы различными методами. В частности, высокая кристалличность и отсутствие в составе красного фосфора были доказаны методами порошковой дифракции (Рисунок 1) и твердотельной ЯМР спектроскопии. Элементный состав продукта был определен методом рентгенофлуоресцентного анализа, содержание фосфора в образце составило 99,6%.

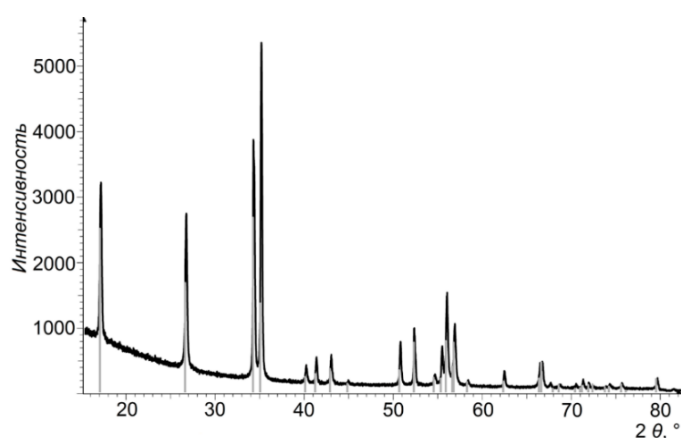


Рисунок 1 – Экспериментальная порошковая дифрактограмма для образца ЧФ. Серыми вертикальными штрихами показаны теоретически рассчитанные положения пиков ЧФ.

Таблица 1 – Оптимизация методики получения ЧФ.

Эксп.	Соотношение реагентов (масса, мг)	T, °C	Выход продукта, %
1	$P_{кр}, Au/Sn, SnI_4$ (500:364:10)	700	–
2	$P_{кр}, Sn, SnI_4$ (500:20:10)	700	–
3	$P_{кр}, Au/Sn, SnI_4$ (500:364:10)	700	91%
4	$P_{кр}, Au/Sn, SnI_4$ (600:364:20)	700	–
5	$P_{кр}, Au/Sn, SnI_4$ (500:364:20)	700	
6	$P_{кр}, Au/Sn, SnI_4$ (500:364:20)	650	–
7	$P_{кр}, Au/Sn, SnI_4$ (250:182:12)	650	–
8	$P_{кр}, Sn, SnI_4$ (250:12:6)	650	84%

Функционализация малослойного чёрного фосфора дихлоркарбенами

Анализ литературных данных показал, что функционализация МЧФ высокореакционноспособными материалами нашла широкое применение для получения материалов с улучшенными электронными характеристиками, повышенной стабильностью к окислению, а также потенциальной каталитической активностью.

Квантово-химические расчеты, проведенные П. Денисом показали, что карбены являются перспективными реагентами для функционализации фосфорена [3]. В работе продемонстрировано, что присоединение дихлоркарбена может протекать по двум путям: по реакции [1+2] циклоприсоединения с образованием циклического дифосфиранового фрагмента, а также по реакции присоединения по одному атому фосфора с образованием кратной $P=C$ связи. Второй путь является более термодинамически выгодным, однако в некоторых случаях также наблюдалось образование циклических фрагментов при оптимизации структуры.

На сегодняшний день в литературе отсутствуют экспериментальные работы по исследованию реакционной способности МЧФ по отношению к карбеновым интермедиатам. В

рамках данного диссертационного исследования разработан подход к функционализации МЧФ карбеновыми фрагментами. В качестве модельного функционализирующего агента был использован дихлоркарбен ввиду простоты его генерирования, а также наличия данных квантово-химических расчётов, которые можно сопоставить с экспериментально полученными данными. Функционализация МЧФ дихлоркарбеном проводилась при *in situ* генерировании дихлоркарбена из хлороформа при его реакции с *tert*-бутоксидом калия в присутствии расслоенного ЧФ.

Для проведения функционализации был получен МЧФ методом жидкофазного расслоения ЧФ, в ходе которого суспензия ЧФ в *N*-метилпирролидоне (NMP) подвергалась ультразвуковому воздействию в течение 30 часов, после чего крупные частицы нерасслоённого ЧФ удалялись центрифугированием. Функционализация поверхности МЧФ дихлоркарбеном проводилась при медленном добавлении суспензии МЧФ в хлороформе к суспензии *tert*-бутоксиды калия в пентане (Рисунок 2). Полученный материал (МЧФ-CCl₂) был охарактеризован различными методами микроскопии и спектроскопии.

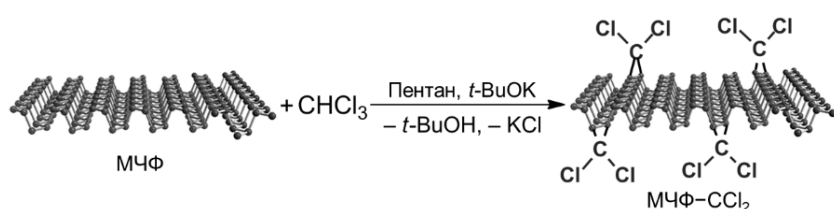


Рисунок 2 – Схема получения МЧФ-CCl₂.

Морфологические характеристики МЧФ до и после функционализации были изучены методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) (Рисунок 3). Как видно на изображениях ПЭМ и АСМ, расслоенные частицы ЧФ имеют пластинчатую морфологию с равномерной толщиной и размеры от 200 до 600 нм. Толщина частиц составила от 3 до 4 нм, что соответствует частицам, состоящим из 5–7 слоёв фосфорена. Отметим, что функционализация материала протекает только на его поверхности, поэтому внутренние слои ЧФ не участвуют в реакции.

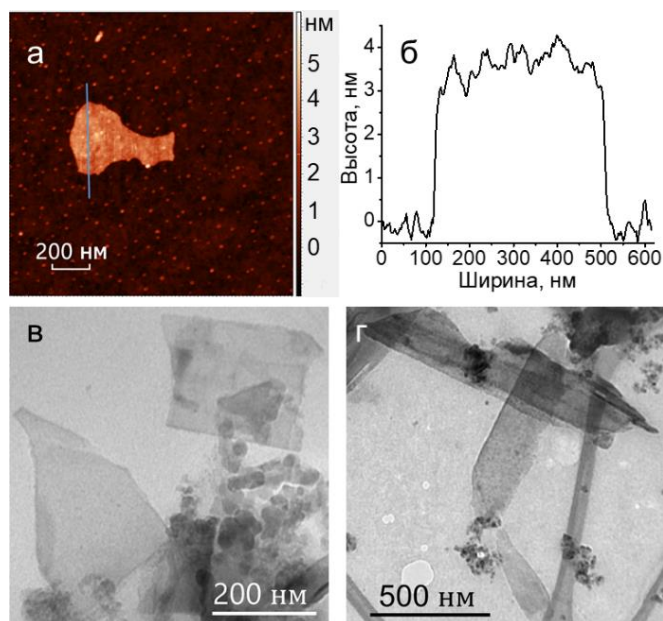


Рисунок 3 – а) Изображение АСМ частицы МЧФ и её кросс-секция (б). Изображения ПЭМ частиц МЧФ (в) и МЧФ-CCl₂ (г).

Морфологические характеристики МЧФ до и после функционализации были изучены методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и

атомно-силовой микроскопии (АСМ) (Рисунок 3). Как видно на изображениях ПЭМ и АСМ, расслоенные частицы ЧФ имеют пластинчатую морфологию с равномерной толщиной и размеры от 200 до 600 нм. Толщина частиц составила от 3 до 4 нм, что соответствует частицам, состоящим из 5–7 слоёв фосфорена. Отметим, что функционализация материала протекает только на его поверхности, поэтому внутренние слои ЧФ не участвуют в реакции.

