

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ ім. Л.В. ПИСАРЖЕВСЬКОГО**



**БИЧКО ІГОР БОГДАНОВИЧ**

УДК 544.478.02:544.478.12:544.473-039.61

**КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ У  
РЕАКЦІЯХ ГІДРУВАННЯ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН**

02.00.15 – хімічна кінетика і каталіз

Реферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора хімічних наук

**КИЇВ – 2026**

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського  
Національної академії наук України

**Науковий консультант:**

академік НАН України, доктор хімічних наук, професор  
**Стрижак Петро Євгенович,**  
Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України,  
завідувач відділу

**Офіційні опоненти:**

доктор хімічних наук, професор, член-кореспондент НАН України  
**Зажигалов Валерій Олексійович**  
Інститут Сорбції та Проблем Ендоекології НАН України,  
завідувач відділу

доктор хімічних наук, професорка  
**Іщенко Олена Вікторівна,**  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
професорка кафедри фізичної хімії, хімічний факультет

доктор хімічних наук, професорка  
**Патриляк Любов Казимирівна,**  
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН  
України,  
завідувач відділу

Захист відбудеться « 7 » квітня 2026 р. о 14<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.190.01 в Інституті фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України за адресою: 03028, Київ-28, проспект Науки, 31.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України за адресою: 03028, м. Київ, проспект Науки, 31, або на сайті Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України за посиланням <http://www.inphyschem-nas.com.ua>

Автореферат розіслано « 9 » березня 2026 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради  
доктор хімічних наук, с.д.



Н.Д. Щербань

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність роботи.** Створення принципово нових каталізаторів на основі вуглецевих наноматеріалів з контрольованими характеристиками відкриває шлях для розроблення нових високоактивних та селективних каталізаторів на їх основі і ефективних каталітичних технологій, які сприяють зменшенню витрат енергетичних і сировинних ресурсів. Актуальність роботи визначається потребою розвитку фундаментальних знань щодо впливу структурних характеристик та поверхневих функціональних груп на каталітичні властивості вуглецевих наноматеріалів у реакціях гідрування органічних сполук, які є основою нових технологій водневої енергетики, нафтохімічного виробництва, процесів одержання цінних хімічних продуктів, малотоннажної хімії. Визначення основних чинників, які впливають на каталітичні властивості таких систем, є необхідною умовою для створення сучасних високоефективних вуглецевих каталізаторів гідрування, зокрема, як альтернатива каталізаторів на основі металів, що залишається актуальною прикладною задачею.

Вуглецеві матеріали, широко використовуються як носій при приготуванні нанесених металічних каталізаторів. Зменшення вмісту нанесеного металу може досягатися за рахунок ефектів метал-носій, що підвищують каталітичну активність металу та дозволяють зменшити його вміст. Зокрема, такий ефект також може бути досягнуто за рахунок використання вуглецевого носія, який проявляє каталітичну активність у відповідному каталітичному процесі. Відповідно, нанесення активного металу на каталітично активний вуглецевий носій відкриває шлях до створення сучасних високоактивних каталізаторів, зокрема з низьким вмістом дорогоцінних металів. Інтерес до створення нових високоефективних каталізаторів на основі вуглецевих наноматеріалів зумовлений не тільки необхідністю знизити вартість каталізатора за рахунок зменшення вмісту дорогоцінного металу, або його заміни, а також міркуваннями екологічності та зменшення затрат на постсинтетичну очистку субстанцій у випадку проведення процесів у рідкій фазі. Отже, актуальним є встановлення закономірностей, що пов'язують перебіг гетерогенно-каталітичних процесів гідрування, а також дегідрування як зворотного процесу, з структурними характеристиками, складом та вмістом поверхневих функціональних груп вуглецевих наноматеріалів і нанофазних систем на їх основі.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами темами**

Дисертаційна робота виконувалась в рамках цільових комплексних програм наукових досліджень НАН України «Розробка фундаментальних основ створення ефективних нанофазних каталізаторів гетерогенно-каталітичних процесів нетрадиційної енергетики» (№ держреєстрації 0107U000405); «Отримання водню з відновлювальної сировини: розробка високотемпературних каталізаторів» (№ держреєстрації 0109U004660); в рамках цільової програми наукових досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми водневої енергетики»; «Фізико-хімічні засади створення гетерогенно-каталітичних процесів і каталізаторів для одержання водню з твердої відновлюваної сировини» (№ держреєстрації 0111U008345); в рамках цільової програми наукових досліджень НАН України «Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях»; «Розробка селективного гетерогенно-каталітичного процесу отримання ароматичних амініонітрilів для виробництва полімерних композиційних матеріалів» (№ держреєстрації

0117U002821) в рамках цільової програми наукових досліджень НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва»; в рамках тем відомчого замовлення НАН України: «Фізико-хімічні засади створення нанокompозитних каталізаторів на основі вуглецевих нанотрубок та графенів для гетерогенно-каталітичних процесів гідрування та кислотно-основних перетворень» (№ держреєстрації 0120U101549); «Розробка нановуглецевого каталізатору, який не містить благородних металів, для селективного гідрування домішок ацетилену в етилені» (№ держреєстрації 0119U101706); «Фізико-хімічні засади створення нанокompозитних каталізаторів на основі наночастинок металів та їх оксидів для гетерогенно-каталітичних процесів отримання ненасичених вуглеводнів та ефірів» (№ держреєстрації 0116U000061); «Розроблення фізико-хімічних засад створення нових нанорозмірних матеріалів різного функціонального призначення і процесів за їх участю» (№ держреєстрації 0117U004521) в рамках цільової програми наукових досліджень Відділення хімії НАН України «Фундаментальні дослідження за пріоритетними напрямками в хімії»; в рамках проектів «Дизайн та розробка цеоліт-та нановуглець-вмісних каталізаторів із покращеним масоперенесенням для новітньої енергетики на основі водню та метанолу» (№ держреєстрації 0120U104708) та «Нові підходи до кінетики гетерогенно-каталітичних процесів» ((№ держреєстрації 0124U003775).

**Мета роботи і задачі дослідження** Мета роботи полягає у з'ясуванні впливу структури та функціонального складу поверхні вуглецевих наноматеріалів та багатофазних каталізаторів на їх основі на перебіг гетерогенно-каталітичних процесів гідрування органічних речовин та виявленні основних чинників, що забезпечують каталітичну активність вуглецевих наноматеріалів у процесах гідрування та дегідрування.

Поставлена мета досягалась вирішенням таких наукових задач та завдань:

1. Розроблення методик синтезу вуглецевих наноматеріалів та термоструктурованого поліаніліну з регульованими структурними та функціональними характеристиками.
2. Розроблення методик синтезу нанофазних каталізаторів на основі вуглецевих наноматеріалів.
3. Встановлення шляхом використання широкого спектру фізико-хімічних методів аналізу структурних характеристик та функціонального складу поверхні одержаних вуглецевих наноматеріалів та матеріалів на їх основі.
4. Виявлення основних чинників, що визначають каталітичну активність вуглецевих наноматеріалів у процесах гідрування органічних речовин у газовій та рідкій фазах.
5. З'ясування основних чинників, що забезпечують високу каталітичну активність вуглецевих наноматеріалів та матеріалів на їх основі у процесах дегідрування етану, перетворення метанолу та реакції водяного зсуву.

Об'єкти дослідження: вуглецеві наноматеріали та нанофазні каталізатори на основі вуглецевих наноматеріалів, а саме, вуглецеві нанотрубки, оксид графену, відновлений оксид графену, термоструктурований поліанілін, вуглецеві нановолокна, графіт, активоване вугілля, наноматеріали з нанесеними на вуглецеві

нанотрубки наночастинками заліза, інкапсульованими у вуглецеві нанотрубки наночастинками нікелю, та з нанесеними на оксидні системи вуглецевими точками.

Предмет дослідження: вплив структурних характеристик та функціонального складу поверхні одержаних вуглецевих наноматеріалів на перебіг гетерогенно-каталітичних процесів гідрування та дегідрування органічних сполук на прикладі реакцій гідрування етилену, 4-нітротолуолу,  $\alpha$ -метилстиролу та дегідрування етану.

Методи дослідження: рентгенофазовий аналіз (РФА), просвічуюча електронна мікроскопія високої роздільної здатності (ПЕМВРЗ), скануюча електронна мікроскопія (СЕМ), рентгенофотоелектронна спектроскопія (РФЕС), інфрачервона (ІЧ) спектроскопія, Раманівська спектроскопія, адсорбційний метод визначення питомої поверхні, елементний аналіз, хемосорбція СО, рентгенофлюоресцентний аналіз, кінетичні методи дослідження каталітичних реакцій.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Розроблено наукові засади створення каталізаторів гідрування на основі вуглецевих наноматеріалів. Виявлено основні чинники, які визначають каталітичну дію вуглецевих наноматеріалів у реакціях гідрування органічних сполук у газовій та рідкій фазах. Представлено новий тип активних центрів дегідрування метанолу для вуглецевих наноматеріалів яким є структурний дефект типу «вакансія». Розвинуто напрям створення ефективних нанофазних каталізаторів на основі вуглецевих наноматеріалів для гетерогенно-каталітичних процесів гідрування та дегідрування.

Вперше, на прикладі відновленого оксиду графену, експериментально показано здатність вуглецевого наноматеріалу проявляти каталітичну активність у реакціях гідрування за атмосферного тиску та показано, що найбільша каталітична активність досягається для графітізованих вуглецевих наноматеріалів та матеріалів з розвиненою поверхневою  $\pi$ -спряженою системою. Встановлено, що вуглецеві наноматеріали характеризуються високою стабільністю при гідруванні ненасичених сполук та показано, що збільшення вмісту кисню у структурі вуглецевих матеріалів та збільшення вмісту аморфної фази призводять до зменшення каталітичної активності.

Вперше продемонстровано здатність поліаніліну проявляти каталітичну активність у реакціях гідрування. Показано, що активність поліаніліну суттєво залежить від температури його обробки. Термоструктурований поліанілін проявляє каталітичну активність у газофазному гідруванні етилену, гідруванні нітросполук та сполук з  $C=C$  зв'язком у рідкій фазі.

Запропоновано методики синтезу  $Ni@VNT$  з використанням методу імпрегнування, що дозволяє одержати наноматеріал з наночастинками  $Ni$ , інкапсульованими у зовнішніх стінках ВНТ та повністю покритими вуглецем, що запобігає контакту  $Ni$  з повітрям та реакційним середовищем. Виявлено, що перенесення заряду в таких системах з металу на ВНТ відіграє ключову роль у регулюванні каталітичної активності  $Ni@VNT$ .

Вперше показано, що вуглецьвмісні матеріали, що не містять метал, можуть проявляти каталітичну активність у реакції водяного зсуву та вперше продемонстровано, що каталітичне перетворення метанолу на вуглецевих наноматеріалах може перебігати в тому числі і шляхом розкладу метанолу на СО та

H<sub>2</sub>. Запропоновано новий тип активного центру дегідрування метанолу, яким є структурний дефект типу «вакансія».

На прикладі гідрування 4-нітротолуолу на вуглецевих нанотрубках у рідкій фазі показано, що природа розчинника відіграє значну роль в зазначеному процесі, причому концентрація розчиненого водню є вторинним фактором. Проведення процесу у присутності протоакцепторних та полярних розчинників призводить до збільшення конверсії 4-нітротолуолу. Показано, що швидкість гідрування сполук з подвійним зв'язком у рідкій та у газовій фазах на вуглецевих наноматеріалах є співставною.

**Практичне значення одержаних результатів.** В результаті оптимізації складу, методу приготування та структурно-розмірних характеристик вуглецевих наноматеріалів розроблено каталізатори для промислово важливих процесів селективного гідрування ацетилену в надлишку етилену, реакції водяного зсуву та гідрування нітросполук:

-каталізатор селективного гідрування ацетилену в етилен в ацетилен-етиленовій суміші за умов надлишку етилену на основі відновленого оксиду графену, синтезованого з графіту з низьким ступенем графітизації;

-термічно стійкі наночастинки каталізатори з нанесеними на ВНТ наночастинками заліза, які забезпечують 99% перетворення СО у реакції водяного зсуву за температури 400 °С;

-паладієвий наноструктурований каталізатор гідрування 4-нітробісфталонітрилу у рідкій фазі за атмосферного тиску, який забезпечує вихід амінобісфталонітрилу за кімнатної температури 99%.

Склад і спосіб одержання каталізаторів захищені п'ятьма патентами України на корисну модель.

**Особистий внесок здобувача.** У дисертації представлено результати досліджень, виконаних безпосередньо здобувачем та за його керівництва магістерськими та аспірантськими роботами у період з 2012 по 2025 рр. Особистий внесок здобувача включає обґрунтування ідеї, постановку завдань, розроблення експериментальних методик, обробку, інтерпретацію та узагальнення отриманих результатів. Обговорення результатів досліджень проводилось спільно з науковим консультантом академіком НАН України П.Є. Стрижаком. Приготування каталізаторів та каталітичні експерименти виконані за участю О.О. Абакумова, Т.І. Перхуна, В.І. Гриценко, к.х.н. О.З. Діденко, к.х.н. Н.В. Лемеш, д.х.н. А.І. Трипольського, к.х.н. О.О. Парійської, к.х.н. Я.І. Курися, Д.О. Мазура, (Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України), к.х.н. Л.Б. Харькової, к.х.н. О.Г. Янко (Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України). Обговорення результатів дослідження каталітичних властивостей вуглецевих наноматеріалів проводилися спільно з д.х.н. А.І. Трипольським, к.х.н. Н.В. Власенко та **д.х.н. Г.Р. Космамбетовою**. Обговорення результатів дослідження каталітичних властивостей ВНТ у процесі перетворення метанолу проводилися спільно з к.х.н. О.О. Жохом.

Дослідження каталізаторів методами РФЕС, Раманівської спектроскопії та ПЕМВРЗ здійснено спільно з доктором філософії О.В. Селищевим, професором Дітріхом Цаном (Хемніцький технічний університет - Хемніц, Німеччина), професором Д. Тангом (Університет Ціндао, КНР).

### **Апробація результатів дисертації.**

Основні результати дисертаційної роботи доповідались на Європейському конгресі з каталізу «EuropaCat» (Аахен, Німеччина, 2019), Європейському графеновому форумі «European graphene forum» (Лісабон, Португалія, 2019), молодіжних конференціях «Сучасні проблеми хімії» (Київ, Україна, 2020, 2021, 2022), на наукових конференціях Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України (Київ, 2017, 2019, 2020, 2022, 2023, 2024 рр.), на науково-звітних сесіях за цільовою програмою наукових досліджень НАН України "Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва" (Київ, Україна, 2017 р.), всеукраїнській конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» (Київ, Україна, 2021), міжнародній конференції «Сучасні проблеми каталізу» (Київ, Україна, 2023), міжнародній конференції «Інновації в природознавстві та техніці» (Київ, Україна, 2018).

**Публікації** Основні результати дисертаційної роботи викладено у 23 наукових статтях, 5 патентах України на корисну модель та тезах 15 доповідей на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертація складається зі вступу, семи розділів, висновків та списку використаних джерел (332 найменування). Роботу викладено на 350 сторінках, вона включає 104 рисунки і 37 таблиць.

## **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ**

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано її мету та задачі, відображено наукову новизну отриманих результатів та їх практичну значимість.

**Перший розділ** присвячено огляду літератури за темою дисертації. Представлено аналіз реакцій гідрування з використанням нановуглецевих каталізаторів які реалізовано шляхом взаємодії органічних субстратів з молекулярним воднем, а також і з використанням боргідриду, гідразину та іншими типами молекул, які є джерелами реакційноздатного водню. Розглядаються перспективні напрямки розвитку каталітичних систем на основі вуглецевих наноматеріалів, включаючи механізми реакцій, створення і впровадження нових гетерогенно-каталітичних процесів. Обговорюються існуючі підходи до дизайну вуглецевих наноматеріалів з метою збільшення швидкості каталітичних реакцій та можливості регулювання селективності по цільовим продуктам. Представлено аналіз підходів до встановлення природи активних центрів на поверхні вуглецевих наноматеріалів, а також ролі поверхневих функціональних груп у процесі поверхневої міграцію водню.

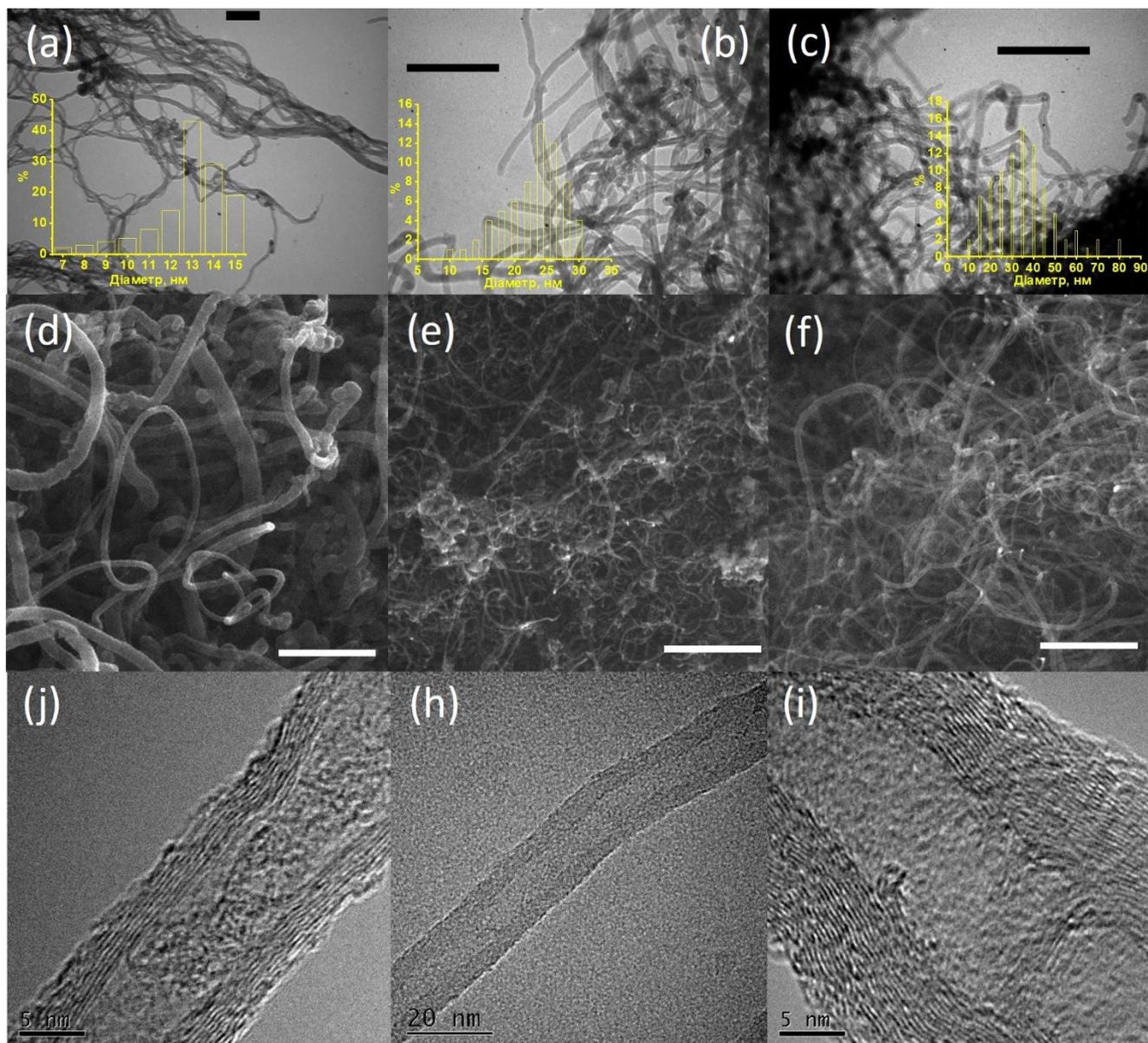
У **другому розділі** описано реагенти та матеріали, що використовувалися в роботі, та експериментальні методи дослідження. Представлено методики синтезу вуглецевих наноматеріалів та металовмісних систем на основі вуглецевих наноматеріалів, методики встановлення їх структурних та фізико-хімічних властивостей, методики проведення досліджень каталітичних властивостей отриманих вуглецевих наноматеріалів у гетерогенно-каталітичних процесах та способи обробки первинних даних.

