

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ ІМ. Л. В. ПИСАРЖЕВСЬКОГО

На правах рукопису

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

Д и с е р т а ц і я

на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук

Науковий консультант:
Стрижак Петро Євгенович
академік НАН України

КИЇВ – 2026

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 вискоєфективних 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. Конкурентоспроможність 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 вискоєфективних 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 характеристиками та контрольованим складом поверхневих функціональних груп 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 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 первинних графітів суттєво впливає на властивості синтезованих ОГ та ВОГ та каталітичні властивості ВОГ таким чином, що збільшення ступеня кристалічності як графіту, так і ВОГ приводить 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 приводить 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 π -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 каталізатора 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 за етиленом 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 наночастинами заліза на вуглецеві нанотрубки та досліджено каталітичні властивості таких нанофазних систем у РВЗ. Продемонстровано можливість синтезу нанофазних каталізаторів з наночастинами 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. B. **Catalytic Properties of Carbon Nanomaterials in Hydrogenation of Organic Compounds** – Qualification scientific work with the rights of a manuscript.

Thesis for scientific degree of Doctor of Chemical Sciences in specialty 02.00.15 “Chemical kinetics and catalysis”. – L. V. Pisarzhevsky 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 π -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 ethylene 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.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ АВТОРА 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 γ -Al₂O₃», 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. Ординский, **И.Б. Бычко**, З.В. Кайданович, А.И. Трипольский, П.Е. Стрижак «Особенности агрегации монодисперсных наночастинок палладия нанесенных на γ -Al₂O₃» 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. Vycho**, 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 ацетилена, 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. Ordynskyi, 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 γ -Al₂O₃, 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 гідразинном 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, **І.В. 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 наноконкомпозитів 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, **И.Б. Бычко**, Е.Ю. Калишин, А.И. Трипольский, П.Е. Стрижак Синтез, физико-химические и каталитические свойства нанокompозитов 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, **И.Б. Бычко**, З.В. Кайданович, А.И. Трипольский, 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. **И.Б. Бычко**, О.О. Абакумов, А.И. 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, **И.Б. Бычко**, В.В. Ординський «Спосіб одержання паладійвмісного каталізатора гідрування органічних сполук» // Патент України на корисну модель № 110395, опублік. 10.10.2016, Бюл. № 19.
25. **И.Б. Бычко**, 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; **Бычко 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; **Бычко 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 амініонитрилів 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 нанокompозитів 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 нанокompозитів 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.

ЗМІСТ

Перелік умовних скорочень	21
Вступ	23
Розділ 1. Огляд каталітичних властивостей вуглецевих матеріалів у реакціях гідрування	31
1.1. Каталітичні властивості вуглецевих матеріалів у реакціях гідрування з використанням боргідриду натрію	35
1.2. Каталітичні властивості вуглецевих матеріалів у реакціях гідрування з використанням гідразину	48
1.3. Реакції гідрування з використанням інших відновників	61
1.4. Гідрування органічних сполук на вуглецевих матеріалах з використанням водню	63
1.5. Механізми реакцій гідрування	73
Висновки до розділу 1	76
Розділ 2. Експериментальна частина	79
2.1. Реактиви та обладнання	79
2.2. Методики синтезу каталізаторів	80
2.3. Методики та дослідження фізико-хімічних властивостей зразків та способи обробки отриманих результатів	83
2.4. Методики проведення каталітичних експериментів	86
2.5. Способи обробки первинних даних та встановлення кількісних характеристик	93
Розділ 3. Структурні та функціональні характеристики вуглецевих наноматеріалів та нанофазних каталізаторів на їх основі	99
3.1. Структурні та функціональні характеристики вуглецевих нанотрубок	99
3.2. Характеристики вуглецевих макротрубок	107
3.3. Вуглецеві нанотрубки з інкапсульованими наночастинками нікелю «Ni@ВНТ»	113

3.4.	Розмірні характеристики наночастинок Fe ₃ O ₄ та характеристики Fe ₃ O ₄ /ВНТ до та після реакції водяного зсуву	125
3.5.	Структурні та функціональні характеристики графітів та зразків відновлених оксидів графену	130
3.6.	Структурні та функціональні характеристики поліаніліну та продуктів його термообробки	154
	Заключення до розділу 3	172
Розділ 4. Каталітичні властивості вуглецевих наноматеріалів у газофазних реакціях гідрування етилену та ацетилену.		175
4.1.	Каталітична активність відновленого оксиду графену у гідруванні етилену	176
4.2.	Каталітична активність ВНТ різної морфології у реакції гідрування етилену	177
4.3.	Каталітична активність та селективність ВНТ у гідруванні ацетилену	187
4.4.	Властивості відновленого оксиду графену в реакціях гідрування етилену та ацетилену	192
4.5.	Властивості поліаніліну та продуктів його термообробки у реакції гідрування етилену	202
4.6.	Порівняння каталітичної активності вуглецевих матеріалів та механізм реакцій гідрування етилену та ацетилену	207
	Заключення до Розділу 4	209
Розділ 5. Каталітичні властивості вуглецевих наноматеріалів та поліанілінів у реакціях гідрування у рідкій фазі		211
5.1.	Каталітичні властивості графітів та відновлених оксидів графену у гідруванні 4-нітротолуолу у рідкій фазі	211
5.2.	Каталітичні властивості вихідного та термоструктурованих поліанілінів у гідруванні 4-нітротолуолу та α -метилстиролу у рідкій фазі	219

5.3.	Вплив умов перебігу процесу на гідрування 4-нітротолуолу у рідкій фазі з використанням вуглецевих каталізаторів	222
	Заклучення до розділу 5.	231
Розділ 6. Дегідрування етану та метанолу на вуглецевих наноматеріалах.		233
6.1.	Каталітична активність відновленого оксиду графену в реакції дегідрування етану	233
6.2.	Порівняння каталітичної активності ВОГ та ВНТ у реакції дегідрування етану	236
6.3.	Каталітичні властивості ВНТ у перетворенні метанолу.	247
	Заклучення до розділу 6.	269
Розділ 7. Каталітичні системи на основі вуглецевих наноматеріалів		272
7.1.	Каталітична активність 3%Fe _x O _y /ВНТ у реакції водяного зсуву	272
7.2.	Каталітична активність вуглецевих нанотрубок з інкапсульованими наночастинками нікелю Ni@ВНТ у реакції водяного зсуву	280
7.3.	Каталітичні властивості Ni@ВНТ у реакціях гідрування у рідкій та газовій фазах та у дегідруванні етану	282
7.4.	Каталітична активність Rh-вмісних композитів з вуглецевими точками у реакції водяного зсуву	297
	Заклучення до розділу 7	303
	Висновки	306
Список використаних літературних джерел		311

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ВНТ	вуглецеві нанотрубки
ВНВ	вуглецеві нановолокна
ОГ	оксид графену
ВОГ	відновлений оксид графену
ВП	вуглецевий порошок
ВТ	вуглецеві точки
ПЕМ	просвічуюча електронна мікроскопія
ПЕМВРЗ	просвічуюча електронна мікроскопія високої роздільної здатності
СЕМ	скануюча електронна мікроскопія
ДТП	детектор по теплопровідності
ПІД-регулятор	пропорційно-інтегрально-диференціальний регулятор
РФА	рентгенофазовий аналіз
ІЧ	інфрачервона спектроскопія з Фур'є перетворенням
РФЕС	рентгенівська фотоелектронна спектроскопія
$E_{\text{акт}}$	енергія активація
$E^{\text{еф}}$	ефективна енергія активація
A	передекспоненціальний множник
СГ	ступінь графітизації
ФЛП	Фрустровані Льюїсові пари
4-НФ	4-нітрофенол
4-АФ	4-амінофенол
ЦВ	циклічна вольтамперометрія
ШЛС	швидкістьлімітуюча стадія
SV	дефект типу моновакансія (single-vacancy defect)
DV	дефект типу дивакансія (double-vacancy defect)
R	об'ємна доля графітової фракції
РВЗ	реакція водяного зсуву

DFT	теорія функціоналу густини (density functional theory)
N-BOГ	азот-доповано́й відновлений оксид графену
Pani	поліанілін
HA	наноалмази
ES	поліанілін у формі гідрохлориду емеральдину
EB	поліанілін у формі основи емеральдину
DRС	динамічне розсіяння світла
S	питома площа поверхні

ВСТУП

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи.

Створення вуглецевих наноматеріалів та нанофазних каталізаторів на їх основі 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 каталізаторів гідрування, зокрема як альтернатива каталізаторів на основі благородних металів, що залишається актуальною прикладною задачею.

Вуглецеві матеріали, широко використовуються як носій при приготуванні нанесених металічних каталізаторів. Зменшення вмісту нанесеного металу може досягатись за рахунок різноманітних 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 за умов його проведення. Відповідно, нанесення активного металу на каталітично активний вуглецевий носій відкриває шлях до створення сучасних високоактивних каталізаторів 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 та дегідрування 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 аміонитрилів 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 нанокомпозитних 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 і задачі дослідження. Мета роботи полягає у з'ясуванні впливу структури та функціонального складу поверхні вуглецевих наноматеріалів та нанофазних 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:

- Розроблення методик синтезу вуглецевих наноматеріалів та термоструктурованого поліаніліну з регульованими структурними та функціональними характеристиками.
- Розроблення методик синтезу нанофазних каталізаторів на основі вуглецевих наноматеріалів.
- Встановлення шляхом використання широкого спектру фізико-хімічних методів аналізу структурних та функціональних характеристик одержаних вуглецевих наноматеріалів та матеріалів на їх основі.

- Виявлення основних чинників, що визначають каталітичну активність вуглецевих наноматеріалів у процесах гідрування органічних речовин у газовій та рідкій фазах.

- 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, вуглеві 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 та функціональних характеристик вуглецевих наноматеріалів на перебіг гетерогенно-каталітичних процесів гідрування та дегідрування органічних сполук на прикладі реакцій гідрування етилену, п-нітротолуолу, α -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 (ВЕТ), елементний аналіз, хемосорбція CO, рентгенофлюоресцентний аналіз, кінетичні методи дослідження каталітичних реакцій.

Наукова новизна отриманих 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. Запропоновано нові підходи до створення ефективних нанофазних каталізаторів на основі вуглецевих наноматеріалів для гетерогенно-каталітичних процесів гідрування та дегідрування.

Вперше експериментально показано можливість прояву каталітичної активності вуглецевого наноматеріалу у реакціях гідрування за атмосферного тиску та показано, що найбільша каталітична активність досягається для графітизованих вуглецевих наноматеріалів та матеріалів з розвиненою поверхневою π -спряженою системою, такими як поліанілін. 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.

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@ВНТ 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@ВНТ.

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 CO та H₂. Показано, що структурний дефект типу «вакансія» може бути одним з активних центрів дегідрування метанолу до формальдегіду.

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

Практичне значення роботи. В результаті оптимізації складу, методу приготування та структурно-розмірних характеристик вуглецевих наноматеріалів розроблено каталізатори для промислово важливих процесів гідрування ацетилену, 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 нанофазні каталізатори з нанесеними на ВНТ наночастинками заліза, які забезпечують 99% перетворення CO у реакції водяного зсуву за температури 400 °C;

-Паладієвий наноструктурований каталізатор гідрування 4-нітробісфталонітрилу у рідкій фазі за атмосферного тиску, який забезпечує вихід амінобісфталонітрил 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 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. Харьковської, 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 «EuroCat» (Ахен, 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 на корисну модель та тезах 15 доповідей на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях.

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

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД КАТАЛІТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ У РЕАКЦІЯХ ГІДРУВАННЯ.

Каталітична активність вуглецевих матеріалів відома тривалий час [1]. Вперше каталітичну активність активованого вугілля було використано в процесі одержання фосгену [2, 3]. Різні нанесені каталізатори отримують з використанням вуглецевих матеріалів, які виконують функцію носіїв [4, 5]. Постійний інтерес до використання вуглецевих матеріалів у каталізі є стимулом до поглиблення дослідження структури їх поверхні, що є необхідною умовою для розробки високоефективних каталізаторів на основі вуглецю. Серед вуглецевих матеріалів у гетерогенно-каталітичних системах найбільш широко застосовують активоване вугілля, сажа та графіт або графітизовані матеріали для їх використання у формі носіїв для одержання нанесених каталізаторів [6]. Перевагами такого класу матеріалів є можливість варіювання пористої структури та хімічного складу поверхні в широкому діапазоні, висока стійкість до кислот і лугів, високих температур. Пористі вуглецеві каталізатори можуть бути сформовані різним чином, зокрема у формі гранул, тканин, волокон, сотових структур, і їх вартість зазвичай нижча, за вартість інших типових носіїв, таких як оксид алюмінію та силікагель. Однак використання каталізаторів на основі вуглецевих наноматеріалів, насамперед вуглецевих нанотрубок та наноматеріалів на основі похідних графену, ще не знайшло широкого застосування у промисловості.

Основою структури вуглецевих матеріалів є графенова площина. Отже практично всі вуглецеві матеріали містять упорядковані графенові ділянки, електронні властивості яких подібні до металу, та дефекти, яким притаманні властивості ізолятора. Варто також зазначити, що, незважаючи на те що ідеальний графіт є діамагнітним, було експериментально показано, що чисті вуглецеві матеріали, які не містять домішок, виявляють парамагнітні властивості, що додатково демонструє подібність певних властивостей вуглецевих матеріалів до властивостей металів [7]. Результати

експериментальних досліджень показують, що природа магнітного впорядкування у вуглецевих матеріалах, найімовірніше, зумовлена наявністю дефектів, до яких відносяться вакансії або різні форми локалізованих радикалів [8].

Початок активного дослідження хімії поверхні вуглецевмісних матеріалів з метою визначення зумовлено розвитком низки нових фізико-хімічних методів дослідження [9, 10]. Загальний підхід був зосереджений на встановленні впливу поверхневих функціональних груп вуглецевих наноматеріалів на структурні характеристики та властивості нанесених каталізаторів, в яких вуглецеві матеріали відігравали роль носія. Було досягнуто суттєвого прогресу в визначенні впливу хімії поверхні вуглецю на приготування та експлуатацію каталізатора. Зокрема, велика увага приділялась обговорюванню ролі поверхневих карбоксильних груп та карбонільних груп в іммобілізації активної фази, а також було показано важливість наявності інертної бездефектної поверхні для регулювання активності та селективності багатьох нанесених на вуглецеві носії каталізаторів [4].

Каталітичні властивості вуглецевих наноматеріалів визначаються станом їх поверхні, який суттєво залежить від структурних характеристик матеріалу. Було показано, що графітові кристаліти демонструють високу анізотропію властивостей внаслідок різниці природи зв'язку між графеновими площинами та зв'язків у базальній площині. Така відмінність проявляється у великій різниці поверхневих енергій кристалітів і залежності від кристалографічного напрямку становить $0,11 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ у базальній та $5 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ в аксіальній площинах [11—13]. Показано, що крайові дефекти є більш реакційноздатними порівняно з базальною площиною [14—16]. У результаті було вироблено чіткий підхід стосовно того, що повноцінна ідентифікація видів поверхневих функціональних груп та їх впливу на каталітичні властивості вуглецевих та вуглецевмісних каталізаторів вимагає застосування широкого спектру методів дослідження, а велика різноманітність комбінацій

структурних та функціональних характеристик відображає складність встановлення зв'язку структура — властивість [17—19].

Каталітичні властивості вуглецевих наноматеріалів досліджено у багатьох типах різноманітних реакцій, зокрема в реакціях окиснення, гідратації та дегідратації, дегідрування, реакції Фріделя — Крафтса та інших [20,21]. Особливий інтерес викликає використання вуглецевих наноматеріалів у реакціях гідрування воднем з огляду на суттєву необхідність створення нових підходів, які дозволять зменшити вміст металу у промислових каталізаторах та створення принципово нових каталізаторів, що не містять метал. Однак, незважаючи на сучасні підходи до дослідження хімії поверхні вуглецевих наноматеріалів, формулювання критеріїв, які б дозволили визначити вплив структурних характеристик та поверхневих функціональних груп на каталітичні властивості вуглецевих наноматеріалів та механізми реакцій гідрування, потребує подальших систематичних досліджень.

Важливість досліджень каталітичної активності вуглецевих наноматеріалів у реакціях гідрування зумовлена потребами відповідності концепції сталого розвитку, згідно з якою необхідним є пошук способів одержання промислових продуктів, зокрема каталізаторів на основі відновлюваних ресурсів. Одержання вуглецевих наноматеріалів шляхом переробки та утилізації біомаси є типовим прикладом «зеленої хімії» [22]. Іншим суттєвим фактором, який сприяє посиленню уваги до вивчення каталітичних властивостей вуглецевих наноматеріалів у реакціях гідрування, є висока вартість дорогоцінних металів, що є потужним стимулом безперервного пошуку різного типу каталізаторів, що не містять метал [23]. Каталітичні процеси гідрування, які є одними з найпоширеніших типів реакцій та які реалізовані у нафтохімії в дуже великих масштабах, проводяться при використанні каталізаторів, що містять благородні метали, переважно платину та паладій. Використання неблагородних металів, насамперед нікелю, не дозволяє замінити дорогоцінні метали внаслідок низької каталітичної активності, що призводить до необхідності застосування більш жорстких умов

реакції, що, своєю чергою, призводить до низької селективності за цільовими продуктами та низької стабільності каталізатора.

Вуглецеві матеріали, переважно активоване вугілля, широко використовуються у приготуванні нанесених металічних каталізаторів [24]. Необхідність зменшення вмісту нанесеного металу може досягатись за рахунок різноманітних ефектів метал-носій, що сприяє збільшенню каталітичної активності металу та, відповідно, можливості зменшення його вмісту. Описаного ефекту також можна досягти за рахунок створення носія, наприклад, на основі вуглецевих наноматеріалів, який є каталітично активним за умов проведення процесу. Отже, нанесення активного металу на каталітично активний матеріал є перспективним шляхом створення сучасних високоактивних каталізаторів з низьким вмістом дорогоцінних металів.

Процеси гідрування органічних субстратів, які є основою великої кількості процесів тонкого органічного синтезу, у переважній більшості реалізуються у рідкій фазі, що є наслідком великої молекулярної маси, а отже високої температури кипіння органічних субстратів. Реалізація таких процесів також потребує застосування металовмісних каталізаторів, велика кількість яких містить благородні метали, що суттєво підвищує собівартість продуктів гідрування. Ще одним значним недоліком використання традиційних каталізаторів, які містять дорогоцінні метали у рідкій фазі, є вимивання металу в реакційне середовище, що призводить до забруднення органічного субстрату важкими металами [25]. Отже, інтерес до створення нових високоактивних каталізаторів, що не містять метали, зокрема каталізаторів на основі вуглецевих наноматеріалів, зумовлений не тільки необхідністю знизити вартість каталізатора за рахунок зменшення вмісту або заміни дорогоцінного металу, а також міркуваннями екологічності та зменшення затрат на постсинтетичне очищення речовин.

Поштовхом у створенні каталізаторів гідрування, що не містять метал, було відкриття здатності об'ємних фосфор- та борвмісних молекул, які внаслідок стеричних ускладнень не утворюють ковалентно зв'язаних сполук,

до оборотної активації водню у розчинах за кімнатної температури [26, 27]. Таке поєднання сильної кислоти та основи Льюїса було названо фрустрованими льюїсівськими парами (ФЛП). Розвиток досліджень ФЛП дозволив також застосувати таку концепцію до оксидних систем [28-33]. Існування ФЛП на поверхні вуглецевих наноматеріалів є очікуваним, однак можлива структура такого центру не до кінця встановлена, оскільки питання можливості формування сильних основних центрів на поверхні вуглецю є відкритим.

1.1. Каталітичні властивості вуглецевих матеріалів у реакціях гідрування з використанням борогідриду натрію.

Гідрування органічних субстратів з використанням каталізаторів на основі вуглецевих наноматеріалів гідридами реалізовано практично тільки для реакцій гідрування нітрогрупи до аміногрупи у воді або суміші води та органічного розчинника борогідридом натрію за кімнатної температури. Стехіометрія реакції гідрування нітрогрупи борогідридом натрію описується наступним рівнянням:



Уперше можливість реалізації такої каталітичної реакції була продемонстрована на прикладі використання деревного вугілля. Було показано, що використання $NaBH_4$ у присутності активованого деревного вугілля (0,4—0,8 г) відновлює ароматичні нітросполуки до відповідних амінів [34]. Реакцію проводили в суміші води та тетрагідрофурану 2:1 (мл) за 50—60 °С, що, за наведених умов дозволило досягти високого виходу відповідних амінів. Оптимізація умов реакції дозволила використати 4 моль-екв $NaBH_4$ на 1 моль-екв субстрату.

Дослідження N-допованого графену у гідруванні 4-нітрофенолу (4-НФ) до 4-амінофенолу (4-АФ) борогідридом натрію у воді показало, що процес перебігає згідно з кінетикою псевдонульового порядку, на відміну від

каталізаторів на основі металів, для яких характерна кінетика псевдопершого порядку [35]. Експерименти з використанням методу інфрачервоної спектроскопії продемонстрували, що центрами адсорбції 4-НФ є гідроксильні групи. Це було додатково підтверджено шляхом квантово-механічних розрахунків з використанням теорії функціонала густини (DFT) та встановлено, що адсорбційна стадія є лімітуючою, що і приводить до кінетики псевдонульового порядку. Припускається, що тільки атоми вуглецю, розташовані поруч із допованими атомами азоту, можуть бути активними центрами.

Подальші дослідження було переважно сконцентровано на вивченні графенових матеріалів. Використання ВОГ, одержаного шляхом відновлення ОГ L-аскорбіновою кислотою, дозволило реалізувати перетворення 4-НФ до 4-АФ у воді [36]. ОГ отримували окисним відшаруванням графіту, ВОГ синтезували шляхом відновлення ОГ за кімнатної температури зі співвідношенням аскорбінової кислоти до ОГ як 1:1. Автори вважають, що активні центри дислоковані на краях графенових площин, і збільшення периметру може призвести до різкого підвищення каталітичної активності [36].

Шляхом варіювання співвідношення аскорбінової кислоти до ОГ та температури реакції було одержано серії зразків ВОГ, дослідження каталітичної активності яких дозволило запропонувати 3 основні стадії гідрування 4-НФ у воді [37]. Такі стадії полягають в адсорбції йонів 4-нітрофеноляту на поверхні ВОГ, міжфазному переносі електронів від каталітичних центрів до 4-нітрофеноляту шляхом передачі заряду через π -спряжені графенові ділянки та десорбції утвореного 4-амінофеноляту. Таким чином постулюється визначальна роль наявності бездефектних графенових ділянок у досягненні вискоєфективного каталітичного перетворення 4-НФ до 4-АФ.

Піролізом координаційного полімеру ZnBTC при 950 °C було синтезовано азот-допований мезопористий вуглецевий матеріал [38].

Температура синтезу перевищує температуру кипіння цинку, що приводить до його видалення. Такий вуглецевий матеріал характеризується розвиненою поверхнею у $2269 \text{ м}^2/\text{г}$, великим вмістом мезопор розміром $4,0 \text{ нм}$ та великим вмістом графітового азоту. На прикладі трьох різних зразків було показано, що у відновленні 4-НФ до 4-АФ борогідридом натрію у воді каталітична активність матеріалів зменшується зі збільшенням вмісту загальної кількості азоту. Однак збільшення вмісту саме графітового азоту приводить до збільшення каталітичної активності.

Дослідження серії з чотирьох зразків азот-допованих ВОГ (N-ВОГ), одержаних шляхом одностадійного гідротермального відновлення ОГ з сечовиною та подальшою термічною обробкою, показало на прикладі гідрування різних ароматичних нітросполук, що збільшення температури обробки в інертній атмосфері призводить до зменшення каталітичної активності таких N-ВОГ. Було показано, що варіювання природи допованого азоту суттєво впливає на каталітичну активність N-ВОГ. Отримані результати вказують на те, що саме наявність графітового азоту є визначальним фактором збільшення каталітичної активності [39]. Отриманий N-ВОГ продемонстрував значну селективність щодо гідрування нітрогрупи у заміщених, зокрема галогензаміщених, нітросполуках. Методом DFT показано, що взаємодія нітрогрупи з четвертинним азотом забезпечує найвищу енергію адсорбції та приводить до найбільшого подовження зв'язку N–O нітрогрупи, що і приводить до найвищої каталітичної активності N-ВОГ з найвищим вмістом четвертинного азоту. Можливість повторного застосування такого N-ВОГ було продемонстровано на прикладі восьми послідовних каталітичних циклів, протягом яких не спостерігалось значної втрати каталітичної активності.

Використання тривимірної азот-допованої графенової піни також дозволило ефективно реалізовувати перетворення 4-НФ до 4-АФ з використанням борогідриду натрію у воді [40]. Висока активність такого вуглецевого наноматеріалу пояснюється модифікацією електронного стану графенової площини за рахунок допування азотом, а також формуванням

тривимірної піноподібної структури. Отримана ефективна енергія активації ($E_{\text{сфф}}$) зазначеної реакції становила $44,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, що є співставною для металовмісних каталізаторів. Також такий матеріал показав високу стабільність, яка зберігалася без суттєвого зменшення каталітичної активності протягом семи циклів.

Допування ВОГ, одержаного шляхом мікрохвильової ексфолюації оксиду графіту з використанням гексахлорциклотрифосфазену ($\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$), дозволило отримати азот- та фосфор-допований ВОГ [41]. Така комбінація допантив дозволила одержати високоактивний NP-ВОГ для отримання заміщених амінів шляхом гідрування ароматичних нітросполук борогідридом натрію у воді з високою селективністю. NP-ВОГ продемонстрував високу активність, стабільність, селективність та високу здатність до повторного використання. Продуктивність отриманого NP-ВОГ є вищою порівняно з подібними ВОГ та співставна з комерційним каталізатором Pd/C (5% Pd) та іншими каталізаторами на основі благородних металів. Результати DFT-розрахунків дозволили запропонувати структуру активного центру, який містить пару N-P, що і забезпечує високу каталітичну активність ВОГ, допованого двома гетероелементами.

Відновлення ОГ гідроксиламіном дозволило отримати N-ВОГ із вмістом азоту до 15,6 % ат. [42]. Властивості такого N-ВОГ було досліджено у гідруванні 4-НФ у воді та показано, що спостерігається кінетика псевдопершого порядку з $E_a=17 \text{ кДж/моль}$ та обернено пропорційним співвідношенням концентрація графітового N до E_a . Автори вважають, що активними центрами N-ВОГ є графітовий азот та структурні дефекти. Вказується, що пірольний азот не впливає на перебіг реакції, а кисневмісні групи зменшують швидкість процесу.

Піролізом металоорганічного каркасу ZIF-8 у температурному діапазоні $700\text{—}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ одержано серію N-допованих вуглецевих матеріалів, дослідження каталітичної активності яких у гідруванні 4-НФ у воді показало, що найвищою продуктивністю характеризується зразок, одержаний при 800

°C [43]. Було виявлено, що такий N-допований зразок характеризується найвищим вмістом піридинового азоту. Зафіксовано, що процес описується кінетикою реакції псевдонульового порядку.

Шляхом гідротермального синтезу ВОГ з використанням пероксиду водню та амонію для диспропорціонування ОГ було одержано азотовмісний графеновий гідрогель [44]. Такий N-ВОГ здатний ефективно диспергуватись у воді, що дозволило його використовувати при гідруванні органічних барвників і нітробензолів з використанням борогідриду натрію у водних розчинах. Було показано на прикладі гідрування п'яти різних органічних барвників та низки нітросполук, що такі реакції перебігають за кімнатної температури і дозволяють отримати цільовий продукт з високим виходом. Використовуючи DFT-розрахунки, автори [44] вважають, що активним центром таких перетворень є азот, вбудований у графенову площину.

Піролізом BMIM-PF₆ та BMIM-BF₄, що є йонними рідинами на основі 1-бутил-3-метилімідазолію, у присутності ОГ було одержано вуглецеві матеріали, доповані N, F, P або B сферичної та кубічної морфології, та було показано, що такі матеріали є каталітично активними у гідруванні 4-НФ борогідридом натрію у воді [45].