На ЯМР-спектрах ядер ³¹P и ³¹P{¹H} с вращением под магическим углом (MAS ЯМР) образца МЧФ-CCl₂ наблюдаются сигналы, относящиеся кристаллической форме ЧФ ($\delta = 17.81$ м.д.), а также фосфорсодержащим кислотам, а именно Н₃РО₃ ($\delta = 6.58$ м.д., ¹J_{PH} = 688 Гц) и Н₃РО₄ ($\delta = 0.36$ м.д.) (Рисунок 4), которые неизбежно образуются в ходе реакции и при выделении продукта. Кроме этого, на спектрах также проявляется пик при -10.85 м.д., который соответствует ковалентной связи Р-CCl₂ в функционализованном материале. Интегри-

рование $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ MAS ЯМР-спектра позволила оценить степень функционализации образца МЧФ- CCl_2 : она составила приблизительно 2.0%.

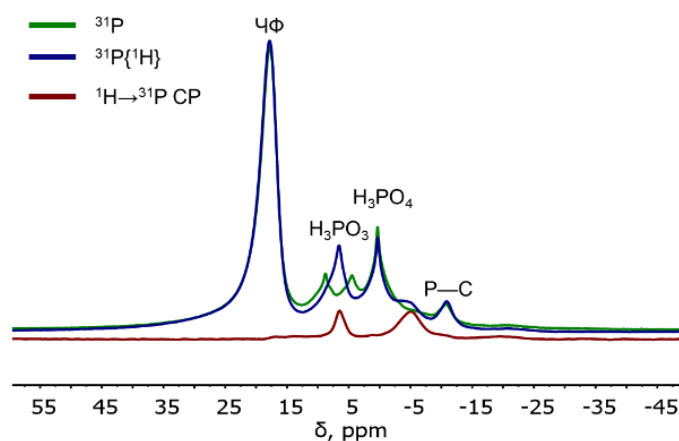


Рисунок 4 – ^{31}P (зеленая линия) и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (синяя линия) MAS ЯМР-спектры, а также $^1\text{H}\rightarrow^{31}\text{P}$ CP MAS ЯМР-спектр (красная линия) образца МЧФ- CCl_2 .

сигналы на спектре фиксироваться не будут. Так, ЯМР-спектр МЧФ- CCl_2 , зарегистрированный в режиме $^1\text{H}\rightarrow^{31}\text{P}$ кросс-поляризации с вращением под магическим углом (CP MAS) содержит сигналы в областях 6.47 и -4.92 м.д., что подтверждает присутствие связей P-H в этих компонентах. Отметим также отсутствие сигналов при -10.85 м.д. на CP MAS ЯМР-спектре, что также косвенно указывает на функционализацию материала CCl_2 группами.

На спектре РФЭС высокого разрешения P2p для МЧФ- CCl_2 (Рисунок 5б) наблюдаются характеристичные полосы, относящиеся пикам P 2p_{1/2} и P 2p_{3/2} при энергиях связи 130.7 и 129.8 эВ соответственно, а также уширенные пики связи P-C при 133.3 эВ и различных типов P-O связей (PO_x) при 134.6 эВ. Сравнение спектров высокого разрешения C1s для МЧФ и МЧФ- CCl_2 (Рисунок 5в-г) выявило значительное уширение сигнала в случае функционализированного материала, что указывает на наличие углеродсодержащих фрагментов различного состава, помимо материала подложки. Так, на спектре C1s для МЧФ- CCl_2 помимо C sp²/sp³ при 284.8 эВ присутствуют также линии, соответствующие связям C-P (284.0 эВ), C-Cl (286.7 эВ) и C=O (289.3 эВ). Полученные данные подтверждают функционализацию МЧФ фрагментами CCl_2 с образованием ковалентной связи P-C.

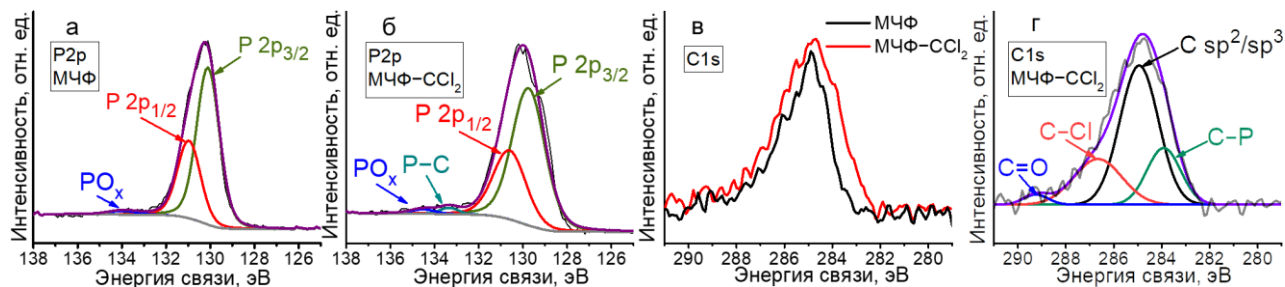


Рисунок 5 – Спектры РФЭС высокого разрешения P2p для МЧФ (а) и МЧФ- CCl_2 (б), а также спектры РФЭС высокого разрешения C1s для МЧФ и МЧФ- CCl_2 (в) и МЧФ- CCl_2 (г).

Регистрация ЯМР-спектров в режиме $^1\text{H}\rightarrow^{31}\text{P}$ кросс-поляризации позволяет определить компоненты, содержащие атомы водорода на расстоянии одной-двух связей от соответствующего атома фосфора. В таких спектрах происходит усиление сигнала ^{31}P за счёт переноса намагниченности от ядер с высокой поляризацией (^1H) на ядра фосфора через дипольное взаимодействие. В то же время для компонентов, вблизи которых нет атомов водорода,

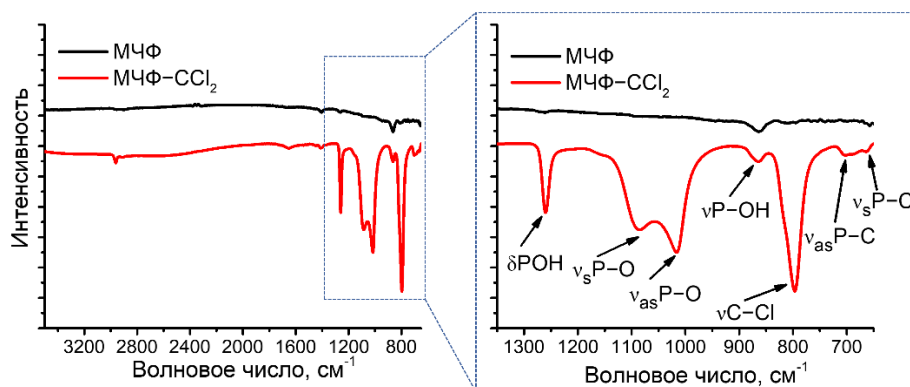


Рисунок 6 – ИК-спектры МЧФ и МЧФ–ССl₂.

указывают на ковалентную функционализацию материала дихлоркарбеном. Таким образом, на примере дихлоркарбена показана возможность проведения функционализации МЧФ карбеновыми интермедиями, что может быть использовано для создания новых функциональных материалов на основе МЧФ.