У **третьому розділі** представлено результати аналізу структурних та функціональних характеристик отриманих матеріалів. В роботі було синтезовано

різні вуглецеві нанотрубки (ВНТ), зразки відновленого оксиду графену (ВОГ), поліанілін, нанокомпозити метал-ВНТ та системи з нанесеними на оксидні носії вуглецевими точками (ВТ). Було досліджено структурні та каталітичні властивості ВНТ різного діаметра, отриманих за однаковою синтетичною методикою з використанням каталізаторів різного типу. Також було досліджено структурні та каталітичні властивості різних зразків ВОГ, зокрема одержаних з використанням різних зразків графіту як вихідного реагенту. Серія зразків поліаніліну складається з початкового поліаніліну та продуктів термічної обробки поліаніліну в атмосфері водню. Металовмісні зразки представлені матеріалами з попередньо синтезованими наночастинками заліза нанесеними на ВНТ ( $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{ВНТ}$ ), та зразками з інкапсульованими всередині ВНТ наночастинками  $\text{Ni}$  з різною концентрацією  $\text{Ni}$  ( $\text{Ni}@\text{ВНТ}$ ). Системи з ВТ представлені зразками з нанесеними ВТ на оксидні носії без та з додаванням родію.

Аналіз зразків проводили методами ПЕМВРЗ, СЕМ, Раманівської та інфрачервоної спектроскопій, адсорбції-десорбції азоту, РФА та РФЕС. Властивості ВНТ та ВОГ було досліджено як у початковій формі, так і після їх відновлення воднем.

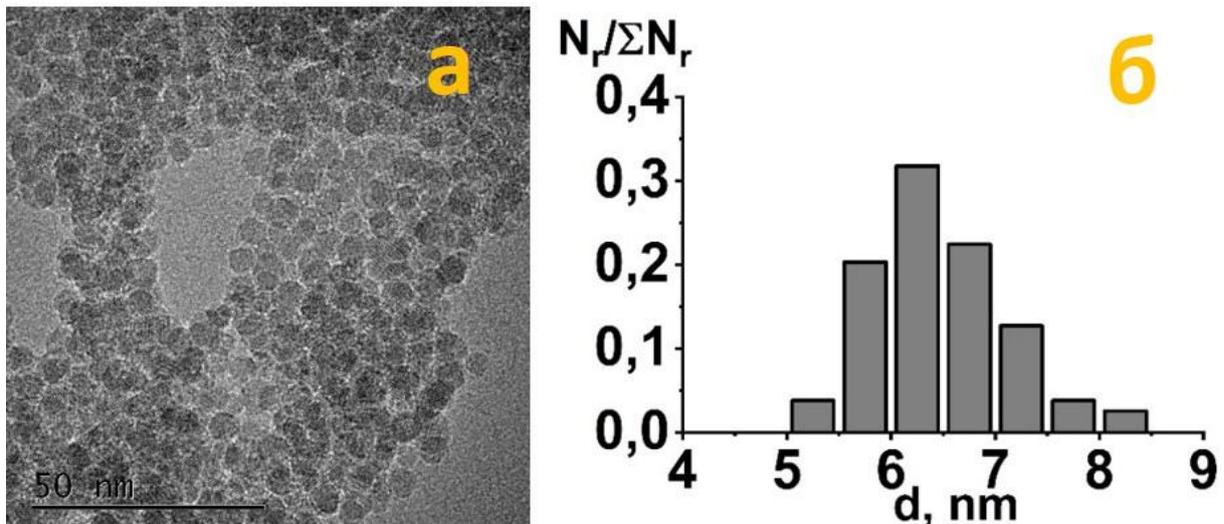
На рис.1 наведено типові ПЕМ, СЕМ та ПЕМВРЗ-зображення ВНТ з відповідними розподілами за розмірами для зовнішніх діаметрів. ВНТ, одержані з використанням каталізатора  $\text{Ni}/\text{CaO}$ , позначено як 35-ВНТ, ВНТ, одержані на каталізаторі  $\text{Co-Mo}/\text{MgO}$ , позначено як 23-ВНТ, а ВНТ, одержані з використанням каталізатора  $\text{Ni}/\text{MgO}$ , позначено як 13-ВНТ. Цифрове позначення у назві зразка відповідає середньому зовнішньому діаметру ВНТ. Усі зразки є циліндричними нанотрубками з високим вмістом зламів, що свідчить про їх високу дефектність. Діаметри 35-ВНТ знаходяться в широкому діапазоні від 10 до 80 нм із середньою товщиною стінки 6 нм. Розподіли за діаметрами 23-ВНТ та 13-ВНТ характеризуються значно меншим значенням середньоквадратичного відхилення. Зразок 23-ВНТ містить нанотрубки з діаметрами в діапазоні від 10 до 30 нм із середньою товщиною стінки 6-7 нм, тоді як 13-ВНТ містить нанотрубки в діапазоні від 7 до 15 нм із середньою товщиною стінки 3-5 нм. Усі зразки містять домішки наночастинок металу з каталізатора. У 35-ВНТ і 23-ВНТ такі наночастинки дисперговані за довжиною нанотрубок, тоді як у 13-ВНТ були зафіксовані наночастинки розміром 5–15 нм, інкапсульовані на кінцях нанотрубок. Проведено додатковий аналіз для визначення кількості та складу домішок методом енергодисперсійної рентгенівської флуоресцентної спектроскопії. Масова частка золи у зразках ВНТ становить 1,5%-3%. Склад залишкової золи 5%  $\text{CaO}$  або  $\text{MgO}$ , що, в перерахунку на вміст масової домішки металу, дає 2,1–2,2%  $\text{Ni}$  або 1%  $\text{Co}$  і 0,2%  $\text{Mo}$  у ВНТ. Використання ПЕМВРЗ продемонструвало, що структура стінок багатостінних вуглецевих нанотрубок є графітизованою. Шари ВНТ розташовані паралельно поздовжній осі ВНТ з сильно дефектним зовнішнім шаром. Незначна частина ВНТ має структуру типу «ялинка» з більшою часткою ВНТ такого типу в 13-ВНТ порівняно з 23-ВНТ та 35-ВНТ.



**Рис.1.** ПЕМ-знімки 35-ВНТ (а), 23-ВНТ (б), 13-ВНТ (в), маркер – 200 нм, СЕМ-знімки 35-ВНТ (г), 23-ВНТ (д), 13-ВНТ (е), маркер – 500 нм, та ПЕМВРЗ-знімки 35-ВНТ (є), 23-ВНТ (ж) та 13-ВНТ (з).

На рис.2 наведено ПЕМ-зображення наночастинок  $Fe_xO_y$  синтезованих шляхом розкладання олеату заліза (II) у дифеніловому ефірі. Наночастинки мають сферичну форму та середній розмір 6,5 нм. На рис.3 наведено ПЕМ-зображення носія 35-ВНТ та ПЕМ-зображення 3%  $Fe_xO_y$ /ВНТ. Визначено, що середній розмір нанесених залізовмісних наночастинок становить 6,5 нм, що відповідає середньому розміру наночастинок  $Fe_xO_y$  у колоїдному розчині. Нанесені наночастинки не зазнавали агломерації або спікання навіть за підвищених температур до 450 °С.

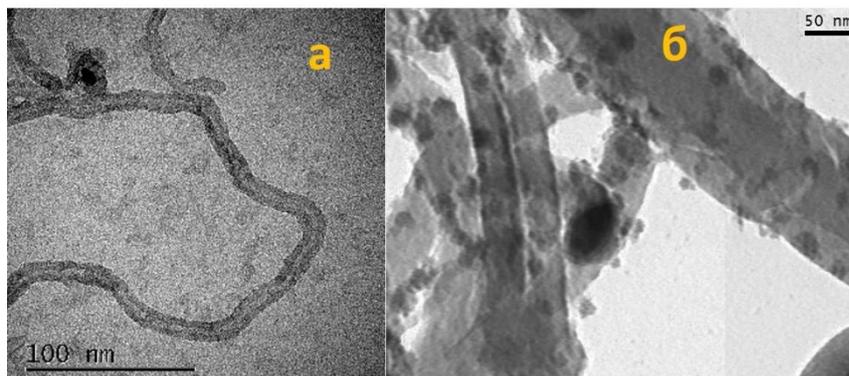
Аналіз одержаних характеристик ВНТ показує, що ВНТ характеризуються розвиненою поверхнею та високим вмістом дефектів. Більш тонкі ВНТ характеризуються найвищою поверхнею, дефектністю, вмістом кисню і, зокрема, концентрацією карбонільних груп. Синтез із використанням каталізатора Со-Мо забезпечує більшу кристалічність ВНТ у порівнянні з ВНТ, отриманими з використанням нікелевих нанесених каталізаторів.



**Рис.2.** ПЕМ-зображення колоїду наночастинок  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  (а) розподіл наночастинок  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  за розмірами (б).

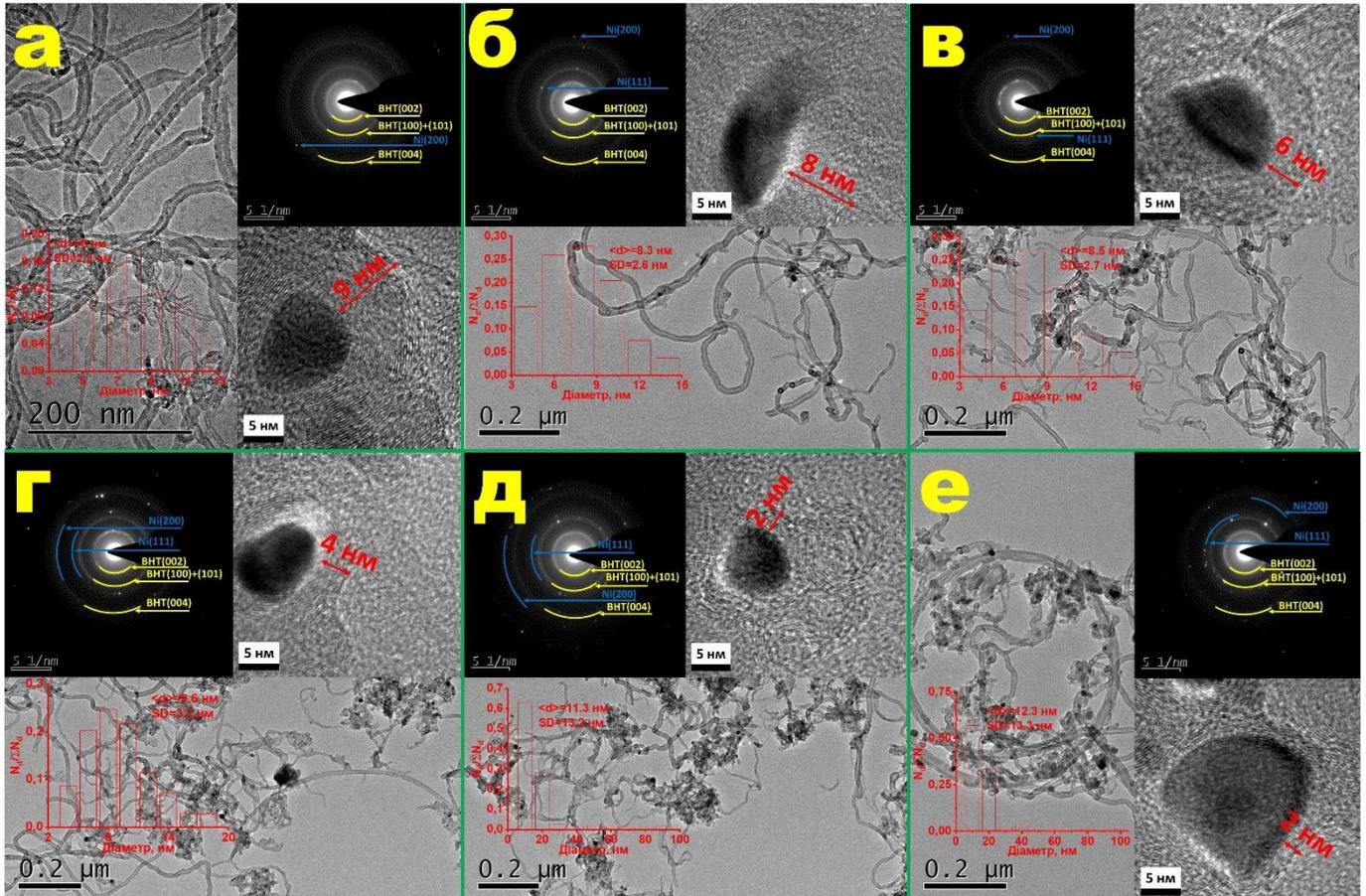
За допомогою методу імпульсної хемосорбції кисню встановлено, що середній розмір наночастинок заліза становить 4,3 нм. Різниця в розмірах наночастинок заліза, визначених методом хемосорбції  $\text{O}_2$  і ПЕМ, пов'язана з відмінністю фазового складу окиснених і відновлених зразків. Дані ПЕМ відповідають окисненому стану наночастинок, тоді як за хемосорбцією  $\text{O}_2$  визначається розмір наночастинок у їх відновленому стані, яким є металеве залізо. Дослідження текстурних характеристик початкових ВНТ показало, що їх питома поверхня становить  $150 \text{ м}^2/\text{г}$ . Для ВНТ також характерні мезопори об'ємом  $0,48 \text{ см}^3/\text{г}$  і мікропори дуже малого об'єму ( $0,01 \text{ см}^3/\text{г}$ ).

Зміна функціональних характеристик каталізатора в умовах проведення реакції водяного зсуву (РВЗ) виражається у зниженні вмісту кисню на 0,4%, та збільшенні вмісту карбонілів, що вказує на вищу стабільність цієї групи порівняно з гідроксилами. Також спостерігалось збільшення дефектності поверхні, що пояснюється утворенням дефектів через елімінацію кисневмісних груп. Вміст кисню у поверхневому шарі вихідних ВНТ становив 4,3 ат.%. Співвідношення  $\text{Fe}^{2+}$  та  $\text{Fe}^{3+}$  становить 1,38 та 1,56 для вихідного 3%  $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{ВНТ}$  та після реакції відповідно, що свідчить про незначне збільшення вмісту  $\text{Fe}^{2+}$ .



**Рис.3.** ПЕМ-зображення 35-ВНТ (а), та  $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{ВНТ}$  (б).

Продемонстровано спосіб одержання азотовмісних багатошарових вуглецевих макротрубок шляхом приготування каталізатора з використанням колоїдного розчину залізовмісних наночастинок. Нанесення колоїду наночастинок на плоску підкладку з подальшим висушуванням продемонструвало можливість отримання макротрубок бамбукоподібної морфології із середнім зовнішнім діаметром 220 нм, чистота яких наближається до 100%, та формування яких відбувається на агрегатах наночастинок заліза.



**Рис.4.** ПЕМ-знімки з електронограми, ПЕМВРЗ та розподілами наночастинок нікелю за розмірами для (а) ВНТ-0.01, (б) ВНТ-0.05, (в) ВНТ-0.1, (г) ВНТ-0.5, (д) ВНТ-1, (е) ВНТ-5. (числа 0.01 – 5 відповідають масовому вмісту нанесеного Ni).

На рис.4. представлені ПЕМ-знімки та електронограми, ПЕМВРЗ та розподіли наночастинок нікелю за розмірами для Ni@ВНТ. Зразки отримували шляхом нанесення ацетилацетонату нікелю ( $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ) на 13-ВНТ з подальшим відновленням в атмосфері водню. Розмір наночастинок Ni, встановлений за допомогою ТЕМ, добре узгоджується з даними РФА, СЕМ та показує незначну кількість окремих наночастинок Ni розміром до 100 нм. Використання методу РФА продемонструвало збільшення неупорядкованості зразків зі збільшенням вмісту Ni, що підтверджується як результатами Раманівської спектроскопії, так і збільшенням вмісту  $\text{sp}^3$ -гібридизованого вуглецю, що було встановлено методом РФЕС. Поверхневі кисневмісні функціональні групи Ni@ВНТ складаються з гідроксилів і карбонілів. Зразок ВНТ-5 з найбільшим вмістом Ni характеризується найбільшим вмістом кисню та дефектністю.

Утворення структури з інкапсульованими наночастинками нікелю є результатом двох процесів — розкладання  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  та утворення металічного Ni. Розкладання  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  у присутності кисню приводить до утворення NiO, тоді як розкладання  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  у відновному середовищі приводить до утворення покритого вуглецем металевого нікелю. Можна зробити висновок, що внаслідок розкладання ацетилацетонату нікелю у відновному середовищі утворюється графітізований вуглець, який характеризується високою кристалічністю. Утворення такого графітізованого вуглецю призводить до зниження співвідношення співвідношення інтегральних інтенсивностей D та G ліній ( $I_D/I_G$ ) в Раманівських спектрах ВНТ-5. Також згідно з результатами РФЕС, високий вміст нанесеного Ni призводить до утворення матеріалу з високою концентрацією кисню в ВНТ-5. Відповідно, можна припустити, що утворення нанокompозитів, відбувається шляхом травлення поверхні ВНТ за рахунок взаємодії вуглецю з металевим Ni або NiO, який є проміжним продуктом розкладу  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  з подальшим частковим метануванням поверхні ВНТ. Відповідно, високий вміст кисню в ВНТ-5 є наслідком окислення поверхневих шарів вуглецю на повітрі.