Про жарюванням диціандіамідину було одержано пористий графітований нітрид вуглецю з великим вмістом аміногруп на кінцевих краях плаского три-S-триазинового кільця та великою питомою поверхнею [46]. Аналіз кінетики гідрування 4-НФ у воді показав, що реакція описується кінетикою нульового порядку, що вказує на те, що каталітичне окиснення йонів BH_4^- і генерація гідрид-йонів (H^-) відбуваються на поверхні каталізатора, а сам процес гідрування 4-НФ відбувається в об'ємному розчині, таким чином передбачаючи гетерогенно-гомогенний механізм реакції.

Взаємозв'язок високої електропровідності та каталітичної активності у гідруванні 4-НФ у воді було виявлено на прикладі серії B-допованих вуглеців, отриманих піролізом металоорганічного каркасу ZIF-8 [47]. Найвищу активність з $E_a=27,0$ кДж/моль продемонстрував зразок, одержаний при 1200

°C. Автори вважають, що поєднання бору, азоту та кисню у вуглецевих матеріалах створює деякий ефект, який і проявляється у високій каталітичній активності такого матеріалу за рахунок великої кількості активних центрів. Отриманий зразок продемонстрував високу стабільність протягом п'ять циклів.

Макроскопічну тривимірну азот-доповану графенову піну, одержану гідротермальною обробкою водної дисперсії ОГ і сечовини, було використано для гідрування нітробензолу борогідридом натрію у водному розчині в обертовому трубчастому реакторі [48]. У роботі було вперше продемонстровано перспективність використання нанесених графенових каталізаторів у проточних рідиннофазних системах. За такого способу проведення процесу швидкість процесу була більш ніж у шість разів більша порівняно зі звичайним реактором закритого типу.

Прожарювання суміші кристалічної целюлози та фосфату амонію ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) в інертній атмосфері за температури 800 °C дозволило одержати азот- та фосфор-допований вуглецевий матеріал NPC [49]. Отриманий таким способом NPC має лускоподібну морфологію з високим вмістом N і P на рівні 4,3 % ат. та 10,66 % ат., відповідно. Каталітична активність NPC була продемонстрована на прикладі гідрування 4-НФ борогідридом натрію у водному розчині. Визначена $E_{\text{ефф}}$ становила 21,55 кДж·моль⁻¹. Порівняння каталітичної активності NPC з вуглецевим матеріалом, який було одержано без використання фосфату амонію, у комбінації з DFT-розрахунками дозволило дійти висновку, що, оскільки недопований вуглецевий матеріал не виявляє каталітичної активності, активний центр включає гетероатоми, вбудовані в структуру.

Використання підходу одностадійного синтезу (one-pot synthesis) з біомаси дозволило шляхом утилізації біосировини, а саме редьки, обробкою КОН з подальшим прожарюванням одержати серію N-допованих вуглецевих матеріалів, дослідження каталітичної активності яких у гідруванні 4-НФ у воді дозволило встановити, що найбільш активним є зразок, одержаний за

температури 800 °С [50]. Було знайдено позитивну кореляцію активності та вмісту графітового азоту — найбільш активним виявився вуглець з найвищим вмістом графітового азоту 3,13 % ат.

Використання лігніну у суміші з нітридом вуглецю g-C₃N₄ та з подальшим прожарюванням в інертній атмосфері дозволило отримати різні азот-доповані вуглецеві матеріали з розвиненою поверхнею [51]. Дослідженням серії зразків з різним співвідношенням лігніну до g-C₃N₄, одержаних за різної температури прожарювання, показало, що найвищою каталітичною активністю у реакції перетворення 4-НФ у 4-АФ шляхом гідрування борогідридом натрію у воді характеризується зразок, який було отримано за найвищої досліджуваної температури 1100 °С. Дослідження кінетики гідрування 4-НФ показало перший порядок за 4-НФ. Також було показано, що каталітична активність різних вуглецевих матеріалів, які не містять азот у структурі, значно менша порівняно з азот-допованими зразками. DFT-розрахунки показали, що активними центрами найактивнішого зразка у гідруванні 4-НФ є атоми вуглецю, суміжні з допованим азотом, наявність якого і визначає каталітичну активність. Серед різновидів азотовмісних функціональних груп графітовий азот має найбільший вплив на адсорбцію 4-НФ, яка відбувається шляхом координації нітрогрупи з поверхневими азотовмісними функціональними групами [51].

Азот-допований вуглець, одержаний шляхом механохімічної обробки альгінової кислоти з хлоридом амонію та подальшої термообробки при 900 °С, було досліджено в реакції гідрування 4-НФ борогідридом натрію у водному розчині [52]. Отриманий вуглець характеризується вмістом азоту 5,5 % ат. та питомою поверхнею до 630 см²·г⁻¹. Проведені DFT-розрахунки підтверджують необхідність наявності азоту, насамперед графітового азоту, у структурі вуглецю для ефективного перетворення 4-НФ. З проведених кінетичних досліджень розраховано E_a, яка становить 27,58 кДж·моль⁻¹, та встановлено, що реакція перебігає за механізмом Ленгмюра—Хіншельвуда.

Встановлення впливу температури прожарювання на структурні та каталітичні властивості В- та N-допованого вуглецю, отриманого шляхом піролізу суміші борної кислоти та металоорганічного каркасу MOF-1, показало, що у гідруванні водного розчину 4-НФ найвищу активність виявляє зразок, синтезований за температури 1000 °С [53]. Такий каталізатор можна знову використовувати протягом п'яти циклів.

Осад стічних вод було використано для отримання N-допованого вуглецевого матеріалу шляхом піролізу [54]. Високодефектний зразок з найбільшим вмістом графітового азоту було одержано при 800 °С, саме таке вугілля показало найвищу каталітичну активність у гідруванні 4-НФ у воді. Використання спектроскопії електронного парамагнітного резонансу та електрохімічних методів дозволило припустити, що механізм процесу полягає у взаємодії вуглецевого каталізатора з BH_4^- з утворенням поверхнево-зв'язаного гідриду, який згодом атакує адсорбований 4-НФ, під час чого відбувається перенесення електронів від BH_4^- до 4-НФ за допомогою каталізатора.

Шляхом піролізу грибною біомаси з тартратом амонію було одержано серію зразків азот-допованого вуглецю з вмістом азоту 2,1—4,3 % мас. та продемонстровано можливість застосування такого вугілля при гідруванні 4-НФ з використанням борогідриду натрію у воді [55]. Збільшення вмісту азоту вдвічі привело до збільшення ефективної константи швидкості у 1,5 рази. Найбільшу активність виявив зразок, отриманий за найвищої температури 800 °С, з площею поверхні 997 м²/г.

В- та N-доповані вуглецеві матеріали було синтезовано шляхом піролізу суміші сечовини, PEG-2000 та борної кислоти [56]. Було продемонстровано можливість контролю морфології нанотрубок та нанолістів, а також регулювання співвідношення C–N і B–C. Каталітичну активність отриманих вуглецевих матеріалів досліджували в гідруванні нітрофенолів борогідридом натрію у воді. Варіюванням вмісту бору було одержано зразок, який продемонстрував $E_a=30,65$ кДж·моль⁻¹, з можливістю багаторазового

використання (активність не змінювалась протягом 7 циклів). Порівнюючи отримані експериментальні дані з DFT-розрахунками, автори [56] дійшли висновку, що азотні функціональні групи та групи BC_2O є активними центрами відновлення нітрогрупи.

Наноалмази розміром 3—10 нм було використано для отримання $sp^3@sp^2$ -гібридизованих наноалмазів (НА). Після термічної обробки за температур вище 900 °С у вихідних наноалмазах формується поверхневий графеновий шар, що приводить до утворення гібридних систем $sp^3@sp^2$, каталітичну активність яких було продемонстровано на прикладі гідрування 4-НФ до 4-АФ борогідридом натрію у водному розчині. Показано, що поверхневий графеноподібний шар починає формуватися на зовнішній поверхні за температури прожарювання 900 °С та вище. Збільшення температури прожарювання приводить до збільшення товщини графенового шару, що приводить до збільшення каталітичної активності. Найвищу каталітичну активність виявив НА-1100 ($E_a=22,86$ кДж·моль⁻¹). Відповідно, незважаючи на те що отримані НА не містять вбудованого азоту, такі зразки демонструють каталітичну активність на рівні з азот-допованими вуглецевими наноматеріалами, що є першим прикладом того, що вуглець, який не містить азот, може бути високоефективним каталізатором гідрування 4-НФ до 4-АФ борогідридом натрію у водному розчині [57].

Одержаний модифікованим методом Хаммерса оксид графену було використано для отримання N-ВОГ обробкою у суміші сечовини та КОН [58]. Такий N-ВОГ характеризується питомою поверхнею 778 м²/г і вмістом азоту 5,67 % ат. Каталітичну активність одержаного N-ВОГ було досліджено у відновленні 4-НФ борогідридом натрію у воді. Проведені квантово-механічні розрахунки дозволили припустити, що активні центри містять допований азот та структурні дефекти.

Порівняння продуктивності вуглецевих каталізаторів у зазначеній реакції наведено в табл. 1.1. У таблиці додатково наведено дані для каталізаторів з нанесеними металами. Таке порівняння показує, що продуктивність вуглецевих матеріалів варіюється в широких межах, а саме $2,5 \cdot 10^{-9}$ — $8,75 \cdot 10^{-5}$ моль·мг⁻¹хв⁻¹. Каталітичну активність виявляють саме

азотдоповані вуглецеві матеріали та найбільш активними зазвичай є зразки, одержані внаслідок прожарювання за температур 800—1000 °С. Експериментально та теоретично показано, що саме високий вміст графітового азоту є необхідною умовою високої каталітичної активності. Роль піридинового азоту недостатньо вивчена, але є підстави вважати, що піридиновий азот також може бути залученим до каталітичних перетворень. Водночас залишається невстановленим шлях перетворення нітросполук на вуглецевих матеріалах, які не містять азот, враховуючи те, що в низці робіт показано, що такі матеріали також можуть виявляти каталітичну активність.

Таблиця 1.1. Порівняння продуктивності вуглецевих матеріалів у гідруванні 4-НФ боргідридом натрію.

Тип вуглецевого матеріалу	Наважка каталізатора, мг	Кількість 4-NP, моль	$n_{\text{NaBH}_4}:n_{4\text{-NP}}$	Час реакції, хв	Продуктивність (моль·мг ⁻¹ ·хв ⁻¹)	Посилання; рік
Деревне вугілля	400	$1 \cdot 10^{-3}$	4:1	120	$2 \cdot 10^{-8}$	34; 2006*
N-допований ВОГ	0,137	$5 \cdot 10^{-7}$	100:1	21	$1,75 \cdot 10^{-7}$	35; 2013
ВОГ	2,5	$5 \cdot 10^{-7}$	760:1	80	$2,5 \cdot 10^{-9}$	37; 2015
Продукт піролізу ZnBTC	0,05	$2,5 \cdot 10^{-7}$	100:1	17,5	$2,9 \cdot 10^{-7}$	38; 2015
ВОГ	2,5	$5 \cdot 10^{-7}$	760:1	60	$3,3 \cdot 10^{-9}$	36; 2015
N-допований ВОГ	2,0	$5 \cdot 10^{-4}$	10:1	120	$2 \cdot 10^{-6}$	39; 2016
N-допована графенова піна	0,15	$2 \cdot 10^{-7}$	100:1	16	$8 \cdot 10^{-8}$	40; 2017
N-допований вуглець	0,3	$6 \cdot 10^{-7}$	100:1	10	$2 \cdot 10^{-7}$	43; 2018
N-допований ВОГ	0,12	$1,78 \cdot 10^{-8}$	32432:1	8	$1,85 \cdot 10^{-8}$	42; 2018
N- та P-допований ВОГ	1,0	$6 \cdot 10^{-5}$	100:1	2,53	$2,37 \cdot 10^{-5}$	41; 2018
N, F, P або B-допований вуглець	1,0	$1,44 \cdot 10^{-5}$	220:1	1,83	$7,86 \cdot 10^{-6}$	45; 2019

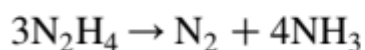
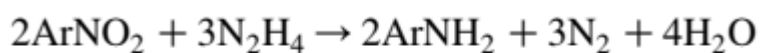
N-допований графеновий гідрогель	2,7	$6 \cdot 10^{-5}$	100:1	0,67	$3,32 \cdot 10^{-5}$	44; 2019
B-допований вуглець графітований C3N4	1,0	$2 \cdot 10^{-6}$	625:1	20	$1 \cdot 10^{-7}$	47; 2019
N-допований вуглець	1,0	$3,59 \cdot 10^{-6}$	184:1	8	$4,5 \cdot 10^{-7}$	46; 2019
N- та P-допований вуглець	1,0	$2 \cdot 10^{-6}$	200:1	12	$1,67 \cdot 10^{-7}$	50; 2020
N- та P-допований вуглець	30	$1,5 \cdot 10^{-5}$	100:1	25	$2 \cdot 10^{-8}$	49; 2020
N-допований вуглець	5,0	$1,6 \cdot 10^{-5}$	400:1	0,83	$3,8 \cdot 10^{-6}$	51; 2020
N-допована графенова піна	6,0	$2 \cdot 10^{-5}$	100:1	30	$1,1 \cdot 10^{-7}$	48; 2020*
B- та N-допований вуглець	1,0	$2 \cdot 10^{-6}$	625:1	20	$1 \cdot 10^{-7}$	53; 2021
N-допований вуглець	10	$1 \cdot 10^{-5}$	200:1	8	$1,25 \cdot 10^{-7}$	54; 2021
N-допований вуглець	10	$2 \cdot 10^{-5}$	400:1	15	$1,33 \cdot 10^{-7}$	52; 2021
N-допований вуглець	1,0	$4 \cdot 10^{-6}$	500:1	2	$2 \cdot 10^{-6}$	55; 2022
B- та N-допований вуглець	5,0	$5 \cdot 10^{-6}$	400:1	9	$1,1 \cdot 10^{-7}$	56; 2022
Наноалмази	30	$1,5 \cdot 10^{-5}$	200:1	20	$2,5 \cdot 10^{-8}$	57; 2023
N-допований ВОГ	0,004	$7 \cdot 10^{-7}$	800:1	2	$8,75 \cdot 10^{-5}$	58; 2023

-	15,5	$8 \cdot 10^{-5}$	125:1	2	$2,6 \cdot 10^{-6}$	59; 2016 [†]
-	0,31	$6,5 \cdot 10^{-6}$	148:1	4	$5,2 \cdot 10^{-6}$	60; 2015 [‡]

Продуктивність визначалась як кількість молей перетвореного 4-НФ/(наважка каталізатора·час реакції) за даними наведеними у посиланнях; *результати наведені для нітробензолу; [†]дані представлено для каталізатору з нанесеними на вуглець наночастинками NiPt; [‡]дані представлено для каталізатору Ag-SiO₂.

1.2. Каталітичні властивості вуглецевих матеріалів у реакціях гідрування з використанням гідразину.

Гідрування органічних субстратів на основі вуглецевих наноматеріалів з використанням гідразину реалізовано для реакцій гідрування нітрогрупи до аміногрупи та реакцій гідрування подвійного зв'язку. Реакції проводять у спиртах, переважно етанолі, тетрагідрофурані, а також без використання розчинника. Гідрування нітросполук гідрaziном частково супроводжується утворенням аміаку згідно з рівняннями



Уперше можливість гідрування гідрaziном нітрогрупи до амінів з використанням вуглецевого каталізатора було продемонстровано на прикладі графіту у гідруванні низки ароматичних нітросполук в абсолютному етанолі [61].

Дослідження гідрування нітробензолу в ізопропанолі гідрaziном у присутності графіту, антрациту та сажі марки Mogul L показало, що сажа є більш ефективним каталізатором гідрування, тоді як активність графіту та антрациту є співставною [62].

Можливість реалізації такої каталітичної реакції було продемонстровано на прикладі використання ВОГ у гідруванні нітробензолу до аніліну без розчинника у киплячому розчині [63]. ВОГ було отримано шляхом гідрування початкового ОГ гідрaziном у розчині. Дослідження процесу каталітичного перетворення дозволило зафіксувати N-фенілгідроксиамін, який є проміжним продуктом у цій каталітичній реакції. Було висловлено припущення, що зигзагоподібні крайові дефекти у структурі ВОГ можуть бути каталітично-активними центрами.

Активоване вугілля, модифіковане хімічною обробкою у розчинах HNO_3 , HCl і H_2SO_4 , а також в атмосфері N_2 і H_2 за температур 400—800 °С, було досліджено в гідруванні нітробензолу гідразингідратом з використанням етанолу за температури 80 °С [64]. Вміст кисневмісних груп в одержаних зразках активованого вугілля було встановлено титруванням за Бьомом. Було показано, що збільшення вмісту кисневмісних груп приводить до збільшення каталітичної активності. Активоване вугілля, оброблене соляною кислотою, характеризувалось найвищим вмістом кисневих функціональних груп і виявило найвищу активність щодо гідрування нітробензолу до аніліну. Автори припустили, що кисневі функціональні групи, а саме карбоксильні, фенольні та лактонні групи, можуть сприяти розкладанню гідразингідрату та виконувати функцію центрів адсорбції нітробензолу на поверхні активованого вугілля.

Мезопористі вуглецеві матеріали, одержані піролізом гідроксипропілциклодекстрину як джерела вуглецю та кремнезему, було досліджено у гідруванні ароматичних нітросполук гідразингідратом в етанолі [65]. Порівняно з активованим вугіллям такі вуглецеві матеріали демонстрували набагато вищу каталітичну активність та стабільність протягом 4 циклів.

Дослідження гідрування нітробензолу гідрaziном у присутності ВНТ показало, що каталітична активність ВНТ визначається вмістом кисневмісних груп, а площа поверхні, структура пор, морфологія, структурні дефекти та домішки металів, зокрема заліза, не є визначальними факторами [66]. Встановлено, що каталітична активність зумовлена наявністю карбонільної групи, збільшення вмісту карбоксильної та ангідридної груп її зменшують. Висловлено припущення, що наявність спряженої π -системи є важливим чинником, який сприяє перенесенню електронів та адсорбції нітробензолу. Дослідження впливу розчинника показало, що спирти є більш ефективними розчинниками порівняно з ацетоном, діоксаном та ацетонітрилом [66].

Було досліджено каталітичні властивості активованого вугілля, додатково окисненого пероксидом водню та допованого азотом кип'ятінням у присутності гідразину або у потоці аміаку [67]. Такі зразки досліджено у гідруванні нітробензолу, стиролу та 3-нітростиролу гідразингідратом за температури 100 °С. Допування азотом приводило до збільшення швидкості перетворення нітросполук та зменшення швидкості гідрування подвійного зв'язку. Азот- та кисневмісні функціональні групи сприяють адсорбції та активації нітрогрупи за рахунок її взаємодії з поляризованою поверхнею вуглецю, а відновлення вінільної групи 3-вініланіліну ускладнене внаслідок стеричного ускладнення аміногрупи на поверхні вуглецю, що містить основні групи внаслідок допування азотом. Це вказує на можливий напрям створення селективного каталізатора гідрування нітрогрупи у присутності ненасиченого зв'язку C=C [67].

Визначення того, які саме функціональні групи на поверхні вуглецевих матеріалів відповідальні за прояв каталітичної активності у реакціях гідрування нітрогрупи гідрaziном, проводилось шляхом дослідження каталітичних перетворень у гомогенній системі [68]. Було досліджено гідрування нітробензолу гідрaziном у присутності модельних органічних молекул, що містять різні функціональні кисневмісні групи. Реакцію проводили за температури 100 °С в етанолі. За таких умов нітрогрупа відновлюється за відсутності каталізатора, однак було показано, що карбонільні та гідроксильні групи виявляють каталітичну активність, складноефірна, ефірна та лактонна групи є неактивними, а наявність карбоксильної групи у молекулі-каталізаторі зменшує вихід аніліну.

Було досліджено вплив домішок заліза у структурі ВНТ на їхні каталітичні властивості у реакції гідрування нітробензолу гідразин-гідратом та показано, що перебіг реакції не зумовлений домішками металу і каталітичне перетворення переважно перебігає на карбонільних групах [69].

Було досліджено вплив окиснення ВНТ шляхом гідротермальної обробки з пероксидом водню або кип'ятінням у концентрованій азотній

кислоті на каталітичні властивості таких ВНТ у гідруванні різних нітросполук гідразин-гідратом [70]. Було знайдено, що у гідруванні нітробензолу вуглецеві нанотрубки, окиснені з використанням H_2O_2 , продемонстрували вищу каталітичну активність порівняно з іншими зразками ВНТ. Співставлення фізико-хімічних функціональних характеристик поверхні ВНТ дозволило прийти до висновку, що висока каталітична активність ВНТ, окиснених з використанням H_2O_2 , може бути зумовлена відносно низьким вмістом карбоксильних груп та ангідридів. Здатність отриманих ВНТ виявляти каталітичну активність була успішно підтверджена на прикладі низки нітросполук, що дозволило отримати відповідні аміни з високими виходами [70].

Було отримано серію зразків спряжених полімерів шляхом полімеризації 1,3,5-трибромбензолу та 3,6-дибромфенантренхінону [71], які є модельними вуглецевими каталізаторами гідрування нітрогрупи. При дослідженні каталітичної активності у реакції гідрування нітробензолу гідразин-гідратом в етанолі була знайдена лінійна залежність швидкості реакції від концентрації карбонільних груп у вуглецевому каталізаторі. Залежно від зразка, отримана швидкість перетворення нітробензолу становила $50,2\text{—}88,3 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{год}^{-1}$, а число обертів TON $6,08\text{—}23,6 \text{ год}^{-1}$.

Допований гетероатомами азоту та сірки пористий вуглець з питомою поверхнею $1260 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$, одержаний шляхом піролізу метилоранжу, було досліджено у гідруванні різних нітросполук в ізопропанолі [72]. Проведені DFT-розрахунки показали, що спільне допування вуглецю азотом та сіркою полегшує адсорбцію гідразину на поверхні каталізатора.

На прикладі промислових зразків сажі було досліджено можливість їх застосування в гетерогеннокаталітичному гідруванні сполук з ненасиченим зв'язком $\text{C}=\text{C}$ в аеробних умовах з використанням гідразину у тетрагідрофурані [73]. Головною особливістю наведених результатів було використання саме аеробних умов проведення реакції, за яких, зокрема, відновлення нітрогрупи не спостерігається. Отже, шляхом зміни присутності

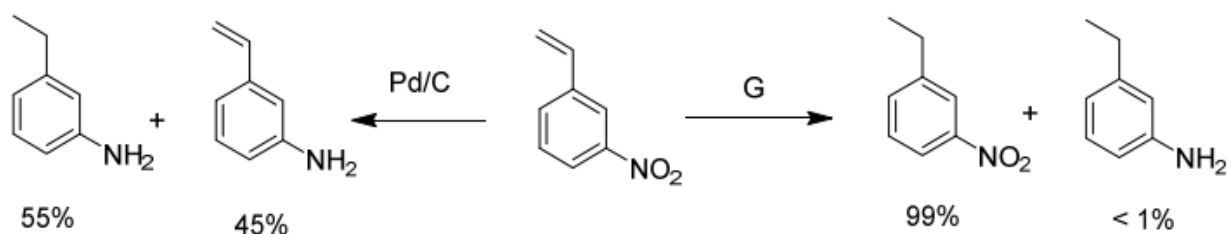
кисню у реакційному середовищі показана можливість досягнення високої селективності у присутності кисню щодо гідрування ненасиченого зв'язку у нітростиролі з отриманням відповідної насиченої нітросполуки. Гідразин хемосорбується поверхнею вуглецю, сприяючи селективному гідруванню. Проведене дослідження показало, що реакція перебігає через проміжний діїмід, який демонструє високу толерантність до різноманітних функціональних груп, у тому числі чутливих до нуклеофільного заміщення гідразином. Отриманий вуглецевий каталізатор не є стабільним і суттєво зменшує продуктивність вже після 2-го каталітичного циклу.

Можливість використання вугілля, отриманого з кам'яновугільної смоли та залишкового нафтового асфальтену шляхом послідовної обробки кислотами-окисниками, лугом та прожарюванням з сечовиною, було досліджено у системах гідрування ароматичних нітросполук до амінів гідразином у ізопропанолі [74]. Зразок такого вугілля продемонстрував вищу продуктивність порівняно з недопованим пористим вугіллям, активованим вугіллям і сажею, що пояснюється великою площею поверхні та розвиненою пористою структурою. Зразок продемонстрував високу активність, селективність та стабільність при гідруванні різних ароматичних нітросполук до амінів, зокрема, конверсія, близька до 100 %, досягалась протягом 8 каталітичних циклів. Використання низки модельних органічних сполук з метою встановлення ролі різних кисневмісних груп показало, що наявність карбонільних груп у модельному каталізаторі дозволяє досягти найвищої конверсії за однакових умов [68].

Було одержано зразки активованого вугілля окисненням азотною кислотою та досліджено їхню активність у гідруванні подвійного зв'язку $C=C$ з використанням гідразину в присутності кисню в етанолі [75]. Показано, що найбільшою активністю характеризується активоване вугілля, оброблене азотною кислотою протягом 6 год. Така обробка приводить до одержання зразка з каталітичною активністю, яка перевершує виміряну за тих самих умов для інших вуглецевих матеріалів, зокрема наноалмазів, ВНТ та ОГ. Отримані

результати також показали, що активними центрами процесу можуть бути окисно-відновні центри типу хінон/гідрохінон, які вводяться під час окиснювальної обробки активованого вугілля азотною кислотою, хоч автори вважають що й інші кисневмісні функціональні групи також виявляють певну активність. Підтверджено, що спосіб проведення процесу демонструє хемоселективне гідрування C=C без відновлення нітрогрупи, що перевищує селективність каталізатора Pd/C [75].

Вплив допування вуглецевих наноматеріалів гетероатомами в реакції гідрування подвійного зв'язку гідразином у присутності кисню було продемонстровано на прикладі низки дефектних графенових матеріалів, які були одержані піролізом природних полісахаридів [76]. Було досліджено вплив допування N, B, S у гідруванні стиролу та інших сполук із зв'язком C=C гідразином в етанолі у присутності кисню. Найвищу продуктивність виявив графеновий матеріал, одержаний піролізом альгінату з подальшою ексfolіацією за допомогою ультразвуку, із вмістом кисню близько 9 % (G). Доповані азотом та бором графенові матеріали виявили меншу каталітичну активність. Можливість повторного використання такого графенового матеріалу без зниження його каталітичної активності була показана на прикладі трьох послідовних циклів, у яких є стабільною селективність 99 % щодо відновлення подвійного зв'язку порівняно з нітрогрупою, як наведено на схемі:



Проведені теоретичні розрахунки показали, що адсорбція субстрату реалізується шляхом π -стекінгу, що приводить до активації подвійного зв'язку. В процесі реакції внаслідок взаємодії гідразину з карбонільними

групами у присутності кисню утворюється діїмід, який є проміжною сполукою перетворення гідразину з подальшою взаємодією із зв'язком $C=C$ [76].

Графеноподібний вуглець, допований бором і азотом, було одержано шляхом комбінування помелу і термічної обробки та показано, що така обробка дозволяє отримати вуглецевий матеріал, який, на відміну від вихідного графіту, виявляє каталітичну активність у гідруванні ароматичних нітросполук за допомогою N_2H_4 в етанолі [77]. Метод механохімічної обробки дозволяє ввести більше дефектів у вуглецеву структуру, що полегшує включення бору. Було показано, що варіація різних типів сполук бору суттєво впливає на ступінь допування і на каталітичну активність — найвищу активність продемонстрував зразок з найвищим співвідношенням B/N , який було одержано змішуванням механічно подрібненого графітового матеріалу з борною кислотою та подальшою термообробкою в аргоні за температури $800^\circ C$. Такий каталізатор можна використовувати протягом шести послідовних каталітичних циклів, і процес гідрування нітрогрупи не приводить до дегалогенування.

Серію зразків азот-допованого активного вугілля, одержаних карбонізацією стебла тютюну з KOH , було досліджено у гідруванні нітробензолу гідразином у водно-етанольній суміші [78]. Отримане таким способом вугілля характеризується розвиненою поверхнею $2500\text{—}3000\text{ м}^2/\text{г}$ та великою кількістю мезопор. Найбільшу продуктивність виявив зразок із загальним об'ємом пор $1,60\text{ см}^3/\text{г}$ та вмістом азоту $1,32\%$, продемонструвавши високу стабільність протягом 8 каталітичних циклів.