***In situ* электрохимическое метилирование и расслоение чёрного фосфора**

Алкилирование поверхности наноматериалов получило большое развитие, поскольку позволяет улучшить диспергируемость материала в неполярных растворителях, повысить его гидрофобность, а также изменять некоторые его физические свойства. На данный момент использование интеркалятов щелочных металлов между слоями ЧФ является единственным способом проведения алкилирования МЧФ при помощи алкилгалогенидов [4]. Однако стоит отметить, что данный метод сложен в применении, требует крайней осторожности и максимально бескислородных условий из-за взрывоопасности интеркалятов ЧФ. Основной движущей силой процесса алкилирования МЧФ является образование восстановленной формы МЧФ, на атомах фосфора которого реализуется частичный отрицательный заряд [4]. Перспективным подходом является электрохимическое генерирование высокоактивных алкильных радикалов при восстановлении соответствующих алкилгалогенидов. Особый интерес представляет использование данного подхода при условиях электрохимического расслоения ЧФ. Электрохимическое расслоение ЧФ основано на последовательных процессах интеркаляции между слоями ЧФ и восстановлении солей тетрабутиламмония при использовании ЧФ в качестве катода. При восстановлении солей тетраалкиламмония происходит образование газообразных продуктов, которые, расширяясь, расслаивают ЧФ. В данной работе, при использовании иодметана CH_3I в качестве модельного реагента, был разработан подход к электрохимическому алкилированию МЧФ метильными группами.

Возможность проведения одновременного расслоения ЧФ и восстановления CH_3I была исследована с помощью метода циклической вольтамперометрии (ЦВА). На кривых ЦВА процесс интеркаляции солей тетраалкиламмония сопровождается увеличением тока и утолщением кривой, которое начинается приблизительно при -0.75 В (Рисунок 7а). Дальнейшая развертка потенциала до -3.0 В приводит к разложению фонового электролита (Bu_4NBF_4) с образованием газообразных продуктов, ответственных за расслоение ЧФ. В ходе

На ИК-спектре образца МЧФ–ССl₂ (Рисунок 6) наблюдаются сигналы различных колебаний связей Р–О и Р–ОН, относящиеся к продуктам частичного окисления, а также колебания связей С–Сl и Р–С, которые

работы было установлено, что введение CH_3I в исследуемый раствор не влияет на процесс интеркаляции (Рисунок 7б), а также показано, что процессы восстановления иодметана и солей тетрабутиламмония могут протекать одновременно в условиях электрохимического расслоения ЧФ.

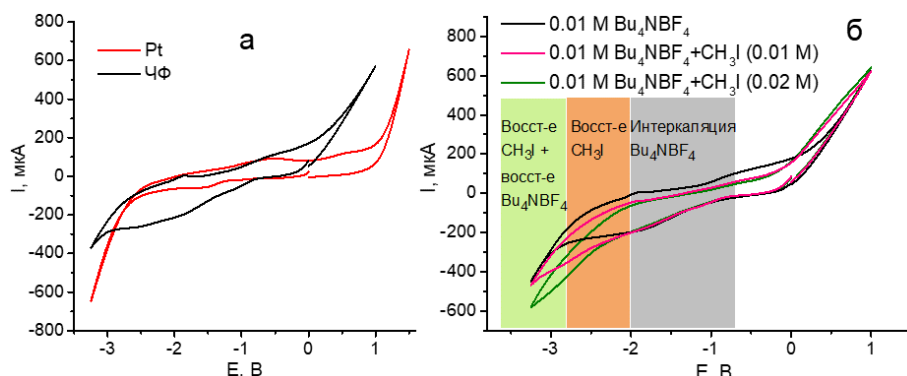


Рисунок 7 – а) Кривые ЦВА 0.01 М Bu_4NBF_4 в ДМСО, $v=50$ мВ/с. Рабочие электроды: Pt и ЧФ. б) Кривые ЦВА 0.01 М Bu_4NBF_4 в ДМСО в присутствии возрастающих количеств CH_3I . Рабочий электрод – ЧФ, $v=50$ мВ/с.

Далее было проведено электрохимическое расслоение ЧФ в присутствии 0.3 М CH_3I (Рисунок 8). Для нивелирования влияния I_2 и других продуктов окисления, образующихся в процессе расслоения/функционализации,

была использована ячейка с разделением катодного и анодного пространств. Процесс проводился при приложенном напряжении -20 В в течение 25 минут. Полученные частицы функционализованного МЧФ (МЧФ- CH_3) были выделены и охарактеризованы различными методами.

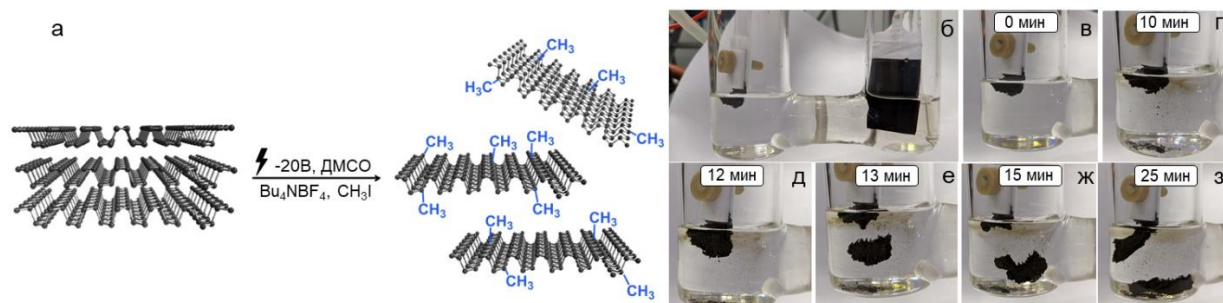


Рисунок 8 – а) Схематическое изображение процесса *one-pot* функционализации и расслоения ЧФ. б) Изображение ячейки для электрохимического процесса. в–з) Фотографии процесса электрохимического расслоения/функционализации в различные моменты времени.

Для определения толщины и размеров полученных частиц МЧФ- CH_3 использовали методы АСМ и ПЭМ (Рисунок 9). Анализ полученных данных показал, что в процессе электрохимического расслоения образуются частицы МЧФ размером 0.8–1.0 мкм и высотой 8–10 нм, что соответствует 14–18 слоям фосфорена.

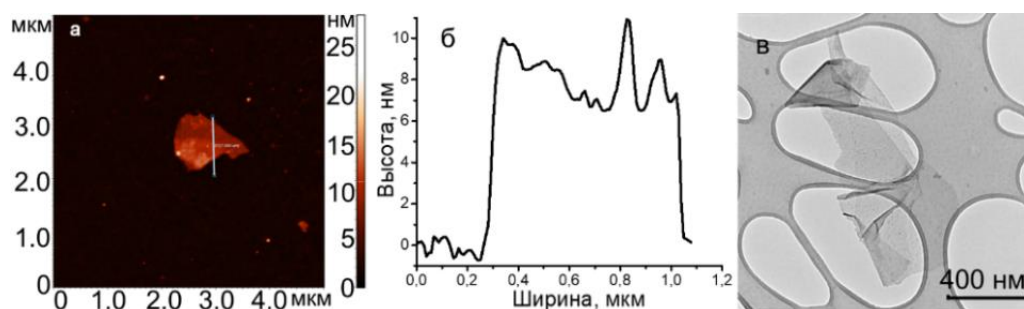


Рисунок 9 – а) Фотография АСМ частицы МЧФ- CH_3 и её кросс-секция (б). в) Изображение ПЭМ частиц МЧФ- CH_3 .