Аналіз ПЕМВРЗ показує, що при збільшенні вмісту Ni у Ni@ВНТ зменшується кількість графенових шарів, які покривають нанесені частинки Ni. Така зміна кількості графенових шарів, що покривають наночастинки Ni зумовлена збільшенням середнього розміру частинок Ni внаслідок збільшення вмісту Ni. Утворення вуглецевих шарів, які покривають наночастинки Ni частково зумовлене розкладанням ацетилацетонату, оскільки розклад такого ліганду супроводжується утворенням елементного вуглецю. У такому випадку товщина вуглецевих стінок, що покривають наночастинки Ni, повинна збільшуватися зі збільшенням розміру наночастинок, що впливає зі співвідношення між поверхневими атомами Ni та атомами вуглецю, що утворюються внаслідок розкладання ацетилацетонату. Утворення більших частинок має призвести до більш товстого шару вуглецю. Проте отримані результати показують, що збільшення кількості осажденного Ni призводить до зменшення товщини вуглецевих шарів. Відповідно, можна припустити, що проникнення наночастинок Ni через структурні дефекти на поверхні ВНТ може бути додатковим механізмом утворення інкапсульованих наночастинок Ni.

Таким чином, виявлено, що просочення ВНТ розчином ацетилацетонату нікелю з наступною термічною обробкою в атмосфері водню призводить до утворення нанокompозитів Ni@ВНТ, що містять металічний Ni, поверхня якого є недоступною для реагентів і розташована у зовнішніх стінках ВНТ. Такий металічний Ni не інкорпорується всередину внутрішньої порожнини ВНТ. Нанесення 5% нікелю призводить до утворення зразка з найбільшим вмістом кисню та дефектів. Виникнення такого типу структури передбачає комбінацію механізмів утворення елементного вуглецю внаслідок розкладання ацетилацетонатного ліганда та проникнення наночастинок Ni всередину ВНТ через структурні дефекти на поверхні ВНТ.

За результатами дослідження структурних та функціональних характеристик ВОГ виявлено, що відмінність у структурі початкових графітів суттєво впливає на відповідні характеристики та властивості синтезованих оксидів графенів (ОГр) та ВОГ. Встановлено, що значення ступеня графітизації (СГ) є ключовою

характеристикою, яка визначає повноту окислення та відшарування графіту. Високий СГ графіту призводить до утворення ОГр і ВОГ з високим вмістом  $sp^2$ -гібридизованих атомів вуглецю.

Аналіз структури початкових графітів, ОГр і ВОГ вказує на те, що для графітів розмір кристалітів, розмір частинок і кристалічність зменшуються в ряду:



де A-Gr та F-Gr є синтетичні графіти виробництва Alfa Aesar з розміром частинок 7-10 мкм та Fischer Scientific, а G-Gr є мінеральним графітом виробництва ТОВ «Заваллівський графіт» із середнім розміром частинок 500 мкм.

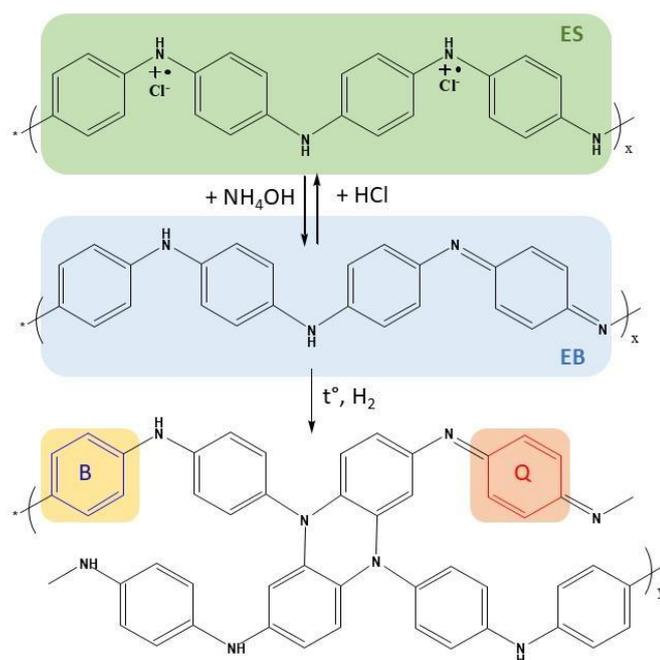
Окислення графіту з низьким СГ призводить до утворення ОГр, що містить нерозшаровану фазу, яка утворюється з турбостратної фракції початкового графіту під час окислення. Структурні характеристики початкових графітів, оксидів графенів та відновлених оксидів графенів представлені в таблиці 1. Вміст  $sp^2$ -гібридизованих атомів вуглецю в ОГр зменшується зі зменшенням СГ початкових графітів. Відновлення оксидів графену гідразинном призводить до введення різних азотовмісних груп у структуру ВОГ. Відновлення оксидів графену воднем (A-t-ВОГ) призводить до більш високого вмісту кисню в ВОГ порівняно з ВОГ, отриманим відновленням ОГр гідразинном. Міжшарова відстань для ВОГ на 55-65% менша у порівнянні з ОГр і на 7-16% вища порівняно з початковими графітами. Відстань між шарами ОГр в основному визначається міжплощинними карбоксильними групами. Більша відстань між шарами для ВОГ порівняно з початковими графітами є наслідком частково неупорядкованої структури, наявності функціональних груп і дефектності. Вміст  $sp^2$ -гібридизованого вуглецю для ВОГ корелює з вмістом  $sp^2$ -гібридизованого вуглецю для ОГр і СГ початкових графітів. Таким чином, як відстань між шарами, так і вміст  $sp^2$ -гібридизованого вуглецю корелюють із СГ початкових графітів.

**Таблиця 1.** Структурні характеристики початкових графітів, оксидів графенів та відновлених оксидів графенів.  $2H/3R$  – співвідношення гексагональної та ромбоєдричної конфігурації в графіті;  $d_{002}$  – міжплощинна відстань;  $L^{P\Phi A}_c$  – товщина графенового шару;  $L^{P\Phi A}_a$  – розмір бездефектних ділянок у графені;  $N_c$  – кількість графенових шарів.

Зразок	2H/3R, (%/%)	СГ, %	$d_{002}^*$ , нм	$L^{P\Phi A}_c$ , нм	$N_c$	$L^{P\Phi A}_a$ , нм
<b>A-Gr</b>	72/28	93	0.336	33	98	65
<b>F-Gr</b>	78/22	70	0.338	31	92	42
<b>G-Gr</b>	74/26	99	0.335	55	164	87
<b>A-ОГр</b>	-	-	1.04	5	5	-
<b>F-ОГр</b>	-	-	0.95; 0.36	7	7	-
<b>G-ОГр</b>	-	-	0.85	7	8	-
<b>G-ВОГ</b>	-	-	0.38	0.77	2	7.5
<b>A-ВОГ</b>	-	-	0.38	1.06	3	8.6
<b>F-ВОГ</b>	-	-	0.39	1.11	3	7.6
<b>A-t-ВОГ</b>	-	-	0.36	1.7	5	-

\* для ОГр, представлений для рефлексу  $d_{001}$ .

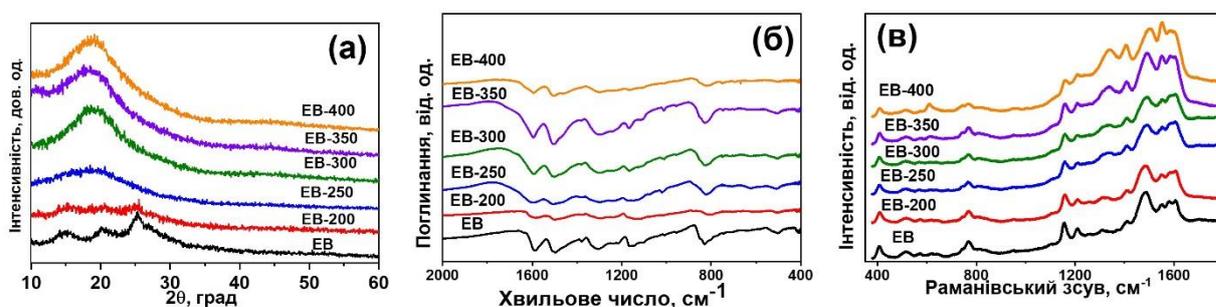
Еволюцію структури поліаніліну та продуктів його термічної обробки (рис.5) за різних температур в атмосфері  $H_2$  було встановлено низкою методів. Підвищення температури обробки від 200 до 400 °С призводить до зменшення інтенсивності ліній в Раманівських спектрах (рис.6.в), асоційованих з площинними деформаційними коливаннями С-Н в хіноїдному кільці ( $1159\text{ см}^{-1}$ ) і симетричними валентними коливаннями С-N ( $1209\text{ см}^{-1}$ ). Співвідношення їх інтенсивностей також зменшуються. Смуга  $\nu\text{C}=\text{N}$  характеризується меншою інтенсивністю в спектрах зразків поліаніліну у формі основи емеральдину (ЕВ) (цифрове значення в назві зразка позначає температуру обробки). Його максимум зміщений у бік вищих хвильових чисел від  $1485\text{ см}^{-1}$  для ЕВ до  $1502\text{ см}^{-1}$  для ЕВ-400. Варто відзначити суттєве збільшення інтенсивності смуг при  $1327\text{ см}^{-1}$  та  $1406\text{ см}^{-1}$ , пов'язаних з феназиновими фрагментами в спектрах НТ-ЕВ, а також смуги при  $\sim 1552\text{ см}^{-1}$ , яку, на додаток до валентних С-С коливань бензольного кільця, можна віднести до феназиноподібної структури. У Раманівських спектрах ЕВ-400 інтенсивності смуг при  $1327\text{ см}^{-1}$  та  $1406\text{ см}^{-1}$  порівняні, а інтенсивність смуги  $\sim 1552\text{ см}^{-1}$  нижча порівняно з інтенсивністю смуги  $\nu\text{C}=\text{N}$  при  $1502\text{ см}^{-1}$ , що вказує на найбільш зшиту структуру полімеру, термічно обробленого за 400 °С.



**Рис.5.** Схема дедопування солі емеральдину (ES) до основи емеральдину (ЕВ) та формування зшитої 3D структури ЕВ в результаті її термообробки при 200-400 °С у відновній атмосфері. Бензоловий і хіноїдний фрагменти ЕВ позначені В і Q відповідно.

Таким чином, відмінності в ІЧ та Раманівських спектрах поліаніліну та термічно оброблених в атмосфері  $H_2$  ЕВ свідчать про часткове перетворення хіноїдних кілець на бензольні в результаті зшивання полімерних ланцюгів під час обробки за температури 200-400 °С. Проте після термічної обробки в спектрах ЕВ

зберігаються майже всі характерні смуги, що підтверджує відсутність карбонізації полімеру за температури  $\leq 400$  °С. Спектри EB, термічно оброблених у  $H_2$  або в  $N_2$ , подібні, що вказує на подібність механізму трансформації та структури полімерів, отриманих термообробкою в інертній та відновній атмосферах. В обох випадках відбувається зшивання макромолекул EB, а підвищення температури збільшує кількість зшивок у структурі полімеру. Такий процес реалізується за рахунок диспропорціонування двох суміжних хіноноїдних ланок EB, що призводить до перетворення хіноїдних кілець у бензольні.



**Рис.6.** Дифрактограми (а), ІЧ- (б), та Раманівські спектри (в) EB та термооброблених EB. Цифрове значення в назві зразка позначає температуру обробки

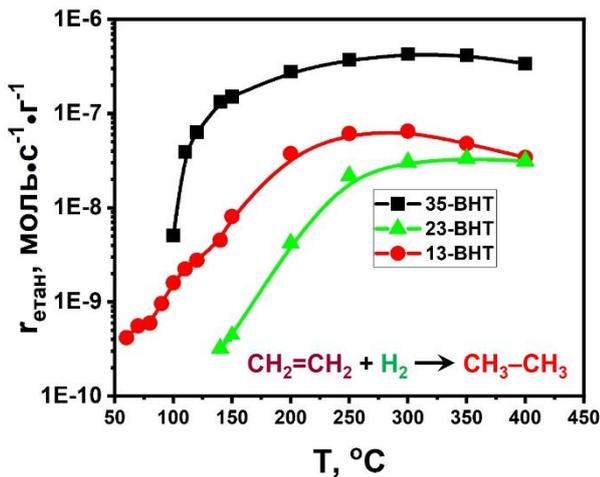
Аналіз методом РФЕС показав, що термічна обробка EB в атмосфері водню призводить до збільшення вмісту  $sp^2$ -гібризованого вуглецю з 65,5% до 74,6%, що досягається в основному за рахунок зменшення кількості оксигеновмісних функціональних груп. Згідно зі спектром  $O1s$ , відношення гідроксильного до карбонільного кисню  $C-O/C=O$  для термічно оброблених зразків зростає від  $\sim 0,5$  для EB-200 до  $\sim 1$  для EB-400. Термічна обробка при температурах вище 300 °С призводить до повного видалення хлорвмісних компонентів. Серед усіх зразків EB-300 характеризується найвищим вмістом імінного азоту та найменшим вмістом азоту в конфігураціях  $N_{трет}$ .

Кислотна обробка призводить до перетворення поліаніліну з основної форми EB в електроактивну провідну форму ES. Це дозволило порівняти окислювально-відновні властивості вихідного та термічно обробленого EB в 1,0 М  $H_2SO_4$  (у вигляді відповідного ES). На циклічній вольтамперограмі (ЦВ) ES спостерігаються дві пари окисно-відновних піків, що є характеристикою такого полімеру. Вони належать до переходів лейкомеральдегід/емеральдегід (в області менш позитивних потенціалів) і переходів емеральдин/нігранілін. Однак такі пари не розділені в ЦВ ES-200, ES-300 і ES-400. Існує лише одна пара широких піків, пов'язаних з окисно-відновним переходом лейкоемеральдин/емеральдин. Відстань між максимумами анодного та катодного піків у ЦВ ES-400 дещо більша, у порівнянні для ES-300, і значно більша, у порівнянні з початковим ES. Це може бути пов'язано з утворенням зшитої структури, яка призводить до перешкод аніонному обміну у відповідних ES і перешкоджає їх окисленню/відновленню. Зменшення електроактивності ES під час його термічної обробки може бути також пов'язане зі зниженням електропровідності внаслідок порушення кон'югації в макромолекулах полімеру внаслідок росту поперечних зв'язків. Відповідно, у порівнянні з вихідним EB,

часткова втрата електрохімічної активності термічно обробленими зразками полімерів зумовлена змінами їх структури внаслідок зшивання та значного дисбалансу між хіноїдними та бензолними фрагментами.

Таким чином, встановлено структурні та функціональні характеристики поліананіліну та серії зразків похідних поліаніліну у формі основи емеральдину (ЕВ) термооброблених у відновній атмосфері за температур 200-400 °С. Досліджено еволюцію складу та макромолекулярної структури ЕВ із підвищенням температури обробки за допомогою низки фізико-хімічних методів. За температури 200 °С відбувається часткове зшивання полімерних ланцюгів з утворенням 3D-структури ЕВ. Зшивання, як і у випадку термічної обробки ЕВ в інертній атмосфері, ймовірно, реалізується за рахунок диспропорційності двох суміжних хіноїдних одиниць ЕВ, що призводить до перетворення хіноїдних фрагментів у бензолні, а також, з підвищення температури до 400 °С, у структурі збільшується кількість зшивок (феназиноподібних фрагментів). За даними рентгенівської дифракції встановлено, що внаслідок процесу зшивання термообробка ЕВ за 200 °С призводить до значної втрати кристалічності полімеру, а вище 250 °С – до переходу ЕВ в повністю аморфний стан. Термічна обробка у відновній атмосфері навіть за 400 °С не призводить до значного дегідрування та денітрифікації ЕВ, про що свідчать елементний склад полімеру, співвідношення N/C, збереження його основних спектральних, текстурних, і електрохімічних властивостей. Піролізом ЕВ у відновлювальній атмосфері отримано допований азотом пористий вуглецевий матеріал (ЕВ-800), який характеризується вмістом азоту ~ 4,8%, високою питомою площею поверхні (біля 500 м<sup>2</sup>/г), а також наявністю мікро- та мезопор. Встановлено, що у поверхневому шарі ЕВ-800 присутні гідроксильні та карбонільні групи, а атоми азоту знаходяться переважно у піридиновій, пірольній та четвертинній конфігураціях.

У **четвертому розділі** представлено результати досліджень вуглецевих наноматеріалів у реакціях гідрування етилену та ацетилену. На прикладі гідрування етилену у газовій фазі на ВОГ-1 представлено здатність вуглецевого наноматеріалу проявляти каталітичну активність у реакціях гідрування. Порівняльний аналіз каталітичної активності різних вуглецевих матеріалів у гідруванні етилену показав, що найбільша каталітична активність фіксується для графітизованих вуглецевих наноматеріалів таких як ВНТ, та ВОГ, а також для термоструктурованого поліаніліну. Збільшення вмісту кисню у структурі вуглецевих матеріалів та збільшення вмісту аморфної фази призводять до зменшення, каталітичної активності. Зокрема, активоване вугілля СКТ не проявляє каталітичної активності. Найвищу каталітичну активність зафіксовано для термоструктурованого поліаніліну ЕВ-300 2,7 мкмоль•м<sup>-2</sup>•с<sup>-1</sup> за температури 275 °С та 35-ВНТ у 0,43 мкмоль•м<sup>-2</sup>•с<sup>-1</sup> за температури 300 °С.