Дослідження впливу структурних модифікацій на каталітичну активність азотовмісного вуглецю досліджували на прикладі пористого вуглецевого матеріалу, одержаного шляхом піролізу цитозину [79]. Було отримано серію зразків з різними текстурними характеристиками, високим вмістом азоту (до 34% мас.) і великою площею поверхні (до $1700\text{ м}^2/\text{г}$). Каталітичну активність таких зразків досліджено в гідруванні нітробензолу гідразином в етанолі. Показано, що зменшення кількості спряжених

вуглецевих доменів у результаті введення великої кількості азоту призводить до зменшення активності в окисно-відновних процесах, зокрема в каталітичному гідруванні нітробензолу гідразином.

Піролізом суміші меламіну, ціанурової кислоти, ціанурхлориду та піперазину було отримано пористий вуглець, з високим вмістом допованого азоту до 23,67 % [80]. Дослідження цих вуглецевих матеріалів у гідруванні нітросполук гідразином виявило, що найбільш активним є зразок, одержаний при 900 °С з вмістом азоту 7,63 %; він показав високу стабільність протягом шести циклів. Такі вуглецеві матеріали продемонстрували високу активність та селективність у хемоселективному гідруванні нітроаренів з високою толерантністю до різних субстратів. На основі порівняльного аналізу експериментальних результатів і характеристик автори дійшли висновку, що графітовий азот є основним каталітично активним центром, який і відіграє вирішальну роль у процесі гідрування. Також отримані результати показали, що перебіг процесу не призводить до виділення нітробензолу, на відміну від інших вуглецевих каталізаторів такого процесу.

Серію азот-допованих вуглецевих матеріалів було отримано шляхом піролізу сахарози та меламіну та досліджено їх каталітичну активність у реакції гідрування нітробензолу в етанолі [81]. Підвищення температури піролізу привело до отримання більш активного вуглецевого матеріалу, що пов'язується зі збільшенням вмісту графітового азоту. Після п'яти циклів спостерігалася лише невелика втрата каталітичної активності.

Шляхом піролізу дріжджів за температур 800—950 °С було синтезовано пористий N- та P-допований вуглець [82]. Допований азот знаходиться у формі графітового та піридинового азоту, а доповання фосфором досягається за рахунок формування зв'язків C–P, P–N і P–O. Вуглецевий матеріал, одержаний за температури 900 °С, продемонстрував найбільшу ефективність у реакціях гідрування хлорнітробензолу в водно-етанольній суміші з використанням молекулярного водню та гідразину.

Дослідження N- та P-допованих зразків вуглецю у гідруванні 1-хлор-4-нітробензолу в етанолі показало, що може спостерігатись і збільшення каталітичної активності при циклічному використанні каталізаторів, пов'язане з модифікацією поверхні в процесі реакції. Такі вуглецеві матеріали було одержано шляхом модифікації комерційного активованого вугілля з використанням меламіну як джерела азоту та фітинової кислоти як джерела фосфору [83]. Зразки, доповані і азотом, і фосфором, показали вищу каталітичну активність.

Таблиця 1.2. Порівняння продуктивності вуглецевих матеріалів у гідруванні нітробензолу гіdraзином.

Тип вуглецевого матеріалу	Наважка каталізатора, мг	Кількість NB, моль	$n_{NB}:n_{N_2H_4}$	Час реакції, год	Продуктивність (моль·мг ⁻¹ ·хв ⁻¹)	Посилання, рік
Графіт	3000	$1 \cdot 10^{-2}$	1:2	2	$2,8 \cdot 10^{-8}$	61; 1985
сажа Mogul L	700	$1,7 \cdot 10^{-2}$	1:2	8	$5 \cdot 10^{-8}$	62; 2005
ВОГ	10	$4 \cdot 10^{-3}$	1:10	4	$1,6 \cdot 10^{-6}$	63; 2011
Активоване вугілля	300	$4,9 \cdot 10^{-3}$	1:2.5	2	$1,36 \cdot 10^{-7}$	64; 2012
Мезопористий вуглець	40	$5 \cdot 10^{-3}$	1:3	0,5	$4,2 \cdot 10^{-6}$	65; 2012
ВНТ	20	$1 \cdot 10^{-2}$	1:6	4	$2 \cdot 10^{-6}$	66; 2014
Активоване вугілля	10	$8,5 \cdot 10^{-3}$	1:9.5	2	$7 \cdot 10^{-6}$	67; 2014
-	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	1:6	5	0,11	68; 2014*
ВНТ	20	$1 \cdot 10^{-2}$	1:5	3	$2,8 \cdot 10^{-6}$	69; 2014
ВНТ	20	$5 \cdot 10^{-3}$	1:5	5	$8,3 \cdot 10^{-7}$	70; 2015
спряжені полімери	10	$4,9 \cdot 10^{-3}$	1:8.2	6	$1,4 \cdot 10^{-6}$	71; 2016
S- та N-допований вуглець	10	$4 \cdot 10^{-3}$	1:10	1	$6,7 \cdot 10^{-6}$	72; 2018

Модифіковане вугілля	10	$4,5 \cdot 10^{-3}$	1:2.7	4	$1,9 \cdot 10^{-6}$	74; 2019
В- та N-допований вуглець	1	$1 \cdot 10^{-3}$	1:4	3	$5,6 \cdot 10^{-6}$	77; 2018
Активоване вугілля	80	$1 \cdot 10^{-4}$	1:5	3,5	$5,9 \cdot 10^{-9}$	78; 2020
N-допований вуглець	5	$3 \cdot 10^{-4}$	1:4	24	$4,17 \cdot 10^{-8}$	79; 2023
N-допований вуглець	20	$5 \cdot 10^{-4}$	1:10	1	$4,17 \cdot 10^{-7}$	80; 2023
N-допований вуглець	10	$5 \cdot 10^{-4}$	1:10	5	$1,6 \cdot 10^{-7}$	81; 2024
P- та N-допований вуглець	40	$5 \cdot 10^{-4}$	1:10	2,5	$8,3 \cdot 10^{-8}$	82; 2024
P- та N-допований вуглець	100	$5 \cdot 10^{-3}$	1:8	3	$2,8 \cdot 10^{-7}$	83; 2024 [†]
-	10	$1 \cdot 10^{-3}$	1:2	1,5	$1,1 \cdot 10^{-6}$	75,76; 2018 [‡]

Продуктивність визначалась як кількість молей перетвореного НБ)/(наважка каталізатора·час реакції) за даними, наведеними у посиланнях; *гомогенна система; [†]дані представлено для 4-нітрохлорбензолу; [‡]дані представлено для комерційного каталізатора 10%Pd/C.

Таким чином, представлений огляд каталітичних властивостей описаних у літературі вуглецевих каталізаторів у реакції гідрування нітросполук, головним чином нітробензолу, та сполук з С=С зв'язком гідразином дозволяє зробити ряд узагальнень. Порівняння продуктивності каталізаторів у зазначених реакціях наведено у табл. 1.2. та табл. 1.3. У таблицях також наведено дані для паладійвмісного каталізатора 10 % Pd/C. Порівняльний аналіз даних табл. 1.2 та табл. 1.3 показує, що продуктивність вуглецевих матеріалів у гідруванні нітробензолу відрізняється на 4 порядки, варіюючись у межах $2,5 \cdot 10^{-4}$ — $2,8 \cdot 10^{-8}$ моль·мг⁻¹хв⁻¹. Найбільшу продуктивність (0,11 моль·мг⁻¹хв⁻¹) зафіксовано для гомогенної системи, тоді як для гетерогенної системи найбільшу продуктивність виявив мезопористий вуглець, одержаний шляхом темплатного синтезу та прожарюванням в атмосфері азоту.

Використання гомогенно-каталітичного гідрування нітробензолу гідразином дозволило встановити природу активного центру, яким є віцинальні карбонільні групи. Допування азотом або іншими гетероатомами не є необхідною умовою досягнення високої каталітичної продуктивності. Слід зазначити, що каталітична продуктивність графіту, на прикладі якого було вперше показано можливість гідрування нітросполук гідразином, є дуже низькою. Однак, зважаючи на дуже низьку питому поверхню графіту, яка зазвичай становить 1—20 м²/г, питома каталітична активність графіту у перерахунку на одиницю поверхні є відносно високою.

Швидкість гідрування нітрогрупи та зв'язку С=С для низки вуглецевих каталізаторів є співставними. Висока селективність щодо гідрування зв'язку С=С гідразином досягається додаванням до реакційної суміші молекулярного кисню, наявність якого приводить до окиснення гідразину у проміжний діїмід, який і є відновлювальним агентом ненасиченого зв'язку.

Таблиця 1.3. Порівняння продуктивності вуглецевих матеріалів у гідруванні ненасичених сполук гіdraзином.

Тип вуглецевого матеріалу	Наважка каталізатора, мг	Кількість алкєну, моль	$n_{C=C}:n_{N_2H_4}$	Час реакції, год	Продуктивність* (моль·мг ⁻¹ ·хв ⁻¹)	Посилання; рік
Активоване вугілля	20	$8 \cdot 10^{-3}$	1:10	2	$3,3 \cdot 10^{-6}$	67; 2014
Сажа	100	$5 \cdot 10^{-4}$	1:2.5	1	$4,2 \cdot 10^{-8}$	73; 2017
Активоване вугілля	20	$1 \cdot 10^{-3}$	1:2	5	$1,6 \cdot 10^{-7}$	75; 2018
S, B, N- допований графен	20	$1 \cdot 10^{-3}$	1:2	8	$1 \cdot 10^{-7}$	76; 2018
-	10	$1 \cdot 10^{-3}$	1:2	1.5	$1,1 \cdot 10^{-6}$	75,76; 2018 [‡]

Продуктивність визначалась як кількість молей перетвореного алкєну)/(наважка каталізатора·час реакції) за даними, наведенимим у посиланнях; [‡]дані представлено для комерційного каталізатору 10%Pd/C.

1.3. Реакції гідрування з використанням інших відновників

Використання відновників, відмінних від борогідриду натрію, гідразину та водню досліджено в незначній кількості робіт. Каталітичні властивості вуглецевих матеріалів у відновленні нітросполук до амінів сульфідами було досліджено на прикладі сажі. Було показано можливість відновлення нітробензолів до анілінів сульфідами за кімнатної температури. Процес проводили у водному розчині при рН 7,0. Отримане значення ефективної константи швидкості відновлення нітробензолу становило $0,0367 \text{ год}^{-1}$, що на порядок вище порівняно з відновленням у відсутності сажі. Показано, що ефективна константа швидкості збільшується з підвищенням рН. Ефективні константи швидкості відновлення хлорнітробензолів до хлоранілінів мали вищі значення за константи швидкості відновлення метилнітробензолів до метиланілінів. Відновлення нітрогрупи з мета-замісником є найшвидшим, нітрогрупа з орто-замісником відновлюється найповільніше [84].

Вивчено можливість відновлення динітротолуолу дитіотреїтолом у присутності різних форм вуглецю, а саме графенового матеріалу, ВНТ, фулеренів, графіту та активованого вугілля [85]. Процес відновлення досліджували у водній суспензії при контрольованому рН 7,0 у безкисневому середовищі протягом 240 год. Результати досліджень показали, що присутність фулеренів приводить до перетворення домішкових кількостей динітротолуолу, для інших зразків кількість перетвореного динітротолуолу зростає у такій послідовності: активоване вугілля < графіт < ВНТ < графеновий матеріал, що чітко корелює з електропровідністю таких вуглецевих матеріалів [85].

Подібне дослідження можливості деградації нітросполук було проведено з використанням ОГ у відновленні нітрогрупи сульфідом натрію, який є одним із найпоширеніших відновників у анаеробних водних середовищах [86]. Дослідження перетворення нітробензолу в водному безкисневому середовищі показало, що за таких умов спостерігається

перетворення 80 % початкового нітробензолу за 170 год. Найбільша швидкість перетворення спостерігається за нейтрального рН, а додавання гумінових кислот сприяє відновленню нітробензолу. Встановлено, що ОГ відновлюється до ВОГ у реакційному середовищі і каталізатором у процесі є ВОГ. Графіт виявив каталітичну активність, меншу порівняно з ВОГ.

Зразки азотовмісного вуглецю, отриманого золь-гель методом, було протестовано у відновленні нітробензолу в сульфідовмісному водному розчині [87]. Такі зразки продемонстрували здатність до відновлення нітробензолу до аніліну сульфідом натрію за умов, наближених до умов навколишнього середовища. Було показано можливість досягнення значення ефективної константи швидкості $2,5 \text{ год}^{-1}$.

Серію зразків деревного вугілля, одержаних за різних температур піролізу, було досліджено у гідруванні 3-нітротолуолу дитіотреїтолом у воді протягом 350 год [88]. Було знайдено, що підвищення температури піролізу зразка, яке приводить до утворення більш графітизованого вугілля, дозволяє отримати вугілля з вищою каталітичною активністю. Такий ефект пояснюється суттєвим внеском π -стекингу у адсорбцію м-нітротолуолу. Також адсорбційними експериментами було показано, що підвищення температури піролізу вугілля приводить до утворення більш гідрофобного вугілля, яке є більш селективним щодо адсорбції м-толуїдину порівняно з м-нітротолуолом.

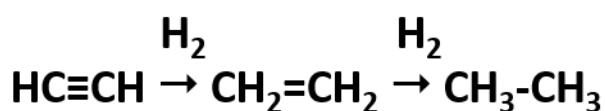
Піролізом суміші хітину та борної кислоти було одержано азот- та бор- допований вуглець, каталітичні властивості якого було досліджено у гідруванні хінолінів мурашиною кислотою [89]. Процес проводили у воді за тиску 2 МПа та температури 200 °С. Найбільшу активність виявив зразок, одержаний за температури 900 °С, на прикладі якого було продемонстровано можливість гідрування хіноліну до 1,2,3,4-тетрагідрохіноліну з конверсією 91,64 % та селективністю 93,62 %. Основним побічним продуктом був продукт формілювання, а саме н-форміл1,2,3,4-тетрагідрохінолін. Крім того, такий зразок продемонстрував високу стабільність і толерантність до різних субстратів. На основі порівняння експериментальних даних та результатів

DFT-розрахунків автори прийшли до висновку, що піридиновий азот та ВС2О-група є основними, але не єдиними активними центрами активації як мурашиної кислоти, так і хінолінів. Утворення зв'язку В–N, яке виникає в результаті нейтралізації донора і акцептора електронів, може зменшувати концентрацію активних центрів [89].

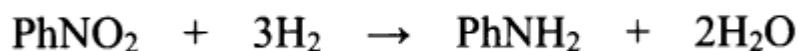
Ще одну серію азот-допованих вуглецевих зразків було одержано піролізом хітозану та диціандіаміду та досліджено у гідруванні нітробензолу до аніліну мурашиною кислотою [90]. Процес проводили за тиску 2 МПа, температури 160 °С. Найвищу активність виявив зразок, який було отримано за температури 900 °С та який містив найбільшу кількість піридинового азоту. Він показав високу стабільність протягом 5 каталітичних циклів. При варіюванні різних розчинників було встановлено, що найбільша конверсія нітротолуолу досягається у тетрагідрофурані. Центром адсорбції нітробензолу автори [90] вважають графітовий азот.

1.4. Гідрування органічних сполук на вуглецевих матеріалах з використанням водню.

Гідрування органічних субстратів воднем реалізовано у газовій та у рідкій фазах. Каталітичні перетворення представлені для ненасичених С=C та С≡С зв'язків, нітрогрупи та, в ряді випадків, для ароматичних систем. Відновлення ненасичених вуглеводнів відбувається шляхом послідовного приєднання водню:



Нітросполуки відновлюються воднем з утворенням відповідних амінів згідно рівняння:



Процес гідрування перебігає шляхом утворення проміжних продуктів відновлення нітрогрупи, зокрема до нітрозосполук та гідроксиламінів:



Однак у продуктах перетворення зазначені сполуки не фіксуються.

Уперше можливість використання вуглецю в гідруванні воднем було продемонстровано на прикладі активованого вугілля [91]. Гідрування бензолу та ще чотирьох поліциклічних ароматичних сполук було досліджено за температури 300 °С та тиску 5 МПа у закритому реакторі. Отримані результати показали, що тоді як бензол не зазнає перетворень, ступінь гідрування поліароматичних сполук у таких умовах пропорційно зростає з кількістю спряжених ароматичних циклів. Подальші дослідження показали, що в такій системі реакційна здатність ароматичних вуглеводнів зменшується в ряду антрацен > 9-фенілантрацен > 9-10-дифенілантрацен, що пояснюється стеричним ефектом [92].

Дослідження каталітичної активності фулерену у реакціях гідрування показали, що фулерен виявляє каталітичну активність у гідруванні нітрогрупи [93]. Гідрування нітробензолу в рідкій фазі дозволило отримати анілін з виходом 3,3 % за тиску 5 МПа та температури 140 °С. Використання аніона фулерену C₆₀ дозволило отримати конверсію нітробензолу, близьку до 100 %, а комбінація C₆₀ та C₆₀ в одному розчині дозволила кількісно перетворити нітробензол в анілін протягом 4 год. Подальші експерименти показали, що гідрування за умов опромінення ультрафіолетовим світлом приводить до відновлення нітробензолу за атмосферного тиску з виходом, близьким до 90 %.

Вперше можливість використання вуглецевих наноматеріалів як каталізаторів гідрування органічних речовин за атмосферного тиску продемонстровано в рамках представленої роботи на прикладі гідрування етилену на відновленому оксиді графену. Подальше дослідження каталітичних властивостей графенів дозволило реалізувати гідрування

ацетилену в газовій фазі та гідрування зв'язку $C=C$ у складі різних органічних сполук у рідкій фазі [94]. При гідруванні ацетилену в надлишку етилену було зафіксовано утворення димерів, найбільша кількість яких утворюється при використанні ОГ, а також олігомерів, утворення яких фіксується в разі використання графенових матеріалів, допованих фосфором, сіркою та азотом. Оптимізація температури та умов проведення процесу показала, що графеновий матеріал, одержаний піролізом альгінату, виявляє високу селективність за етиленом, продемонструвавши перспективність створення промислових каталізаторів процесу отримання етилену. Дослідження механізму гідрування довели, що водень хімічно адсорбується на графеновому матеріалі, а вплив аміаку та вуглекислого газу на швидкість реакції у гідруванні етилену дозволив припустити, що центрами активації водню є ФЛП [94].

Більш детальне дослідження каталітичних властивостей графену, отриманого шляхом піролізу альгінату при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ в інертній атмосфері та подальшій ексfolіації, показало можливість його використання у гідруванні нітрогрупи [95]. Швидкість гідрування нітрогрупи та $C=C$ -зв'язку є співставною, однак за рахунок стеричних ефектів, які ускладнюють гідрування ненасиченого зв'язку, селективність за нітрогрупою може досягати 60 %. Гідрування нітрогрупи реалізується для ароматичних, спряжених та аліфатичних систем, причому загалом вищу реакційну здатність спостерігали для аліфатичних субстратів.

Серію вуглецевих сфер з розмірами 200—300 нм, одержаних піролізом ксилози за різних умов, було вивчено у гідруванні о-хлорбензолу [96]. Реакцію проводили в етанолі при $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, тиску 3—5 МПа протягом 12 або 24 год. Каталітична активність таких вуглецевих сфер суттєво залежить від температури піролізу — продукт, отриманий за вищої температури, демонструє вищу каталітичну активність. Причому всі зразки мають 100 % селективність за о-хлорамінобензолом, тобто реакція гідрогенолізу з відщепленням Cl від бензольного кільця не реалізується. При зіставленні

фізико-хімічних характеристик та каталітичних властивостей можна припустити, що турбостратичний вуглець є каталітично активним компонентом.

Вперше можливість гідрування CO_2 з використання вуглецевих наноматеріалів було знайдено для системи з нанесеними на Al_2O_3 азот-допованими графеновими квантовими точками [97]. Витрата суміші становила $18000 \text{ мл}\cdot\text{год}^{-1}\cdot\text{г}^{-1}$ за тиску 1 МПа, а продуктами реакції були CO та CH_4 . Збільшення вмісту піридинового азоту на крайових ділянках досліджуваної системи приводить до збільшення каталітичної активності, причому вищий вміст азоту приводить до нижчої температури початку реакції, вищої конверсії CO_2 та більшої селективності за CH_4 . Механізм реакції залежить від температури, що впливає на селективність таких каталізаторів. Суттєва зміна селективності спостерігається приблизно при $300 \text{ }^\circ\text{C}$, що є результатом зміни лімітуючої стадії за цієї температури, що підтверджується DFT-розрахунками [97].

Термічною обробкою в атмосфері аміаку за температур до $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ було одержано N-BOГ з оксиду графену, приготованого згідно з модифікованим методом Хаммерса [98]. Такий N-BOГ показав каталітичну активність у гідруванні нафталіну та антрацену з досягненням конверсії 99 % при $350 \text{ }^\circ\text{C}$, тиску 4 МПа та об'ємній швидкості (LHSV) $2,5 \text{ год}^{-1}$. Автори вважають, що введення графітового азоту у графенову структуру сприяє —взаємодії і, отже, приводить до активації антрацену, а крайові піридинові групи є центрами дисоціації водню.

DFT-розрахунки показали, що поєднання Р-допування та дефектів графенової ґратки у певній конфігурації приводить до значної делокалізації електронів та утворення металоподібної зонної структури, яка може сприяти активації H_2 та нітрогрупи [99]. Такий результат вказує на можливість прояву каталітичних властивостей, типових для металів, зокрема в реакціях гідрування, що стало підставою для створення вуглецевого каталізатора із регульованою концентрацією допованого фосфору та дефектів для

ефективного гідрування нітрогрупи. Такий вуглецевий матеріал було одержано полімеризацією та подальшою карбонізацією фітинової кислоти та показано, що концентрація дефектів змінюється лінійно залежно від концентрації Р-допantu. Реакцію проводили в етанолі за температури 120 °С, тиску 2 МПа з використанням нітробензолу та заміщених похідних нітробензолу. За таких умов досягається повна конверсія нітросполук до відповідних амінів. Підвищення температури прожарювання приводить до збільшення активності Р-допованого вугілля, яка лінійно залежить від вмісту фосфору та/або концентрації дефектів. Повідомляється про надзвичайно високу селективність за нітрогрупою, включно селективність 99 % щодо гідрування нітрогрупи у присутності ацетиленового замісника [99].

Виходячи з припущення, що каталітична активність графенових матеріалів визначається вмістом дефектів у їх структурі, було використано водневу плазму з метою створення вуглецевих вакансій у ВОГ для підвищення його каталітичної активності в реакціях гідрування [100]. Каталітичні властивості таких ВОГ встановлювали за температур 80—120 °С при 3 МПа у н-гептані з використанням циклогексену та 1-октену. Було показано, що у таких системах спостерігається зв'язок між потужністю плазмової обробки та часом витримки з каталітичною активністю ВОГ. Найвищу каталітичну активність виявив зразок, який було оброблено з використанням плазми найбільшої потужності 2 Вт протягом найбільш тривалого часу — 60 хв. Перебіг процесу гідрування супроводжувався також скелетною ізомеризацією, що вказує на те, що плазмообробка також створює певні кислотні центри. Розрахунками методом DFT показано, що моно- та дивакансії можуть бути центрами активації молекулярного водню. Однак автори [100] дійшли висновку що модель, в якій розглядається виключно роль таких дефектів, не дозволяє описати каталітичні властивості ВОГ.

Було досліджено азот-допований графеновий матеріал, одержаний піролізом хітозану при 900 °С, у процесі гідрування CO₂ [101]. Перетворення проводили за тиску 2,5 МПа та температур до 500 °С; продуктом реакції був

CH_4 з селективністю майже 100 %. Азот-допований графеновий матеріал виявив значно вищу каталітичну активність порівняно з бор- та фосфор- допованими зразками. Адсорбційними експериментами було підтверджено суттєву роль піридинового азоту в активації CO_2 , а використання ІЧ-спектроскопії дозволило зафіксувати утворення адсорбатів карбаматного типу. За температур 500 °С отримане значення частоти обертів, віднесене до піридинових атомів азоту, становило $73,17 \text{ c}^{-1}$, а визначена $E_a=24,3$ ккал/моль.

Порівняння каталітичної активності в реакціях гідрування в рідкій фазі тривимірного мікропористого графеноподібного вуглецю, одержаного піролізом пропілену на поверхні цеолітів ВЕА і фожазиту з подальшим вилуговуванням цеоліту, зі звичайним та двошаровими графеновими матеріалами показало вищу активність мікропористого вуглецю [102]. Процес проводили у гептані за тиску 3 МПа, температури 80 °С протягом 1,5—4 год з використанням ненасичених вуглеводнів. Такі зразки мікропористого вуглецю виявляють активність не тільки в гідруванні алкенів та алкінів, а також є каталізаторами внутрішньомолекулярних перегрупувань, включаючи селективну ізомеризацію подвійних зв'язків і розгалуження лінійних ланцюгів, а також стереоселективну ізомеризацію ненасичених вуглеводнів [102].

Каталітичні властивості $g\text{-C}_3\text{N}_4$ було досліджено з точки зору можливості використання його у реакції гідрування фенілацетилену [103]. Показано, що графітоподібні нітриди вуглецю виявляють каталітичну активність та можуть бути успішно використані для селективного гідрування фенілацетилену до стиролу. Процес досліджували в інтервалі температур 150—250 °С у газовій фазі за атмосферного тиску. Було досліджено основні кінетичні закономірності, запропоновано механізм та кінетичну модель реакції та показано можливість досягнення 95 % селективності за стиролом при 150 °С [103].

Було досліджено каталітичні властивості у реакції гідрування нітробензолу в рідкій фазі двох серій азотовмісних ВНТ — з введенням азоту

безпосередньо під час синтезу та допованих азотом постсинтетичним шляхом [104]. Такі N-ВНТ значно відрізнялись за концентрацією азоту різних типів. В одержаних зразках вивчали вплив різних азотовмісних функціональних груп на процес гідрування, Реакцію проводили в етанолі за температур 150—170 °С та тиску 2—4 МПа. Найвища активність досягалася для зразків, одержаних постсинтетичним введенням азоту, які містили найбільшу кількість пірольного азоту. Такі зразки були стабільні протягом шести каталітичних циклів. Проведені методом DFT розрахунки показали, що енергія адсорбції водню на пірольних центрах є найбільшою серед різних видів азотовмісних функціональних груп, що дало авторам [104] підставу дійти висновку, що пірольний азот асоціюється з активним центром гідрування нітрогрупи.

Зіставлення каталітичної активності низки різних вуглецевих матеріалів та параметрів спектрів електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) дозволило детальніше встановити роль вільних радикалів у реакціях гідрування ароматичних нітросполук та карбонілів. Методом ЕПР показано, що додавання трет-бутилату калію дозволяє локалізувати вільні радикали у вуглецевому матеріалі, які у звичайному стані є делокалізованими [105]. Припускається, що трет-бутилат калію сприяє нейтралізації кислотних функціональних груп та локалізації радикалів на основних центрах вуглецевого матеріалу. Було показано позитивну кореляцію між кількістю радикалів і виходом продукту гідрування. Такий результат дав підставу вважати, що реакція гідрування перебігає через радикальний механізм, у якому локалізовані радикали вуглецевого матеріалу й активують водень. Гідрування проводили в ізопропанолі за температури 130 °С, тиску 1,5 МПа протягом 2 год. Стабільність досліджуваних зразків не є високою і втрачається вже після 2-го циклу.

Доповані фосфором вуглецеві нанотрубки, одержані шляхом прожарювання початкових ВНТ з хлоридом тетрафенілфосфонію за температур 700—900 °С, було досліджено в гідруванні нітросполук [106]. Найвищу активність виявив зразок, прожарений за температури 900 °С.

Реакцію проводили з використанням різних розчинників за температури 50 °С та тиску 3 МПа. Кінетичні дослідження підтвердили отримані раніше результати [104], що реакція гідрування підпорядковується першому порядку за H_2 та описується залежністю нульового порядку від концентрації нітробензолу. Встановлено, що $E_a=43,3$ кДж·моль⁻¹. За температури 50 °С з віднесенням до атомів фосфору TOF=3,6 год⁻¹. Найактивніший P-ВНТ не втрачає активність протягом 8 каталітичних циклів [106].