На $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ MAS ЯМР-спектре МЧФ- CH_3 (Рисунок 10) помимо интенсивного пика ЧФ в области 17 м.д., наблюдается также широкое плечо в диапазоне от 13 до -40 м.д., связанное с функционализацией материала. Сигналы в положительной области спектра относятся к окисленным формам фосфора. Наибольший интерес представляют сигналы в областях -18 и -32 м.д. Опираясь на литературные данные, было предположено, что сигнал при -18 м.д. относится к атомам фосфора, связанным с одной метильной группой, а сигнал при -32 м.д. относится к атомам фосфора, связанным с двумя метильными группами с образованием фрагмента $\text{P}(\text{CH}_3)_2$.

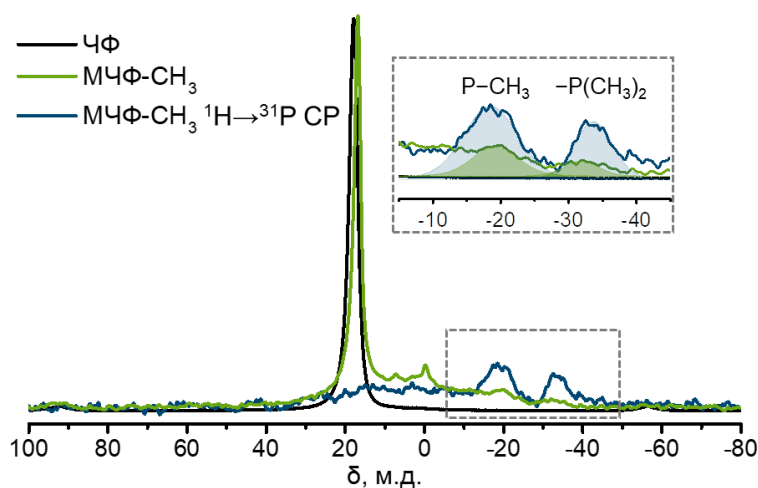


Рисунок 10 – ^{31}P MAS ЯМР-спектр образца ЧФ и МЧФ- CH_3 и $^1\text{H}\rightarrow^{31}\text{P}$ CP MAS ЯМР-спектр МЧФ- CH_3 . Вставка содержит увеличенные ЯМР- спектры в области -5 ... -45 м.д.

степень функционализации образца МЧФ- CH_3 : она составила приблизительно 7.0% для фрагментов $\text{P}-\text{CH}_3$ и 2.7% для фрагментов $\text{P}(\text{CH}_3)_2$. Общая степень функционализации составила 9.7%.

Спектр РФЭС высокого разрешения для МЧФ- CH_3 (Рисунок 11б) содержит характеристичные сигналы ЧФ в областях 130.9 и 130.1 эВ, а также уширенный сигнал в области 132.4–136.5 эВ, который можно разделить на три пика при 133.7, 134.5 и 135.3 эВ, относящихся соответственно связям $\text{P}-\text{C}$, $\text{P}-\text{O}$ и $\text{P}=\text{O}$. Сигнал на спектре РФЭС высокого разрешения $\text{C } 1s$ для того же образца (Рисунок 11в) можно разложить на три пика при 285.0, 285.9 и 286.6 эВ, которые относятся sp^2/sp^3 -гибридизированным атомам углерода и связям $\text{C}-\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$ соответственно. Полученные данные указывают на ковалентную функционализацию частиц МЧФ метильными группами с образованием связи $\text{P}-\text{C}$.

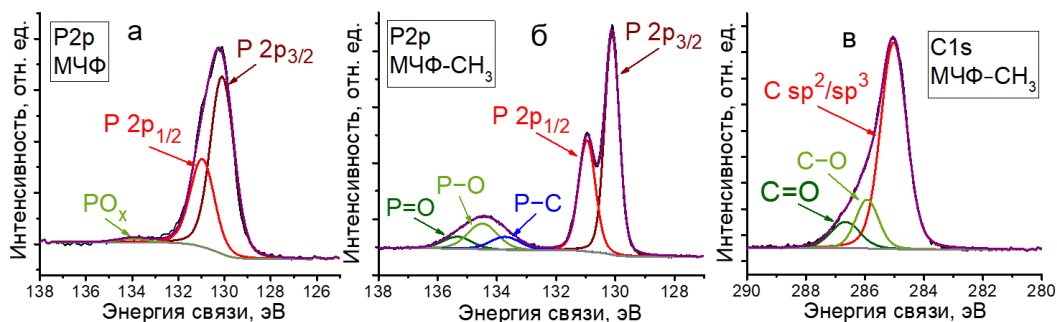


Рисунок 11 – Спектры РФЭС высокого разрешения $\text{P } 2p$ для МЧФ (а) и МЧФ- CH_3 (б). Спектры РФЭС высокого разрешения $\text{C } 1s$ для МЧФ- CH_3 .

Данное предположение также подтверждается анализом спектров ЯМР, записанных в режиме кросс-поляризации, как это видно по увеличению интенсивности сигналов в областях -18 и -32 м.д., что указывает на наличие атомов водорода вблизи соответствующих атомов фосфора в МЧФ. Наконец, интегрированием сигналов ^{31}P MAS ЯМР-спектра была оценена

На спектре КР для МЧФ–СН₃ (Рисунок 12а) наблюдаются сигналы при 358.9, 433.7 и 461.1 см⁻¹, которые относятся к фоновым модам А¹_g, В_{2g} и А²_g ЧФ соответственно. Кроме этого, на спектре также наблюдаются новые пики при 2906, 2965 см⁻¹ и уширенный пик в области 1265–1460 см⁻¹, которые относятся к различным типам С–Н колебаний. На спектре также можно обнаружить образование ещё одного нового пика слабой интенсивности при 705 см⁻¹, который можно отнести к колебаниям Р–С связи в образце.

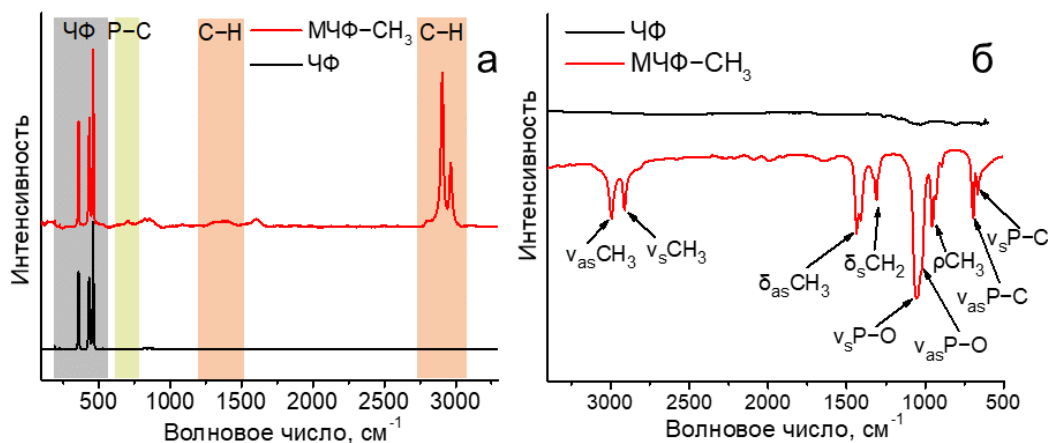


Рисунок 12 – а) Спектры КР ЧФ и МЧФ–СН₃. Серым выделена область собственных колебаний ЧФ, зелёным и красным выделены области колебаний Р–С и С–Н групп соответственно. б) ИК-спектры ЧФ и МЧФ–СН₃.