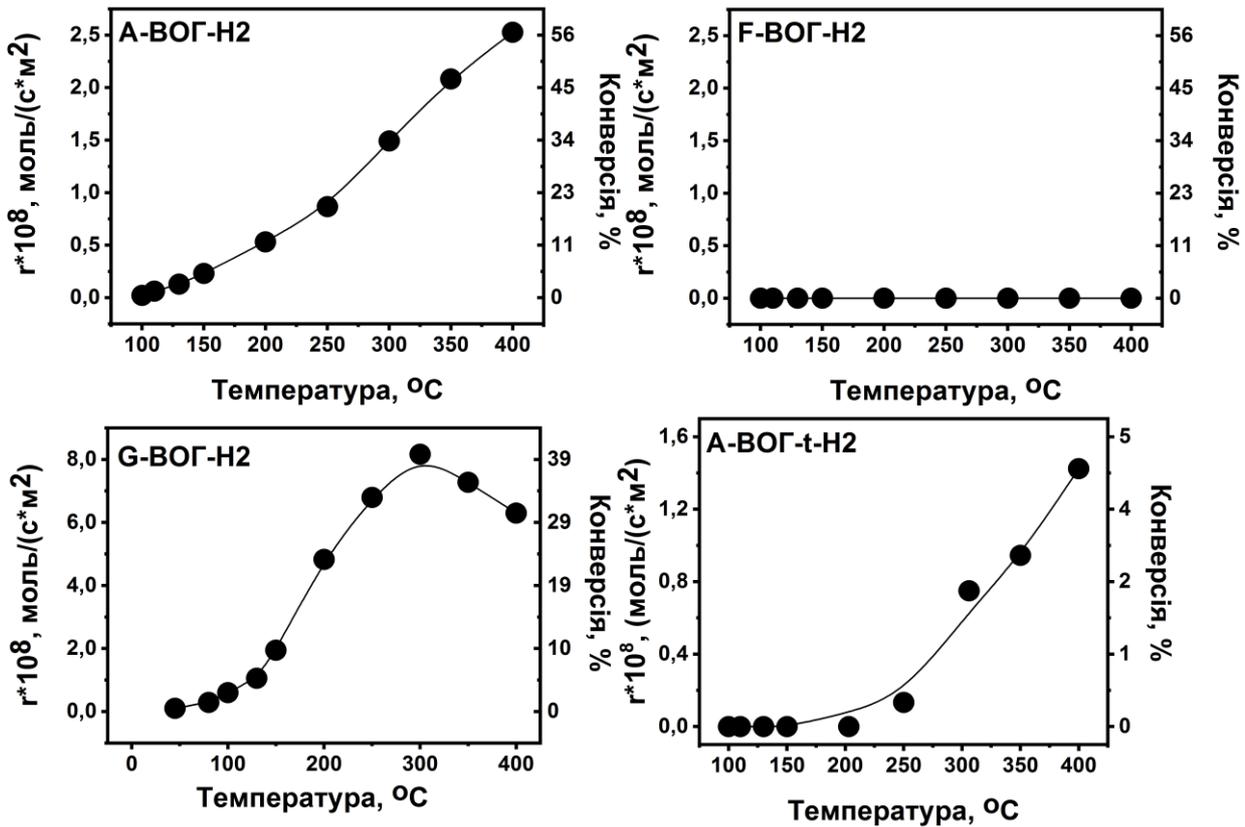
**Рис.7.** Порівняння каталітичної активності 35-ВНТ, 23-ВНТ та 13-ВНТ у реакції гідрування етилену.

моль·с<sup>-1</sup>·м<sup>-2</sup> для 35-ВНТ,  $3,32 \cdot 10^{-8}$  моль·с<sup>-1</sup>·м<sup>-2</sup> для 23-ВНТ та  $6,49 \cdot 10^{-8}$  моль·с<sup>-1</sup>·м<sup>-2</sup> для 13-ВНТ. Відповідно, в залежності від структурних характеристик та стану поверхні, каталітична активність ВНТ може відрізнятись на порядок, або більше, причому кореляція між каталітичною активністю та діаметром ВНТ відсутня.

Продемонстровано, що ВНТ характеризуються високою стабільністю у порівнянні з типовими каталізаторами гідрування як в надлишку водню, так і етилену. Така властивість ВНТ відкриває нові можливості для застосування каталізаторів на основі вуглецевих нанотрубок у реакції гідрування за високих температур, зокрема, за умов, в яких відбувається дезактивація металовмісних каталізаторів за рахунок завуглицювання.

На рис.8 представлені результати дослідження каталітичної активності зразків ВОГ у реакції гідрування етилену. У випадку використання А-ВОГ-Н<sub>2</sub> початок перетворення етилену в етан фіксується за 100°C та становить менше 1%. Подальше збільшення температури призводить до монотонного збільшення конверсії до 57% за 400°C, яка відповідає швидкості  $2,5 \cdot 10^{-8}$  моль·с<sup>-1</sup>·м<sup>-2</sup>. Мінімальною температурою, за якої фіксується конверсія етилену на G-ВОГ-Н<sub>2</sub>, є 80°C. Зі зростанням температури збільшується швидкість утворення етану, яка досягає максимального значення  $8 \cdot 10^{-8}$  моль·с<sup>-1</sup>·м<sup>-2</sup>, що відповідає 40% конверсії, за 300°C. Подальше зростання температури до 400°C призводить до зменшення швидкості утворення етану. Конверсія для зразка А-ВОГ-t-Н<sub>2</sub> менша за 1% за 250°C. Підвищення температури до 400°C призводить до монотонного збільшення конверсії, яка досягає 4%, що відповідає швидкості реакції  $1,4 \cdot 10^{-8}$  моль·с<sup>-1</sup>·м<sup>-2</sup>. Зразок F-ВОГ-Н<sub>2</sub> серед представлених матеріалів не проявляє каталітичної активності в реакції гідрування етилену.

На рис.7. наведено температурні залежності швидкості утворення етану для різних ВНТ. Активація ВНТ та дослідження каталітичних властивостей зразків проводилось у однакових умовах. Порівняння швидкостей гідрування етилену для наведених ВНТ показує, що спостерігається суттєва відмінність між каталітичною активністю різних ВНТ. Так, найбільш каталітично активними є 35-ВНТ, найменшою каталітичною активністю характеризуються 23-ВНТ, в той час як 13-ВНТ займають проміжне значення. Найбільші значення швидкості перетворення етилену характерні для температурного діапазону 300-350 °C а саме,  $4,28 \cdot 10^{-7}$

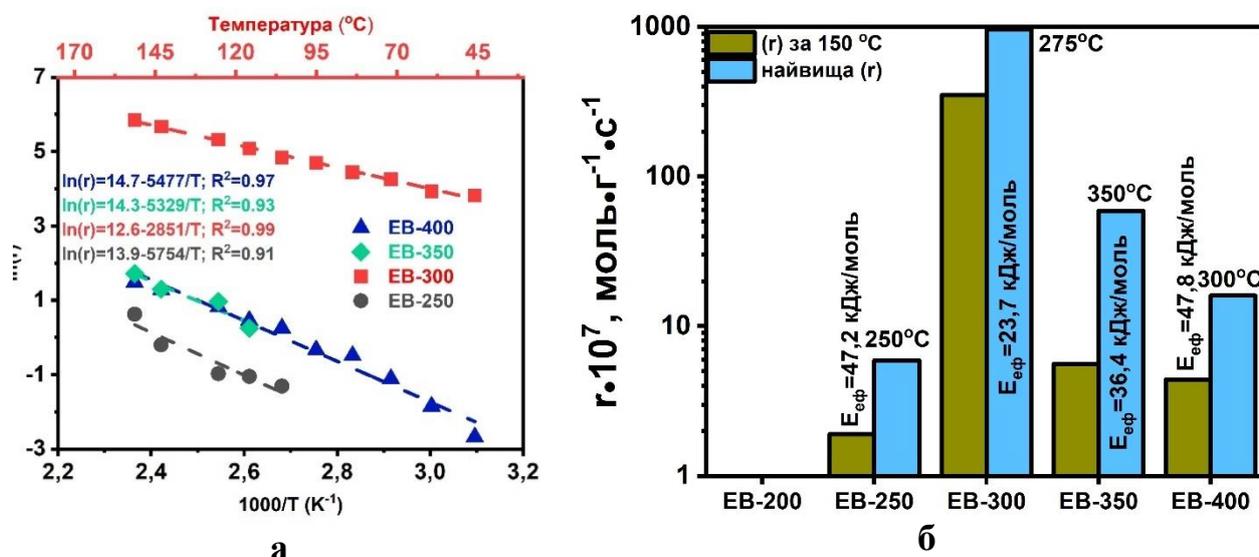


**Рис.8.** Температурні залежності конверсії етилену та швидкості утворення етану на зразках А-ВОГ-Н2, F-ВОГ-Н2, G-ВОГ-Н2 та А-ВОГ-t-Н2. Наважки зразків становлять 150 мг, 280 мг, 80 мг та 40 мг, відповідно. ( $v_{\text{потік}}=50$ мл/хв; 90% H<sub>2</sub>, 10% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>).

Швидкість гідрування ацетилену на ВОГ є на порядок більшою у порівнянні з швидкістю гідрування етилену. Продуктами гідрування ацетилену є етилен, етан та метан. Порівняння каталітичних властивостей отриманих ВОГ у гідруванні ацетилену та даними літератури показує, що одержані ВОГ є на порядок більш активними у порівнянні з ВОГ описаними в літературі, однак за температури на 200 °С вищої. Також, порівняння каталітичних властивостей ВОГ з металовмісними каталізаторами показало, що гідрування ацетилену на металовмісних каталізаторах супроводжується утворенням C<sub>4+</sub> вуглеводнів, що призводить до їх олігомеризації та дезактивації каталізаторів, в той час як на ВОГ C<sub>4+</sub> вуглеводні не утворюються, відповідно зразки ВОГ є стабільними.

На підставі досліджень концентраційних залежностей гідрування як етилену так і ацетилену на вуглецевих наноматеріалах показано, що гідрування етилену може перебігати як за механізмом Ленгмюра-Хіншелвуда, так і за механізмом Лі-Ріділа. Гідрування ацетилену перебігає за механізмом Ленгмюра-Хіншелвуда, згідно з яким відбувається адсорбція водню та вуглеводнів на одних активних центрах. Одержані експериментальні результати не дозволяють однозначно визначити структуру активних центрів. Можна припустити, що центрами адсорбції водню можуть бути вакансії графенової ґратки. Ацетилен адсорбується на вакансіях та бездефектних графенових доменах, а етилен адсорбується на бездефектних графенових ділянках. Показано, що метан утворюється внаслідок адсорбції

ацетилену на іншому активному центрі, яким може бути структурний дефект типу «вакансія».

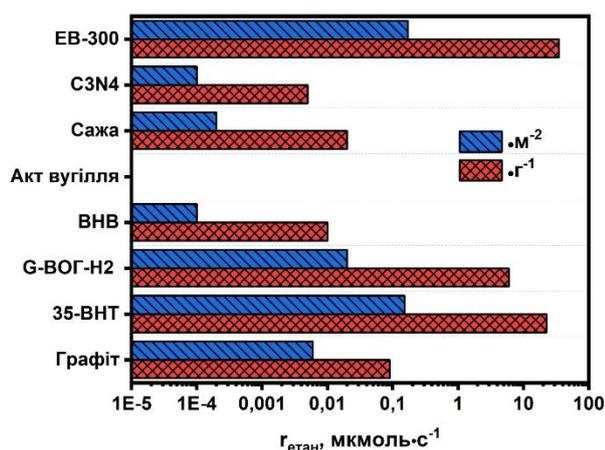


**Рис.9.** Каталітичні властивості зразків ЕВ в реакції гідрування етилену; (а) – ареніусівські залежності швидкості утворення етану; (б) швидкість утворення етану за 150 °С, найвища досягнута швидкість утворення етану та ефективна енергія активації. (r) - швидкість утворення етану, моль·г<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>.

Швидкість потоку газової суміші (10% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 90% H<sub>2</sub>) – 20-100 мл/хв.

Спільною характеристикою ВОГ та ВНТ є висока кристалічність таких вуглецевих наноматеріалів, що зумовлює наявність розвиненої поверхневої π-спряженої системи за рахунок значної частки поверхневих бездефектних графенових ділянок. Оскільки використання саме таких вуглецевих наноматеріалів дозволяє досягнути високої каталітичної активності, одним з підходів, який би дозволив підтвердити зазначену гіпотезу є використання матеріалу з розвиненою π-спряженою системою який не містить метал. Оскільки спряжені полімери є твердими матеріалами, не містять метал та відносяться до матеріалів з розвиненою π-спряженою системою, було досліджено каталітичні властивості таких матеріалів на прикладі поліаніліну та продукту його карбонізації.

На прикладі зразків термічно структурованого поліаніліну у формі основи емеральдину (ЕВ), вперше продемонструвано каталітичну активність дедопованого поліаніліну у реакціях гідрування. Такий поліанілін проявляє каталітичну активність у газофазному гідруванні етилену та активність ЕВ сильно залежить від температури обробки у відновній атмосфері. На рис.9. представлено каталітичні властивості зразків ЕВ в реакції гідрування етилену ЕВ, термооброблений за 300 °С, є найбільш каталітично активним. Показано, що продукт карбонізації поліаніліну ЕВ-800 також проявляє каталітичну активність у гідруванні етилену. Найбільша швидкість утворення етану для ЕВ-800 становить  $8,3 \cdot 10^{-10}$  моль·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>, що є більш ніж на 3 порядки є меншою швидкість у порівнянні з ЕВ-300. Таким чином, продукт карбонізації поліаніліну характеризується дуже незначною малою каталітичною активністю, в тому числі у порівнянні з іншими вуглецевими наноматеріалами такими як ВНТ та ВОГ.



**Рис.10.** Порівняння каталітичної активності різних вуглецевих матеріалів/наноматеріалів у гідруванні етилену. Умови:  $v=50$ мл/хв;  $90\%N_2$ ,  $10\%C_2H_4$ ;  $T=150$  °С. Представлено швидкість утворення етану, віднесена як до одиниці маси ■ ( $г^{-1}$ ), так і до одиниці поверхні ■ ( $м^{-2}$ ) каталізатора.

утворення метану не було зафіксовано.

Структура ВНВ є структурою «platelets», що складається з нанорозмірних графенових пластівців, поєднаних між собою базальними площинами за рахунок  $\pi$ -стекінгу. Таким чином, основна частина поверхні ВНВ складається з крайових дефектів графенових площин з певним вмістом кисневмісних функціональних груп та незначним вмістом графенових базальних площин, які зосереджені на кінцях волокон. Сажа складається з вуглецевих частинок з середнім розміром 20 нм та високодефектною поверхнею. Гамма-нітрид вуглецю ( $\gamma-C_3N_4$ ), графітова модифікація нітриду вуглецю, є матеріалом, який можна представити як полімерний напівпровідник, що складається з вуглецю та азоту, які об'єднані у  $sp^2/sp^3$ -гібридизовані ароматичні цикли. Атоми азоту на краях двовимірних нанолістів  $\gamma-C_3N_4$  мають неподілену пару електронів, які проявляють властивості основ Льюїса.

Аналіз представлених даних показує, що найбільша каталітична активність досягається для 35-ВНТ та EB-300. У порівнянні з такими каталізаторами приблизно на порядок менша активність зафіксована для ВОГ та графіту та на 2–3 порядки менша активність для ВНВ, сажі та  $\gamma-C_3N_4$ . Активоване вугілля не проявляє каталітичної активності.

Найбільшу каталітичну активність проявляють вуглецеві матеріали, поверхня яких є спряженою системою  $\pi$ -зв'язків. Такими матеріалами є графітизовані вуглецеві матеріали та спряжені полімери, такі як EB-300. Відповідно, аморфний вуглець не проявляє каталітичну активність. Також, встановлено, що окислені вуглецеві наноматеріали також не проявляють каталітичну активність. Таким чином, умовою прояву каталітичної активності є не тільки наявність поверхневої спряженої системи, а й низький вміст кисневмісних груп.

На рис.10 представлено порівняння каталітичної активності різних вуглецевих матеріалів у гідруванні етилену. Дані наведені для найбільш активних з синтезованих зразків ВНТ, ВОГ та EB, а також для вуглецевих нановолокон (ВНВ), графіту, промислової сажі, активованого вугілля та нітриду вуглецю ( $\gamma-C_3N_4$ ). Питома поверхня сажі становить  $106$   $м^2/г$ , ВНВ  $55$   $м^2/г$ . Нітрид вуглецю є продуктом термічної обробки меламіну на повітрі за  $500$  °С з питомою поверхнею  $20$   $м^2/г$ . Графіт є зразком з позначенням А-Gr та питомою поверхнею  $16$   $м^2/г$ . Каталітична активність всіх матеріалів було встановлено у строго однакових умовах які включали активацію зразків у потоці водні протягом 2х годин за температури  $400$  °С, у випадку EB-300 температура активації становила  $300$  °С. Конверсія етилену становила не більше  $20\%$  та продуктом реакції був тільки етан,

Відповідно, можна припустити, що каталітична активність обумовлена металопоподібною природою графенової поверхні вуглецевих матеріалів. Також не виключено, що каталітичне перетворення може протікати на дефектах або графенових кластерах, концентрація яких невелика. Слід зазначити, що на прикладі спектрально-чистого графіту (99,9999%) встановлено, що високочисті вуглецеві матеріали проявляють каталітичну активність. На основі такого результату одержано експериментальне підтвердження того, що каталітична активність у реакціях гідрування є властивістю саме вуглецевих наноматеріалів та не визначається впливом домішок металів.

**П'ятий розділ** присвячено дослідженню каталітичних властивостей вуглецевих наноматеріалів та поліанілінів у реакціях гідрування 4-нітротолуолу (4-нт) та  $\alpha$ -метилстриролу у рідкій фазі. Всі дослідження проводили у закритому реакторі, та міру активності визначали як конверсію 4-нт або  $\alpha$ -метилстриролу за однакових умов. Дослідження можливості гідрування карбонільних сполук, нітрилів та ароматичних систем показало, що гідрування таких класів сполук за температур 200 °C та тиску 100 атм не відбувається.

Досліджено каталітичні властивості вихідних графітів та ВОГ у гідруванні 4-нт. Каталітичні властивості ОГ не досліджувалися, оскільки ОГ розкладаються за умов реакції. У таблиці 2. представлено результати перетворення 4-нт в п-толуїдин на різних зразках графітів та ВОГ. Усі зразки є каталітично активними у гідруванні 4-нт. Залежно від структури та функціонального складу поверхні конверсія 4-нт в п-толуїдин змінюється в широкому діапазоні від 1,2% на F-Гр до 63,6% на G-ВОГ. Каталітична активність ВОГ вища порівняно з вихідними графітами. Серед вихідних графітів G-Гр демонструє найвищу, а F-Гр найнижчу конверсію. Каталітична активність ВОГ змінюється в такій послідовності: G-ВОГ>A-ВОГ>A-t-ВОГ>F-ВОГ, а каталітична активність початкових графітів в такій: G-Гр > A-Гр > F-Гр, що узгоджується з їх ступенем графітизації.