Шляхом піролізу суміші ВНТ з меланіном або протопорфірином IX було отримано N-ВНТ та досліджено каталітичну активність таких зразків у гідруванні нітросполук у рідкій фазі [107]. Реакцію проводили за температури 120 °С, тиску 2 МПа у етиловому або ізоаміловому спирті. Каталітична активність таких N-ВНТ є суттєво вищою за графеновий матеріал, який було обрано для порівняння, та раніше отриманий P-допований вуглець [99]. Найбільшу активність виявив зразок N-ВНТ із зовнішнім діаметром 20 нм, допований азотом шляхом піролізу меламіну за 800 °С, для якого продуктивність 4-АФ становила $2,661 \cdot 10^{-2}$ ммоль·мг⁻¹год⁻¹ [107]. Можливість використання таких N-ВНТ було показано на прикладі гідрування 14 різних ароматичних нітросполук до відповідних амінів. Виявлено позитивну кореляцію між вмістом графітового азоту у N-ВНТ та їх каталітичною активністю. Кінетичні дослідження показали, що реакція є нульового порядку за нітросполукою, а E_a гідрування 4-НФ становить 35,69 кДж·моль⁻¹. N-ВНТ є стабільними і демонструють можливість повторного використання протягом принаймні 6 каталітичних циклів.

Було досліджено гідрування нітрогрупи з використанням різних N-ВНТ, одержаних шляхом карбонізації суміші поліпіролу з ВНТ, та показано, що найвищу активність виявляє зразок, отриманий за найвищої температури — 800 °С [108]. Такі N-ВНТ містять близьку кількість пірольного і графітового атомів азоту. Каталітичну активність вивчено на прикладі низки ароматичних нітросполук та було досягнуто високу селективність навіть за умов йодозаміщених субстратів. Реакції гідрування проводили в ізоаміловому

спирті за температури 120 °С та тиску 2 МПа. Додатково в роботі було досліджено роль вільних радикалів водню в реакції гідрування та показано, що додавання бутильованого гідрокситолуолу, агента, який ефективно перериває радикальні реакції, зменшує конверсію 4-НФ, що є ще одним непрямим експериментальним підтвердженням участі радикалів водню в механізмі гідрування нітросполук з використанням вуглецевих наноматеріалів.

У продовження таких робіт було досліджено N-ВНТ, одержані піролізом композиту хітозан-ВНТ [109]. Зразки тестували в гідруванні 4-НФ у ізоаміловому спирті за температури 120 °С та тиску 2 МПа. Проведення піролізу за температури 800 °С дозволило отримати каталізатор, який є найбільш активним у досліджуваній серії зразків та містить 0,33 % пірольного і 0,30 % графітового азоту. Однак за нез'ясованою причиною, такі N-ВНТ є менш активними порівняно з N-ВНТ, отриманими в роботі [109].

Зразки мікропористого графітізованого вуглецю, одержаного шляхом піролізу α -циклодекстрину, було доповано азотом та фосфором сумісним піролізом α -циклодекстрину з додаванням сечовини або фосфорної кислоти [118]. Було показано, що допування не впливає на розмір мікропор. Азот знаходиться у піридиновій і пірольній формі, а фосфор — у формі похідних трифенілфосфіну та трифенілфосфіноксиду. Каталітичні властивості отриманих мікропористих графітізованих вуглецевих зразків було досліджено у гідруванні аліфатичних і ароматичних алкєнів та показано, що недопований вуглець є практично неактивним, тоді як допування N або P приводить до появи каталітичної активності. Реакцію проводили у гептані протягом 1,5—4 год, за температури 80 °С, тиску 3 МПа. Азот-доповані зразки проявили суттєву селективність за цис-конфігурованими алкєнами, фосфор-доповані зразки були значно менш селективними. Доповані зразки показали високу стабільність, а значення TON, віднесені до гетероатомів, сягало 19,3 год⁻¹ [110].

Серію зразків ВОГ була отримано шляхом термічної обробки вихідного ВОГ і досліджено їх каталітичні властивості в гідруванні нітробензолу в рідкій

фазі [111]. Зразок, прожарений за температури 800 °С, показав вищу каталітичну активність порівняно зі зразком, одержаним за температури 1200 °С. Реакцію проводили у гептані за температури 170 °С та тиску 3—4 МПа в етанолі. Каталітичну активність таких матеріалів віднесено до зигзагоподібного краю графенової площини і кислотних центрів середньої сили, що утворені різними формами кисню на краях цих площин та утворюють ФЛП.

Каталітичні властивості азот- та бор-допованих вуглецевих матеріалів було досліджено у гідруванні нітробензолу у рідкій фазі [112]. Зразки одержували шляхом поєднання меламіну з терефталевим альдегідом з подальшим змішуванням з оксидом бору та прожарюванням за температури 800 °С. Реакцію проводили за температури 180 °С та тиску 4 МПа в етанолі. Отримані результати свідчать, що доповання з використанням поєднання бору та азоту дозволяє суттєво підвищити активність вуглецевого матеріалу порівняно з недопованими зразками та зразками, допованими або тільки бором, або азотом. Такий ефект пояснюється утворенням ФЛП, які є активними центрами, що підтверджується наведеними розрахунками методом DFT [112].

Графеновий аерогель, одержаний шляхом термічної обробки ОГ в аргоні за різних температур було досліджено в гідруванні етилену. Підвищення температури термічного гідрування ОГ приводить до збільшення площі поверхні, що супроводжується збільшенням поверхневої щільності дефектних ділянок, утворених видаленням кисневмісних функціональних груп. Порівняння каталітичних активностей показало, що зразок, отриманий за 900 °С, є найбільш активним. Зіставлення каталітичних властивостей з даними раманівської спектроскопії та елементного аналізу показало, що спостерігається чітка кореляція між швидкістю гідрування етилену, вмістом кисню та інтегральною інтенсивністю лінії у раманівських спектрах, яку пов'язують з наявністю полієнових груп. Наявність таких кореляцій дозволила зробити висновок, що активними центрами в гідруванні етилену є полієнові

фрагменти, які утворюються внаслідок відщеплення кисневмісних функціональних груп [113].

1.5 Механізми реакцій гідрування

Природа активного центру та механізмів описаних реакцій досліджена з різним рівнем детальності. У разі використання гідразину при гідруванні нітросполук однозначним є збільшення каталітичної активності вуглецевого наноматеріалу зі зростанням вмісту карбонільних груп. Допування вуглецевого наноматеріалу азотом з утворенням графітового азоту також створює активні центри нового типу. Вплив інших факторів є вторинним.

Вперше можливість використання вуглецю в реакціях гідрування була продемонстрована на прикладі гідрування ароматичних сполук, однак у подальшому такі дослідження майже не проводились. Стосовно реакцій у газовій фазі відомі роботи по гідруванню етилену, ацетилену та CO_2 , стосовно реакцій у рідкій фазі — по гідруванню сполук з подвійним та потрійним ненасиченим зв'язком та нітросполук з утворенням відповідних амінів. Роботи по гідруванню інших функціональних груп, зокрема кетонних, карбоксильних та нітрильних, не зустрічаються. Зважаючи на те, що згідно з певними механізмами проміжною сполукою при гідрування нітрогрупи до аміну є імін, можна припустити, що вуглецеві наноматеріали можуть бути каталітично активними і в гідруванні імінів.

Один із запропонованих механізмів гідрування нітросполук гідразином полягає у взаємодії карбонільного кисню з атомом водню молекули гідразину, у результаті чого утворюється водневий зв'язок, а зв'язок N–H послаблюється. Адсорбція нітросполук, зокрема нітробензолу, реалізується шляхом π - π взаємодії. Внаслідок постадійного від'єднання водню від гідразину та приєднання до нітрогрупи вона відновлюється до нітрозогрупи. Після утворення нітрозогрупи вона відновлюється до аміну безпосередньо шляхом некаталітичного перетворення.

Гідрування за участю графітового азоту, ймовірно, перебігає шляхом приєднання одного атома водню до графітового азоту, тоді як атом азоту гідразину приєднується до позитивно зарядженого атому вуглецю, який зв'язаний з графітовим азотом. Адсорбований гідразин у подальшому дисоціює з утворенням нових зв'язків $N-H^{\delta+}$, $C-H^{\delta-}$ та проміжного продукту $H-N=N-H$, який після аналогічного каталітичного перетворення дегідрується до N_2 . Гідрування нітрогрупи відбувається шляхом її взаємодії з $N-H^{\delta+}$ і $C-H^{\delta-}$.

Гідрування нітросполук борогідридом натрію перебігає виключно на азот-допованих вуглецевих матеріалах. Значна кількість результатів показує, що наявність графітового азоту та, можливо, піридинового є визначальним фактором появи каталітичної активності, що зумовлює умови синтезу вуглецевих матеріалів, оскільки найбільша концентрація зазначених функціональних груп досягається за температур прожарювання 800—1000 °С. Механізм гідрування нітрогрупи борогідридом натрію до кінця не встановлений. Процес відбувається за механізмом Легмюра — Хіншульвуда, центрами адсорбції йонів VH_4^- є позитивно заряджені атоми вуглецю, сусідні з атомами графітового азоту. 4-НФ адсорбується шляхом утворення негативно зарядженого 4-нітрофеноляту на позитивно заряджених ділянках вуглецевої ґратки, а також шляхом $\pi-\pi$ взаємодії. Внаслідок взаємодії води з адсорбованим VH_4^- відбувається поетапне відщеплення водню, який взаємодіє з адсорбованим 4-НФ, що завершується утворенням 4-АФ та VO_2^- . В описаному процесі, ймовірно, значну роль відіграє графітизація та провідність вуглецевого матеріалу, оскільки такі фактори суттєво впливають на міграцію заряду та поверхневий перенос водню, що є частиною кінетики процесу.

Механізм процесів гідрування воднем можна визначити як найменш досліджений, що зумовлено недостатністю даних щодо природи центрів адсорбції водню та субстратів. На підставі аналізу опублікованих результатів можна стверджувати, що активні каталізатори гідрування є графітизованими матеріалами з розвиненою поверхнею з відносно низьким вмістом кисню. А

саме, зменшення вмісту кисню та збільшення ступеня графітизації приводить до збільшення каталітичної активності. Опосередковано такі закономірності визначають умови, за яких отримано найбільш активні каталізатори, а саме прожарювання за високих температур у відновній або інертній атмосферах.

Центрами адсорбції водню розглядаються дефекти графенової площини типу «вакансія», а також ФЛП, які можуть бути сформовані на поверхні вуглецевих наноматеріалів унаслідок утворення поверхневої віцинальної пари кислоти та основи за аналогією з оксидними системами [94, 114]. Також експериментальні результати показують, що збільшення кривизни поверхні, що приводить до зміни локальної електронної густини π -спряженої системи графенової площини, сприяє адсорбції водню [115]. Адсорбція алкенів та алкінів, ймовірно, перебігає на графеновій площині внаслідок π — π взаємодії, а також може бути реалізована шляхом взаємодії з дефектами графенової площини різного типу. Структура центрів адсорбції нітросполук на вуглецевих наноматеріалах не є встановленою, однак на підставі отриманих кореляцій можна припустити, що нітрогрупа координується певним чином на кисневмісних поверхневих функціональних групах [116—118]. Також у разі нітроароматичних та ароматичних сполук одним з основних шляхів координації розглядається π — π взаємодія ароматичного кільця та графенової площини. У разі гідрування CO_2 центром активації CO_2 є піридиновий фрагмент азотовмісного вуглецевого наноматеріалу.

Отже, оскільки центри адсорбції водню та різних субстратів геометрично віддалені, припускається, що суттєву роль у процесі гідрування відіграє спіловер водню [119-125]. Визначення впливу структурних та функціональних характеристик вуглецевих наноматеріалів на міграцію водню залишається на початковій стадії. Низка досліджень чітко показує вплив структури поверхні та дефектності на швидкість перебігу зазначеного процесу. Враховуючи, що швидкість міграції водню збільшується в присутності протонвмісних груп (гідроксильної та карбоксильної), можна зробити висновок про дуальність впливу кисневмісних груп [126—128]. А

саме, збільшення вмісту кисневмісних груп зменшує каталітичну активність вуглецевих наноматеріалів внаслідок перенесення електронної густини зі спряженої π -системи до кисню за рахунок різниці в електронегативності, водночас наявність на поверхні гідроксильних та карбоксильних груп сприяє переносу водню з центрів адсорбції водню до адсорбованих реагентів. Отже, слід очікувати існування певного максимуму на залежності каталітичної активності у реакціях гідрування від концентрації кисневмісних груп для вуглецевих наноматеріалів.

Враховуючи, що субстрати, а саме алкени, алкіни та нітросполуки, адсорбуються, як і водень, на поверхні вуглецевих наноматеріалів, очікуваним є реалізація механізм процесів гідрування моделлю Ленгмюра — Хіншельвуда. Однак відомо, що адсорбований атомарний водень, який мігрує по поверхні металу або носія згідно з механізмом спіловера водню, внаслідок низьких значень енергії адсорбції здатний відщеплюватись від поверхні з переходом у газову або рідку фазу. Такий водень характеризується високою реакційною здатністю, зважаючи на що, високоймовірним є перебіг процесів гідрування за механізмом Ілі — Ріділа та гетерогенно-гомогенним механізмом. У разі реалізації такого типу переносу водню в рідкій фазі суттєву роль відіграє природа розчинника або добавок таким чином, що молекули, які здатні координувати водень, сприяють його переносу. Отже, реалістичною є адсорбція водню та субстратів одночасно на декількох різних центрах адсорбції та перебіг реакцій гідрування одночасно за декількома механізмами, що вказує на складність дослідження механізмів процесів гідрування на вуглецевих наноматеріалах.

Висновки до розділу 1.

Дослідження структури вуглецевих наноматеріалів, що визначають активність та спрямованість дії створених на їх основі каталізаторів, є актуальною проблемою гетерогенного каталізу та має фундаментальне і

прикладне значення. Аналіз літератури щодо каталітичних властивостей вуглецевих матеріалів у різних реакціях гідрування свідчить про те, що проблема розроблення високоефективних вуглецевих каталізаторів гідрування знаходиться на початковій стадії, особливо для процесів гідрування воднем. Розв'язання такої проблеми включає низку завдань, найважливішими з яких є встановлення механізмів реакцій гідрування, структури та впливу локального оточення активних центрів на їх характеристики, активації реагентів і їх подальшого перетворення в цільові продукти та механізми дезактивації вуглецевого каталізатора.

Відомо, що оптимальний каталізатор повинен мати таку структуру, яка забезпечує наявність на поверхні максимально можливої кількості активних центрів, їх доступність для реагентів, швидке виведення продуктів із зони реакції, стабільну активність в робочому діапазоні температур і концентрацій реагентів. Створення активного та селективного каталізатора в цілому, та, зокрема вуглецевого каталізатора, потребує необхідний контроль процесів на молекулярному рівні, які відбуваються на окремому активному центрі і забезпечення певної конфігурації його найближчого оточення. Однак у випадку вуглецевих наноматеріалів необхідною умовою створення високоефективного каталізатора процесів гідрування є встановлення механізму, структури активних центрів та чинників, які впливають на їх властивості.

Відповідно, можна сформулювати уявлення про багатокomпонентну структурну організацію вуглецевих каталізаторів як систему з аморфними та графітизованими ділянками що описується певним взаємним просторовим розташуванням, причому взаємодія між цими компонентами каталізатора, обумовлена структурними та функціональними характеристиками, зокрема такими як морфологія, ступінь кристалічності, розмірні характеристики. Комбінація таких параметрів твердого тіла і визначає швидкість перебігу реакції та забезпечує її перебіг у заданому напрямку.

Загальноприйнятою стратегією, яка застосовується в літературі, є пошук та встановлення впливу структурних та функціональних характеристик вуглецевих (нано)матеріалів на їх каталітичні властивості, головним чином на активність та селективність. Розробка методів синтезу вуглецевих наноматеріалів з контрольованими структурними та функціональними характеристиками, що дозволяє регулювати властивості систем за результатами каталітичного дослідження, є одним з основних шляхів розвитку такої стратегії. Завдяки активному розвитку матеріалознавства, коло вуглецевих наноматеріалів, постійно розширюється, а отже збільшуються можливості для вдосконалення функціональних властивостей вуглецевих каталізаторів і створення на їх основі принципово нових каталізаторів та каталітичних технологій. Так, розширення кола графітізованих матеріалів відкрило широкі можливості щодо варіювання каталітичних властивостей в реакціях гідрування, оскільки саме графітізовані матеріали в багатьох випадках проявляють вищу каталітичну активність у порівнянні з аморфними вуглецевими матеріалами. Окремо варто зазначити, що вуглецеві наноматеріали здатні суттєво змінювати свої характеристики безпосередньо при перебігу каталітичного процесу, зокрема внаслідок окислення, і тому проблема їх стабілізації є не менш важливою, за отримання.

Важливими об'єктами у проведенні таких досліджень є реакції перетворення малих молекул, такий як етилен. Закономірності, які виявляються при вивченні каталітичних реакцій за участю малих молекул, як правило, згідно принципу співвідношення вільних енергій, справедливі і для більш складних молекул, які містять аналогічні функціональні групи. На підставі такого принципу представляє інтерес встановлення впливу структури вуглецевих каталізаторів на їх каталітичні властивості у модельній реакції гідрування етилену як найпростішого ненасиченого вуглеводню.

РОЗДІЛ 2 ЕСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Реактиви та обладнання

В роботі використано зразки синтетичних графітів виробництва Alfa Aesar з розміром частинок 7-10 мкм та Fischer Scientific, маркованих A-Gr та F-Gr, відповідно, а також мінерального очищеного графіту ГСМ-1 ТОВ «Заваллівський графіт» із середнім розміром частинок 500 мкм, який позначено G-Gr. Активоване вугілля марки СКТ, вуглецевий порошок із середнім розміром частинок 40 мкм марки АВСR. Спектрально чистий графіт (99,9999%) який є електродом до атомно-емісійного спектрометру. Промислову сажу N220 виробництва ТОВ «Кременчуцький завод технічного вуглецю». Вуглецеві нановолокна (ВНВ) було надано Інститутом дослідження твердого тіла та матеріалів імені Лейбніца (Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung), Дрезден, Німеччина.

Перманганат калію «чда», лимонна кислота «фарм», сірчана кислота (98%), ортофосфорна кислота (>85%), пероксид водню (30%), гідразин-гідрат «чда». Нітрати Mg, Ca, Ni, Co, як і парамолібдат амонію $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}$ використовувались у формі кристалогідратів з чистотою не менше 99%. Ацетилацетонат нікелю марки Merck використовували без додаткової очистки. Чистота порошоків металів становила не менше 99%. Нітрати та α -метилстирол використовувались з чистотою 95%+. Чистота всіх розчинників які використовувались була 99%+.

Каталітичні дослідження проводили із застосуванням етилену (>99,9%), ацетилену (>99%), аргону (>99,9%), монооксиду вуглецю (>99,9%), діоксиду вуглецю (>99,9%), та гелій-етанової суміші із об'ємною концентрацією етану 50%.

2.2. Методики синтезу каталізаторів

Синтез ВНТ

Було синтезовано три різні зразки ВНТ шляхом каталітичного розкладу етилену відповідно до раніше описаної методики [129]. Використовували різні каталізатори, а саме, Ni/CaO (40% Ni), Ni/MgO (50% Ni) та Co-Mo/MgO (40%Co 10% Mo) готували наступним чином. Каталізатор Ni/MgO готували шляхом розчинення 3,88 г $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5,12 г $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та 4 г лимонної кислоти у 40 мл H_2O . Каталізатор Ni/CaO готували шляхом розчинення 23,6 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4$, 19,4 г $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ та 20 г лимонної кислоти у 200 мл H_2O . Каталізатор Co-Mo/MgO готували шляхом розчинення 25,6 г $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6$, 17,8 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6$, 5,15 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{H}_2\text{O})_4$ та 20 г лимонної кислоти у 200 мл H_2O . Отриманий розчин випаровували в сушильній шафі за 120 °C до утворення гелю, який згодом прожарювали за температури 700 °C протягом 5 годин.

Синтез ВНТ здійснювали методом термічного розкладу вуглець-вмісних сполук на каталізаторі, відомим як метод CVD (chemical vapor deposition). В типовому випадку використовували 0,5-1 г каталізатора, який нагрівали в кварцовій трубці до 700 °C у потоці водню (150 мл/хв) та аргону (625 мл/хв). Після досягнення температури 700 °C до потоку додавали етилен (75 мл/хв) на 30 хвилин. Реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури в атмосфері аргону. Одержані ВНТ очищали від каталізатора і аморфного вуглецю шляхом кип'ятіння у 35% азотній кислоті протягом 2 годин у співвідношенні 100 мл 35% азотної кислоти на грам ВНТ, з подальшим промиванням дистильованою водою і сушінням при 140-160 °C.

Синтез Ni@ВНТ

Каталізатори, що містять нікель, готували методом імпрегування. Пробні зразки позначали як ВНТ-х, де "х" - це масова частка імпрегнованого Ni. Серію зразків ВНТ, допованих Ni, також позначали як Ni@ВНТ.

Відповідну кількість ВНТ додавали до розчину 300 мг $\text{Ni}(\text{acac})_2$ в 1000 мл толуолу. Одержану суспензію перемішували протягом 24 годин, після чого толуол випаровували, а суміш сушили за $140\text{ }^\circ\text{C}$. Зібраний твердий залишок відновлювали в H_2 за допомогою трубчатої печі за $400\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 годин.

Синтез ВОГ

Було одержано різні зразки ВОГ, які синтезували шляхом відновлення ОГ. Зразки ОГ синтезовано за методикою Дж. Тура [130]. Наважку графіту масою 3г диспергували в 400 мл суміші 98% сірчаної та 85% ортофосфорної кислот із об'ємним співвідношенням кислот 9:1, відповідно. Перманганат калію масою 18г вводили в суміш рівними порціями з інтервалом у 10 хв, після чого температуру суміші піднімали до 50°C і витримували її за цих умов протягом 12 годин. Після завершення реакції суміш виливали на 500 мл подрібненого льоду, приготованого з 0,3% відсоткового розчину пероксиду водню. При синтезі ОГ з графіту F-Gr для отримання льоду використовували 0,4% розчин пероксиду водню. Отриманий продукт багаторазово центрифугували, супернатант декантували, промивали водою. Процедуру повторювали до тих пір, поки рН промивних вод не ставав нейтральним. Пастоподібний осад темно-багряного кольору висушували за 50°C протягом 12–14 годин. Отримані матеріали після просушування подрібнювали. Синтезовані ОГ, отримані з графітів A-Gr, G-Gr та F-Gr, позначені A-ОГ, G-ОГ та F-ОГ, відповідно.

Зразки A-ВОГ, G-ВОГ та F-ВОГ отримували із A-ОГ, G-ОГ та F-ОГ, відповідно. Наважку ОГ масою 1 г диспергували в 1000 мл дистильованої води. В отриману суміш додавали 10 мл гідразин-гідрату, після чого реакційну суміш кип'ятили протягом 1 години. В результаті реакції утворювався чорний осад ВОГ. Отриманий продукт відфільтровували та промивали 2 л води до тих пір, поки рН промивних вод не ставав нейтральним. Чорний осад висушували протягом 12—14 годин за $110\text{ }^\circ\text{C}$ до постійної маси.

Зразки термічно відновленого ВОГ (t-ВОГ) отримували наступним чином. Наважку ОГ розташовували в кварцовій ємності, яку переносили в трубчасту піч. Швидкість потоку водню становила 25 мл/хв. Отриманий продукт обробляли в атмосфері водню за 400 °С протягом 1 години.

ВОГ-1 одержували наступним способом. На першій стадії отримували оксид графіту із високоорієнтованого піролітичного графіту. Далі з оксиду графіту ультразвуковою обробкою отримували ОГ, фінальна стадія полягала у хімічному відновленні ОГ. Оксид графіту було отримано класичним методом Хаммерса, який полягає в окисненні графіту перманганатом калію в присутності концентрованої сірчаної кислоти [131]. Отриманий осад коричневого кольору, центрифугуванням відокремлювали при 3000 об/хв протягом 45 хв з подальшим промиванням 5% HCl від сульфату калію. Отриманий осад промивали великою кількістю ацетону і висушували за 65 °С протягом 10 годин. Синтезований таким чином ОГ відновлювали гідразином за 100 °С протягом 24 год. Отриманий ОГ промивали 3-5 рази дистильованою водою і висушували протягом 6 год за 50 °С.

Зразки з нанесеними на ВНТ наночастинками заліза (Fe/ВНТ) було одержано за методиками описаними раніше [132].

Синтез EB

Поліанілін у формі гідрохлориду емеральдину (ES) синтезували шляхом окиснювальної полімеризації аніліну персульфатом амонію у водному розчині 1,0 М соляної кислоти за методикою [133]. Далі проводили дедопування полімеру у надлишку водного 0,1 М розчину NH₄OH, виділяли його на фільтрі, промивали водою до нейтрального рН і висушували в сушильній шафі за 80°С. Таким чином отримували порошок PANi у формі основи емеральдину (EB). EB обробляли при температурах 200, 250, 300, 350, 400 та 800 °С у трубчастій печі в потоці водню протягом 2 годин зі швидкістю нагріву 10 °С/хв. Отримані матеріали позначено як EB-xxx, де xxx є температурою термообробки.

Синтез композитів з VT

Колоїдний розчин вуглецевих точок (ВТ) синтезували гідротермальним методом наступним чином. Наважку лимонної кислоти 1,05 г та 0,3 г етилендіаміну розчиняли у 10 мл дистильованої води, суміш переносили у фторопластовий реактор у металевому кожусі та витримували за 200°C протягом 5 годин. Колоїд ВТ з нанесеним Rh готували шляхом змішування суспензії ВТ з водним розчином $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (концентрація RhCl_3 4,1 мг/мл, в перерахунку на метал), після чого суміш витримували за температури 180 °C протягом 3 годин. Отримана суспензія містила 48 мг/мл ВТ і 2,87 мг/мл родію. Трикомпонентні композити готували шляхом просочення суспензією $\text{RhCl}_3/\text{ВТ}$ носіїв: Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , з розрахунку, що вміст родію в кінцевому композиті має становити ~0,5 мас.%. Отриманий напівпродукт сушили за температури 180 °C протягом 2 годин і прожарювали за температури 300 °C протягом 2 годин.

2.3 Методики дослідження фізико-хімічних властивостей зразків та способи обробки отриманих результатів

Зразки було охарактеризовано за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM, Tescan-Vega3) та трансмісійної електронної мікроскопії (TEM, JEM-1200EX, Selmi ПЕМ-125). Кристалічна структура зразків була охарактеризована за допомогою рентгенівської дифракції (РФА) та Раманівської спектроскопії. Дифрактограми отримували за допомогою D8 ADVANCE, Bruker AXS, з використанням $\text{Cu K}\alpha$ -випромінювання, $\lambda = 0.15418$ нм, за напруги 40 кВ і силі струму 40 мА. Раманівські спектри одержували за допомогою спектрометра HORIBA Jobin-Yvon T64000, використовуючи збуджуюче лазерне випромінювання Ar-Kr з довжиною хвилі 515 нм. Потужність лазера на зразку трималася нижче 0.1 мВт. Інфрачервоні спектри з Фур'є перетворенням (FTIR) було отримано за допомогою спектрометра Spectrum-One (PerkinElmer). Наважку зразку змішували з безводним порошком броміду калію у масовому співвідношенні 1:500, відповідно,

ретельно перемішували в ступці та формували таблетку. Спектри реєстрували в діапазоні 400—4000 cm^{-1} .

Вимірювання методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) проводили з використанням ESCALAB MKII з монохроматичним випромінюванням 1486.6 eV AlKa аноду. Спектри отримували при енергії проходу 20 eV. Зразки наносили на золоту підкладку. Реперною точкою спектру було встановлено лінію золота.