В результате функционализации на ИК-спектре МЧФ–СН₃ (Рисунок 12б) обнаружены новые пики при 2992, 2910, 1405–1437, 1303 и 930–950 см⁻¹, которые относятся к различным типам валентных и деформационных колебаний СН₃-группы. Кроме этого, на спектре также присутствуют пики в области 1010–1080 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям Р–О группы, а также сигналы при 694 и 667 см⁻¹, которые относятся соответственно к антисимметричным и симметричным колебаниям связи Р–С.

Полученные экспериментальные данные позволяют установить, что в результате катодного электрохимического расслоения ЧФ в присутствии СН₃I параллельно также протекает процесс его функционализации с образованием ковалентной связи Р–С. Использование электрода из ЧФ способствует эффективной функционализации материала, поскольку в данном случае активные частицы СН₃[·] образуются в непосредственной близости от материала, что сильно повышает вероятность их успешного взаимодействия, минуя побочные процессы.

Иммобилизация комплекса Ni(II) на поверхности малослойного чёрного фосфора

Использование солей диазония является универсальным инструментом для ковалентной функционализации МЧФ различными органическими субстратами, в том числе и сложной структуры. В общем случае возможно закрепить на поверхности МЧФ практически любой арильный фрагмент при условии устойчивости соответствующей соли диазония. С точки зрения создания новых функциональных материалов на основе МЧФ большой интерес представляет применение химии диазония для функционализации МЧФ различными органическими лигандами с последующей иммобилизацией комплексов переходных металлов на поверхности материала. В частности, данный подход можно

использовать для гетерогенизации металлокомплексов, обладающих каталитической активностью в различных процессах. В связи с этим были выбраны комплексы никеля (II) с дииминными лигандами, поскольку они проявляют высокую каталитическую активность в реакции олигомеризации этилена и достаточно хорошо изучены, в том числе и нашей научной группой. Среди дииминных лигандов для функционализации МЧФ был выбран 1,10-фенантролин (phen), так как его можно сравнительно легко перевести в соль диазония из соответствующего аминапроизводного. В рамках данной работы был использован подход к *in situ* генерированию соли диазония и функционализации МЧФ при добавлении изопентилнитрита к смеси МЧФ и аминапроизводного 1,10-фенантролина.

Аминапроизводное 1,10-фенантролина, а именно 5-амино-1,10-фенантролин (phen-NH₂), было получено по двухстадийному синтезу, схема которого изображена на Рисунке 13. Сначала phen перевели в 5-нитро-1,10-фенантролин (phen-NO₂) по реакции нитрования с использованием азотной кислоты и олеума. Затем нитрогруппу полученного продукта перевели в аминогруппу при восстановлении phen-NO₂ гидразином в присутствии катализатора Pd/C. Образование продуктов phen-NO₂ и phen-NH₂ было подтверждено методом ¹H ЯМР-спектроскопии.

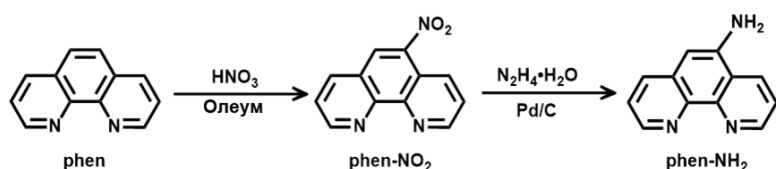


Рисунок 13 – Схема синтеза phen-NH₂.

Функционализация МЧФ проводилась при добавлении изопентилнитрита к смеси phen-NH₂ и электрохимически полученному МЧФ в ДМФА и

перемешивании суспензии в течение 8 ч при 80 °С (Рисунок 14). Полученные частицы МЧФ-phen были охарактеризованы различными физико-химическими методами.

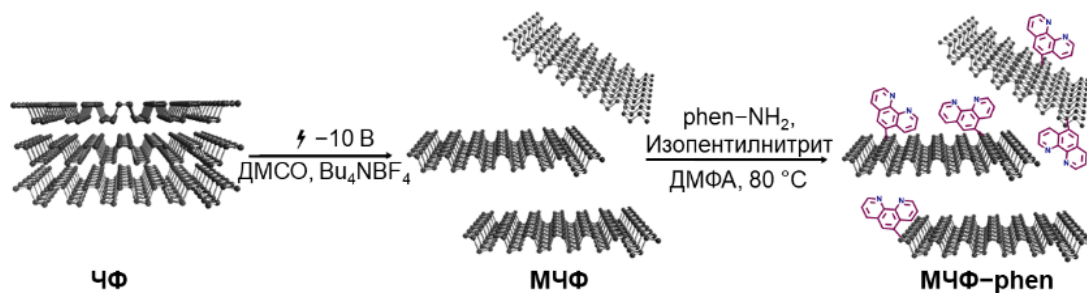


Рисунок 14 – Схема получения МЧФ-phen.

На Рисунке 15а представлены спектры ³¹P{¹H} ЯМР MAS для образца МЧФ-phen. Согласно полученным данным в МЧФ-phen помимо основного сигнала для ЧФ при 17.37 м.д. обнаружено также широкое плечо от 10 до -30 м.д., включающее в себя сумму сигналов новых продуктов ЧФ, образовавшихся в ходе функционализации. Регистрация спектра в режиме ¹H – ³¹P кросс-поляризации позволила более детально исследовать образовавшиеся продукты реакции. Так, на ¹H → ³¹P CP MAS ЯМР-спектре образца МЧФ-phen наблюдается появление уширенного сигнала с пиками при 2.8 и -9.5 м.д. В данном случае сигналы в положительной части спектра, скорее всего, относятся к различным формам фосфорсодержащих кислот, которые образовались вследствие частичного окисления

поверхности МЧФ, в то время как сигнал при -9.5 м.д. указывает на образование связи Р–С в образце и, следовательно, на ковалентную функционализацию МЧФ.

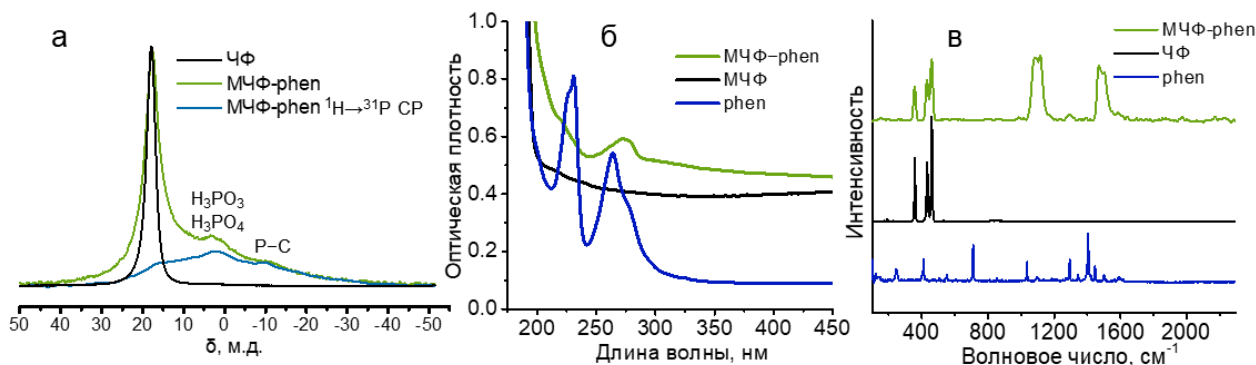


Рисунок 15 – а) ^{31}P MAS ЯМР-спектр ЧФ (чёрная линия) и МЧФ–phen (зеленая линия) и $^1\text{H}\rightarrow^{31}\text{P}$ CP MAS ЯМР-спектр МЧФ–phen (синяя линия). б) Спектры поглощения МЧФ–phen, МЧФ и phen. в) Спектры КР для МЧФ–phen, ЧФ и phen.