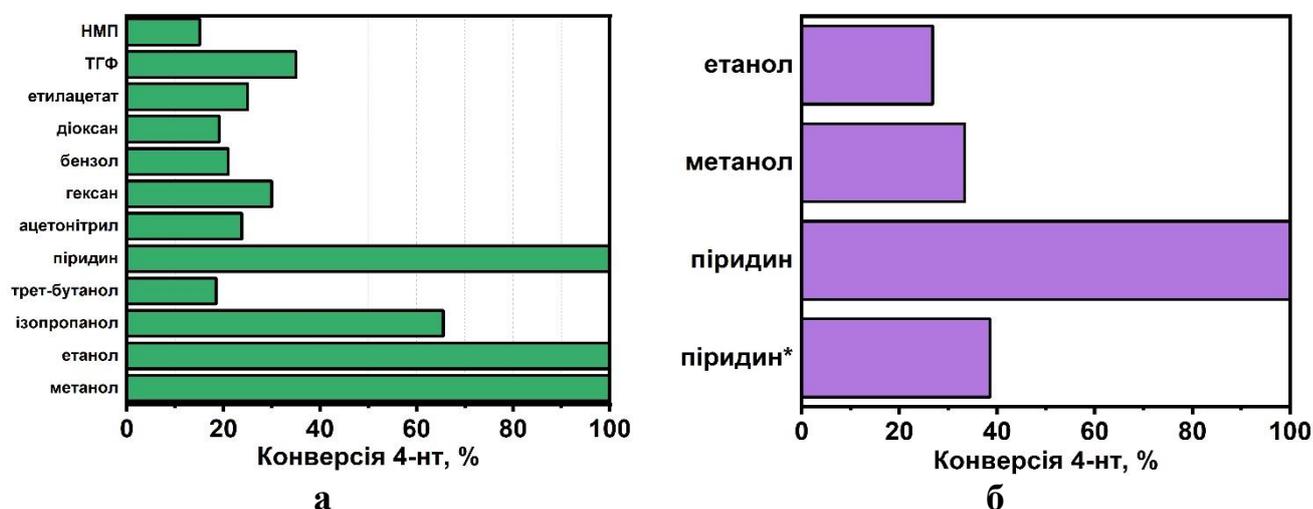
**Таблиця 2.** Перетворення 4-нт в 4-толуїдин на вихідних графітах і зразках ВОГ.

Зразок	Конверсія, %
A-Гр	17.7
F-Гр	1.2
G-Гр	29.8
A-ВОГ	45.4
F-ВОГ	34.2
G-ВОГ	63.6
A-t-ВОГ	37.5

Результати впливу природи розчинника на перебіг гідрування 4-нт у рідкій фазі представлено на рис.11. Спостерігається суттєвий вплив природи розчинника, а саме, найменша конверсія 4-нт 15,1% фіксується для НМП та для трет-бутанола 18,5%. Конверсія 4-нт у неполярних розчинниках та ефірах є співставною та знаходиться в межах 19-35%. Повна конверсія спостерігається у C1-C3 спиртах та піридині. При чому зі збільшенням довжини вуглецевого ланцюга органічних спиртів конверсія зменшується. В ряду легких спиртів найбільша швидкість гідрування 4-нт відповідає метанолу, в той час як у піридині швидкість гідрування є найвищою з усіх розчинників які було досліджено.

Порівняння наведених даних з розчинністю водню у відповідних розчинниках показало, що кореляція між розчинністю водню та конверсією 4-нт відсутня, оскільки зі збільшенням довжини вуглецевого ланцюга розчинника конверсія

змешується, в той час як розчинність водню зростає. В той же час розчинність водню у метанолі та піридині є відносно низькою. Відповідно, концентрація розчиненого водню є вторинним фактором у порівнянні з впливом розчинника, вплив природи якого залишається невстановленим та може бути пов'язаний з механізмом переносу реакційноздатного водню.



**Рис.11.** Конверсія 4-нт у гідруванні 4-нт у різних розчинниках на 35-ВНТ. Умови: (а) наважка 35-ВНТ - 10 мг; наважка 4-нт - 20 мг; об'єм розчинника – 10 мл; тиск – 40 атм; температура 150 °С; тривалість - 24 год. (б) – умови аналогічні (а), але наважка 4-нт, становить 100 мг та для \*-200 мг. ТГФ – тетрагідрофуран; НМП – н-метилпіролідон.

Результати дослідження впливу температури, тиску та концентрації 4-нт на конверсію 4-нт, а також зміна конверсії 4-нт в часі показали, що спостерігається різке збільшення конверсії з 2,4 % до 33,3% при збільшенні температури з 100 °С до 150 °С відповідно. Подальше збільшення температури до 200 °С призводить до незначного збільшення конверсії до 37,5%. Такий характер залежності вказує на велику енергію активації лімітуючої стадії, якою, ймовірно, є активація молекулярного водню. Відносно невелике збільшення конверсії у температурному діапазоні 150-200 °С є наслідком зменшення концентрації 4-нт та проявом додаткових чинників, які призводять до зменшення швидкості реакції при збільшенні конверсії. Одним з таких чинників є вплив води, яка є продуктом реакції, на перебіг процесу.

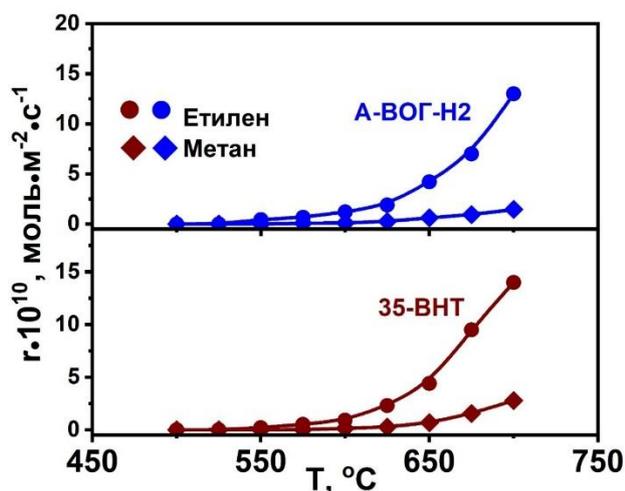
Таким чином, на прикладі гідрування 4-нт у присутності ВНТ показано, що природа розчинника відіграє значну роль в зазначеному процесі, причому концентрація розчиненого водню є вторинним фактором. Показано, що збільшення вмісту води не призводить до суттєвого зменшення каталітичної активності, що свідчить про відсутність отруєння активних центрів водою. Протоногенні сполуки призводять до зменшення швидкості гідрування, у той час як протоноакцепторні речовини, такі як піридин, сприяють перебігу гідрування нітросполук на вуглецевих наноматеріалах. Збільшення полярності розчинника в певних межах призводить до збільшення швидкості гідрування. Повторне використання ВНТ у гідруванні 4-нт

призводить до зменшення активності ВНТ на 40% що може бути пов'язано з окисненням поверхні ВНТ нітрогрупою.

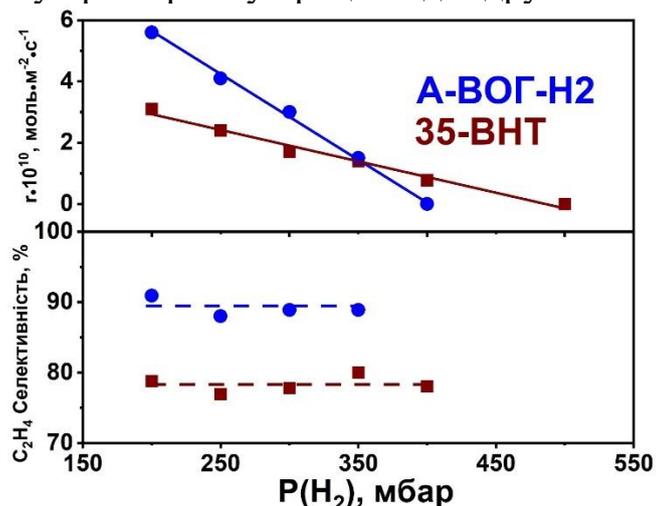
Дослідження каталітичних властивостей термоструктурованого поліаніліну показали, що такі матеріали проявляють каталітичну активність не тільки у газофазному гідруванні етилену, а й у рідкофазному гідруванні 4-нітротолуолу та  $\alpha$ -метилстиролу. Активність такого поліаніліну сильно залежить від термічної обробки у відновній атмосфері. ЕВ, термооброблений за 300 °С, є найбільш каталітично активним, забезпечуючи швидкість гідрування органічних сполук у діапазоні  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  моль $\cdot$ с $^{-1}$  $\cdot$ г $^{-1}$  як у газовій, так і в рідкій фазі. ЕВ-300 виявлено як найбільш активний каталізатор гідрування 4-нт у рідкій фазі.

Дослідження каталітичних властивостей вуглецевих наноматеріалів у реакціях гідрування у рідкій фазі показує, що збільшення каталітичної активності у реакціях гідрування досягається одержанням вуглецевих наноматеріалів з розвиненою поверхнею, високим ступенем графітизації, в комбінації з ділянками з високою кривизною поверхні, що призводить до зміни локальної електронної густини  $\pi$ -спряженої системи графенової площини та сприяє адсорбції водню. Необхідним також є наявність структурних поверхневих дефектів, в першу чергу дефектів типу «вакансія», які розглядаються як центри адсорбції водню, та гідроксильних груп, які сприяють поверхневій міграції водню. У випадку гідрування нітросполук у рідкій фазі висока ефективність процесу досягається у протоніоакцепторних розчинниках, таких як піридин, або нижчих спиртах, таких як метанол.

**Шостий розділ** присвячений дослідженню каталітичних властивостей вуглецевих наноматеріалів, а саме ВНТ та ВОГ, у газофазних реакціях дегідрування етану та перетворення метанолу. Термодинаміка дегідрування етану, що є зворотним процесом до процесу гідрування етилену, визначає, що рівновага зсувається у бік продуктів дегідрування лише за температур вищих за 500 °С та низького тиску, враховуючи збільшення об'єму при перебігу процесів дегідрування.



**Рис.12.** Температурна залежність швидкості утворення етилену та метану на А-ВОГ-Н<sub>2</sub> та 35-ВНТ.  $r$ -швидкість утворення етилену або метану. Умови реакції: наважка каталізатору 500 мг, швидкість потоку  $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_6$  (1:1) 10 мл/хв.



**Рис.13.** Вплив концентрації  $\text{H}_2$  на швидкість утворення етилену та метану (вгорі) та селективність за етиленом (внизу). Швидкість потоку - 20 мл/хв, температура - 700 °С,  $P(\text{C}_2\text{H}_6)$  - 500 мбар.

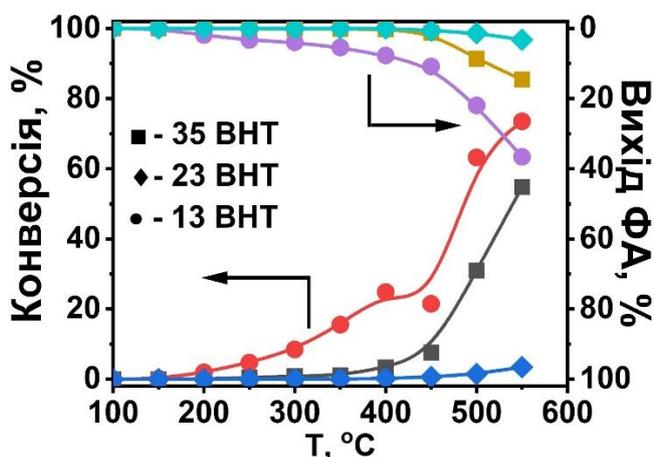
На рис.12. наведено температурну залежність швидкості утворення етилену та метану в реакції дегідрування етану. Реакція перебігає за температур 550°C та вище. Швидкість витрати етану зростає з  $2 \cdot 10^{-11}$  моль·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> за 550°C до  $1,7 \cdot 10^{-9}$  моль·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> для 35-ВНТ за 700°C і з  $4,3 \cdot 10^{-11}$  моль·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> за 550°C до  $1,4 \cdot 10^{-9}$  моль·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> для А-ВОГ-Н<sub>2</sub> за 700°C. За 700°C конверсія етану становить 8,5% для 35-ВНТ і 4% для А-ВОГ-Н<sub>2</sub>. Ефективна енергія активації  $E_{\text{ef}}$  для дегідрування етану становить  $E_{\text{ef}}=200$  кДж/моль для 35-ВНТ. За температур  $\leq 700^\circ\text{C}$  відбувається лише дегідрування етану. За температур  $>700^\circ\text{C}$  відбувається також піроліз етану на стінках реактора, що призводить до часткового перетворення етану на вуглець, що було підтверджено контрольним експериментом із використанням заповненого кварцем реактора.

Цільовими продуктами реакцій дегідрування алканів є головним чином ненасичені вуглеводні, а метан є небажаним продуктом. Загальна стратегія щодо підвищення селективності за алкенами на вуглецевих наноматеріалах не сформульована. У зв'язку з цим було досліджено можливість утворення метану шляхом гідрогенолізу етану в надлишку водню на А-ВОГ-Н<sub>2</sub> та 35-ВНТ за 700°C. Вплив концентрації Н<sub>2</sub> на швидкість утворення етилену та метану та селективність за етиленом проілюстровано на рис.13. Додавання Н<sub>2</sub> призводить до зниження швидкості реакції. Селективність за етиленом не залежить від концентрації Н<sub>2</sub>, що свідчить про паралельні механізми утворення метану та етилену. Відповідно, етан і водень адсорбуються на одних і тих самих адсорбційних центрах. Таким чином, надлишок водню перешкоджає адсорбції та каталітичним перетворенням етану, що є головною відмінністю у каталітичних властивостях вуглецевих наноматеріалів і металів, оскільки метали є каталітично активними в гідрогенолізі алканів навіть за низьких температур.

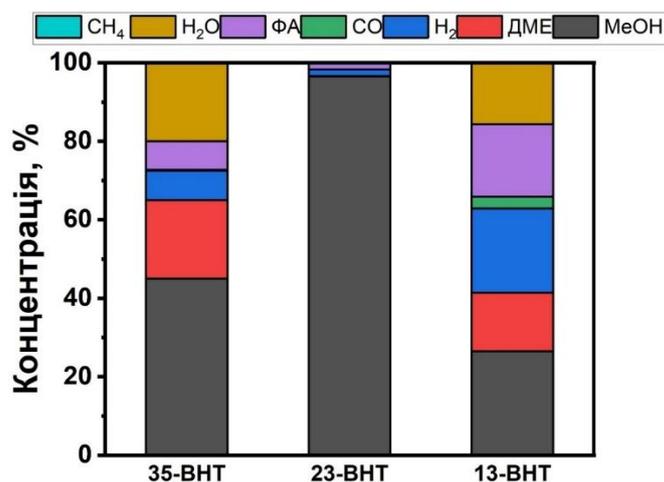
Таким чином, на прикладі дослідження каталітичних властивостей ВОГ та ВНТ продемонстрована каталітична активність вуглецевих наноматеріалів у реакціях дегідрування етану. Вперше було продемонстровано каталітичну активність нановуглецевих матеріалів у прямому дегідруванні етану та показано відмінність каталітичних властивостей ВОГ та ВНТ. А саме, ВНТ є більш активним каталізатором, але менш селективним по етилену у порівнянні з ВОГ. Обидва типи матеріалів стабільні за  $\leq 700^\circ\text{C}$  протягом 72 годин і демонструють селективність за етиленом 80-90%. Етан і водень адсорбуються на одних і тих самих адсорбційних центрах, а водень пригнічує дегідрування етану. Співставлення каталітичної активності ВОГ у гідруванні етилену та дегідруванні етану показує, що серед зразків ВОГ найбільш активним є G-ВОГ, що вказує на те, що певні стадії обох процесів перебігають на однакових активних центрах.

Каталітичні властивості 13-ВНТ, 23-ВНТ та 35-ВНТ було досліджено у перетворенні метанолу. Всі три ВНТ проявляють каталітичну активність у перетворенні метанолу за температур вищих за 100 °C. Продуктами перетворення є диметиловий ефір (ДМЕ), формальдегід (ФА), вода, водень, монооксид вуглецю та метан. Інших продуктів не виявлено. Таким чином, перетворення метанолу на ВНТ перебігає як по кислотно-основному, так і по окисно-відновному шляху перетворення. Визначений вуглецевий баланс становив 99 – 100%. На рис.14 наведено температурну залежність конверсії метанолу та виходу ФА.

Склад продуктів перетворення метанолу за 550 °С представлений на рис.15, свідчить про те, що 23-ВНТ забезпечує високу селективність за метаном, тоді як 23-ВНТ має найнижчу каталітичну активність. Це вказує на те, що перетворення метанолу шляхом окислювально-відновної реакції відбувається значно повільніше, у порівнянні з кислотно-основним перетворенням. За температури 550 °С на 13-ВНТ утворюється 14,9 об.% ДМЕ і 18,5 об.% ФА, тоді як найвищий вміст ДМЕ становить 20 об.% для 35-ВНТ.



**Рис.14.** Температурні залежності конверсії метанолу та виходу (мол.) ФА для ВНТ. Витрата газової суміші 50 мл/хв  $\text{Ar}$ , 20 мл/хв  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 100 мг каталізатору.