Адсорбцію азоту вимірювали об'ємним методом (-196 °C, до 1 бар) на аналізаторі пористих матеріалів Sorptomatic 1990 (Thermo Electron Corp.). Зразки попередньо евакуювали ($P = 0.7$ Па) за 200 °C протягом 5 годин. Питома площа поверхні була розрахована за методом Брунауера–Емметта–Теллера (BET). Вимірювання динамічного розсіювання світла (ДРС) проводили за допомогою Malvern Zetasizer Nano S, використовуючи 633 нм HeNe лазеру потужністю 4 мВт. Водні розчини ОГ тестували у кварцових кюветах з довжиною шляху 10 мм. Аналіз проводили в режимі зворотного розсіювання під кутом 173°. Зразки доводили до температури 25 °C протягом 120 хвилин перед вимірюванням. Концентрація ОГ у воді становила 1 мг/мл.

Масову частку водню, азоту, сірки та вуглецю визначали з використанням аналізатора Carlo Erba 1106. Кількість кисню розраховували як різницю між масою зразка та сумарною масою азоту, водню, сірки та вуглецю. Молярні відношення C/O та C/N обчислювали з масових концентрацій вуглецю, кисню та азоту. Вміст води в ОГ визначали методом титрування за Фішером згідно з наступною процедурою. 400 мг зразка ОГ було дисперговано у 50 мл сухого ацетонітрилу та перемішувалося протягом 24 годин. Аліквоту отриманого ацетонітрилу титрували за методом Фішера з використанням титратора “Expert-007M”. Також проводилося титрування початкового ацетонітрилу. Відсоток вмісту води в ОГ обчислювали як різницю вмісту води між зразком і чистими аліквотами ацетонітрилу.

Імпульсна хемосорбція CO проводилася в проточному реакторі з детектором теплопровідності (ДТП), оснащеним краном-дозатором. Згідно з

методикою, зразки відновлювали в потоці суміші 5% водню в гелії за 400 °С протягом 2 годин, потім продували гелієм і витримували за заданій температурі в потоці гелію для десорбції H_2 , після чого проводили процедуру хемосорбції.

Визначення вмісту металів у зразках проводили за допомогою комерційного рентгено-флюоресцентного спектрометра (Elvax Plus) з Rh анодом, Al фільтром, роздільною здатністю 0,14 кеВ і коліматором 7,4 мм. Джерело рентгенівського випромінювання працювало за напруги 35 кВ, а струм змінювався в діапазоні від 30 до 125 мкА для досягнення однакового навантаження детектора під час аналізу ($300\ 000 \pm 3\%$ імп/с). Живий час аналізу становив 100 секунд для кожного спектру.

Стандартні калібрувальні зразки для визначення твердих зразків готували з використанням вугільного порошку (ВП) і ацетилацетонатів відповідних елементів. ВП є вуглецем із характеристиками, подібними до вуглецевих носіїв, які використовуються для приготування каталізаторів з нанесеними металами на вуглець. Перед приготуванням таблеток ацетилацетонати сушили протягом 1 години за 100 °С. Зразки готували шляхом змішування ацетилацетонату, ВП і борної кислоти з наступним таблетуванням. Спочатку готували суміш ацетилацетонату і ВП. На другому етапі до отриманої суміші додавали зв'язуюче H_3BO_3 у масовому співвідношенні 7,75/2,25, відповідно. Отримана суміш виступає в якості матриці для визначення вмісту металу. Суміш додають до гексану з пропорцією 10 мл гексану на 1 г суміші. Утворену суспензію подрібнювали на вібраційному мікротліні «PULVERISETTE 0» протягом 5 хвилин. Гексан вводили для запобігання спіканню частинок і окисленню вуглецю через можливий точковий перегрів. Далі отриману суміш гранулювали за 10-тонному тиску протягом 2 хв. Діаметр підготовленої гранули становив 20 мм, що значно більше за діаметр коліматора спектрометра, який становить 7,4 мм.

2.4. Методики проведення каталітичних експериментів.

Каталітичні властивості отриманих зразків досліджували у газовій та рідкій фазах. У газовій фазі дослідження проводили як у стаціонарному так у нестаціонарних режимах. Гідрування ненасичених вуглеводнів проводили у проточному та імпульсному режимах, у температурному діапазоні 50—400°C. Дегідрування етану проводили у проточному режимі у діапазоні температур 400—700°C. Перетворення метанолу та реакцію водяного зсуву досліджували у проточному режимі у діапазоні температур 150—550°C.

Дослідження каталітичної активності синтезованих каталізаторів у реакціях гідрування у газовій фазі

Каталітичну активність матеріалів у гідруванні етилену, ацетилену та дегідруванні етану, а також хемосорбцію кисню та СО досліджували на установці, яка схематично зображена на Рис.2.1. Гелій та водень, що застосовувались в роботі, попередньо очищали від домішок кисню та вологи за допомогою системи очистки (4). Блоки системи очистки зображені на Рис. 2.2. Вхідний газ потрапляє до температурного блоку, який представляє собою трубчатий термостатований реактор, наповнений промисловим нікель-хромовим каталізатором гідрування бензолу, робоча температура якого становить $T=573\text{K}$. На нікельхромовому каталізаторі газ очищався від домішок кисню. Далі газ поступав до адсорбційних поглиначів заповнених цеолітом та силікагелем, де очищався від вологи. Остаточне очищення досягалось за рахунок виморожування рідким азотом. В ряді випадків використовувалась лише температурна очистка та виморожування. Вуглеводні та монооксид вуглецю не підлягали очистці.

Якісний та кількісний склад реагентів контролювали з використанням електронних регуляторів потоку газу, електромагнітних клапанів, двох двоходових шестипортових кранів (2,3) та одного чотирьохпортового (1).

Для проведення процесів у імпульсному режимі використовували термостатований випаровувач (10). Аліквоту газу, або рідини вводили із в потік газової суміші за допомогою хроматографічного шприца.

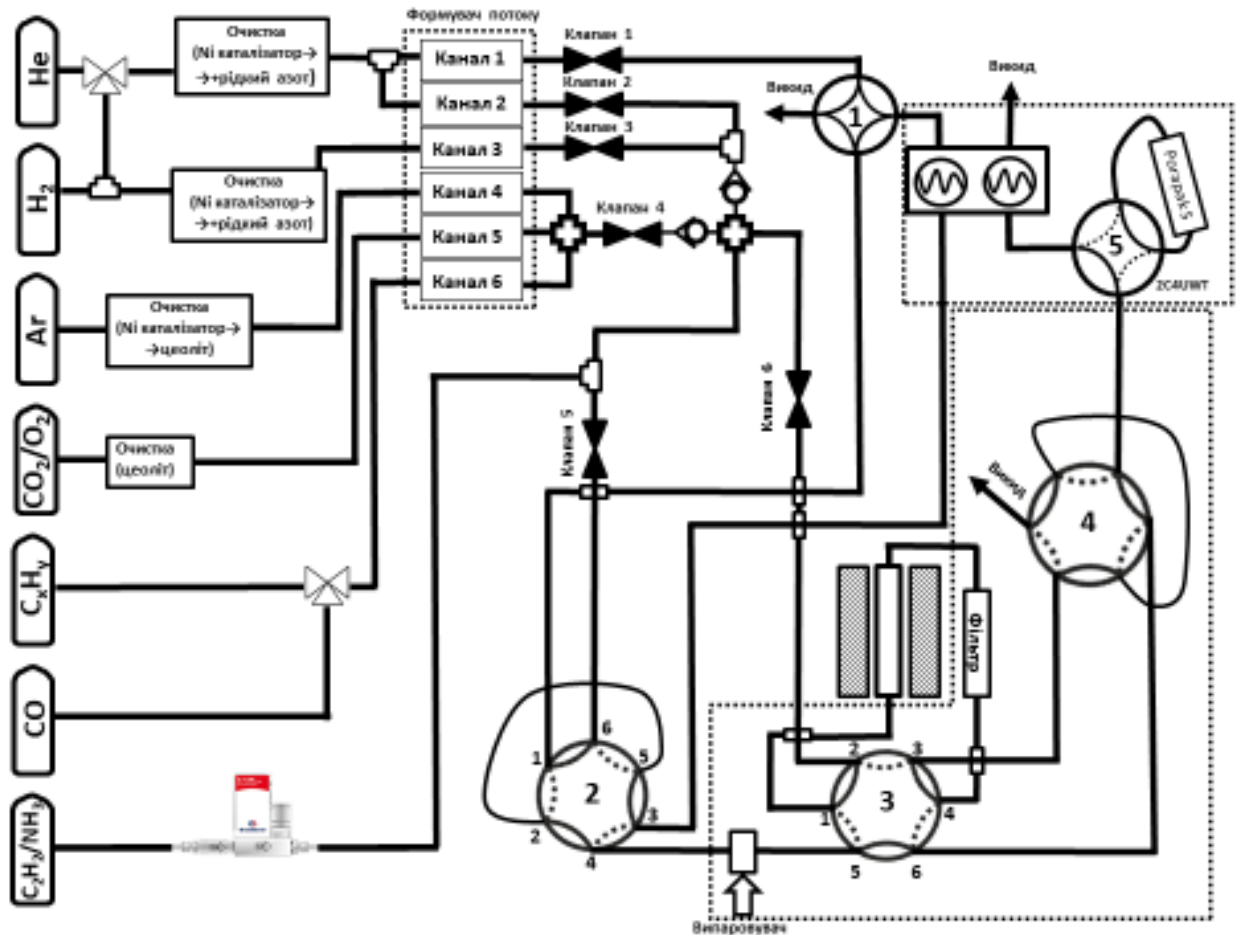


Рис.2.1. Схема установки для дослідження каталітичних властивостей каталізаторів у проточному та імпульсному режимах з хроматографічним методом контролю продуктів реакції.

Реактор є трубкою з нержавіючої сталі довжиною 13 см та об'ємом 2мл або 6 мл. Термостатування реактору здійснювалось за допомогою трубчатої пічки. Контроль температури реакторів температурних блоків очистки та трубчатої пічки реактору здійснювали за допомогою ПД-регулятора, що забезпечувало фіксування температури реактора з точністю 1 К. Реєстрацію температури реакторів проводили за допомогою термопари. Газову суміш

після реактору розділяли за допомогою хроматографічної колонки. Після виходу з колонки суміш аналізували за допомогою детектору за теплопровідністю.

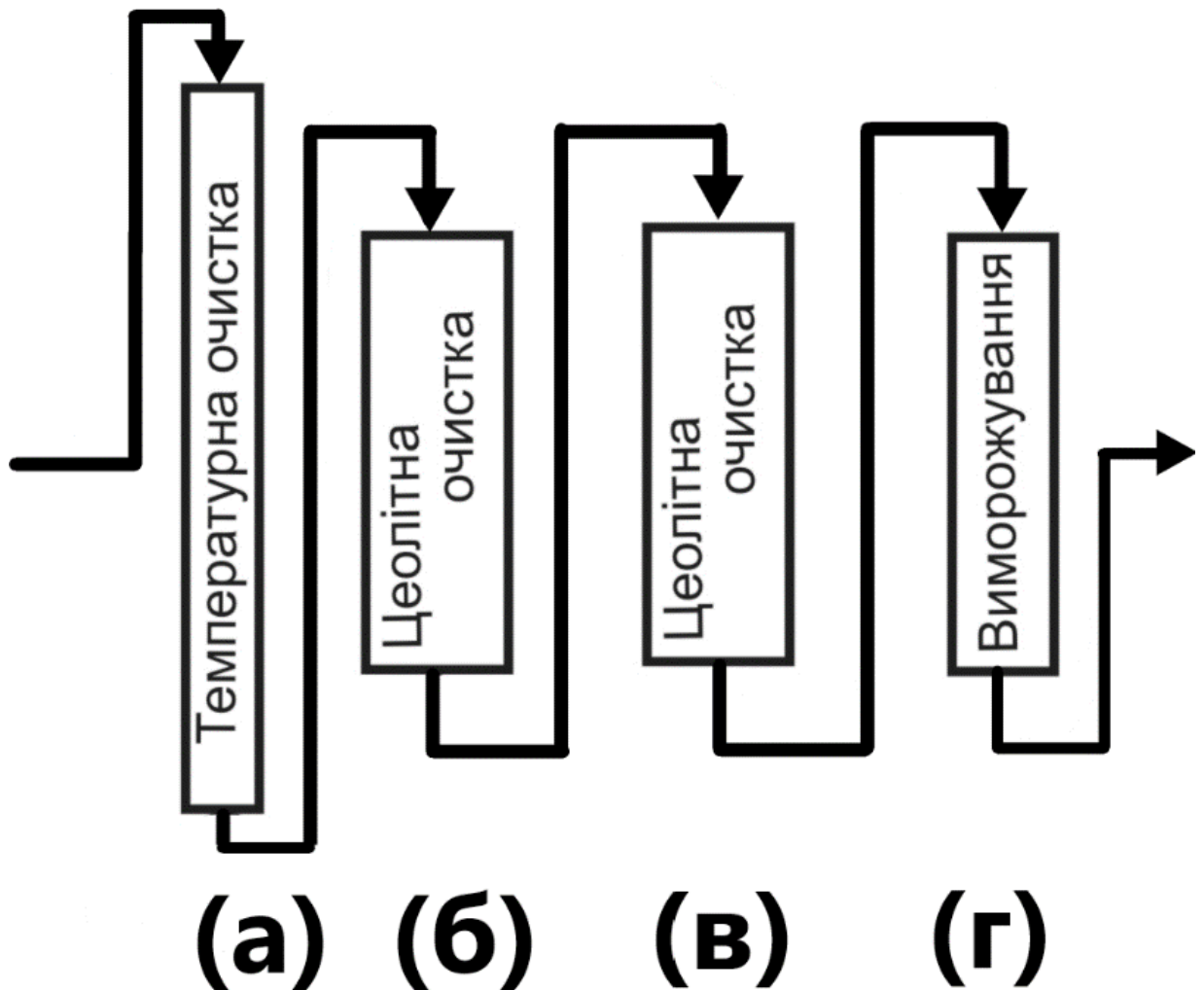


Рис.2.2. Схема очистки газів від домішок кисню та води.

Процеси гідрування проводили у надлишку водню. У типовому експерименті по вивченню температурних залежностей швидкості гідрування етилену, загальна швидкість потоку складала 50 мл/хв, частка етилену 10%, водню 90%. В експерименті з гідрування ацетилену при встановленні температурної залежності активності об'ємне співвідношення гелію до водню становило 4:1, відповідно. Загальна швидкість потоку гелію та водню

становила 50 мл/хв. Аліквоту ацетилену вводили в потік газової воднево-гелієвої суміші таким чином, щоб досягти 0,4% концентрації ацетилену. Наважка зразку при проведенні реакції гідрування ацетилену становила 500 мг каталізатора. Дегідрування етану проводили при швидкості потоку гелій-етанової суміші 10 мл/хв та об'ємній концентрації етану 50%.

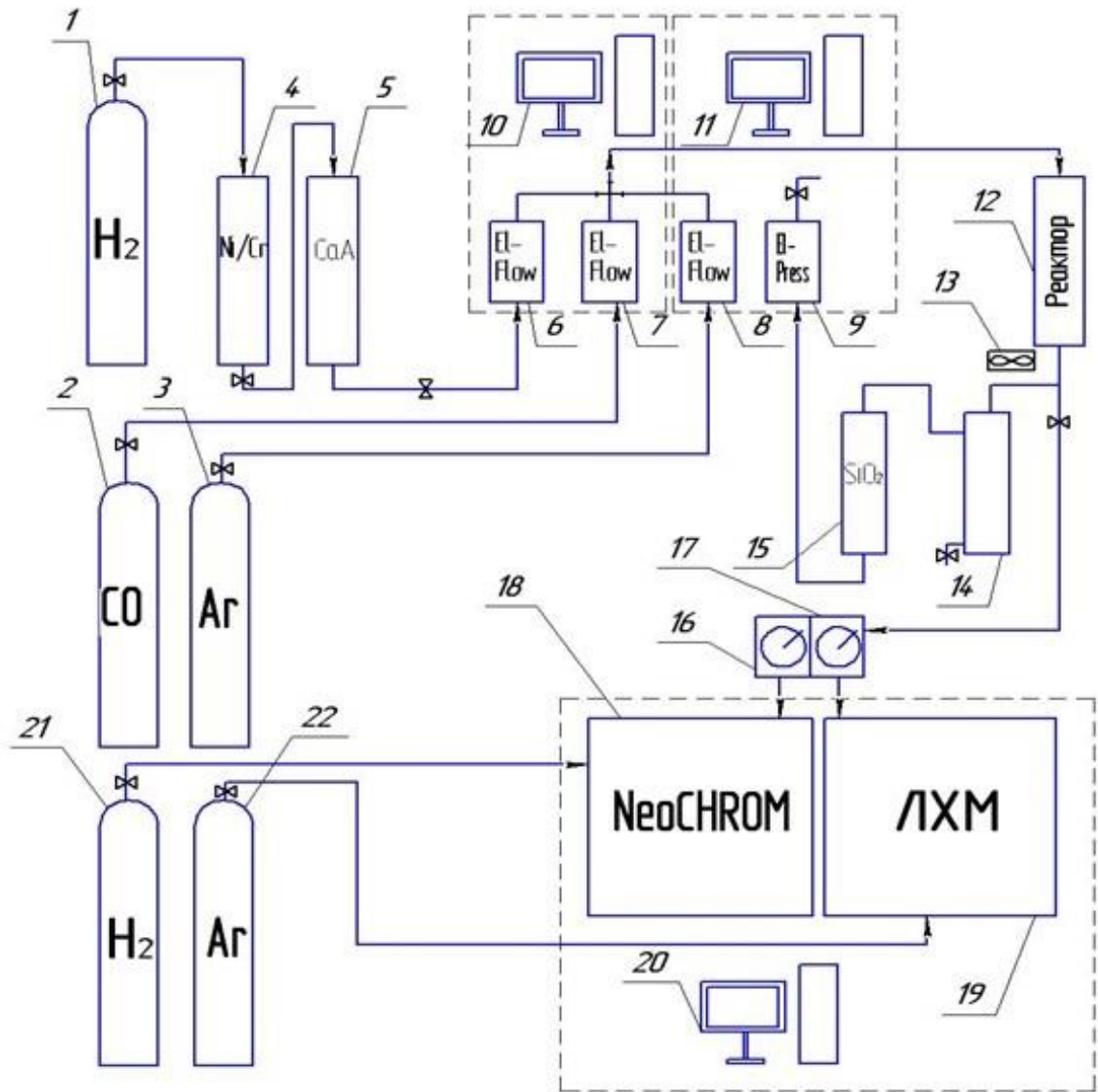


Рис.2.3. Схема установки для дослідження процесів гідрування CO та CO₂ за умов високого тиску.

В переважній більшості випадків перед проведенням досліджень каталітичних властивостей вуглецеві наноматеріали відновлювали воднем безпосередньо у реакторі за температури 400 °C протягом 2-х годин.

Дослідження каталітичної активності синтезованих каталізаторів у реакціях гідрування оксидів вуглецю

Активність приготованих залізовмісних каталізаторів проводили в проточній установці, що схематично зображена на Рисунку 2.3. Згідно з наведеною схемою установки газовий потік (H_2 , CO і Ar) формують подачею з балонів (1-3). Водень з балону потрапляє в колонку (4), завантажену $Ni-Cr$ каталізатором, для очищення від домішок кисню. При взаємодії кисню з воднем на $Ni-Cr$ каталізаторі утворюється вода, яка вловлюється в колонці (5), що завантажена цеолітом CaA . Колонка з $Ni-Cr$ каталізатором оснащена нагрівальним кожухом та терморегулятором. Колонка з CaA також знаходиться в нагрівальному кожусі, що дозволяє регенерувати цеоліт при потребі.

Регулятори потоків Bronkhorst El-Flow (6-8) дозволяють формувати та регулювати об'ємні потоки газів H_2 , CO і Ar в cm^3/xv відповідно. За допомогою регулятора потоку Bronkhorst El-Flow (9) задають тиск потоку, що подається на реактор (12). Управління даними регуляторами здійснюється за допомогою персонального комп'ютера (10-11).

Контроль та управління температурним режимом у реакторі (12) здійснюється за допомогою терморегулятора, до якого під'єднані термопари. Частина потоку, що містить продукти реакції Фішера-Тропша, перед надходженням у регулятор тиску (9) проходить очищення. Для цього газова суміш надходить у повітряний холодильник (13), де відбувається конденсація продуктів реакції, після чого вони потрапляють в пастку (14). Можливі залишки вуглеводнів видаляються в колонці (15), завантаженій SiO_2 .

Інша частина потоку, що містить продукти реакції, надходить по трубці на крани-дозатори (16-17). Для запобігання конденсації трубка та крани-дозатори оснащені нагрівальними елементами, що дозволяє керувати температурним режимом. Крани-дозатори встановлені послідовно. Проба після кранів-дозаторів потрапляє на аналітичний блок.

Аналітичний блок складається з двох хроматографів: ЛХМ (19) та NeoCHROM (18). Хроматограф ЛХМ оснащено насадковою колонкою та детектором по теплопровідності. Цей аналітичний вузол дозволяє виявляти неорганічні продукти: CO, CO₂, H₂ і CH₄. Хроматограф NeoCHROM оснащено полум'яно-іонізаційним детектором та капілярною колонкою, що на відміну від ЛХМ, дозволяє аналізувати вміст вуглеводнів. Під час аналізу для ЛХМ як газ-носії використовують Ar (22), а для NeoCHROM - H₂ (21). Керування аналітичним блоком здійснюється за допомогою персонального комп'ютера (20).

Дослідження процесу Фішера-Тропша проводили в металевому проточному реакторі з нерухомим шаром каталізатора в установці високого тиску. У реактор завантажували 1 см³ каталізатору. Відновлення проводили при температурі 350⁰С і тиску 1 атм. протягом 6-8 год. до постійності вмісту водню в газовій суміші на вході і виході з реактора.

Дослідження каталітичної активності синтезованих каталізаторів у реакціях гідрування у рідкій фазі

Каталітичну активність у рідкофазному гідруванні досліджували в автоклаві з магнітним перемішуванням і вкладишем із політетрафторетилену. В типовому випадку 10 мг каталізатора додавали до розчину субстрату в 10 мл гексану, де суспензію тричі продували воднем для видалення повітря. Потім тиск H₂ встановлювали на рівні 40 бар (4 МПа). Реакція проводилася за 150 °С протягом 24 годин. Після реакції каталізатор вилучали з розчину шляхом центрифугування за 3000 об/хв протягом 15 хвилин. Продукти реакції аналізували методом газової хроматографії з використанням хроматографу Neochrome, оснащеного 50-метровою капілярною колонкою Zebron ZB-1 з внутрішнім діаметром 0,25 мм, товщиною плівки 0,5 мкм та полум'яно-іонізаційним детектором.

Реакцію гідрування етилену та дегідрування етану проводили в проточному режимі. Гідрування ацетилену проводили в імпульсному режимі.

Зразок каталізатору завантажували в трубчатий реактор та розбавляли кварцевим порошком із діаметром частинок 250–1000 мкм. У випадку використання імпульсного методу в потік газу-носія, що проходить через каталізатор, вводили невелику кількість реагенту (імпульс). Реакційну суміш газів на виході аналізували хроматографічним методом.

Каталітичну активність матеріалів у перетворенні метанолу та реакції водяного зсуву досліджували на каталітичній установці, загальний принцип яких схематично зображена на Рис.2.4.

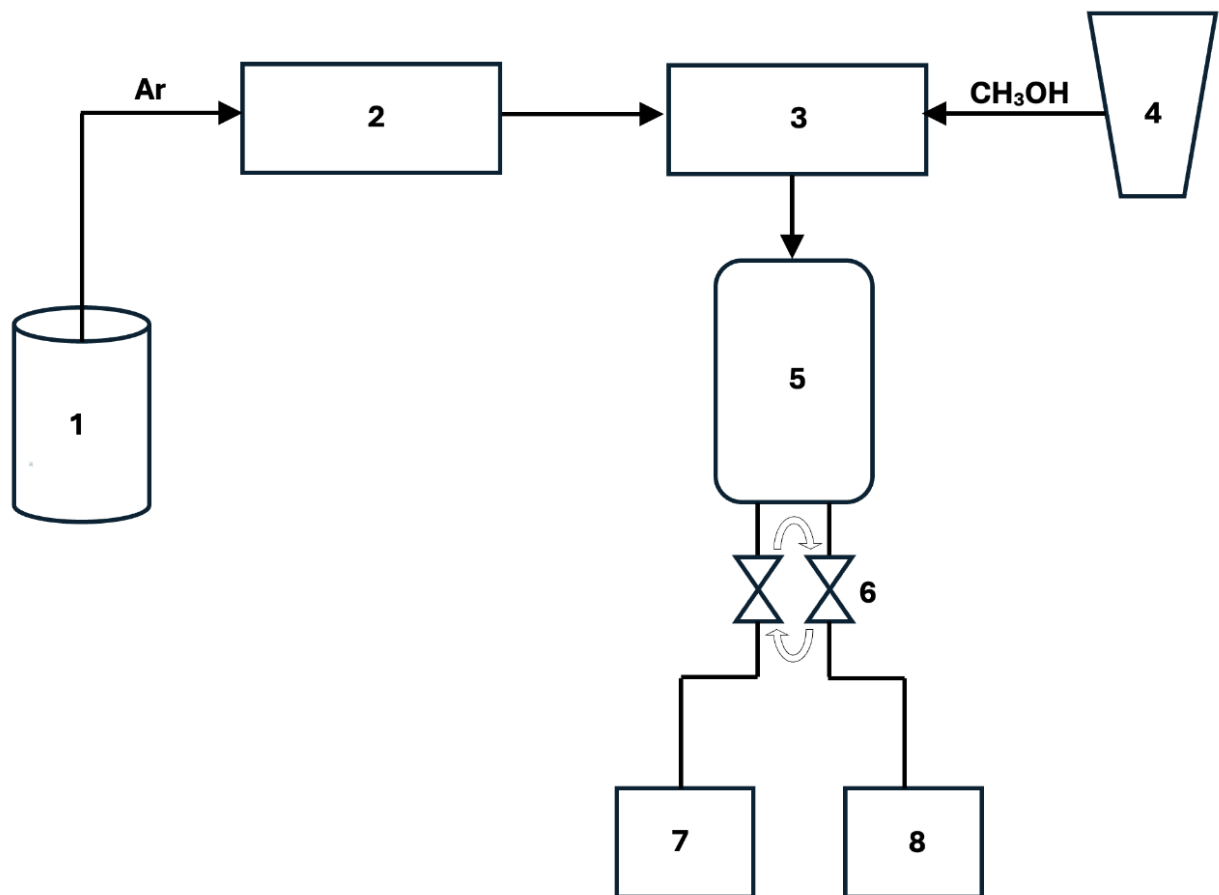


Рис. 2.4. Схема установки для досліджень процесів перетворення метанолу та реакції водяного зсуву.

1 – балон з газом-носієм (Ar); 2 – регулятор потоку газів; 3 – змішувач/випаровувач; 4 – шприцевий насос; 5 – реактор; 6 – крани дозатори (2 шт); 7 – хроматограф з ДТП; 8 – хроматограф з полум'яно-іонізаційним детектором.

2.5. Способи обробки первинних даних та встановлення кількісних характеристик.

РФА

Міжшарову відстань (d) розраховували за рівнянням Брегга (2.1) [134]:

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (2.1)$$

де n – порядок дифракції; λ — довжина хвилі рентгенівського випромінювання, нм; θ — кут дифракції, в градусах.

Розмір графітових кристалітів по напрямленню до нормалі графенового шару (L_c) розраховували за рівнянням Шеррера (2.2) [135]:

$$L_c = \frac{K\lambda}{\cos\theta_{002}\sqrt{\beta^2 - \beta_n^2}} \quad (2.2)$$

де $K=0.89$ – безрозмірний коефіцієнт дископодібної форми графітових часток по напрямленню до нормалі графенового шару, λ – довжина рентгенівського випромінювання, нм; β – ширина рефлексу (002), радіани 2θ кута; $\beta_n=0.13$ – поправка на приладове збільшення ширини рефлексу, радіани 2θ кута; θ_{002} – кут дифракції, що відповідає рефлексу (002), градуси θ .

Латеральний розмір графітових кристалітів (L_a) розраховували за рівнянням Шеррера (2.3) [136]:

$$L_a = \frac{K\lambda}{\sqrt{\beta^2 - \beta_n^2}\cos\theta_{100}} \quad (2.3)$$

де $K=1.84$ – безрозмірний коефіцієнт дископодібної форми графітових часток по напрямленню латеральної площини графенового шару, λ – довжина рентгенівського випромінювання, нм; β – ширина рефлексу (100), радіани 2θ кута; $\beta_n=0.13$ – поправка на приладове збільшення ширини рефлексу, радіани 2θ кута; θ_{100} – кут дифракції, що відповідає рефлексу (100), градуси θ .