На спектре поглощения суспензии МЧФ–phen в ацетонитриле (Рисунок 15б) наблюдаются сигналы при 220 и 274 нм, соответствующие полосам поглощения 1,10-фенантролина. На спектре КР для МЧФ–phen (Рисунок 15в) наблюдаются сигналы при 357.2, 431.6 и 459.7 см^{-1} , которые относятся фоновым модам A^1_g , B^2_g и A^2_g ЧФ соответственно. Кроме этого, на спектре также присутствуют уширенные пики в областях 1032–1192, 1260–1333 и 1437–1569 см^{-1} , связанные с наличием молекул phen на поверхности исследуемого образца. При этом выявленное смещение данных сигналов по сравнению с сигналами чистого phen может быть связано с некоторым изменением структуры 1,10-фенантролина при присоединении к атомам фосфора в МЧФ.

Частицы МЧФ–phenNiBr₂ были получены при перемешивании МЧФ–phen и NiBr₂ в ДМФА в течение 24 ч (Рисунок 16).

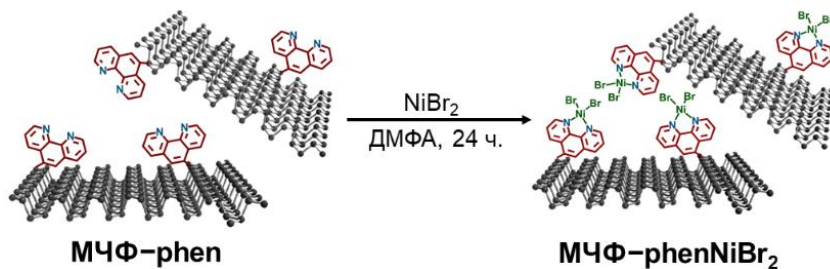


Рисунок 16 – Схема получения МЧФ–phenNiBr₂.

На спектре электронного поглощения суспензии МЧФ–phenNiBr₂ отчётливо проявляется набор пиков при 239–269 нм, положения которых полностью соответствуют полосам

поглощения комплекса $[\text{NiBr}_2\text{phen}]$ (Рисунок 17а). Данный факт указывает на образование комплекса $[\text{NiBr}_2\text{phen}]$ на поверхности МЧФ. Более того, отсутствие полосы поглощения при 274 нм для МЧФ–phenNiBr₂, по сравнению со спектром МЧФ–phen, свидетельствует о полном связывании фрагментов phen на поверхности МЧФ в комплекс $[\text{NiBr}_2\text{phen}]$.

На спектрах КР и ИК для МЧФ–phenNiBr₂ также наблюдаются сигналы, отвечающие колебаниям комплекса $[\text{NiBr}_2\text{phen}]$. Так, на ИК-спектре МЧФ–phenNiBr₂ (Рисунок 17б) помимо сигналов в области 950–1270 см^{-1} , относящихся к различным типам Р–О и Р=О колебаний, появляются также пики в областях 796, 1350–1497, 1560–1740 и 2846–2963 см^{-1} , что указывает на наличие комплекса $[\text{NiBr}_2\text{phen}]$ на поверхности материала. Спектр КР МЧФ–phenNiBr₂ (Рисунок 17в) во многом похож на спектр МЧФ–phen за исключением

образования нового уширенного пика в области 780–920 cm^{-1} . Однако стоит заметить, что спектр КР комплекса $[\text{NiBr}_2\text{phen}]$ очень схож со спектром лиганда phen, поэтому данным методом сложно определить образование комплекса в образце МЧФ–phenNiBr₂.

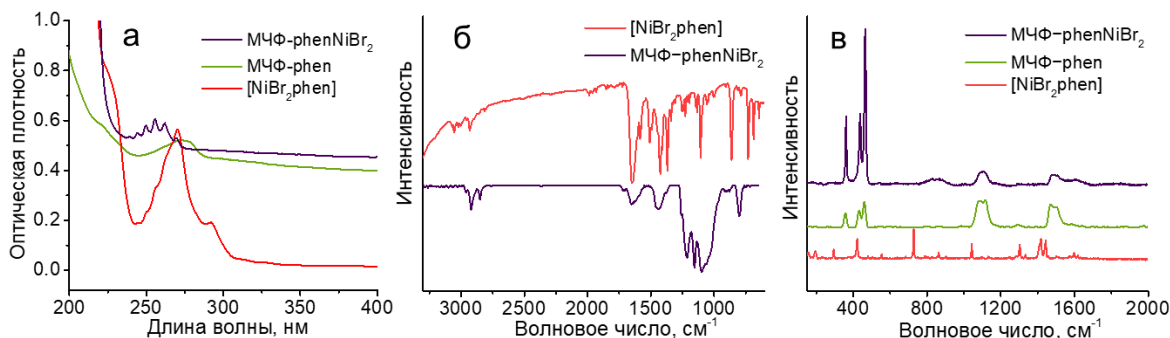


Рисунок 17 – а) Спектры поглощения МЧФ–phenNiBr₂, МЧФ–phen и $[\text{NiBr}_2\text{phen}]$. б) ИК-спектры $[\text{NiBr}_2\text{phen}]$ и МЧФ–phenNiBr₂. в) Спектры КР МЧФ–phenNiBr₂, МЧФ–phen и $[\text{NiBr}_2\text{phen}]$.

Содержание комплекса никеля в образце МЧФ–phenNiBr₂ было определено с помощью метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Отношение интегральных интенсивностей элементов Р и Ni показало, что содержание Ni в образце составило порядка 1%.

Таким образом, в ходе работы была показана возможность иммобилизации комплекса $[\text{NiBr}_2\text{phen}]$ на поверхности МЧФ путём ковалентной функционализации МЧФ лигандом с последующей координацией последнего к соли NiBr₂.

Стоит отметить, что по причине крайне малого количества экспериментальных работ по функционализации МЧФ комплексами переходных металлов, на сегодняшний день недостаточное внимание уделялось исследованию влияния МЧФ на свойства ионов и восстановленных форм металлов, в частности, никелевых субстратов. В связи с этим в данной работе был изучен характер взаимодействия между МЧФ солями никеля (II) в растворе. Для этого был применен метод ЦВА.

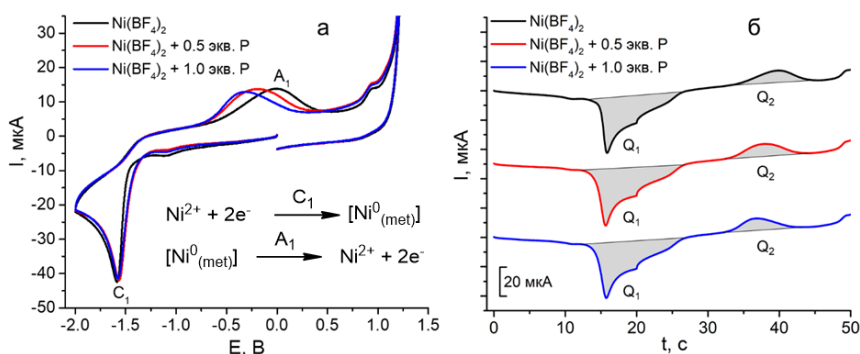


Рисунок 18 – а) ЦВА-кривые для системы, содержащей $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ (5×10^{-3} М) в присутствии МЧФ в среде NMP в присутствии Bu_4NBF_4 (0.1 М) (рабочий электрод – СУ, $v = 100$ мВ/с); б) Зависимость $I - t$ для системы $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2/\text{МЧФ}$, трансформированная из ЦВА-кривых.