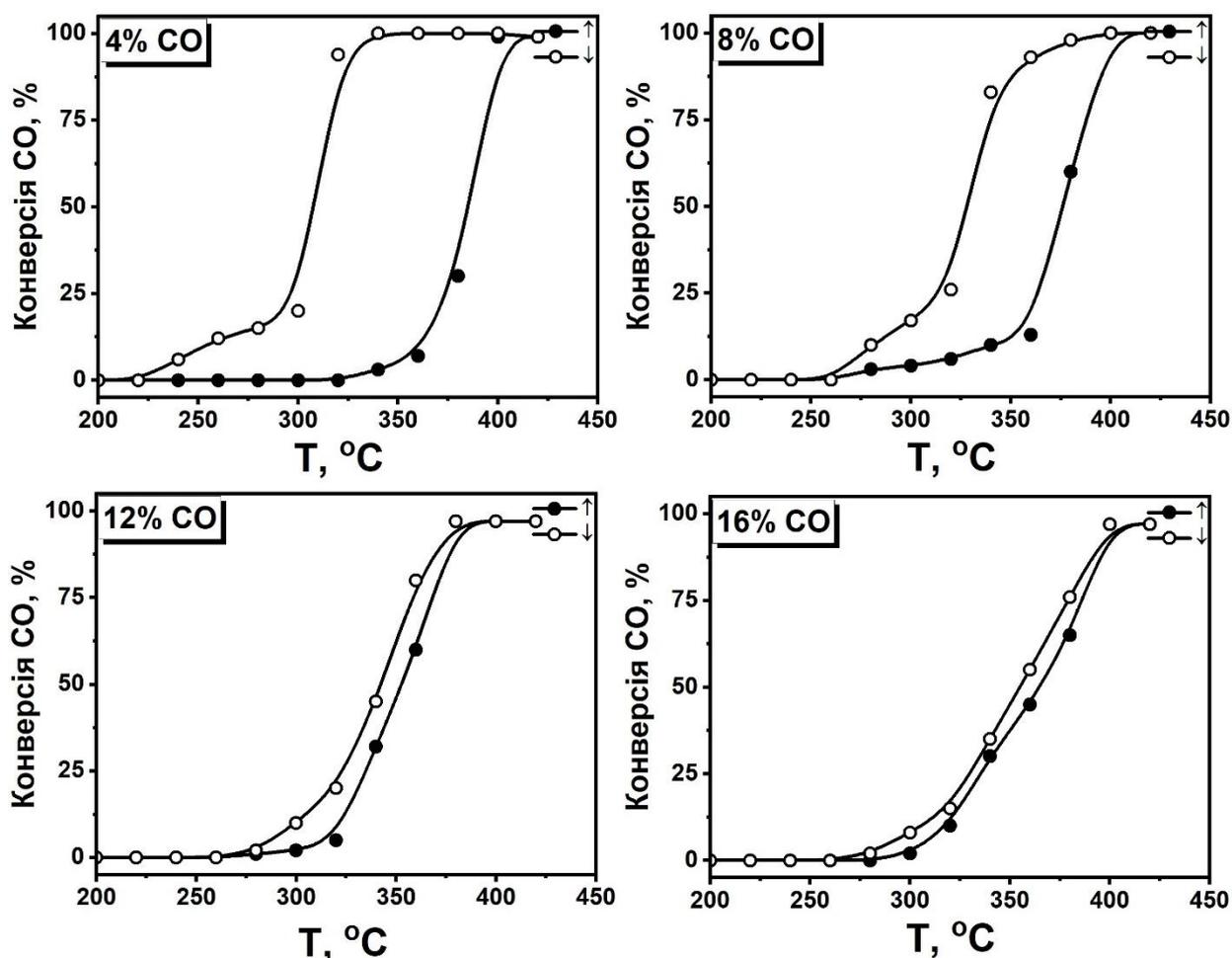
**Рис.15.** Склад суміші після каталітичного перетворення метанолу за 550 °С. Витрата газової суміші 50 мл/хв  $\text{Ar}$ , 20 мл/хв  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 100 мг каталізатору.

Показано, що для ВНТ досягається висока каталітична активність та стабільність у перетворенні метанолу. 13-ВНТ, зразок із найвищим вмістом кисню та дефектністю, показує високу стабільність за 550 °С з виходом 36,7% для ФА та низькою  $E_a$  30,5 кДж·моль<sup>-1</sup>. Одержані висновки частково підтверджують результати, представлені в літературі, які показують, що карбоксильні групи є активними центрами для утворення ДМЕ. Проведене теоретичне моделювання з використанням досліджень методом DFT на основі участі дефекту типу «вакансія» (SV) і метанолу дає нове розуміння механізму дегідрування метанолу. Дефекти типу подвійна «вакансія» (DV) не забезпечують каталітичного перетворення метанолу внаслідок необоротної реакції з утворенням метану. Отримані результати підтверджують експериментальні висновки, які показали, що утворення формальдегіду відбувається не тільки за участю карбонільних груп, але й SV.

Таким чином, одержані результати вказують на те, що у реакціях дегідрування етану та метанолу активними центрами є не тільки поверхневі віцинальні карбонільні групи, а й поверхневі дефекти, зокрема дефекти типу «вакансія». За низьких температур основний внесок у реакцію дегідрування вносять карбонільні групи, тоді як за високих температур суттєва частка каталітичних перетворень перебігає на поверхневих дефектах. Відповідно, висока стабільність вуглецевих наноматеріалів, таких як ВНТ та ВОГ, у реакціях дегідрування зумовлена високою

стабільністю поверхневих дефектів які є активними центрами на яких відбувається основна кількість каталітичних перетворень за високих температур.

У **сьомому розділі** представлено каталітичні властивості металовмісних композитів на основі вуглецевих наноматеріалів та поліанілінів у реакціях гідрування у газовій та рідкій фазах, дегідрування та у реакції водяного зсуву (РВЗ). Каталітичну активність нанокompозитів з нанесеними на ВНТ наночастинками заліза (Fe/ВНТ) та композитів що містять нанесені на оксидні носії вуглецеві точки (ВТ) та Rh було досліджено у РВЗ. Каталітичні властивості нанокompозитів Ni@ВНТ було досліджено у газофазних процесах гідрування етилену, дегідрування етану, РВЗ та у процесах гідрування 4-нт та  $\alpha$ -метилстиролу у рідкій фазі.

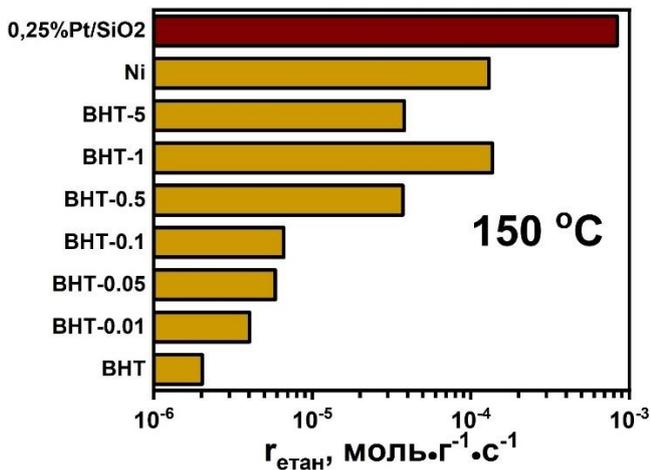


**Рис.16.** Температурні залежності конверсії CO у РВЗ для 3%  $Fe_xO_y$ /ВНТ за різних концентрацій CO: вода 22 кПа, CO – 4-16 кПа.

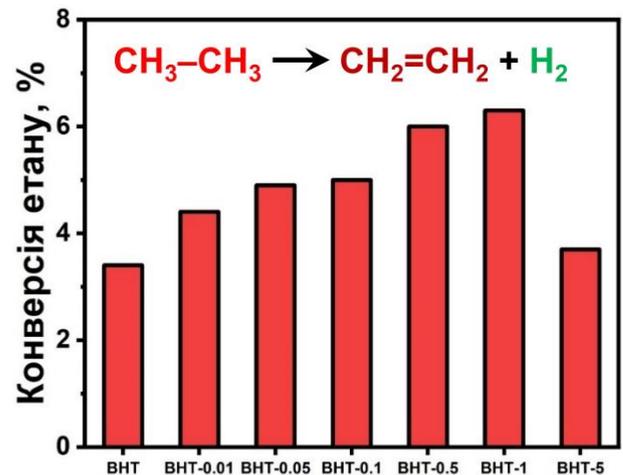
Каталітичні властивості 3% $Fe_xO_y$ /ВНТ досліджено в РВЗ в інтервалі температур 200 – 450 °С. Утворення метану не спостерігалось, відповідно, перебігає тільки РВЗ. Ефект зміни співвідношення вода/CO у РВЗ було встановлено за постійного вмісту пари (22 кПа), зміни частки CO в реакційній суміші в діапазоні 4-16 кПа, гелій використовували як баланс, що забезпечує співвідношення водяної пари до CO в реакційній суміші: 5,50:1, 2,75:1, 1,83:1 і 1,38:1. На рис.16 представлена температурна залежність конверсії CO для 3% $Fe_xO_y$ /ВНТ для різних концентрацій CO при підвищенні та зниженні температури. У випадку концентрації

CO 4%, підвищення температури від 340 °C до 400 °C призводить до монотонного збільшення конверсії CO, що досягає 99%. В той же час, зниження температури від 400 °C до 340 °C не призводить до зменшення конверсії, яка залишається стабільно 99%. Подальше зниження температури призводить до швидкого зниження конверсії до 20% за 300 °C. Таким чином, утворюється гістерезис, ширина якого становить 75 °C. Відтворюваність отриманих результатів встановлювали триразовим повторенням експерименту. Збільшення концентрації CO від 4 до 16 кПа з відповідним зменшенням співвідношення  $H_2O/CO$  призводить до зменшення ширини петлі гістерезису від 75 °C до 10 °C. Також спостерігалось зниження температури реакції, починаючи з 340 °C до 280 °C. Показано, що ВНТ не є активними у РВЗ.

Проведенні дослідження стабільності катализатора  $3\%Fe_xO_y/VNT$  показали, що петля гістерезису виникає внаслідок окислювально-відновних перетворень оксидів заліза ( $Fe_2O_3-Fe_3O_4$ ), які включають відновлення  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$  відновником CO за низьких температур і зворотне окиснення водою за високих температур. Таке припущення підтверджується результатами каталітичної активності  $Fe_xO_y/VNT$  з різним вмістом заліза.



**Рис.17.** Порівняння активності 13-ВНТ (на рис. ВНТ), Ni@ВНТ, порошку Ni (4,7 мкм) катализатора 0,25% Pt/SiO<sub>2</sub> у гідруванні етилену за 150 °C. Умови: тиск – 1 бар; швидкість потоку – 50 мл/хв; 90% H<sub>2</sub>, 10% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.



**Рис. 18.** Вплив вмісту Ni на конверсію етану у прямому дегідруванні етану. Умови: Маса наважки 250 мг, швидкість потоку Ar/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (1:1) 10 мл/хв, температура 700 °C, 1 бар.

Таким чином, катализатор  $Fe_xO_y/VNT$  з низьким вмістом заліза (3%) проявляє високу каталітичну активність в реакції водяного зсуву за високої температури, а саме конверсією CO за 400 °C становить 99%. Також такий катализатор характеризується малою площею поверхні та відсутністю мікропор. Наноструктурована морфологія  $3\%Fe_xO_y/VNT$  з ізольованими наночастинками оксиду заліза на вуглецевих нанотрубках забезпечує високу каталітичну активність порівняно з непромотованими катализаторами на основі ВНТ з нанесеною платиною або нікелем. Представлені результати вказують на те, що системи на основі  $Fe_xO_y/VNT$  можуть бути перспективними у РВЗ внаслідок високої стабільності. Крім

того, використання вуглецевих нанотрубок як носія має високий потенціал для розробки стабільних каталізаторів з низьким вмістом металу та високою продуктивністю.

На рис.17. представлено порівняння каталітичної активності, вираженої як кількість етану, що утворюється на грам зразка за секунду ( $r_{\text{етан}}$ ), 13-ВНТ, Ni@ВНТ, порошку Ni та каталізатору з нанесеним на силікагель 0,25% Pt, в процесі гідрування етилену за 150 °С. Каталітичні властивості порошку Ni високої чистоти з розміром частинок 4,7 мкм, що було встановлено методом хемосорбції CO, порівнювали з каталітичними властивостями зразків 13-ВНТ та Ni@ВНТ. Експеримент проводився за низьких конверсій, в умовах відсутності термодинамічних обмежень.

На рис.18 представлено конверсію етану для 13-ВНТ і Ni@ВНТ у реакції прямого дегідрування етану. Продуктами реакції є етилен, метан та водень. Збільшення вмісту Ni у ВНТ призводить до збільшення конверсії етану з 3,4% для 13-ВНТ до 6,5% для ВНТ-1, що характеризується швидкістю витрати етану для 13-ВНТ  $0,5 \text{ мкмоль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$  і  $0,93 \text{ мкмоль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$  для ВНТ-1. Подальше збільшення вмісту Ni призводить до зниження конверсії етану до 3,7% для ВНТ-5. Селективність щодо етилену зростає з 58% для 13-ВНТ до 63,6% для ВНТ-1 зі значним зростанням до 76,7% для ВНТ-5. Масивний Ni неактивний у дегідруванні етану, що є наслідком швидкої дезактивації поверхні Ni внаслідок завуглецювання.

У таблиці 3. представлено результати гідрування 4-нт до 4-толуїдину та  $\alpha$ -метилстиролу до кумолу у рідкій фазі для 13-ВНТ та Ni@ВНТ. Усі зразки виявляють каталітичну активність у зазначених реакціях. Збільшення вмісту Ni приводить до підвищення конверсії, яка по відношенню до обох субстратів є співставною. Відповідно, можна зробити висновок, що швидкості гідрування 4-нт та  $\alpha$ -метилстиролу є близькими. Незначна конверсія  $\alpha$ -метилстиролу в холостому експерименті може бути пов'язана з реакцією парів  $\alpha$ -метилстиролу на стінках реактора з нержавіючої сталі. Швидкості гідрування, які визначали для конверсій  $\leq 20\%$ , становлять  $0,2 \text{ мкмоль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$  для 4-нт та  $0,134 \text{ мкмоль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$  для  $\alpha$ -метилстиролу на 13-ВНТ. ВНТ-5 демонструє найвищу каталітичну активність  $5,8 \text{ мкмоль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$  при гідруванні 4-нт, швидкість гідрування  $\alpha$ -метилстиролу для ВНТ-1 становить  $10,3 \text{ мкмоль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ . Порівняння отриманих швидкостей гідрування в рідкій фазі зі швидкостями гідрування етилену на Ni@ВНТ показало, що дані швидкості є одного порядку. Відповідно, ВНТ-1 забезпечує найвищу каталітичну активність у гідруванні  $\alpha$ -метилстиролу, а також є найбільш активним для гідрування етилену, тоді як ВНТ-5 має найвищу активність у гідруванні 4-нт. Такі результати свідчать про суттєву різницю між механізмом реакції гідрування зв'язку C=C та нітрогрупи, що обумовлено різницею у хімічних властивостях двох різних активних центрів.

Таким чином, продемонстровано можливість синтезу нанокompatитів Ni@ВНТ з використанням техніки імпрегнування, що призводить до утворення наночастинок Ni, інкапсульованих у зовнішніх стінках ВНТ та повністю покритих вуглецем. Така інкапсуляція запобігає контакту Ni з повітрям та реакційним середовищем. Дослідження каталітичних властивостей нанокompatитів Ni@ВНТ показало, що збільшення вмісту Ni підвищує їх каталітичну активність у реакціях

гідрування як у газовій, так і в рідкій фазі за участю молекулярного водню, а також у дегідруванні етану. На підставі одержаних результатів можна запропонувати, що перенесення заряду з металічного Ni на ВНТ відіграє ключову роль у регулюванні каталітичної активності Ni@ВНТ, хоча такий ефект може компенсуватися високим вмістом кисню та дефектністю ВНТ. Інкапсуляція наночастинок Ni не призводить до виникнення нових активних центрів, і механізм реакції гідрування для композитів Ni@ВНТ ідентичний механізму для ВНТ. Відповідно, матеріали з інкапсульованими наночастинками металів демонструють перспективність з точки зору одержання нановуглецевих каталізаторів для реакцій гідрування.

**Таблиця 3.** Гідрування 4-нт в 4-толуїдин і  $\alpha$ -метилстиролу в кумол на 13-ВНТ і Ni@ВНТ.\*

Зразок	Конверсія, %	
	4-нт	$\alpha$ -метилстирол
-	-	1.6
13-ВНТ	11.8	11.6
ВНТ-0.01	11.9	18.7
ВНТ-0.05	11.5	19
ВНТ-0.1	12.5	28.4
ВНТ-0.5	15	55.5
ВНТ-1	54.3	100
ВНТ-5	100	69
‡ВНТ-1	18.7	88.8
‡ВНТ-5	66.2	21

\*1,5 ммоль 4-нт, або 1 ммоль  $\alpha$ -метилстиролу, 10 мг каталізатору, 10 мл гексану, 40 бар  $H_2$ , 150 °С, час реакції 24 години;

‡7,5 ммоль 4-нт, або 10 ммоль  $\alpha$ -метилстиролу, 10 мг каталізаторів, 10 мл гексану, 40 бар  $H_2$ , 150 °С, час реакції 24 години.

Дослідження зразків з нанесеними ВТ у РВЗ показали, що продуктами каталітичного перетворення були тільки водень та вуглекислий газ. Утворення метану чи інших продуктів не спостерігалось. Вихідні оксидні носії, що не містять нанесених ВТ та Rh не проявляють каталітичну активність у РВЗ в досліджуваних умовах. Нанесення ВТ призводить до появи каталітичної активності отриманих зразків за температур вище 250 °С. Найвища швидкість реакції досягається за температури 450 °С. Найнижча температура початку реакції спостерігається для зразка з нанесеними ВТ на  $ZrO_2$ .

Нанесення Rh веде до істотного збільшення каталітичної активності композитів. У присутності композитів Rh-ВТ- $M_xO_y$  початок реакції фіксується за температури 200 °С, і досягається швидкість перетворення CO на два порядки вища, у порівнянні з нанесеними ВТ на оксиди. За низьких температур найбільш активним є зразок на основі силікагелю, а за температур 350–420 °С значно переважає в активності зразок на основі оксиду цирконію. За температури  $\geq 450$  °С каталітична активність Rh-ВТ- $ZrO_2$  суттєво зменшується. Така зміна активності, ймовірно, обумовлена агломерацією наночастинок Rh за високих температур, що є наслідком

високої поверхневої концентрації Rh, та, як наслідок, призводить до зменшення питомої площі поверхні активної фази. Порівняння структурних і каталітичних характеристик досліджених зразків показує, що зростання питомої каталітичної активності збільшується зі збільшенням поверхневої концентрації родію:



Таким чином, на прикладі систем BT- $M_xO_y$  ( $M = \text{Si, Al та Zr}$ ) вперше показано, що вуглецьвмісні матеріали, що не містять метал, проявляють каталітичну активність у РВЗ. Додаткове нанесення Rh зумовлює збільшення каталітичної активності отриманих композитів на два порядки. Використання носія з низькою площею поверхні, а саме  $\text{ZrO}_2$ , дозволяє підвищити каталітичну активність за рахунок високої поверхневої концентрації активної фази. Найбільша швидкість РВЗ, досягається для каталізатора Rh-BT- $\text{ZrO}_2$  за температури 430 °С та становить 1,9 ммоль/(с·м<sup>2</sup>).

## ВИСНОВКИ

1. Проведений аналіз літератури показав відсутність досліджень присвячених впливу структури вуглецевих наноматеріалів на їх каталітичні властивості у реакціях гідрування молекулярним воднем та, визначенню активних центрів таких реакцій. Встановлення основних закономірностей та виявлення впливу структурних характеристик та функціонального складу поверхні вуглецевих наноматеріалів, що не містять метал, на їх каталітичні властивості у реакціях гідрування та дегідрування органічних сполук є необхідною умовою створення нового типу вуглецевих та вуглецьвмісних каталізаторів гідрування. Відповідно, в рамках даної роботи встановлено вплив основних структурних характеристик та функціонального складу поверхні вуглецевих наноматеріалів на їх каталітичні властивості, зокрема на каталітичну активність, селективність, стабільність, у гетерогенно-каталітичних процесах гідрування етилену, ацетилену, 4-нітротолуолу та  $\alpha$ -метилстиролу.