Ступінь графітизації (СГ) визначали за формулою (2.7):

$$DOG = \frac{3.44 - d_{002}}{3.44 - 3.354} \cdot 100\% \quad (2.4)$$

де d_{002} – експериментально визначена міжплощинна відстань.

Раманівська спектроскопія.

Латеральні розміри (L_a) графітових кристалітів розраховували за даними раманівської спектроскопії згідно з рівнянням (2.4) [137]:

$$L_a = C(\lambda) \left(\frac{I_D}{I_G} \right) \quad (2.5)$$

де L_a – латеральний розмір графітового кристаліту, нм; $C(\lambda)=4.4$ – стала, нм; I_D/I_G – співвідношення інтенсивностей D- и G-смуг раманівського спектру. Рівняння (2.4) застосовували для розрахунку розміру кристалітів лише для графітових зразків.

Величини L_c графітових кристалітів також було незалежно визначені за результатами аналізу раманівських спектрів. Величина L_c розрахована за рівнянням (2.5) [138]:

$$L_c = 10 + \frac{10}{1,05 - R} \quad (2.6)$$

де, R – об'ємна частка графітової фракції в зразку графітового матеріалу.

Величину R розраховували за формулою (2.6):

$$R = \frac{I_{2D_{3D}}}{I_{2D_{3D}} + I_{2D_{2D}}} \quad (2.7)$$

де $I_{2D(3D)}$ — інтенсивність лінії в раманівському спектрі, яка відповідає фракції кристалічного графіту; де $I_{2D(2D)}$ — інтенсивність лінії в раманівському спектрі, яка відповідає турбостратному графіту

Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія

У випадку вуглецевих матеріалів аналізували області O1s, C1s і N1s, а у випадку металовмісних композитів було додатково проаналізовано області відповідних елементів. Спектральні лінії було проаналізовано шляхом деконволюції. Лінії C1s розкладали на шість компонентів: sp^2 -гібридизований вуглець при 284 еВ, sp^3 -гібридизований та дефектний вуглець при 285 еВ, спиртові та ефірні групи при 286,5 еВ, карбонільні групи при 288 еВ, карбоксильні групи при 289 еВ та перехід π - π^* при 291 еВ. Спектри O1s розкладали на три компоненти: карбоніли при 532,2 еВ, спиртові та ефірні групи при 532,8 еВ, карбоксильні, лактонні та ефірні групи при 533,7 еВ. Спектри N1s розкладали на три компоненти: піразол-N (398.6-399 еВ; 400.5-401 еВ), лактам N (399.5–400.2 еВ), амід N (401–402 еВ). Положення ліній було нормовано відносно лінії золота $Au4f_{7/2}$.

Питома площа поверхні, розподіл та об'єм пор.

Площа поверхні та об'єм пор зразків були розраховані за даними ізотерм адсорбції-десорбції азоту за 77 К. Питома площа поверхні (S_p) було розраховано за даними десорбційної гілки ізотерми азоту за рівнянням Брунауера-Еммета-Теллера (2.8) в діапазоні $p/p_0=0,05$ — $0,35$:

$$\frac{p/p_0}{V(1-p/p_0)} = \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{p}{p_0} + \frac{1}{V_m C} \quad (2.8)$$

де p/p_0 — відносний тиск; C — константа, яка залежить від теплоти конденсації адсорбату та теплоти адсорбції першого шару адсорбату; V_m — об'єм моношару адсорбату, cm^3/g [139].

Загальний об'єм розраховували за Гурвітчем за рівнянням (2.9) [140]:

$$V_{\text{пор}} = \frac{n_{N_2}^{\text{адс,нас}}}{\rho_{N_2}^{\text{рід}}} \quad (2.9)$$

де $n_{N_2 \text{ адс,нас}}$ — маса азоту, адсорбована за $p/p_0=0,95$; $\rho_{N_2 \text{ рід}}$ — густина рідкого азоту, $0,808 \text{ г/см}^3$.

Об'єм мікропор визначали t-методом де Бура та Ліпенса шляхом екстраполяції лінійної ділянки на вісь ординат графіку в координатах V_a-t , де V_a — об'єм адсорбованого азоту, $\text{см}^3/\text{г}$; t — середньостатистичні величини товщини адсорбційної плівки на стандартному зразку, нм [141].

Динамічне розсіювання світла.

Середній розмір частино ОГ визначали за допомогою ДРС за рівнянням (2.10):

$$L_{DLS} = (0.07) a_{DLS}^{1.5} \quad (2.10)$$

де $a(DLS)$ — експериментально встановлений гідродинамічний радіус частинки [142].

Обрахунок результатів каталітичних досліджень.

В типовому випадку було використано наступні підходи для розрахунків відповідних величин.

Швидкість утворення продукту (r) виражали кількістю речовини, яка утворюється за секунду на 1 м^2 каталізатору. Величину r_i розраховували за формулою (2.11):

$$r = \frac{n_a \cdot V_n}{22400 \cdot 60 \cdot m_H \cdot S} \quad (2.11)$$

де, r - швидкість утворення продукту реакції, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; n_a — мольна доля a -го компоненту в газовій суміші після реактору; V_n – загальна швидкість потоку газу, мл/хв ; m_H – маса наважки каталізатору у реакції, г ; S – площа поверхні матеріалу каталізатору, $\text{м}^2/\text{г}$.

Селективність за продуктами реакції знаходили за наступним рівнянням:

$$S_a = \frac{r_a}{\sum r_a} \cdot 100\% \quad (2.12)$$

де, S_a – селективність по a -му продукту, %; r_a – швидкість утворення a -го продукту, моль·м⁻²·с⁻¹; $\sum r$ – сума швидкостей утворення усіх продуктів реакції моль·м⁻²·с⁻¹.

Продуктивність каталізатору (p) виражали як масу продукту, яка утворилась за 1 годину на 1 грамі каталізатору. або масою продукту, яка утворюється за годину на 1 грамі каталізатору. Величину (p) розраховували за формулою (2.13):

$$p_a = \frac{n_a \cdot M_a \cdot 60}{22400 \cdot m} \quad (2.13)$$

де p_a — продуктивність каталізатору по a -му продукту реакції, г/моль·год⁻¹; n_a – мольна доля a -го продукту; M_a — молярна маса a -го продукту, г/моль; m — маса каталізатору, г.

Статистична обробка результатів. Повну похибку вимірювання величини (y_t) розраховували за формулою (2.14):

$$y_t = \sqrt{(y_s)^2 + (y_r)^2} \quad (2.14)$$

де y_s – систематична похибка вимірювання величини “ y ”; y_r – випадкова похибка вимірювання величини “ y ”.

Систематичну похибку визначення величини (y_s) розраховували за рівнянням (2.15):

$$y_s = \sqrt{\sum \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} dx_i \right)^2} \quad (2.15)$$

де $\partial y / \partial x$ – часткова похідна величини y по i -му аргументу x ; dx_i – систематична похибка вимірювання значення i -го аргументу x .

Випадкову похибку (y_r) розраховували, приймаючи, що вимірювані величини характеризуються нормальним розподілом. Аналіз випадкових похибок проводили з використанням t -критерію Стьюдента. Для розрахунку y_r використовували стандартне відхилення згідно формули (2.16):

$$y_s = \sqrt{\frac{\sum (\bar{y} - y_i)^2}{N - 1}} \quad (2.16)$$

де \bar{y} – середнє значення y ; y_i — i -те значення величини y ; N – кількість вимірювань.

Для перевірки гіпотези відмінності величини y_i від її середнього значення \bar{y} використовували t -критерій Стьюдента ($t(S)$) згідно формули (2.15):

$$t(S) = \frac{\bar{y} - y_i}{y_s \cdot \sqrt{N}} \quad (2.17)$$

де $t(S)$ – критерій Стьюдента для однієї вибірки; y_s – стандартне відхилення величини y ; \bar{y} – середнє значення y ; y_i — i -те значення величини y ; N – кількість вимірювань.

Критерій Стьюдента обирали для рівня довірчої вірогідності 95%. Якщо величина y_i згідно формули перевищувала обраний критерій Стьюдента, то таку величину відкидали та проводили новий розрахунок y_r .

РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ ТА НАНОФАЗНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ НА ЇХ ОСНОВІ

В роботі було синтезовано різні вуглецеві нанотрубки (ВНТ), зразки відновленого оксиду графену (ВОГ), поліанілін, нанокомпозити метал-ВНТ та системи з нанесеними вуглецевими точками (ВТ). Було досліджено структурні та каталітичні властивості ВНТ різного діаметру, отриманих за однією і тією самою методикою з використанням каталізаторів різного типу. Також було досліджено структурні та каталітичні властивості різних зразків ВОГ, зокрема, які було одержано 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 зразками з попередньо синтезованими наночастинками заліза, нанесеними на ВНТ та зразків з інкапсульованими всередині ВНТ наночастинками Ni з різною концентрацією Ni. Системи з нанесеними ВТ представлені зразками з нанесеними ВТ на оксидні носії без та з додаванням родію.

Каталітичні властивості ВНТ та ВОГ було досліджено як у початковій формі, так і після їх відновлення воднем. Переважну частину результатів було встановлено для відновлених форм ВНТ, ВОГ та інших вуглецевих матеріалів, відповідно, представлено структурні та фізико-хімічні характеристики відновлених вуглецевих наноматеріалів.

3.1. Структурні та функціональні характеристики вуглецевих нанотрубок.

На рис. 3.1 наведено типові ПЕМ, СЕМ та ПЕМВРЗ-зображення ВНТ з відповідними розподілами за розмірами для зовнішніх діаметрів. ВНТ

одержані з використанням каталізатора Ni/CaO позначено як 35-ВНТ, ВНТ одержані з використанням каталізатора Co-Mo/MgO позначено як 23-ВНТ, а ВНТ одержані з використанням каталізатора Ni/MgO позначено як 13-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. Розподіл за діаметрами 23-ВНТ та 13-ВНТ набагато вузчі. Зразок 23-ВНТ містить нанотрубки 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 наночастинок сильно дисперговані по довжині нанотрубок, тоді як у 13-ВНТ були зафіксовані наночастинок розміром 5-15 нм, інкапсульовані на кінчику нанотрубок. Проведено додатковий аналіз для визначення кількості та складу домішок методом енергодисперсійної рентгенівської флуоресцентної спектроскопії. Результати показують, що масова частка золи у зразках ВНТ становить 1,5%-3%. Склад залишкової золи 5% CaO або MgO, що дає 2,1-2,2% масової частки металу Ni або 1% Co, і 0,2% Mo у ВНТ.

Аналіз ПЕМВРЗ показує, 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 типу «ялинка» в 13-ВНТ порівняно з 23-ВНТ та 35-ВНТ.

Раманівські спектри представлені на рис. 3.2.а. Вони містять типовий для ВНТ набір смуг. Смуги у діапазоні 1200–1700 cm^{-1} відносяться до D-смуги при 1350 cm^{-1} , що генерується дефектами, G-діапазон при 1585 cm^{-1} , що є основною модою графітових матеріалів, і оскільки можна спостерігати плече G-діапазону при 1615 cm^{-1} , слабша смуга, яку позначено D', яка викликана неупорядкованістю упаковки,. Слабкі смуги другого порядку з'являються в діапазоні 2400 – 3300 cm^{-1} . Походження смуги при 2450 cm^{-1} все ще

обговорюється, і його можна пояснити подвійним резонансним комбінаційним розсіюванням з ТО (поперечним оптичним) і LA (поздовжнім акустичним) фонами, що походять з точки К (TO LA@K); [143]. Смуга 2D при 2700 cm^{-1} спричинена ефектом подвійного резонансу, подібним до смуги D. Комбінований обертон смуги D і G, який називається D+G, з'являється при 2935 cm^{-1} , а смуга при 3225 cm^{-1} відноситься до обертона смуги G (2G). Коливання які відносяться до радіальних коливань (radial breathe mode - RBM) при $200\text{-}300\text{ cm}^{-1}$, та є характерною смугою для одностінних ВНТ, не проявляються в отриманих ВНТ.

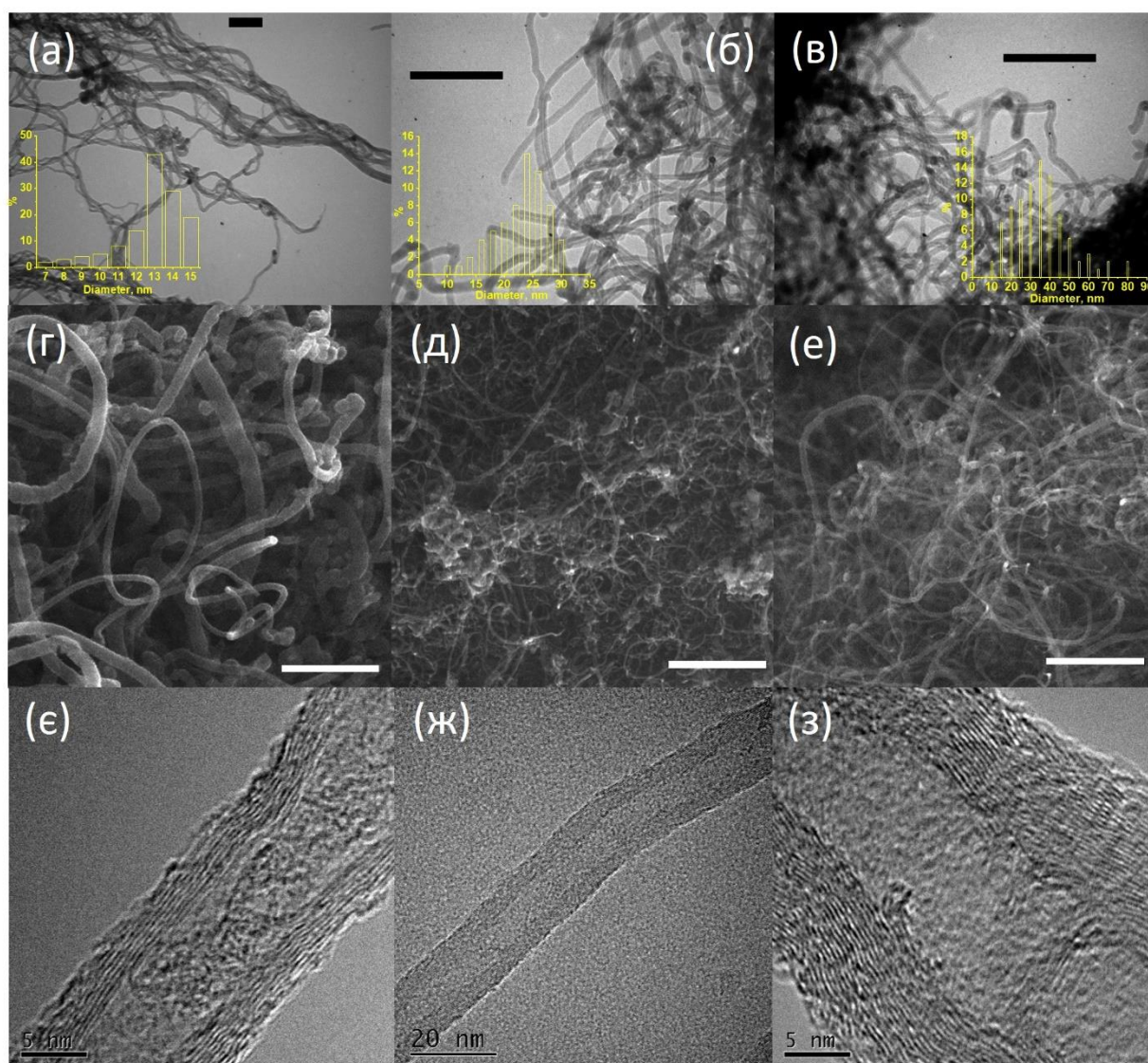


Рис. 3.1. ПЕМ-знімки 35-ВНТ (а), 23-ВНТ (б), 13-ВНТ (в), лінійка – 200 нм, СЕМ-знімки 35-ВНТ (г), 23-ВНТ (д), 13-ВНТ (е), лінійка – 500 нм, та ПЕМВРЗ-знімки 35-ВНТ (а), 23-ВНТ (б) та 13-ВНТ.

Раманівські спектри аналізували відповідно до попереднього описаного методу [144]. Дефектність ВНТ можна визначити за допомогою співвідношення інтенсивності між D-смугою та G-смугою (I_D/I_G). Це співвідношення корелює зі ступенем структурної неупорядкованості ВНТ. Вищий I_D/I_G вказує на те, що вуглецевий матеріал є більш дефектним. Значення I_D/I_G вказують на те, що дефектність 35-ВНТ і 23-ВНТ подібна, тоді як 13-ВНТ є набагато більш дефектними.

Раманівські спектри зразків ВНТ були проаналізовані з використанням деконволюції функцією Гауса, що розглядаються як деконволюція «області D-смуги», яка складається з центральної D-смуги та двох сателітних смуг, позначених D_l (D-ліворуч) і D_r (D-праворуч), при $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ і $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ відповідно. У «області G-діапазону» підгонка враховувала дві смуги Лоренца, G і G_r (G праворуч) при $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ і $\sim 1610 \text{ cm}^{-1}$ відповідно, і G_l (G ліворуч) біля 1500 cm^{-1} . Також представлений S-діапазон поблизу $\sim 1150 \text{ cm}^{-1}$. Смуги D_l , D_r і G_r пов'язані з наявністю ароматичних доменів малого розміру, тобто структур аналогічних поліциклічним ароматичним вуглеводням, а смуги S і G_l відносяться до структур, подібних до поліацетилену.

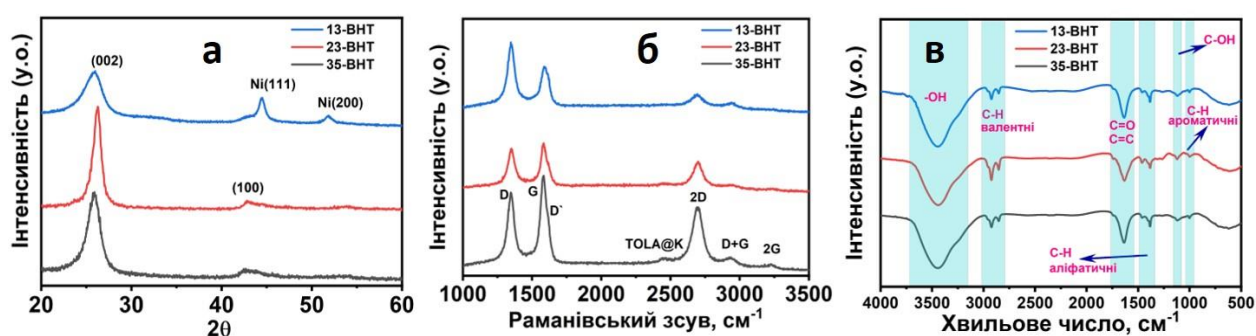


Рис. 3.2. РФА (а), Раманівські (б) та ІЧ (в) спектри зразків ВНТ.

Результати дослідження зразків методом РФА представлено на рис. 3.2.а. Рефлекс (002) при $25,5 \text{ } 2\theta$ в РФА був використаний для оцінки міжплощинної відстані за законом Брегга та товщини шару за рівнянням

Дебая-Шеррера. Міжплощинна відстань близька до граничного значення 0,3354 нм для всіх зразків. Товщина стінки коливається в діапазоні 3,7-7,9 нм, що дає найменшу кількість графенових шарів для 13-ВНТ і найбільшу для 35-ВНТ. Існування рефлексу (100) при $42,7 \ 2\theta$ у дифрактограмі дозволяє нам визначити розмір бездефектного кристаліту вздовж бічного напрямку L_a . Зниження L_a вказує на вищу дефектність ВНТ. Дефектність зменшується наступним чином: 13-ВНТ > 35-ВНТ > 23-ВНТ. Дифрактограма 13-ВНТ містить піки при $44,5 \ 2\theta$ і $51,8 \ 2\theta$, які відповідають рефлексам (111) і (200) металічного Ni. Розмір наночастинок Ni, визначений за допомогою РФА, становить 10 нм, що добре узгоджується з ПЕМ-аналізом. Висока дефектність 13-ВНТ, визначена РФА і спектроскопією Рамана, узгоджується зі значно більшою площею поверхні та об'ємом пор 13-ВНТ порівняно з 35-ВНТ і 23-ВНТ. Усі ВНТ мають дуже низький об'єм мікропор $0,01 \text{ м}^3/\text{г}$, що характерно для волокнистих наноматеріалів.

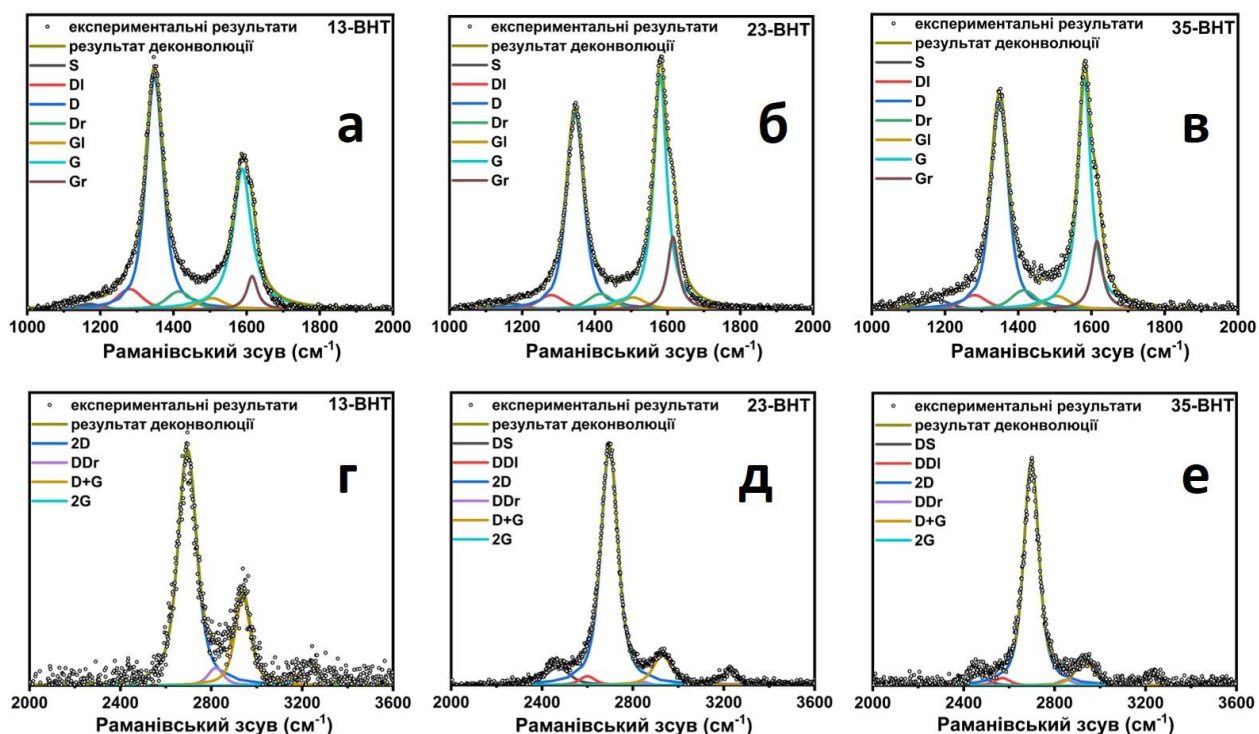


Рис. 3.3. Раманівські спектри 13-ВНТ, 23-ВНТ та 35-ВНТ.

Таблиця 3.1. Структурні характеристики ВНТ; d_{out} – зовнішній діаметр ВНТ; d – міжшарова відстань; L_c – товщина стінки ВНТ; L_a – розмір кристаліту в поперечному напрямку (вісь a); N_c – кількість графенових шарів, визначена як L_c/d ; I_D/I_G – співвідношення інтенсивності D-смуги та G-смуги в Раманівських; S – площа поверхні за BET; V_m – об’єм мікропор; V_Σ – загальний об’єм пор.

	35-ВНТ	23-ВНТ	13-ВНТ
d_{out} , нм	35	23	13
d , нм	0.344	0.34	0.345
L_c , нм	7.9	4.9	3.7
L_a , нм	7.6	8.1	7.3
N_c	23	14	11
I_D/I_G	1.03	0.96	1.37
S , м ² /г	150	140	250
V_m , м ³ /г	0.01	0.01	0.01
V_Σ , м ³ /г	0.48	0.57	1.18

На рис.3.2.в наведено ІЧ-спектри зразків ВНТ у діапазоні 4000–500 см⁻¹. Спектри є схожими, що демонструє близькість їх хімічного складу. Широка смуга при 3400 см⁻¹, а також смуга при 1630 см⁻¹ у ІЧ спектрах відповідають деформаційним коливанням гідроксильних груп та адсорбованої на поверхні води. Аналіз фіксує асиметричні смуги коливання метильних фрагментів при 2960 см⁻¹ та асиметричні/симетричні смуги метиленових фрагментів при 2920 см⁻¹ та 2850 см⁻¹. Деформаційні коливання цих смуг проявляються при 1380 і 1450 см⁻¹ відповідно. Смугою невеликої інтенсивності при 1740 см⁻¹ можна віднести до коливань С=О карбонільних груп. Виразні смуги карбонілів і ароматичних зв’язків С=C при 1600-1700 см⁻¹ перекриваються з асиметричними коливаннями води. Виявлена смуга при 1460 см⁻¹ може бути визначена як деформаційні коливання груп СН₂ і Н–С–Н, а смуга при 1380 см⁻¹ як деформаційні коливання групи СН₃. Поглинання при 1110 см⁻¹ відповідає

валентним коливанням С-ОН у спиртових групах. Відсутність сильних і широких піків при $1400-1250\text{ см}^{-1}$ вказує на елімінацію карбоксильних груп. У той час як вуглецеві матеріали, оброблені азотною кислотою, містять велику кількість поверхневих карбоксильних груп, відсутність цих груп в отриманих ВНТ може бути пов'язана зі зменшенням функціональних груп на їх поверхні внаслідок відновлення воднем. Таким чином, усі спектри містять характерні для вуглецевих матеріалів спектральні лінії, які свідчать про наявність карбонільних та гідроксильних кисневмісних груп, а також зв'язків С=C.

У таблиці 3.1 наведено структурні характеристики ВНТ одержані шляхом аналізу ПЕМ, РФА, Раманівської спектроскопії та адсорбції-десорбції азоту.