На ЦВА-кривой раствора $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$, записанной в отсутствие МЧФ (Рисунок 18а), наблюдается пик восстановления C_1 , соответствующий восстановлению ионов Ni^{2+} и пик реокисления адсорбированного на поверхности рабочего электрода металлического никеля A_1 , который образуется при потенциалах пика C_1 . Добавление 0.5 и 1.0 эквивалентов МЧФ (в

Система	Мольное соотношение Ni/P	Q_1 , Кл	Q_2 , Кл	$ Q_2/Q_1 $
$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$	–	$-1.82 \cdot 10^{-4}$	$4.77 \cdot 10^{-5}$	0.26
$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2/\text{МЧФ}$	1.0:0.5	$-2.04 \cdot 10^{-4}$	$5.03 \cdot 10^{-5}$	0.25
$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2/\text{МЧФ}$	1.0:1.0	$-1.98 \cdot 10^{-4}$	$4.29 \cdot 10^{-5}$	0.22

пересчете на атомы фосфора) к раствору тетрафторбората никеля приводит к заметному смещению адсорбционного пика реокисления A_1 в катодную область на 190 и 330 мВ соответственно. Смещение потенциала реокисления A_1 в более катодную область свидетельствует о взаимодействии электрохимически генерируемого Ni^0 и МЧФ, в результате чего происходит увеличение электронной плотности на атомах Ni^0 .

Трансформирование зависимости $I - E$ в $I - t$ (Рисунок 18б) и определение площадей соответствующих пиков позволяет оценить количества электричества, затраченные на процессы восстановления ионов никеля (Q_1) и окисления металлического никеля, осаждённого на поверхности электрода (Q_2). Значения Q_1 и Q_2 для системы $Ni(BF_4)_2 - МЧФ$ представлены в Таблице 2. Стоит заметить, что отношение $|Q_2/Q_1|$ уменьшается при возрастании количества МЧФ в исследуемом растворе, что свидетельствует о стабилизации восстановленных форм никеля в растворе в присутствии частиц МЧФ. Таким образом, введение МЧФ приводит к изменению нуклеофильных свойств восстановленных форм никеля, а также способствует их стабилизации в гомогенном состоянии, что может быть использовано для создания новых каталитических систем на основе МЧФ.

2.5 Каталитическая активность материала МЧФ- CCl_2 в процессе электрохимического выделения водорода

Анализ литературных данных показал, что материалы на основе ЧФ являются перспективными катализаторами процессов электрохимического выделения водорода. Показано, что функционализация МЧФ органическими субстратами с образованием ковалентной связи P-C приводит к формированию новых активных центров адсорбции водорода, что в свою очередь повышает каталитическую активность материала [5]. В связи с этим в данной работе рассматривалась возможность использования функционализированного дихлоркарбенами МЧФ (МЧФ- CCl_2) в качестве неметаллического катализатора электрохимического процесса выделения водорода.

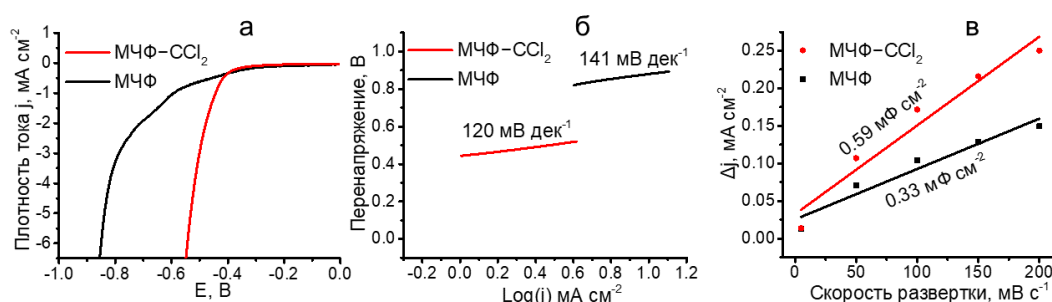


Рисунок 19 – а) Вольтамперограммы МЧФ и МЧФ- CCl_2 в процессе электрокаталитического выделения водорода в среде 1М КОН при скорости развёртки потенциала 5 мВ с^{-1} . б) Графики Тафеля для МЧФ и МЧФ- CCl_2 . в) Зависимость плотности тока от скорости развёртки потенциала для МЧФ и МЧФ- CCl_2 ; Все потенциалы записаны относительно ОВЭ.

Проведенные электрохимические эксперименты в щелочной среде показали, что функционализация поверхности МЧФ дихлоркарбенами существенно повышает его электрокаталитическую активность в исследуемом процессе. Так, для МЧФ- CCl_2 значение перенапряжения в реакции выделения водорода составило 442 мВ (относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ)) при плотности тока -1 mA cm^{-2} (Рисунок 19а), что на 150 мВ

меньше, чем в случае использования МЧФ (592 мВ). Улучшенная каталитическая активность МЧФ–СCl₂ может быть обусловлена повышенной концентрацией активных центров адсорбции водорода, образующихся при искажении решетки каталитически инертной базисной плоскости ЧФ в функционализированном материале.

Кинетика электрокаталитической реакции выделения водорода для исследуемых катализаторов изучалась при построении графиков Тафеля (Рисунок 19б). Наклоны прямых Тафеля для МЧФ–СCl₂ и МЧФ составили соответственно 120 и 141 мВ дек⁻¹. Меньшее значение наклона Тафеля для МЧФ–СCl₂ по сравнению с МЧФ указывает на более быструю кинетику протекания электрохимических процессов в функционализированном материале.

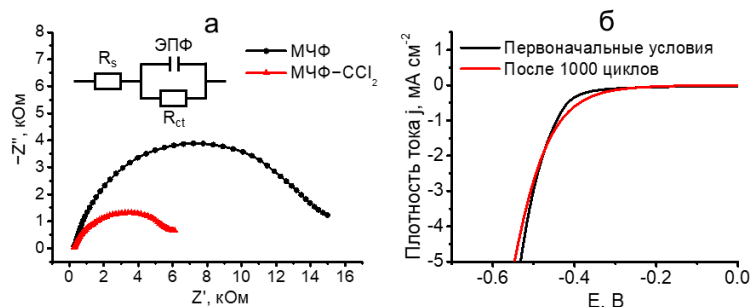


Рисунок 20 – а) Диаграммы Найквиста для МЧФ и МЧФ–СCl₂. Вставка: эквивалентная схема, состоящая из сопротивления раствора R_s , сопротивления переноса заряда R_{ct} и элемента постоянной фазы (ЭПФ). б) Вольтамперограмма для МЧФ–СCl₂ в процессе электрокаталитического выделения водорода в среде при первоначальных условиях и после 1000 последовательных циклов записей ЦВА-кривых.

уменьшение сопротивления переноса заряда R_{ct} в функционализированном материале, что также улучшило его каталитическую активность. Наконец, проведенные тесты стабильности материала в процессе выделения водорода (Рисунок 20б) не выявили заметного снижения активности катализатора.

Таким образом, в данной работе показано, что функционализация МЧФ дихлоркарбенами привела к значительному увеличению каталитической активности материала в процессе электрохимического выделения водорода. Каталитическая активность МЧФ–СCl₂ сопоставима с другими неметаллическими катализаторами для данного процесса.