2. На підставі дослідження каталітичних властивостей вуглецевих та вуглецьвмісних матеріалів була виявлена їх каталітична активність у реакціях гідрування органічних речовин. На прикладі гідрування етилену у газовій фазі на відновленому оксиді графену вперше експериментально виявлена каталітична активність вуглецевого наноматеріалу у реакціях гідрування воднем за атмосферного тиску. На основі аналізу структурних характеристик, типу та вмісту поверхневих функціональних груп різних вуглецевих матеріалів, зокрема вуглецевих нанотрубок, відновленого оксиду графену, та ін., та їх каталітичної активності у гідруванні етилену показано, що найбільша каталітична активність досягається для графітізованих вуглецевих наноматеріалів, що містять структурні дефекти. Збільшення вмісту кисню та збільшення вмісту аморфної фази призводять до зменшення їх каталітичної активності. Відповідно, каталітична активність вуглецевих наноматеріалів головним чином зумовлена наявністю поверхневих графенових ділянок та дефектів.

3. На основі порівняння швидкостей гідрування сполук з ненасиченим подвійним зв'язком у рідкій та у газовій фазах показано, що спостерігається симбатна залежність каталітичної активності вуглецевого наноматеріалу у гідруванні етилену та каталітичної активності у гідруванні ненасичених органічних

сполук у рідкій фазі, що узгоджується з принципом лінійних співвідношень вільних енергій. Показано, що така симбатна залежність також в певних межах виконується для гідрування нітросполук у рідкій фазі. На прикладі гідрування 4-нітротолуолу у присутності вуглецевих нанотрубок показано, що процес гальмується водою. Проведення процесу у присутності протоногенних сполук призводить до зменшення швидкості гідрування, в той час як протоноакцепторні речовини, такі як піридин, сприяють її збільшенню, що зумовлено транспортуванням водню розчинником. Експериментальним шляхом показано, що повторне використання ВНТ у гідруванні 4-нітротолуолу призводить до зменшення конверсії, що може бути обумовлено дезактивацією ВНТ внаслідок окиснення поверхні нітрогрупою.

4. Вперше було продемонстровано здатність вуглецевих наноматеріалів проявляти каталітичну активність у прямому дегідруванні етану. На основі порівняння швидкості перетворення етану показано що вуглецеві нанотрубки характеризуються більшою активністю та меншою селективністю за етиленом у порівнянні з відновленим оксидом графену. Вуглецеві нанотрубки та відновлений оксид графену проявляють високу стабільність за температур менших за 700 °C та селективність за етиленом 80-90%. На підставі дослідження кінетики процесу показано, що адсорбція етану та водню відбувається на центрах однієї природи. Співставлення каталітичної активності зразків відновленого оксиду графену, що мають суттєву відмінність у вмісті аморфної фази у гідруванні етилену та дегідруванні етану виявлено, що G-VOG є найбільш активним в обох процесах, що вказує на участь однакових активних центрів.

5. На підставі аналізу результатів дослідження вуглецевих наноматеріалів у реакціях гідрування органічних сполук у рідкій та газовій фазах встановлено що висока каталітична активність досягається для вуглецевих наноматеріалів з розвиненою поверхнею, високим ступенем графітизації, в комбінації з низьким вмістом карбоксильних груп, що призводить до зміни локальної електронної густини  $\pi$ -спряженої системи графенової площини та сприяє адсорбції водню. Наявність структурних поверхневих дефектів, в першу чергу дефектів типу «вакансія», які є центрами адсорбції водню, та поверхневих гідроксильних груп, які сприяють поверхневій міграції водню, також збільшує швидкість процесів гідрування.

6. Дослідження каталітичних властивостей вуглецевих нанотрубок у перетворенні метанолу показало, що основними продуктами є диметиловий ефір та формальдегід та незначна кількість метанолу розкладається з утворенням CO та  $H_2$ , що зумовлено біфункціональною природою вуглецевих наноматеріалів. Продемонстровано, що каталітичні властивості ВНТ істотно залежать від їх структури, типу та вмісту поверхневих функціональних груп, дефектності поверхні, таким чином, що для високодефектних та окислених ВНТ досягається висока каталітична активність та стабільність. Використання методу теорії густини функціоналу дозволило визначити структурний дефект типу «вакансія» як новий тип активного центру дегідрування метанолу на вуглецевих наноматеріалах. На основі порівняння каталітичних властивостей ВНТ у реакціях дегідрування етану та метанолу встановлено, що активними центрами реакцій дегідрування є не тільки поверхневі віцинальні карбонільні групи а й поверхневі дефекти типу «вакансія».

7. Одержано нанофазний каталізатор Ni@ВНТ з наночастинками Ni, інкапсульованими у зовнішніх стінках вуглецевих нанотрубок та повністю покритих вуглецем, що запобігає контакту Ni з реакційним середовищем. Показано, що збільшення вмісту Ni підвищує каталітичну активність Ni@ВНТ у дегідруванні етану та у реакціях гідрування органічних сполук як у газовій, так і в рідкій фазі, що може бути зумовлено перенесенням заряду з металічного Ni на ВНТ. На прикладі систем з нанесеними вуглецевими точками на такі оксиди, як SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та ZrO<sub>2</sub>, вперше показано, що вуглецьвмісні матеріали, що не містять метал, проявляють каталітичну активність у реакції водяного зсуву. Додаткове нанесення Rh зумовлює збільшення каталітичної активності отриманих нанофазних каталізаторів на два порядки. Дослідження каталітичної активності нанокомпозитів з нанесеними монодисперсними залізовмісними наночастинками виявило високу каталітичну активність таких каталізаторів у реакції водяного зсуву за умов низького вмісту металу.

8. Базуючись на кореляції між каталітичною активністю вуглецевих матеріалів у гідруванні сполук з ненасиченим зв'язком та вмістом графітізованої фази висунуто припущення, що каталітична активність вуглецевих наноматеріалів головним чином зумовлена наявністю поверхневих  $\pi$ -спряжених ділянок. З метою верифікації такого припущення було досліджено каталітичні властивості спряжених полімерних матеріалів у реакціях гідрування органічних сполук молекулярним воднем. На прикладі дедопованого поліаніліну у формі основи емеральдину (ЕВ) для серії зразків оброблених у відновній атмосфері за температур 200-400 °С вперше продемонстровано каталітичну активність поліаніліну у реакціях гідрування. На підставі дослідження таких каталізаторів методами рентгенофазового аналізу, Раманівської спектроскопії та циклічної вольтамперометрії показано, що за температури 200 °С та вище відбувається часткове зшивання полімерних ланцюгів ЕВ з утворенням 3D-структури поліаніліну. Показано, що каталітична активність ЕВ суттєво залежить від температури обробки. Поліанілін, одержаний шляхом термообробки за 300 °С, є найбільш активним у реакціях гідрування у газовій та рідкій фазах, що зумовлено комбінацією таких чинників, як деблокування активних центрів та зменшення вмісту хіноїдних фрагментів.

9. На підставі одержаних результатів щодо впливу структурних характеристик, а також типу та вмісту поверхневих функціональних груп на каталітичну активність вуглецевих наноматеріалів у реакціях гідрування органічних сполук молекулярним воднем розроблено каталізатор який не містить метал для промислового процесу селективного гідрування ацетилену у надлишку етилену. На підставі добору структурних та функціональних характеристик було створено нановуглецевий каталізатор який проявляє високу каталітичну активність у гідруванні ацетилену та є малоактивним у гідруванні етилену. Використання такого каталізатору дозволяє досягнути продуктивності у 11,2 г перетвореного ацетилену на грам каталізатору на годину з селективністю за етиленом 99% за умов 100% конверсії.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Перхун Т.И., **Бычко И.Б.**, Трипольский А.И., Стрижак П.Е. Каталитические свойства графенового материала в реакции гидрирования этилена // Теорет. и эксперим. химия. – 2012. – Т. 48, № 6. – С. 345–348. doi:10.1007/s11237-013-9282-1 Sc, WoS UA/Q3.
2. Лемеш Н.В., **Бычко И.Б.**, Калишин Е.Ю., Стрижак П.Е. “Гетерогенно-каталитическое получение азотсодержащих углеродных макротрубок из ацетонитрила с использованием наночастиц железа”// Теорет. и эксперим. химия.- 2016.-Т.52, №3.- С.170-174. doi:10.1007/s11237-016-9465-7 Sc, WoS UA/Q4.
3. Е.Ю.Калишин, В.В. Ордынский, **И.Б. Бычко**, З.В. Кайданович, А.И. Трипольский, П.Е. Стрижак «Размерный эффект в реакции гидрирования этилена на катализаторах палладия, нанесенных на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>», Теорет. и эксперим. химия.- 2016, Т. 52, № 6, С. 362-366. doi:10.1007/s11237-017-9491-0 Sc, WoS UA/Q4.
4. Е.Ю.Калишин, В.В. Ордынський, **І.Б. Бичко**, З.В. Кайданович, А.І. Трипольський, П.Є. Стрижак «Особенности агрегации монодисперсных наночастинок палладия нанесенных на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>» Фізика і хімія твердого тіла 2016. – Т. 17. – № 6. С. 487 – 492. doi:[10.15330/pcss.17.4.487-492](https://doi.org/10.15330/pcss.17.4.487-492).
5. **I. Bychko**, A. Abakumov, N. Lemesh, P. Strizhak Catalytic activity of multi-wall carbon nanotubes in the acetylene hydrogenation, ChemCatChem – 2017, Vol.9, Iss.24, P.4470–44749. doi:10.1002/cctc.201701234 Sc/Q1.
6. А.А.Абакумов, **И.Б.Бычко**, А.С.Николенко, П.Е.Стрижак, Зависимость структуры многослойного оксида графена от степени графитизации исходного графита Теорет. и эксперим. химия.- 2018, Т. 54, №3. – С. 168–174. doi:10.1007/s11237-018-9560-z Sc, WoS UA/Q4.
7. А.А.Абакумов, **И.Б.Бычко**, А.С.Николенко, П.Е.Стрижак, Каталитическая активность восстановленного N-допированного оксида графена в реакциях гидрирования этилена и ацетилену, Теорет. и эксперим. химия.- 2018, Т. 54, №4. - С. 201–207. doi:10.1007/s11237-018-9566-6 Sc, WoS UA/Q4.
8. **Igor Bychko** & Peter Strizhak, Carbon nanotubes catalytic activity in the ethylene hydrogenation; Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures – 2018, V.26, №12, pp. 804-809. doi:10.1080/1536383X.2018.1502176 Sc/Q2.
9. **И.Б. Бычко**, А.А. Абакумов, П.Е. Стрижак, Влияние способа получения восстановленного оксида графена на его каталитическую активность в реакции гидрирования этилена // Теорет. и эксперим. химия. – 2019. – Т 55, № 4. С. 248-253. doi:10.1007/s11237-019-09619-0 Sc, WoS UA/Q3.
10. Yevhen Y. Kalishyn, Vladislav V. Ordynskiy, Mykola V. Ishchenko, **Igor B. Bychko**, Zinaida V. Kaidanovych, Andrii I. Trypolskyi and Peter E. Strizhak, Synthesis and Thermal Stability of Palladium Nanoparticles Supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Current Nanomaterials, 2020, 5, 79-90. doi:10.2174/2405461505666191220114659 Sc(з 2020)/Q4.
11. **Igor Bychko**, Alexander Abakumov, Andrii Nikolenko, O. V. Selyshchev, D. R. T. Zahn, Vyacheslav O. Khavrus, Jianguo Tang, Peter Strizhak, Ethane Direct Dehydrogenation over Carbon Nanotubes and Reduced Graphene Oxide,

ChemistrySelect, Volume 6, Issue 34, 2021, Pages 8981-8984. doi:10.1002/slct.202102493 Sc, WoS/Q2.

12. О.О. Абакумов, **І.Б. Бичко**, А.І. Трипольський, Структурні характеристики оксиду графену, відновленого гідразином та воднем. Теорет. та експерим. хімія. 2021. Т.57, №4, 247–252. doi:10.1007/s11237-021-09697-z Sc, WoS UA-A/Q3.
13. **I. Bychko**, A. Abakumov, O. Didenko, M. Chen, J. Tang, P. Strizhak. Differences in the structure and functionality of graphene oxide and reduced graphene oxide obtained from graphite with various origins. J.Phys.Chem.Solid. 2022, 164, 110614. doi:10.1016/j.jpcs.2022.110614 Sc, WoS/Q2.
14. **Igor Bychko**, Anastasiia Bazylevska, Vyacheslav Khavrus, Jianguo Tang, Peter Strizhak, Ni@CNT nanocomposites as novel highly effective carbocatalysts for Hydrogenation/Dehydrogenation reactions, Journal of Catalysis, 2023, V427, 115108. doi:10.1016/j.jcat.2023.115108 Sc, WoS/Q1.
15. Я.І. Курись, **І.Б. Бичко**, О.О. Парійська, О.З. Діденко, Д.О. Мазур, П.Є. Стрижак, В.Г. Кошечко, В.Д. Походенко. Карбонізований поліанілін – каталізатор процесів гідрування молекулярним воднем органічних субстратів з подвійним С=С зв'язком та нітрогрупою. Теорет. та експерим. хімія. 2023. Т.59, №3, 167–172. doi:10.1007/s11237-023-09778-1 Sc, WoS UA-A/Q3.
16. А.А. Abakumov, **I.B. Bychko**, О.О. Voitsihovska, R.M. Rudenko, P.E. Strizhak, Tuning the surface area of reduced graphene oxide by modulating graphene oxide concentration during hydrazine reduction, Materials Letters, 2024. V. 354, 135417. doi:10.1016/j.matlet.2023.135417 Sc, WoS/Q2.
17. **І.Б. Бичко**, Н.В. Власенко, Г. Р. Космамбетова, Л. Б. Харькова, О. Г. Янко, В. М. Огенко, В. І. Гриценко, П.Є. Стрижак, каталітичні характеристики Rh-вмісних нанокмпозитів на основі вуглецевих точок та оксидів Si, Al, Zr в реакції високотемпературного водяного зсуву. Теорет. та експерим. хімія. 2023. Т.59, №6, 359–364. doi:10.1007/s11237-024-09799-4 Sc, WoS UA-A/Q3.
18. **І.Б. Бичко**. Каталітичні властивості вуглецевих наноматеріалів у реакціях гідрування органічних речовин (огляд). Теорет. та експерим. хімія. - 2024. Т. 60. №4. С.201-225. doi:10.1007/s11237-025-09825-z Sc, WoS UA-A/Q3.
19. **Igor Bychko**, Alexander Abakumov, Alexey Zhokh, Andrii Trypolskyi, Oksana Kremen and Peter Strizhak, Acid–base and redox performance of carbon nanotubes in methanol conversion. Catal. Sci. Technol., 2025, 15, 1581-1593. doi:10.1039/D4CY01109K Sc/Q2.
20. **Igor B. Bychko**, Yaroslav I. Kurys, Olena O. Pariiska, Olga Z. Didenko, Denys O. Mazur, Peter E. Strizhak, Vyacheslav G. Koshechko, Vitaly D. Pohodenko, The Catalytic Activity of Polyaniline In Hydrogenation Reactions with Molecular Hydrogen. ChemPlusChem. 2025, e202400674. doi:10.1002/cplu.202400674 Sc, WoS/Q2.
21. З.В. Кайданович, **І.Б. Бычко**, Е.Ю. Калишин, А.И. Трипольский, П.Е. Стрижак Синтез, физико-химические и каталитические свойства нанокмпозитов на основе наночастиц платины и углеродных нанотрубок. - Глава 2. Новые функциональные неорганические материалы различного применения // «Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов

- химического производства», НАН Украины. – К.:Академперіодика, 2016, С. 102-112
22. Е.Ю. Калишин, В.В. Ордынський, **І.Б. Бичко**, З.В. Кайданович, А.І. Трипольський, П.Е. Стрижак Влияние природы носителя на каталитическую активность наночастиц палладия в реакции гидрирования о-нитротолуола // Допов. Нац. акад. наук Укр. - 2017. - № 3. - С. 63-69.
  23. **І.Б. Бичко**, О.О. Абакумов, А.І. Трипольський, П.Є. Стрижак, Каталітичні властивості нановуглецевих матеріалів у реакції селективного гідрування ацетилену, Розділ 4 «Створення нових енерго- і ресурсощадних та екологічно прийнятних способів», НАН України. – К.:Академперіодика, 2021, С. 280-295. doi:[10.15407/akademperiodyka.444.280](https://doi.org/10.15407/akademperiodyka.444.280).
  24. П.Є. Стрижак, Є.Ю. Калішин, **І.Б. Бичко**, В.В. Ординський «Спосіб одержання паладійвмісного каталізатора гідрування органічних сполук» // Патент України на корисну модель № 110395, опублік. 10.10.2016, Бюл. № 19.
  25. **І.Б. Бичко**, З.В. Кайданович, Є.Ю. Калішин, П.Є. Стрижак, «Спосіб одержання паладійвмісного каталізатора гідрування нітробісфталонітрилу» // Патент України на корисну модель № 133180, опублік. 25.03.2019, Бюл. № 6.
  26. Стрижак Петро Євгенович; **Бичко Ігор Богданович**; Абакумов Олександр Олександрович, «Каталізатор селективного гідрування ацетилену в етилен», Патент України на корисну модель № 139623, опублік. 10.01.2020, Бюл. № 1.
  27. Стрижак Петро Євгенович; **Бичко Ігор Богданович**; Абакумов Олександр Олександрович, «Каталізатор селективного гідрування ацетилену в етилен», Патент України на корисну модель № 145183, опублік. 25.11.2020, Бюл. № 22.
  28. В.М. Мельничук, **І.Б. Бичко**, П.Є. Стрижак, «Спосіб визначення вмісту паладію в каталізаторах паладій на вуглецевому носії» // Патент України на корисну модель № 155992, опублік. 24.04.2024, Бюл. № 17.
  29. Стрижак П.Є., **Бичко І.Б.**, Абакумов О.О. Розробка селективного гетерогенно-каталітичного процесу отримання ароматичних амініонітрilів для виробництва полімерних композиційних матеріалів // Пр. Наук. звіт. сесії цільової програми наукових досліджень НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва». - Київ, Україна, 14 грудня 2017. - 2017. - С. 56-57.
  30. Kalishyn Ye., **Bychko I.**, Kosmambetova G., Strizhak P. Stable iron nanocatalyst supported on carbon nanotubes for high-temperature water-gas shift reaction // Proc. 2nd Intern. Conf. “Innovations in Natural Science and Engineering”. - Kyiv, Ukraine, 7-10 September 2018. - 2018. - P. 203.
  31. **Bychko I.** Catalytic activity of multi-wall carbon nanotubes in the hydrogenation/dehydrogenation of C2 hydrocarbons // Proc. 14th European Congress on Catalysis “Catalysis without Borders” (EuropaCat 2019). - Aachen, Germany, 18-23 August 2019. - 2019. - A.2.203. - P. 698-699.
  32. **Bychko I.**, Strizhak P. Catalytic activity of carbon nanomaterials in the ethylene and acetylene hydrogenation // Proc. The 5th Edition of the European Graphene Forum 2019 (EGF 2019). - Lisbon, Portugal, 23-25 October 2019. - 2019. - P. 38.
  33. Носач В.В., **Бичко І.Б.** Каталітична активність нанокмпозитів з нанесеним графеном на оксиди алюмінію та магнію у реакції гідрогенізації етену // Пр. XXI