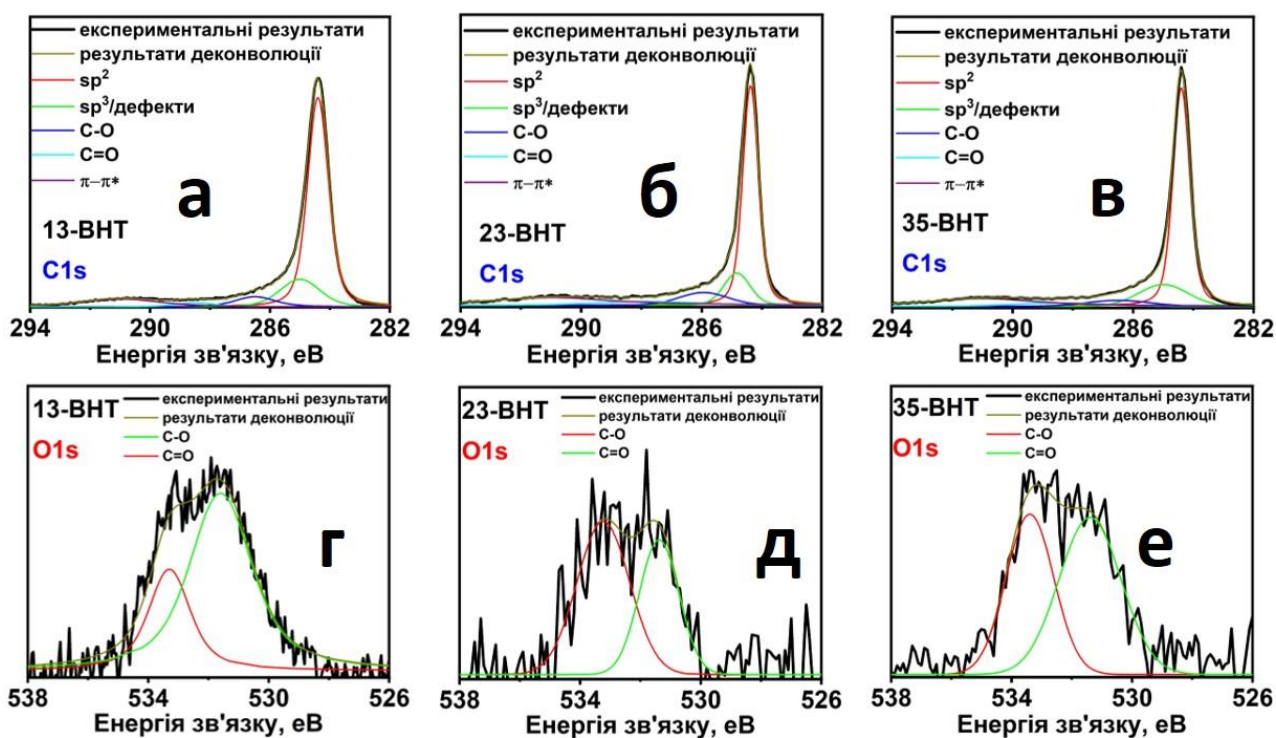


Рис. 3.4. РФЕС зразків ВНТ; (а) C1s для 15-ВНТ; (б) C1s для 23-ВНТ; (в) C1s 35-ВНТ; (г) O1s для 13-ВНТ; (д) C1s для 23-ВНТ; (е) O1s для 35- ВНТ.

РФЕС C1s та O1s областей зразків ВНТ представлені на рис.3.4. РФЕС було використано з метою аналізу типу та вмісту поверхневих функціональних груп. Результати аналізу представлені в таблиці 3.2. Вміст кисню в поверхневому шарі ВНТ становить 1,5-3 ат.% (атомних відсотків).

Аналіз результатів РФЕС показує, що всі зразки характеризуються близьким співвідношенням поверхневого sp^2 вуглецю до sp^3 вуглецю та дефектів, що дає вміст sp^3 вуглецю та дефектів у межах 20-30%. Ступінь окислення 23-ВНТ, відносно, низький, що підтверджується вмістом кисню 1,5%. Вміст кисню для 13-ВНТ вдвічі вище – 3%. Аналіз O1s-спектрів показує що поверхневий кисень знаходиться у формі гідроксильних і карбонільних груп. Карбоксильний кисень не виявлено у ВНТ, що викликано елімінацією карбоксильних груп через низьку стабільність за температур нижче 300°C. Найбільший вміст карбонілів виявлено для 13-ВНТ 2,2 ат.%, а найнижчий – для 23-ВНТ 0,6 ат.%.

Таблиця 3.2. Результати РФЕС щодо вмісту вуглецю та кисню, а також співвідношення sp^2 -гібридизованого вуглецю до sp^3 -гібридизованого та дефектного вуглецю, а також гідроксильного кисню до карбонільного кисню, отримані шляхом деконволюції РФЕС C1s та O1s ділянок.

	C1s		O1s	
	С заг, (%)	$sp^2/(sp^3+деф)$	О заг, (%)	C-O/C=O
35-ВНТ	98	4	2	0.78
23-ВНТ	98.5	4.3	1.5	1.5
13-ВНТ	97	3.5	3	0.36

Отримані характеристики ВНТ показують, що вони характеризуються розвиненою поверхнею та високим вмістом дефектів. Тонші ВНТ характеризується найвищою поверхнею, дефектністю, вмістом кисню і, зокрема, концентрацією карбонільних груп. Синтез із використанням каталізатора Со-Мо забезпечує більшу кристалічність ВНТ порівняно з ВНТ, отриманими з використанням нікелевих нанесених каталізаторів.

3.2. Характеристики вуглецевих макротрубок

Використання попередньо синтезованих залізовмісних наночастинок дозволило одержати азотвмісні вуглецеві «макротрубки», які характеризуються великим діаметром. Наночастишки одержували за описаною раніше методикою [145]. Синтез азотовмісних багат шарових вуглецевих макротрубок проводили шляхом нанесення кількох крапель колоїдного розчину наночастинок на кварцову підложку і висушування за 120 °С протягом 1 години. Після цього кварцову підложку помістили в трубчастий кварцовий реактор, який нагрівали в газовій суміші водню та аргону (35% об. H₂; 65% об. Ar) зі швидкістю 5 °С/хв до температури синтезу 900 °С. Після досягнення заданої температури перекривали потік водню, а в потік аргону додавали ацетонітрил («Merck», 99,5 %) в кількості 1,2 % об. Синтез макротрубок проводили протягом 1 год. Після завершення синтезу припиняли подачу ацетонітрилу і охолоджували реактор в потоці аргону. В результаті на частинках заліза був отриманий тонкий шар вуглецевого матеріалу.

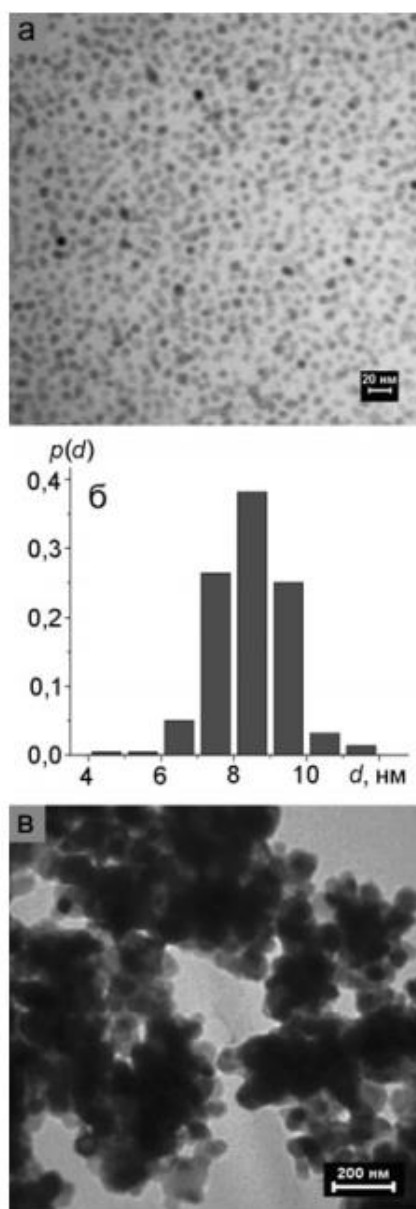


Рис. 3.5. ПЕМ-мікрофотографія наночастинок заліза (а); гістограма розподілу наночастинок за розмірами (б); ПЕМ-мікрофотографія частинок заліза, оброблених за температури 900 °С у відновлювальному середовищі (в).

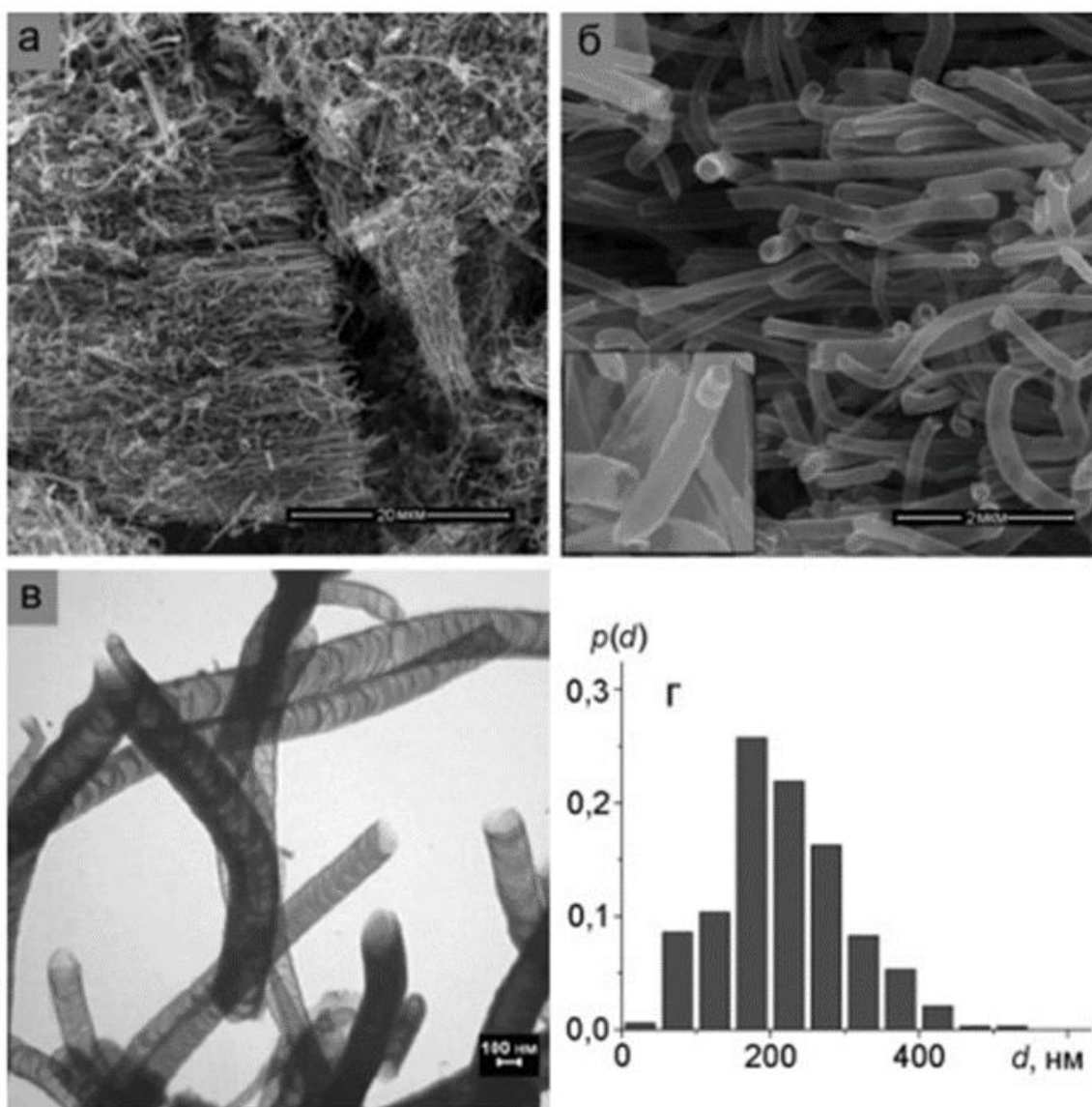


Рис. 3.6. СЕМ- і ПЕМ-зображення макротрубок, отриманих на наночастинках заліза, а також гістограма їх розподілу за зовнішніми діаметрами.

На рис. 3.5.а, представлена ПЕМ-мікрофотографія наночастинок заліза, отриманих з ацетилацетонату заліза(III) ($\text{Fe}(\text{acac})_3$). Наночастинки досить однорідні за розмірами та формою, що наближається до сферичної. З даних гістограми, представленої на Рис.3.5.б випливає, що в зразку переважають частинки розміром 7—10 нм, а розмір найменших наночастинок становить 4 нм. Синтезовані наночастинки характеризуються вузьким розподілом за розмірами. Величини середнього розміру $\langle r \rangle$, а також середньоквадратичного

відхилення за розмірами σ становлять 9 і 1 нм відповідно. На Рис.3.5.в представлена ПЕМ-мікрофотографія частинок заліза, оброблених за температури 900 °С у відновлювальному середовищі. Аналіз мікрофотографії показує, що частинки агломеровані. Середній розмір агломератів становить приблизно 200 нм.

Таблиця 3.3. Структурні характеристики макротрубок, синтезованих на наночастинках заліза.

Параметр	Значення
$\langle d_{\text{зовн}} \rangle$; σ , нм	220; 90
$\langle d_{\text{внутр}} \rangle$; σ , нм	180; 40
$\langle P_{\text{с}} \rangle$; σ , нм	20; 6
N	~60
$\langle l \rangle$; σ , нм	52; 20
$\langle P_{\text{п}} \rangle$; σ , нм	12; 5
n	~35

Примітка:

$\langle d_{\text{зовн}} \rangle$ - середній зовнішній діаметр; $\langle d_{\text{внутр}} \rangle$ - середній внутрішній діаметр; $\langle l \rangle$ - середня відстань в пустотах між графеновими перегородками; $\langle P_{\text{с}} \rangle$ - середня товщина стінки; $\langle P_{\text{п}} \rangle$ - середня товщина графенових перегородок у внутрішньому каналі; σ - середньоквадратичне відхилення; N - кількість шарів в стінках; n - кількість шарів в перегородках.

На рис.3.6 представлені СЕМ- і ПЕМ-зображення макротрубок, отриманих на наночастинках заліза, а також гістограма їх розподілу за зовнішніми діаметрами. На основі аналізу СЕМ-мікрофотографії, представленої на рис.3.6, можна зробити висновок, що отримані макротрубки орієнтовані в одному напрямку і утворюють масив, в якому не були виявлені

домішки аморфного вуглецю. Чистота отриманого матеріалу підтверджується даними, наведеними на рис.3.6.б. Аналіз результатів, одержаних методами ПЕМ та СЕМ показує, що всі макротрубки є відкритими і на їх кінцях відсутні наночастинки заліза, що служить підтвердженням їхнього росту за «основним» механізмом [146]. Синтезовані макротрубки мають структуру, схожу на бамбук. Зовнішні діаметри таких макротрубок коливаються в межах менше за 550 нанометрів, і найімовірніше, що утворюються азотовмісні багатостінні вуглецеві трубки з діаметрами від 150 до 250 нанометрів (рис. 3.6.г). Встановлено, що бамбукоподібна морфологія є характерною для всіх азотовмісних вуглецевих нанотрубок [147]. Наявність атомів азоту в структурі отриманих макротрубок підтверджено методом РФЕС. Азот в них переважно знаходиться в формі піролу, і його концентрація становить 2%.

У таблиці 3.3 наведено параметри морфології макротрубок, синтезованих на наночастинках заліза. Аналіз даних, представлених у таблиці, дозволяє зробити висновок про те, що середній зовнішній діаметр макротрубок становить 220 нанометрів. Встановлено, що середня товщина кожної стінки в макротрубок дорівнює 20 нанометрам, і відповідно, загальна середня товщина двох стінок у кожній макротрубці – 40 нанометрів. Кількість шарів в одній стінці, яке було визначено як відношення середнього значення її товщини (r) до відстані між графеновими шарами в графіті (0,34 нм) [148], дорівнює приблизно 60. Середній внутрішній діаметр макротрубок становить приблизно 180 нанометрів. Таким чином, синтезовані азотовмісні макротрубки характеризуються дуже великими значеннями внутрішніх і зовнішніх діаметрів, при цьому внутрішній діаметр отриманих макротрубок значно перевищує товщину стінок. З даних, наведених у таблиці, також випливає, що відстань між графеновими перегородками у внутрішньому каналі трубки становить більше 50 нанометрів. Кількість графенових шарів у перегородках, яке, відповідно, було розраховано як відношення середнього значення товщини графенової перегородки (r) до відстані між графеновими

шарами в графіті (0,34 нм) [148], становить приблизно 35, що приблизно в 2 рази менше за кількість графенових шарів у стінках таких макротрубок.

У літературі стверджується, що на наночастинках металу розміром більше 100 нанометрів утворюється лише аморфний вуглець, а утворення вуглецевих нанотрубок не спостерігається [149]. Частинки, розмір яких перевищує 100 нанометрів, є малоактивними через великий шлях дифузії вуглецю, внаслідок чого поверхня таких частинок дезактивується вуглецевими відкладеннями. Утворення азотовмісних макротрубок із зовнішнім діаметром близько 220 нанометрів на каталізаторі, прекурсором якого є наночастинки заліза із середнім розміром 9 нанометрів, очевидно, зумовлене тим, що наночастинки заліза агрегують за температури синтезу (900 °С). На відміну від даних, наведених у літературі, не спостерігається утворення аморфного вуглецю. Замість утворення вуглецю, формуються макротрубки, зовнішній діаметр яких становить близько 220 нм, а їхня чистота наближається до 100%.

Утворення макротрубок, ймовірно, відбувається за «основним» механізмом. Згідно з таким механізмом, нанотрубки утворюються на наночастинках розміром близько 5-10 нм [150]. Дифузія атомів вуглецю відбувається по поверхні наночастинки металу з утворенням графенового ковпака, який при рості нанотрубки відділяється від наночастинки металу, котра залишається на носії. На більших наночастинках металу повинен реалізуватися «кінцевий» механізм росту нанотрубок з дифузією атомів через кристалічну решітку наночастинки. При цьому наночастинка металу відривається від носія і її можна спостерігати на кінцях ВНТ за допомогою просвічуючого мікроскопа. Виходячи з цього, можна припустити, що утворені за температури 900 °С частинки заліза розміром близько 200 нм являють собою агломерати первинних наночастинок, розміри яких становлять ~10 нм. Ймовірно, дифузія вуглецю реалізується саме по поверхні окремих «маленьких» агломерованих наночастинок, із яких утворюється «велика» частинка. При цьому відбувається ріст макротрубок, діаметр якої дорівнює

розміру «великої» частинки (~200 нм). Слід зазначити, що при розкладенні ацетонітрилу на різних каталізаторах переважно утворюються вуглецеві нанотрубки з діаметром від 20 до 50 нм, і лише в деяких випадках спостерігається ріст нановолокон з діаметром близько 100 нм [151-154].

Таким чином, продемонстровано можливість отримання азотовмісних багатошарових вуглецевих макротрубок бамбукоподібної морфології із середнім зовнішнім діаметром 220 нм, високої чистоти, формування яких відбувається на агрегованих частинках заліза.

3.3. Вуглецеві нанотрубки з інкапсульованими наночастинками нікелю «Ni@ВНТ»

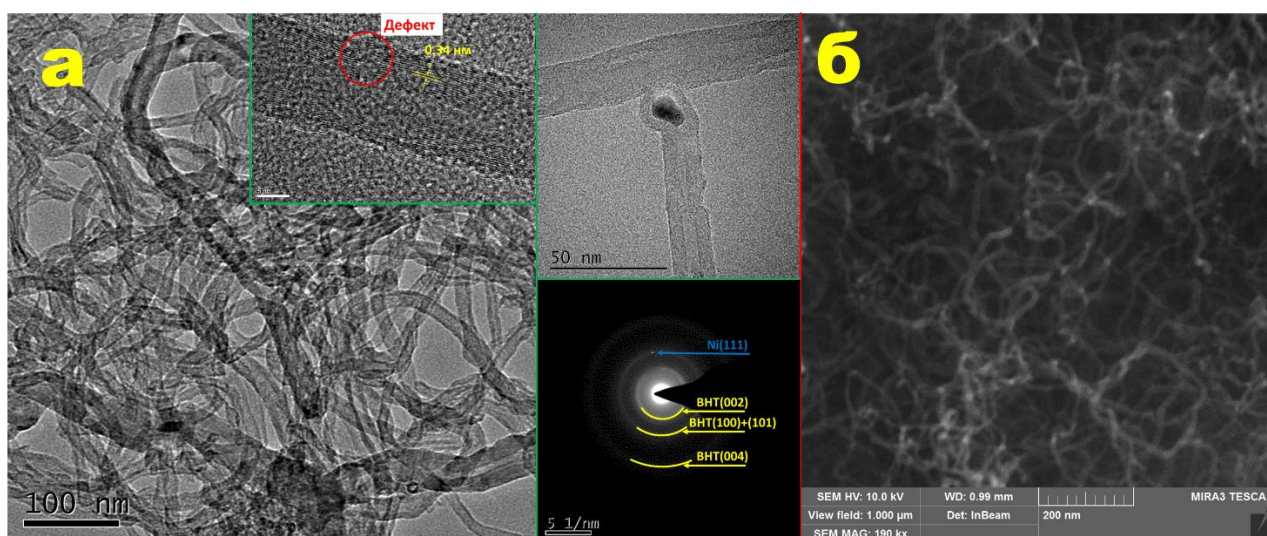


Рис.3.7. (а) ПЕМ-зображення 13-ВНТ з електронограмою та ПЕМВРЗ; (б) СЕМ-знімок 13-ВНТ.

На рис. 3.7. наведено типове ПЕМ-зображення, електронограму і СЕМ-зображення початкових 13-ВНТ. Одержані 13-ВНТ є типовими циліндричними нанотрубками з високим вмістом тріщин. Основний корпус нанотрубок має діаметри в діапазоні від 7 до 15 нм із середньою товщиною стінки 5-6 нм і довжиною в діапазоні 0,5-3 мкм. Крім того, існує невелика

кількість нанотрубок діаметром 20-30 нм. Аналіз 13-ВНТ підтвердив, що 13-ВНТ не утворюють каналів або інших типів структур, які могли б створити мікропори. ВНТ містять домішки наночастинок Ni, які залишаються від каталізатора. Такі наночастинок розміром 5-15 нм інкапсульовані на кінчику нанотрубок. Електроннограми представлені коаксіальними кільцями, які відповідають площинам (002), (100), (101) і (004) відповідно до збільшення діаметрів кілець. Гало і уширення кілець є наслідком неупорядкованості 13-ВНТ. Крім того, електроннограми містить невелику кількість (111) точкових рефлексів, що відносяться до Ni, та підтверджує наявність наночастинок Ni у 13-ВНТ [155].

ПЕМ-зображення та електроннограми Ni@ВНТ представлені на рис. 3.8. Імпрегнація Ni не впливає на діаметр і довжину ВНТ. Отриманий аналіз показує, що наночастинок Ni рівномірно розподілені на ВНТ одночасно з наночастинками Ni, інкапсульованими всередині ВНТ, що забезпечує можливість того, що нанесений нікель частково розташований усередині внутрішнього каналу ВНТ. Однак спостерігається певна нерівномірність концентрації металу в зразках, і це може бути обумовлено просторовою організацією ВНТ. У точках переплетення та перетину ВНТ спостерігається щільніша кількість наночастинок Ni порівняно з прямими ділянками нанотрубок. Така тенденція більш виражена для зразків з високим вмістом нанесеного Ni. Типовий розмір нанесених наночастинок Ni становить 5-10 нм. Однак для ВНТ-1 і ВНТ-5 також спостерігалися наночастинок Ni розміром 20-30 нм. Електронна дифракція виявляє основні кільцеві рефлекси, які зазвичай спостерігаються для ВНТ [156].

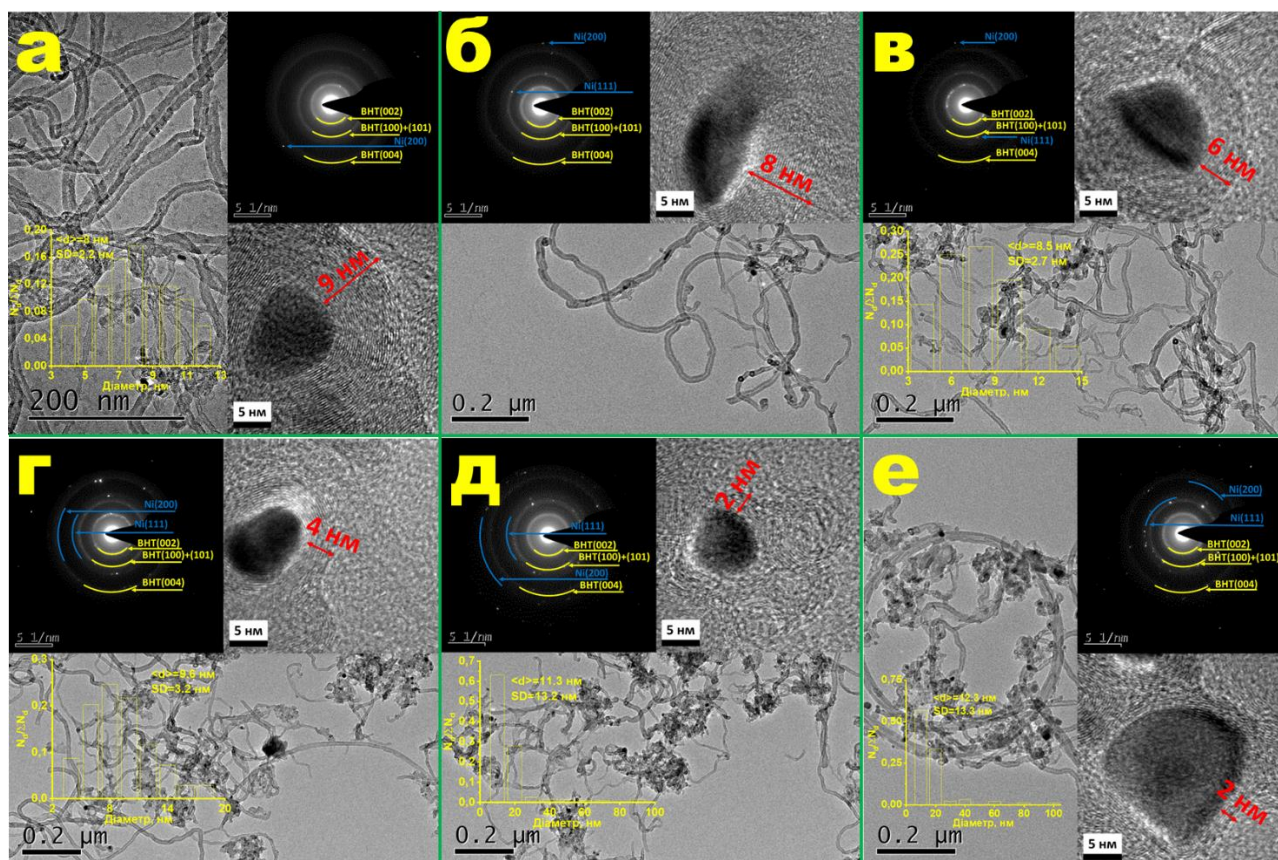


Рис.3.8. ПЕМ-знімки з електронограми, ПЕМВРЗ та розподілами наночастинок нікелю за розмірами для (а) ВНТ-0.01, (б) ВНТ-0.05, (в) ВНТ-0.1, (г) ВНТ-0.5, (д) ВНТ-1, (е) ВНТ-5.

Збільшення вмісту Ni призводить до збільшення щільності точкових рефлексів Ni (111) і появи точкових рефлексів Ni (200). Відзначимо, що спостережувані рефлекси відносяться лише до металічного Ni, а рефлекси, які відповідають NiO, не виявлені. Аналіз нанесених наночастинок Ni за допомогою ТЕМ показує, що отримані наночастинки вкриті кількома вуглецевими шарами і в основному розташовані на зовнішніх стінках ВНТ. Незначна частина наночастинок Ni вбудована в стінки ВНТ, утворюючи виступи на зовнішній стороні їх стінок. Товщина вуглецевих стінок, що покривають наночастинок Ni, залежить від кількості осаженого Ni. Наночастинок Ni в ВНТ-0,01 були покриті вуглецевими стінками товщиною 8-10 нм, тоді як Ni в ВНТ-5 були покриті стінками товщиною 2 нм, що свідчить

про те що збільшення вмісту осадженого Ni з 0,01% до 5% призводить до зменшення кількості шарів графену з ~ 20 до ~ 5 шарів.