Список использованной литературы

1. Nilges, T. A fast low-pressure transport route to large black phosphorus single crystals / T. Nilges, M. Kersting, T. Pfeifer // *J. Solid State Chem.* – 2008. – V. 181. – № 8. – P. 1707-1711.
2. Lange, S. Au₃SnP₇@Black Phosphorus: An easy access to black phosphorus / S. Lange, P. Schmidt, T. Nilges // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. – № 10. – P. 4028–4035.
3. Denis, P.A. New insights into the covalent functionalization of black and blue phosphorene / P.A. Denis // *Comput. Theor. Chem.* – 2022. – V. 1215. – № July. – P. 113839.
4. Wild, S. Lattice Opening upon Bulk Reductive Covalent Functionalization of Black Phosphorus/ S. Wild, M. Fickert, A. Mitrovic, V. Lloret, C. Neiss, J.A. Vidal-Moya, M.Á. Rivero-Crespo, A. Leyva-Pérez, K. Werbach, H. Peterlik, M. Grabau, H. Wittkämper, C. Papp, H. Steinrück, T. Pichler, A. Görling, F. Hauke, G. Abellán, A. Hirsch // *Angew. Chem.* – 2019. – V. 58. – № 17. – P. 5763–5768.

Измеренные значения ёмкости двойного электрического слоя (Рисунок 19в) также указывают на значительное увеличение электрохимически активной площади исследуемого материала, связанное с увеличением количества активных центров. Построенные диаграммы Найквиста для исследуемых образцов (Рисунок 20а) показали значительное

5. Zhou, W. Enhancing the Surface Reactivity of Black Phosphorus on Hydrogen Evolution by Covalent Chemistry / W. Zhou, L. Dong, L. Tan, Q. Tang // J. Phys. Chem. C. – 2021. – V. 125. – № 14. – P. 7581–7589.

Заключение

1. Отработана методика и подобраны оптимальные условия получения чёрного фосфора (ЧФ) в ходе газотранспортной реакции из красного фосфора в присутствии солей олова: температура синтеза 650 °С, массовое соотношение реагентов $P_{кр}:Sn:SnI_4$ равное 250:12:6.
2. Разработана методика функционализации малослойного чёрного фосфора (МЧФ) дихлоркарбенами. Полученный материал охарактеризован методами РФЭС, КР-, твердотельной ЯМР-, и ИК-спектроскопии.
3. Разработан новый подход метилирования МЧФ при одновременном электрохимическом катодном расслоении ЧФ и восстановлении CH_3I . Ковалентная функционализация МЧФ метильными радикалами доказана методами АСМ, ПЭМ, РФЭС, а также методами КР-, ИК- и твердотельной ЯМР-спектроскопии.
4. Впервые проведена модификация поверхности МЧФ комплексом никеля путём иммобилизации лиганда 1,10-фенантролина на поверхности материала с последующей его координацией к соли $NiBr_2$. Структура и состав полученного нанокompозита были определены методами ЭДС, КР-, ИК-, УФ-видимой и твердотельной ЯМР-спектроскопии.
5. Установлено, что присутствие МЧФ в растворе приводит к стабилизации электрохимически генерируемых восстановленных форм никеля в гомогенном состоянии за счёт предотвращения электрохимического осаждения восстановленных форм никеля на поверхности рабочего электрода. Взаимодействие электрохимически генерируемого никеля (0) с МЧФ приводит к повышению электронной плотности на атоме никеля.
6. Показано, что функционализация МЧФ дихлоркарбенами приводит к повышению каталитической активности материала в процессе электрохимического выделения водорода. Перенапряжение выделения водорода составило 442 мВ (592 мВ для МЧФ) при плотности тока -1.0 mA cm^{-2} , наклон Тафеля составил 120 mV dec^{-1} (141 mV dec^{-1} для МЧФ).

Перспективы дальнейшей разработки темы. Полученные в ходе выполнения диссертационной работы результаты, а именно разработанные методики функционализации МЧФ карбеновыми фрагментами и алкильными группами, являются основой для дальнейшего направленного создания функциональных наноматериалов с заданными свойствами. В частности, планируется расширение ряда алкилгалогенидов для функционализации МЧФ алкильными группами в условиях электрохимического расслоения ЧФ, а также исследование возможности функционализации МЧФ другими высокореакционноспособными интермедиатами, образующимися в результате электрохимического восстановления их прекурсоров. Кроме этого, разработанный метод иммобилизации лигандов и металлокомплексов на поверхности МЧФ будет использован для получения новых материалов на основе МЧФ для каталитического применения.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. **Kuchkaev, A.M.** Chemical Functionalization of 2D Black Phosphorus toward Its Applications in Energy Devices and Catalysis: A Review / A.M. Kuchkaev, S. Lavate, A.M. Kuchkaev, A.V. Sukhov, R. Srivastava, D.G. Yakhvarov // *Energy Technol.* – 2021. – V. 9. – № 12. – P. 1-36.
2. **Кучкаев, А.М.** Электрохимические свойства ионов никеля(II) в присутствии малослойного черного фосфора / А.М. Кучкаев, А.В. Сухов, А.М. Кучкаев, С.А. Зиганшина, В.М. Бабаев, А.Т. Губайдуллин, А.Б. Добрынин, И.Р. Низамеев, Р. Шривастава, С. Лавате, О.Г. Синяшин, Д.Г. Яхваров // *Электрохимия.* – 2022. – V. 58. – № 8. – P. 480–488.
3. **Kuchkaev, A.M.** In-Situ Electrochemical Exfoliation and Methylation of Black Phosphorus into Functionalized Phosphorene Nanosheets / A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, A.V. Sukhov, S.V. Saparina, O.I. Gnezdilov, A.E. Klimovitskii, S.A. Ziganshina, I.R. Nizameev, I.P. Asanov, K.A. Brylev, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // *Int. J. Mol. Sci.* – 2023. – V. 24. – № 4. – P. 3095.
4. **Kuchkaev, A.M.** Covalent Functionalization of Black Phosphorus Nanosheets with Dichlorocarbenes for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction / A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, A.V. Sukhov, S.V. Saparina, O.I. Gnezdilov, A.E. Klimovitskii, S.A. Ziganshina, I.R. Nizameev, I.R. Vakhitov, A.B. Dobrynin, D.I. Stoikov, G.A. Evtugyn, O.G. Sinyashin, X. Kang, D.G. Yakhvarov // *Nanomaterials.* – 2023. – V. 13. – № 5. – P. 826–839.
5. **Kuchkaev, A.M.** One-pot electrochemical exfoliation and methylation of black phosphorus / A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, A.V. Sukhov, D.G. Yakhvarov // Книга тезисов. Book of abstracts. VI Северо-Кавказский симпозиум по органической химии. Ставрополь, 12–22 апреля 2022 г. – Ставрополь. – 2022. – С. 180.
6. **Kuchkaev, A.M.** Simultaneous electrochemical exfoliation and methylation of black phosphorus / A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, A.V. Sukhov, D.G. Yakhvarov // Тезисы докладов III Научной конференции с международным участием «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященной 145-летию со дня рождения академика А.Е. Арбузова. Казань, 12–15 сентября 2022 г. – Казань. – 2022. – С. 50.
7. **Kuchkaev, A.M.** Immobilization of [NiBr₂phen] complex on the surface of few-layer black phosphorus / A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, A.V. Sukhov, D.G. Yakhvarov // Тезисы докладов, III Научная конференция с международным участием «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященная 145-летию со дня рождения академика А.Е. Арбузова. Казань, 12–15 сентября 2022 г. – Казань. – 2022. – С. 136.
8. Yakhvarov, D.G. From white to black: important intermediates and new materials based on element phosphorus / D.G. Yakhvarov, **A.M. Kuchkaev**, A.M. Kuchkaev, E.V. Gorbachuk, O.G. Sinyashin // Book of abstracts, The Sixth International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing». Moscow, 26–30 September 2022. – Москва. – 2022. – С. 63.