- Міжнар. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». - Київ, Україна, 20-22 травня, 2020. - 2020. - С. 216-217.
34. Мельничук В., **Бичко І.** Створення нових каталізаторів «паладій на вугіллі» // Пр. IV Міжнародної (XIV Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (ХПС-2021). - Вінниця, Україна, 23-25 березня 2021. - 2021. - С. 109.
35. Носач В.В., **Бичко І.Б.** Каталітичні властивості нанесеного оксиду графену на оксид алюмінію в реакції гідрування етилену // Пр. IV Міжнародної (XIV Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (ХПС-2021). - Вінниця, Україна, 23-25 березня 2021. - 2021. - С. 112.
36. Носач В.В., **Бичко І.Б.** Встановлення каталітичної активності нанокмполітів з графеном нанесеним на оксидні носії в реакції гідрогенізації етену // Пр. XXII Міжнар. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». - Київ, Україна, 19-21 травня 2021. - 2021. - С. 159.
37. **Bychko I.B.**, Abakumov A.A., Strizhak P.E. Catalysis of hydrogenation reactions by nanomaterials and molecular hydrogen // Proc. Ukrainian Conference with International Participation "Chemistry, Physics and Technology of Surface" devoted to the 35th anniversary of the Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine and Workshop "Nanostructures and Nanomaterials in Medicine: Challenges, Tasks and Perspectives" - Kyiv, Ukraine, 26-27 May 2021. - 2021. - P. 45.
38. **Bychko I.B.** Catalytic properties of carbon nanomaterials in hydrogenation reactions by molecular hydrogen // Chance for Science Conference 2022, a conference for academics affected by the war in Ukraine. - Leipzig, Germany, 22 April 2022.
39. Мельничук В.М., **Бичко І.Б.** Визначення вмісту паладію в каталізаторах методом рентгенофлуоресцентної спектроскопії // Пр. XXIII Міжнар. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». - Київ, Україна, 18-20 травня 2022. - 2022. - С. 18.
40. **Bychko I.B.** Progress in the catalytic properties of carbon nanomaterials in hydrogenation of organic substances // Proc. Int. Conf. "Current Problems in Catalysis" (CPC-2023). - Kyiv, Ukraine, 25-29 September 2023. - 2023. - P. 39-40.
41. Karpenko O.S., **Bychko I.B.**, Strizhak P.E. Mechanism of methanol conversion into dimethyl ether or formaldehyde on graphene-like materials with defects: quantum chemical study // Proc. Int. Conf. "Current Problems in Catalysis" (CPC-2023). - Kyiv, Ukraine, 25-29 September 2023. - 2023. - P. 63.
42. Melnychuk V.M., **Bychko I.B.** Regeneration of poisoned Pd/C catalysts in the sodium formate dehydrogenation reaction as part of the "formate/bicarbonate" cycle // Proc. Int. Conf. "Current Problems in Catalysis" (CPC-2023). - Kyiv, Ukraine, 25-29 September 2023. - 2023. - P. 105.
43. **Bychko I.B.**, Trypolsky A.I. Development of the process of biodiesel synthesis using domestic raw materials // Proc. Int. Conf. "Current Problems in Catalysis" (CPC-2023). - Kyiv, Ukraine, 25-29 September 2023. - 2023. - P. 159.

## АНОТАЦІЯ

**Бичко І.Б. Каталітичні Властивості Вуглецевих Наноматеріалів У Реакціях Гідрування Органічних Речовин** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.15 «Хімічна кінетика і каталіз». – Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України, Київ.

Дисертаційну роботу присвячено формуванню наукових засад створення високоефективних каталізаторів на основі вуглецевих наноматеріалів для гетерогенно-каталітичних процесів гідрування. Гетерогенно-каталітичні процеси гідрування органічних сполук є важливим напрямком процесів одержання цінних хімічних речовин в таких галузях як нафтохімія, фармацевтика, воднева енергетика, та широкого спектру процесів малотоннажної хімії. Конкуреноспроможність таких технологій значною мірою визначаються ефективністю перебігу каталітичних процесів велика кількість яких використовує каталізатори що містять благородні метали. Відповідно, головним чином інтерес до створення нових високоефективних каталізаторів що не містять метали, зокрема каталізаторів на основі вуглецевих наноматеріалів, зумовлений необхідністю знизити вартість каталізатора за рахунок зменшення вмісту, або заміни, дорогоцінного металу. Створення каталітичних наноматеріалів з відповідними структурним та функціональними характеристиками відкриває можливості для розроблення нових каталізаторів і ефективних каталітичних технологій, які сприяють зменшенню витрат енергетичних і сировинних ресурсів та запобігають утворенню шкідливих відходів.

Використання каталізатору на основі відновленого оксиду графену дозволило виявити здатність вуглецевих наноматеріалів проявляти каталітичну активність у реакціях гідрування етилену за атмосферного тиску. На основі порівняння каталітичної активності різних вуглецевих матеріалів у гідруванні етилену показано, що активність проявляє широкий спектр вуглецевих матеріалів. Аморфні та окислені вуглецеві матеріали не є каталітично активними, або проявляють слідову активність. Відповідно, графітізовані та відновлені, зокрема шляхом термічної обробки в атмосфері водню, вуглецеві матеріали проявляють відносно високу каталітичну активність.

Одержано, охарактеризовано та досліджено низку зразків ВОГ у реакціях гідрування та виявлено зв'язок між ступенем графітізації початкового графіту та структурними та функціональними, характеристиками. З'ясовано, що відмінність у структурі початкових графітів суттєво впливає на властивості синтезованих ОГ та ВОГ та каталітичні властивості ВОГ таким чином, що збільшення ступеня кристалічності як графіту, так і ВОГ призводить до збільшення їх каталітичної активності у реакціях гідрування.

Зазвичай продуктивність гетерогенних каталізаторів пропорційна їх питомій площі поверхні. Такий принцип виконується і для вуглецевих каталізаторів гідрування, що призводить до того, що найбільшу каталітичну активність проявляють такі вуглецеві наноматеріали як вуглецеві нанотрубки та відновлений оксид графену. Питома каталітична активність графітів є відносно високою, однак продуктивність графітів є низькою внаслідок їх малої поверхні.

Одержані експериментальні дані та аналіз даних представлених в літературі дозволили визначити можливі активні центри та механізми перебігу реакцій гідрування етилену та ацетилену. Визначено, що для досягнення високої каталітичної активності вуглецевий наноматеріал має містити графітізовану фазу, структурні поверхневі дефекти та поверхневі гідроксильні групи.

Оскільки характерною особливістю графітізованих вуглецевих наноматеріалів є розвинена поверхнева спряжена  $\pi$ -система було висунуто припущення щодо можливості прояву каталітичної активності спряжених полімерів у реакціях гідрування. Представлене припущення знайшло експериментальне підтвердження на прикладі поліаніліну. Виявлено, що дедопований поліанілін у формі основи емеральдину (ЕВ), за умови його термічної активації у атмосфері водню, проявляє каталітичну активність у реакціях гідрування у газовій та рідкій фазах. На основі досліджень структурних, функціональних та каталітичних властивостей поліанілінів знайдено, що термічна обробка в атмосфері водню призводить до часткового зшивання полімерних ланцюгів з утворенням 3D-структури поліаніліну, каталітична активність якого суттєво залежить від температури обробки.

Детальне дослідження процесів гідрування етилену та ацетилену з використанням ВОГ дозволило запропонувати підхід щодо створення ефективних каталізаторів селективного гідрування ацетилену на основі вуглецевих наноматеріалів. Використовуючи підхід, згідно якого вуглецевий наноматеріал який проявляє низьку активність у гідруванні етилену та високу активність у гідруванні ацетилену є перспективним кандидатом на створення каталізатору селективного гідрування ацетилену було запропоновано каталізатори селективного гідрування ацетилену в етилен в ацетилен-етиленовій суміші за надлишку етилену.

Дослідження процесу гідрування у рідкій фазі показало, що швидкість гідрування подвійного зв'язку сполук у рідкій та у газовій фазах є співставною, таким чином основні співвідношення одержані для модельної системи гідрування етилену можна з високою точністю перенести на системи гідрування у рідкій фазі. Детально досліджено гідрування органічних нітросполук на прикладі 4-нітротолуолу та встановлено вплив розчинника, тиску, температури та добавок на зазначений процес. Визначено основні чинники які впливають на перебіг гідрування нітроароматики та стабільність вуглецевих наноматеріалів у зазначених процесах.

Виходячи з принципу оборотності який визначає що каталітично активні матеріали у процесах гідрування є також каталітично активними у процесах дегідрування, було досліджено каталітичні властивості вуглецевих наноматеріалів у дегідруванні етану, що є зворотнім процесом до гідрування етилену. Показано високу селективність по етилену та стабільність вуглецевих наноматеріалів. Знайдено, що найбільш каталітично активний ВОГ у гідруванні етилену є також і найбільш активним у дегідруванні етану, що непрямим чином доводить участь однакових активних центрів в обох процесах.

Перетворення спиртів може перебігати як за кислотно-основним механізмом, головним чином шляхом дегідратації, та за окисно-відновним механізмом шляхом дегідрування. Дослідження каталітичних вуглецевих наноматеріалів у конверсії метанолу показало що реалізуються обидва основні шляхи перетворення метанолу,

тобто такі матеріали є біфункціональними каталізаторами. Використання інструментів квантової-механіки дозволило запропонувати новий тип активного центру дегідрування метанолу на вуглецевих наноматеріалах яким є структурний дефект типу «вакансія».

Використання вуглецевих наноматеріалів як компоненту каталізатора, зокрема носія наночастинок металів, є одним з основних шляхів застосування такого класу матеріалів. Було одержано системи з нанесеними наночастинками заліза на вуглецеві нанотрубки та досліджено каталітичні властивості таких нанофазних систем у РВЗ. Продемонстровано можливість синтезу нанофазних каталізаторів з наночастинками Ni, інкапсульованими у зовнішніх стінках ВНТ та повністю покритих вуглецем. Шар вуглецю який покриває Ni запобігає контакту Ni з повітрям та реакційним середовищем, однак інкапсульований таким чином Ni змінює електронні властивості вуглецю що призводить до зміни каталітичних властивостей таких нанофазних каталізаторів зі зміною вмісту Ni. Каталітичні властивості таких систем було досліджено у реакціях гідрування етилену та дегідрування етану, РВЗ та у гідруванні органічних сполук у рідкій фазі. Також синтезовано системи з нанесеними вуглецевими точками на оксидні носії та виявлено, що такі системи, що не містять метал, проявляють каталітичну активність у РВЗ, а додаткове нанесення Rh зумовлює збільшення каталітичної активності отриманих каталізаторів.

**Ключові слова:** вуглецеві наноматеріали, вуглецеві нанотрубки, відновлений оксид графену, гідрування, дегідрування, перетворення метанолу, реакція водяного зсуву, активність, селективність.

## SUMMARY

Bychko I. V. **Catalytic Properties of Carbon Nanomaterials in Hydrogenation of Organic Compounds** – Qualification scientific work with the rights of a manuscript.

Thesis for a scientific degree of Doctor of Chemical Sciences in specialty 02.00.15 “Chemical kinetics and catalysis”. – L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv.

The dissertation work is devoted to the formation of scientific principles for the creation of highly efficient catalysts based on carbon nanomaterials for heterogeneous catalytic hydrogenation processes. Heterogeneous catalytic hydrogenation processes of organic compounds are an important direction in the processes of obtaining valuable chemicals in such industries as petrochemistry, pharmaceuticals, hydrogen energy, and a wide range of low-tonnage chemistry processes. The competitiveness of such technologies is largely determined by the efficiency of the course of catalytic processes, a large number of which use catalysts containing noble metals. Accordingly, the main interest in the creation of new highly efficient catalysts that do not contain metals, in particular catalysts based on carbon nanomaterials, is due to the need to reduce the cost of the catalyst by reducing the content, or replacing, the precious metal. The creation of catalytic nanomaterials with appropriate structural and functional characteristics opens up opportunities for the development of new catalysts and effective catalytic technologies that

contribute to the reduction of energy and raw material consumption and prevent the formation of harmful waste.

The use of a catalyst based on reduced graphene oxide (RGO) made it possible to reveal the ability of carbon nanomaterials to exhibit catalytic activity in ethylene hydrogenation reactions at atmospheric pressure. Based on the comparison of the catalytic activity of various carbon materials in ethylene hydrogenation, it is shown that a wide range of carbon materials exhibit activity. Amorphous and oxidized carbon materials are not catalytically active or exhibit trace activity. Accordingly, graphitized and reduced, in particular by heat treatment in a hydrogen atmosphere, carbon materials are relatively highly catalytically active.

A series of samples of RGO in hydrogenation reactions were obtained, characterized, and studied, and a relationship was found between the degree of graphitization of the initial graphite and structural and functional characteristics. It was found that the difference in the structure of primary graphites significantly affects the properties of synthesized GO and RGO and the catalytic properties of RGO in such a way that an increase in the degree of crystallinity of both graphite and RGO leads to an increase in their catalytic activity in hydrogenation reactions.

Typically, the productivity of heterogeneous catalysts is proportional to their specific surface area. This principle is also observed for carbon hydrogenation catalysts, which leads to the fact that the highest catalytic activity is provided by such carbon nanomaterials as carbon nanotubes and reduced graphene oxide. The specific catalytic activity of graphites is relatively high, but the productivity of graphites is low due to its small surface area.

The obtained experimental data and the analysis of the data presented in the literature allowed to determine the possible active centers and mechanisms of the hydrogenation reactions of ethylene and acetylene. It was determined that to achieve high catalytic activity, the carbon nanomaterial should contain a graphitized phase, structural surface defects, and surface hydroxyl groups.

Since a characteristic feature of graphitized carbon nanomaterials is a developed surface conjugated  $\pi$ -system, an assumption was made regarding the possibility of providing a catalytic activity of conjugated polymers in hydrogenation reactions. The presented assumption was experimentally confirmed on the example of polyaniline. It was found that dedoped polyaniline in the form of emeraldine base (EB), subject to its thermal activation in a hydrogen atmosphere, provides catalytic activity in hydrogenation reactions in the gas and liquid phases. Based on studies of the structural, functional, and catalytic properties of polyanilines, it was found that heat treatment in a hydrogen atmosphere leads to partial crosslinking of polymer chains with the formation of a 3D structure of polyaniline, the catalytic activity of which significantly depends on the treatment temperature.

A detailed study of the hydrogenation processes of ethylene and acetylene using RGO allowed us to propose an approach to the creation of effective catalysts for the selective hydrogenation of acetylene based on carbon nanomaterials. Using the approach according to which a carbon nanomaterial that exhibits low activity in the hydrogenation of ethylene and high activity in the hydrogenation of acetylene is a promising candidate for the creation of a catalyst for the selective hydrogenation of acetylene, catalysts for the

selective hydrogenation of acetylene to ethylene in an acetylene-ethylene mixture with an excess of ethylene were proposed.

The study of the hydrogenation process in the liquid phase showed that the rate of hydrogenation of the double bond of compounds in the liquid and gas phases is comparable, thus, the main relationships obtained for the model system for the hydrogenation of ethylene can be transferred with high accuracy to hydrogenation systems in the liquid phase. Hydrogenation of organic nitro compounds was studied in detail using the example of 4-nitrotoluene, and the influence of solvent, pressure, temperature, and additives on the specified process was established. The main factors influencing the course of hydrogenation of nitroaromatics and the stability of carbon nanomaterials in the specified processes were determined.

Based on the principle of reversibility, which determines that catalytically active materials in hydrogenation processes are also catalytically active in dehydrogenation processes, the catalytic properties of carbon nanomaterials in ethane dehydrogenation, which is the reverse process to ethylene hydrogenation, were studied. High selectivity for ethylene and stability of carbon nanomaterials were shown. It was found that the most catalytically active RGO in ethylene hydrogenation is also the most active in ethane dehydrogenation, which indirectly proves the participation of the same active centers in both processes.

The conversion of alcohols can proceed both by the acid-base mechanism, mainly by dehydration, and by the redox mechanism by dehydrogenation. The study of catalytic carbon nanomaterials in methanol conversion showed that both main pathways of methanol conversion are implemented, i.e. such materials are bifunctional catalysts. The use of quantum-mechanical tools has allowed us to propose a new type of active center for methanol dehydrogenation on carbon nanomaterials, which is a structural defect of the “vacancy” type.

The use of carbon nanomaterials as a catalyst component, in particular as a support for metal nanoparticles, is one of the main ways to apply this class of materials. Systems with iron nanoparticles deposited on carbon nanotubes were obtained, and the catalytic properties of such nanophase systems in the water-gas shift reaction (WGSR) were investigated. The possibility of synthesizing nanophase catalysts with Ni nanoparticles encapsulated in the outer walls of CNT and completely covered with carbon was demonstrated. The carbon layer covering Ni prevents Ni from contacting air and the reaction medium. However, Ni encapsulated in this way changes the electronic properties of carbon, which leads to a change in the catalytic properties of such nanophase catalysts with a change in the Ni content. The catalytic properties of such systems were studied in the reactions of ethylene hydrogenation and ethane dehydrogenation, WGSR, and in the hydrogenation of organic compounds in the liquid phase. Systems with carbon dots deposited on oxide supports were also synthesized, and it was found that such metal-free systems exhibit catalytic activity in WGSR, and additional Rh deposition leads to an increase in the catalytic activity of the obtained catalysts.

**Keywords:** carbon nanomaterials, carbon nanotubes, reduced graphene oxide, hydrogenation, dehydrogenation, methanol conversion, water shift reaction, activity, selectivity.