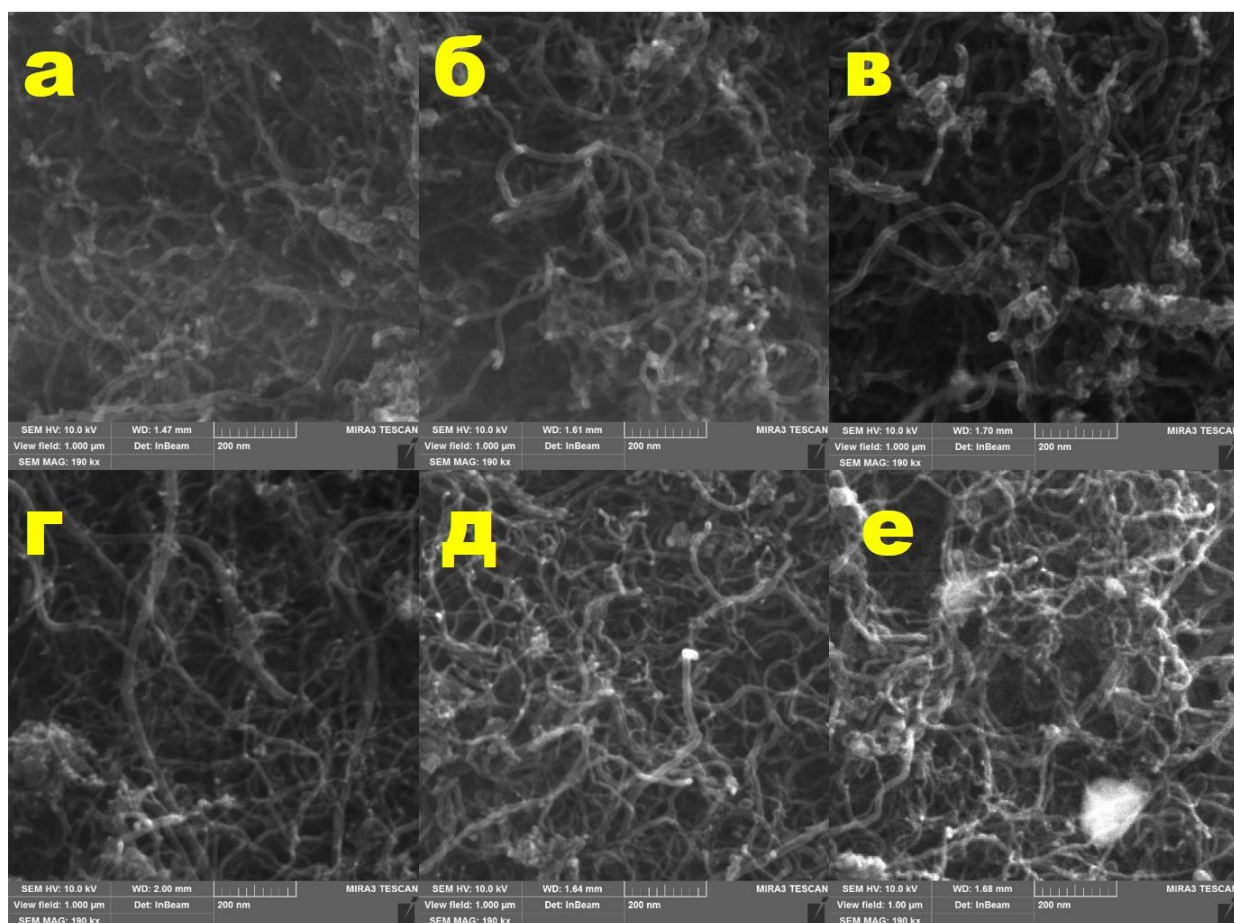


Рис. 3.9. СЕМ-знімки (а) ВНТ-0.01, (б) ВНТ-0.05, (в) ВНТ-0.1, (г) ВНТ-0.5, (д) ВНТ-1, (е) ВНТ-5.

СЕМ-зображення зразків Ni@ВНТ представлені на рис. 3.9. Осадження Ni за допомогою просочення не призводить до змін у морфології ВНТ. Збільшення вмісту легованого Ni призводить до появи частинок Ni мікронного розміру. СЕМ аналіз у режимі зворотньорозсіяних електронів (BSE) підтверджує, що частинки Ni рівномірно розподілені на ВНТ. Відповідні знімки наведено на рис.3.9. У випадку ВНТ-1 і ВНТ-5 проявляються окремі частинки розміром від 50 до 100 нм. Проте в ВНТ-5 і, меншою мірою, в ВНТ-1 присутні частинки Ni розміром від 100 нм до 10 нм. Кластери цих частинок видно як яскраві плями на зображеннях і мають розмір 1 мкм, як представлено

на зображеннях 3.10 (е) і (є). Отже, можна зробити висновок, що максимальний розмір окремої частинки Ni у ВНТ-5 становить 100 нм, а агрегати мікронного розміру є кластерами таких наночастинок.

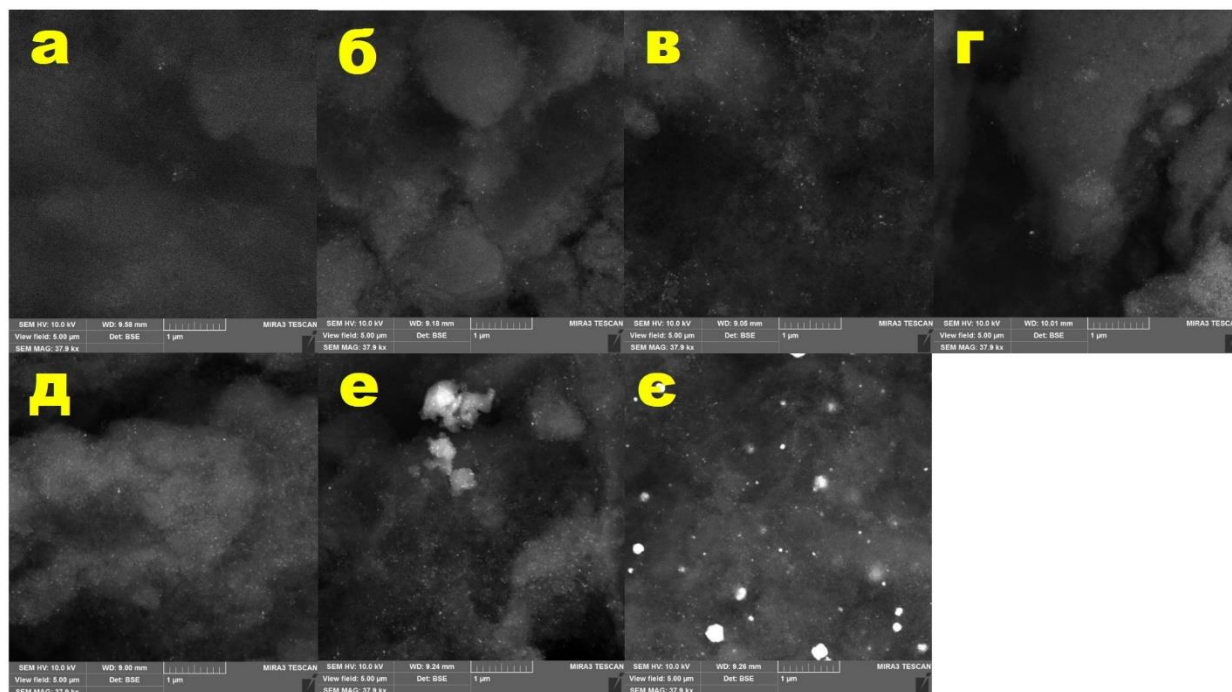


Рис. 3.10. СЕМ знімки в режимі зворотньорозсіяних електронів для 13-ВНТ (а), ВНТ-0.01 (б), ВНТ-0.05 (в), ВНТ-0.1 (г), ВНТ-0.5 (д), ВНТ-1 (е), ВНТ-5 (є).

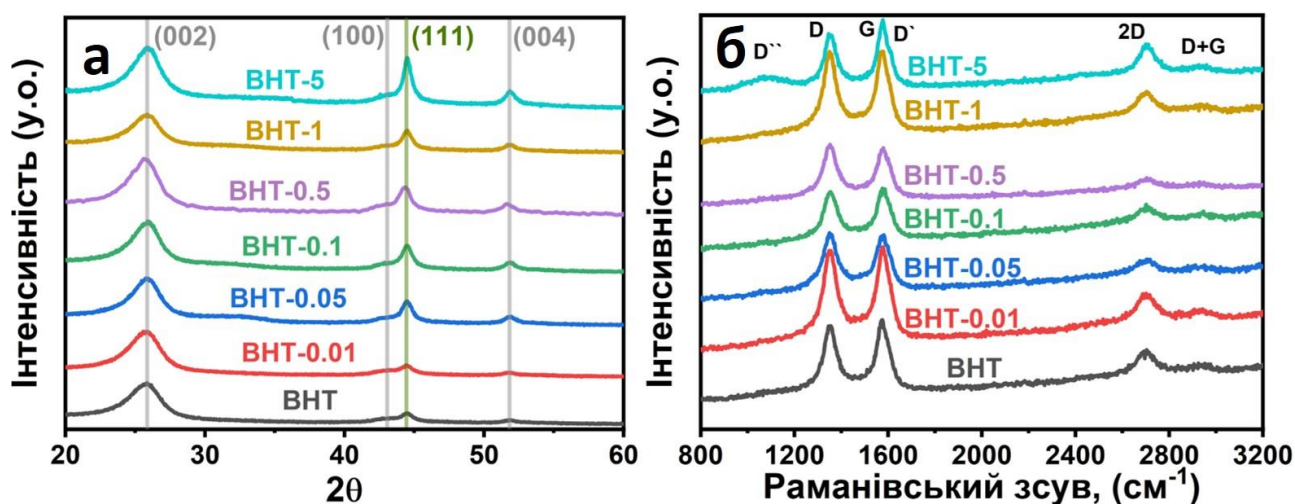


Рис. 3.11. (а) РФА та (б) Раманівські спектри початкових 13-ВНТ, та зразків Ni@ВНТ.

Таблиця 3.4. Характеристики структури 13-ВНТ та Ni@ВНТ представлені такими параметрами: d_{002} - міжшарова відстань; L_c - товщина стінки ВНТ; L_a -

розмір кристаліту в латеральному напрямку (вісь а); N_c - кількість вуглецевих стінок, визначена як L_c/d ; d_{Ni} - розмір наночастинок Ni, визначений РФА; I_D/I_G – співвідношення інтенсивності D-смуги та G-смуги в Раманівських спектрах; Ni% - вміст Ni, визначений елементним аналізом.

	13- ВНТ	ВНТ- 0.01	ВНТ- 0.05	ВНТ- 0.1	ВНТ- 0.5	ВНТ-1	ВНТ-5
d_{002}, нм	0.354	0.353	0.354	0.353	0.354	0.354	0.353
L_c, нм	3.7	3.6	3.1	3.7	3.2	3.6	3.5
L_a, нм	11.6	11.6	10.3	9.7	9.7	9.2	8.7
N_c	11	10	9	11	9	10	10
d_{Ni}, нм	8.2	8.5	9	9	10	10.6	12.8
I_D/I_G	0.9	0.93	1	0.94	1	0.99	0.75
Ni, % (± 0.01)	1.9	1.98	2.1	2.1	3.59	2.92	6.58

На рисунку 3.11 представлено РФА 13-ВНТ та Ni@ВНТ. У таблиці 3.4 наведено структурні характеристики ВНТ на основі РФА та раманівської спектроскопії. На дифрактограмах спостерігаються рефлекси, характерні для Ni-вуглецевих композитів. Обидва дифракційні піки (002) і (004) виявляються, і вони відносяться до шаруватої структури ВНТ [157]. Міжшарова відстань d_{002} , визначена аналізом піку (002) за законом Брегга, становить $0,354 \pm 0,001$ нм для всіх зразків. Товщина графенових структур, що перекриваються (L_c), як визначено формулою Дебая-Шеррера, становить від 3,1 до 3,7 нм. Виходячи зі значень міжплощинної відстані d_{002} , кількість шарів у стінках знаходиться у діапазоні 9 і 11 як для зразків 13-ВНТ, так і Ni@ВНТ. Застосування формули Дебая-Шеррера для аналізу рефлексу (100) дозволяє визначити розмір недефектного кристаліту вздовж латерального напрямку (L_a), де менший L_a вказує на вищий розлад ВНТ. Отриманий L_a для ВНТ та Ni@ВНТ показує, що збільшення вмісту Ni призводить до зменшення L_a від 11,6 нм для початкових

13-ВНТ до 8,7 нм для ВНТ-5. Крім того, РФА містить рефлекс Ni (111), аналіз якого показує, що розмір наночастинок Ni збільшується зі збільшенням вмісту Ni від 8,2 нм для ВНТ до 12,8 нм для ВНТ-5.

На рис.10б наведено Раманівські спектри 13-ВНТ та Ni@ВНТ. Спектри містять набір смуг, які зазвичай спостерігаються для ВНТ. В діапазоні 1200 – 1700 cm^{-1} D-смуга, пов'язана з дефектами ґратки, розташована близько 1350 cm^{-1} , а активна мода комбінаційного розсіювання графенової решітки G-смуги становить близько 1585 cm^{-1} . Крім того, слабша смуга, викликана розладом, яка називається D' як плече G-діапазону, спостерігається близько 1615 cm^{-1} . Слабкі смуги другого порядку з'являються в діапазоні 2400–3000 cm^{-1} . Двовимірна смуга при 2700 cm^{-1} походить від ефекту подвійного резонансу, подібного до того, який породжує D-смугу. Комбінований обертоном смуги D і G (D+G) з'являється при 2935 cm^{-1} . Щільність дефектів ВНТ та композитів на основі ВНТ можна визначити як співвідношення D-смуги та G-смуги (I_D/I_G), яке корелює зі ступенем структурної неупорядкованості ВНТ. Таким чином, більша дефектність ВНТ призводить до більш високого співвідношення I_D/I_G . Раманівські спектри показують, що I_D/I_G становить $0,9 \pm 0,1$ для всіх зразків, крім ВНТ-5, для якого I_D/I_G становить 0,75. Невпорядкованість ВНТ-5 також підтверджується появою смуги при 1100 cm^{-1} , яка походить від подвійного резонансного процесу розсіювання поздовжніх акустичних фононів з дефектами [158].

РФЕС-аналіз проводили з метою визначення вмісту поверхневих функціональних груп. Результати РФЕС 13-ВНТ та Ni@ВНТ представлені в таблиці 3.5, а первинні спектри на рис. 3.12. Спектри C1s Ni@ВНТ апроксимується п'ятьма компонентами Гауса-Лоренца. Найбільш інтенсивна лінія у спектрах C1s при 284,4 еВ відповідає ароматичній sp^2 -ґратці графітової структури. Лінія при енергії зв'язку 285 еВ асоційована з sp^3 атомами вуглецю, таким чином представляючи структурні дефекти. Лінії при 286,5 еВ і 288,5 еВ відносяться до гідроксильних і карбонільних кисневмісних функціональних груп відповідно. Лінія при енергії зв'язку 291 еВ є піком π - π^* переходу. Лінії

області $O1s$ підігнані двома компонентами з максимумами при енергіях зв'язку 531,6 і 533,3 еВ, які відповідають карбонільній і гідроксильній групам. Аналіз області $Ni2p$ показує наявність лінії 852 еВ, який пов'язаний з $Ni2p_{3/2}$ для Ni^0 , і сателіт при 857 еВ.

Порівняння даних РФЕС для ВНТ і $Ni@ВНТ$ показує, що всі зразки характеризуються вмістом вуглецю sp^2 74,6-82,6% з найнижчим для ВНТ-5. Збільшення вмісту Ni призводить до незначного збільшення вмісту кисню від 2,7% для ВНТ до 3,2% для ВНТ-1. Подальше збільшення вмісту Ni призводить до значного збільшення вмісту кисню до 8,5% для ВНТ-5. Оскільки співвідношення $C-O/C=O$ змінюється від 3,2 до 1,4, однак немає лінійної кореляції між вмістом Ni та поверхневими кисневмісними групами. РФЕС-аналіз показує присутність Ni у всіх зразках, включаючи ВНТ. Крім того, було визначено лише стан Ni^0 , а Ni^{2+} не спостерігалось. Вміст Ni у ВНТ, ВНТ-0,01 і ВНТ-0,05 становить 0,1%, що є нижньою межею виявлення методу. Збільшення кількості легованого Ni призводить до незначного збільшення вмісту Ni до 0,3% для ВНТ-1 і значного збільшення для ВНТ-5 до 2,1%. Такий результат узгоджується з аналізом ПЕМ, який вказує на велику кількість наночастинок Ni , покритих кількома шарами зовнішніх стінок ВНТ.

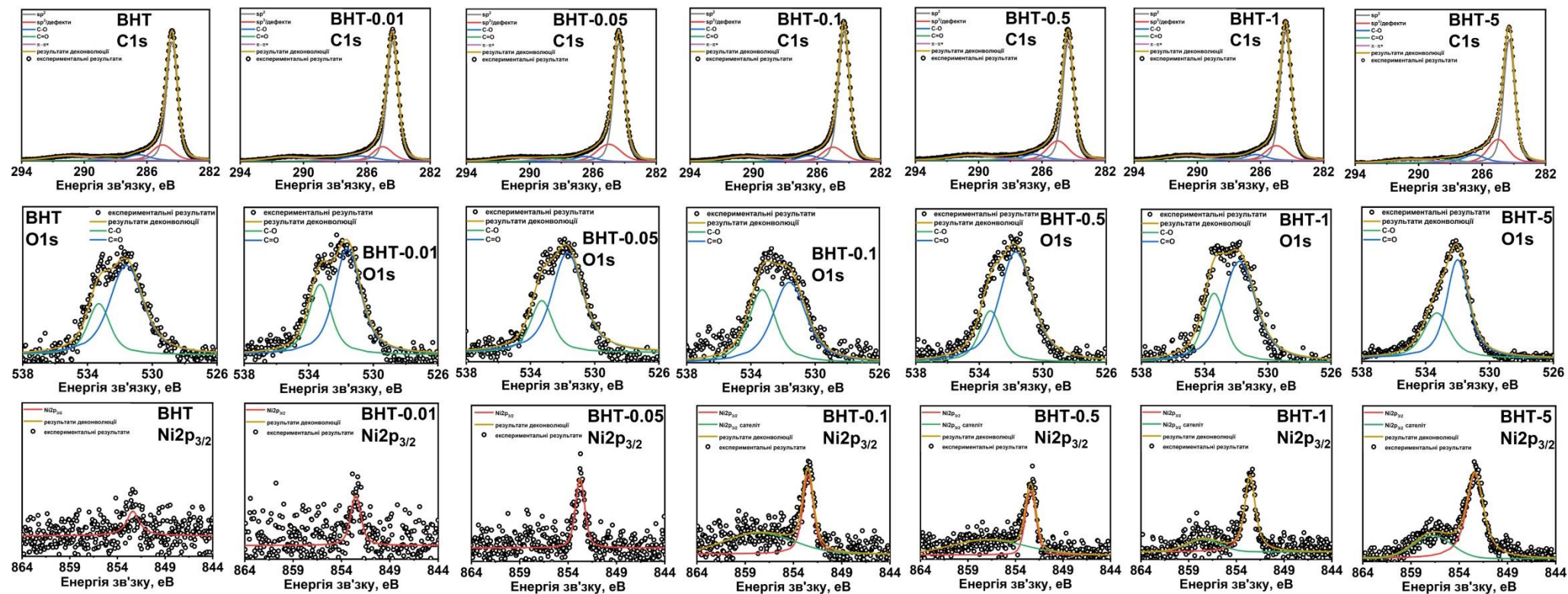


Рис. 3.12. РФЕС C1s, O1s та Ni2p регіонів для BHT, BHT-0.01, BHT-0.05, BHT-0.1, BHT-0.5, BHT-1 та BHT-5

Таблиця 3.5. Вміст компонентів у ВНТ та Ni@ВНТ визначених з використанням РФЕС, отримані шляхом аналізу спектрів високої роздільної здатності C1s, O1s та Ni2p.

	C1s			O1s			Ni2p
	С заг, (ат%)	С sp ² , (ат%)	С sp ³ , (ат%)	О заг, (ат%)	Гідроксил, (ат%)	Карбоніл, (ат%)	Ni ⁰ , (ат%)
13-ВНТ	97.2	80	20	2.7	72.4	27.6	0.1
ВНТ-0.01	97.1	82	18	2.8	64.4	35.6	0.1
ВНТ-0.05	97.2	76.3	23.7	2.7	72.9	27.1	0.1
ВНТ-0.1	96.9	82.6	17.4	2.9	76.4	23.6	0.2
ВНТ-0.5	96.6	76.3	23.7	3.1	58	42	0.3
ВНТ-1	96.5	81.9	18.1	3.2	68.7	31.3	0.3
ВНТ-5	89.4	74.6	25.4	8.5	64.4	35.6	2.1

Усі зразки аналізували за допомогою хемосорбції СО, типової методики визначення металовмісних каталізаторів. Слід зауважити, що для Ni@ВНТ хемосорбція Н₂, О₂ або N₂O не може бути альтернативою через взаємодію з поверхнею вуглецю, що призводить до його окислення у випадку N₂O та О₂ або хемосорбції Н₂. Результати показують, що СО не адсорбується на ВНТ та Ni@ВНТ, що є експериментальним доказом відсутності місць адсорбції СО на поверхні представлених твердих тіл. Ні є звичайним каталізатором як для гідрування СО, так і СО₂. Таким чином, каталітичну активність серії зразків досліджували для таких реакцій за атмосферного тиску та 30 бар зі швидкістю потоку СО/СО₂ 5 мл/хв та швидкістю потоку Н₂ 40 мл/хв із масою зразка 0,2 г. Було визначено, що в цих експериментальних умовах не відбувається перетворення СО або СО₂, що доводить відсутність виявлення Ні на зовнішній поверхні ВНТ. Тому нанесений Ні повністю покритий вуглецем і недоступний для реакційного середовища.

У результаті наданий аналіз показує, що отримані зразки є типовими ВНТ з домішками Ni на кінці нанотрубок із залишків каталізатора та осаджених наночастинок Ni, розташованих у зовнішніх стінках ВНТ і повністю покритих ними. Хоча розмір наночастинок Ni, отриманий за допомогою ТЕМ, добре узгоджується з даними РФА, СЕМ показує незначну кількість окремих наночастинок Ni розміром до 100 нм. РФА показує збільшення неупорядкованості зразків зі збільшенням вмісту Ni, що підтверджується як раманівською спектроскопією, так і 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 Ni@ВНТ є результатом розкладання Ni(асас)₂ та утворення Ni. Розкладання Ni(асас)₂ у присутності кисню призводить до утворення NiO [159], тоді як розкладання Ni(асас)₂ в інших середовищах утворює покритий вуглецем металевий нікель [160, 161]. Можна зробити висновок, що розкладання ацетилацетонату призводить до утворення графітового вуглецю, який характеризується високою кристалічністю. Це призводить до зниження співвідношення I_D/I_G для ВНТ-5. Однак високий вміст Ni також призводить до високої концентрації кисню в ВНТ-5. Відповідно, можна припустити, що утворення нанокмпозитів, відбувається шляхом травлення поверхні ВНТ за рахунок взаємодії вуглецю з металевим Ni або NiO, який є проміжним продуктом розкладання Ni(асас)₂ з подальшим частковим метануванням поверхні ВНТ. Тому високий вміст кисню в ВНТ-5 є наслідком деградації поверхневих шарів вуглецю в повітрі.

Зміна кількості графенових шарів над Ni зумовлена вмістом Ni, що зумовлено збільшенням середнього розміру частинок Ni. Утворення вуглецевих шарів частково зумовлене розкладанням ацетилацетонату. У цьому випадку товщина вуглецевих стінок, що покривають наночастинок Ni, повинна збільшуватися зі збільшенням розміру наночастинок. Це припущення впливає з 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 дефекти руйнування на поверхні ВНТ може бути додатковим механізмом утворення інкапсульованих наночастинок Ni.

Відповідно до літератури, наночастинки, інкапсульовані у внутрішній порожнині ВНТ, зазвичай називають обмеженими (confined) металевими наночастинками [162-164]. Обмежена наночастинка визначається як структура, яка повністю замкнута в просторі, що призводить до зміни каталітичних властивостей і, наприклад, забезпечує вищу селективність для бажаного продукту [164]. Однак, незважаючи на таку неповну обмеженість, каталітична активність нанокompatитів пояснюється поверхнею обмеженої металевої наночастинки, а не основним матеріалом, наприклад, самим ВНТ. Просочування окислених ВНТ комплексами металів з подальшим відновленням H_2 у значній кількості випадків призводить до утворення обмежених металевих наночастинок в ВНТ [162,165]. Хоча механізм утворення обмежених металевих наночастинок ще не зрозумілий, запропоновані критерії для отримання композитів метал-ВНТ з високим ступенем обмежених металевих наночастинок вимагають, щоб (i) кінці ВНТ були відкритими, щоб дозволити металу наночастинок для заповнення внутрішньої порожнини, (ii) використання розчинника з відповідною в'язкістю та поверхневим натягом, і (iii) використання прекурсора металу, який має хорошу спорідненість до внутрішньої поверхні ВНТ [162]. Такі критерії дуже схожі на умови отримання Ni@ВНТ, описані в цій роботі, однак Ni@ВНТ не утворюють обмежених наночастинок Ni усередині внутрішньої порожнини ВНТ. Метод, представлений у цій роботі, забезпечує нанокompatити Ni@ВНТ з поверхнею Ni, яка є недоступною для реагентів і

розташована між стінками ВНТ, а не всередині внутрішньої порожнини ВНТ. Тому такі наночастинки Ni слід описувати як інкапсульовані.

3.4. Розмірні характеристики наночастинок Fe_xO_y та характеристики Fe_xO_y/ВНТ до та після реакції водяного зсуву

На рис. 3.13 наведено ПЕМ-зображення наночастинок Fe_xO_y, отримане з колоїдного розчину, синтезованих шляхом розкладання олеату заліза (II) у дифеніловому ефірі. Аналіз ПЕМ-зображення та відповідного розподілу розмірів показує, що наночастинки мають сферичну форму та середній розмір 6,5 нм.

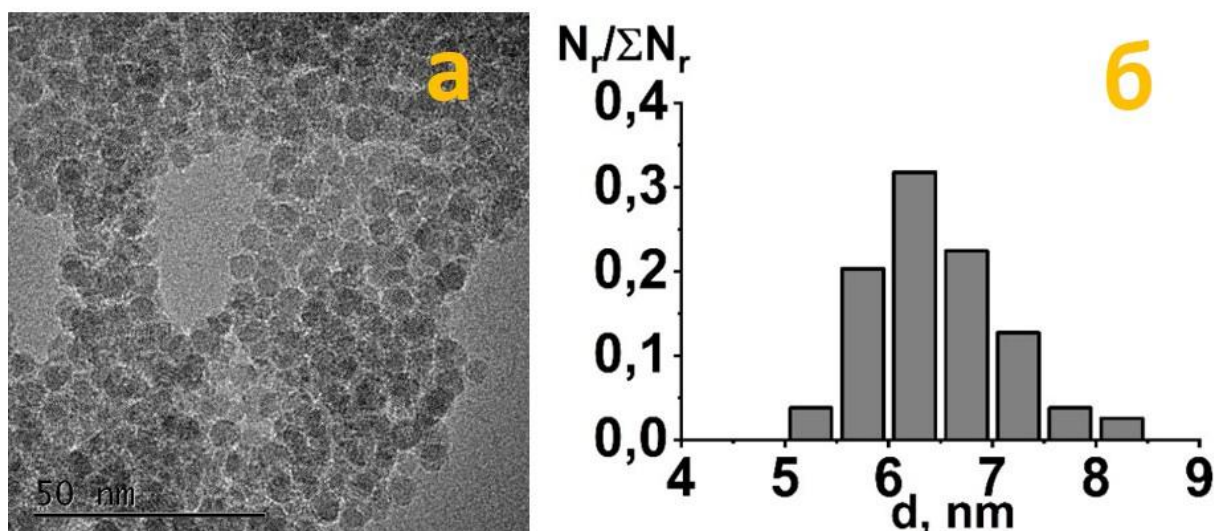


Рис.3.13. ПЕМ-зображення колоїду наночастинок Fe_xO_y (а) розподіл наночастинок Fe_xO_y за розмірами (б).

На рис. 14 наведено ПЕМ-зображення 35-ВНТ які використовуються як носій, із середнім діаметром 40 нм і широкими стінками із середньою товщиною 10 нм. Було встановлено, що середній внутрішній діаметр ВНТ становить приблизно 20 нм. З іншого боку, рис.14б і рис.14в ілюструють ПЕМ-зображення початкового 3% Fe_xO_y/ВНТ і відпрацьованого 3% Fe_xO_y/ВНТ відповідно. Визначено, що середній розмір нанесених наночастинок оксиду заліза становить 6,5 нм, що відповідає середньому

розміру наночастинок Fe_xO_y у колоїдному розчині. Слід зазначити, що нанесені наночастинки не зазнавали агломерації або спікання навіть за підвищених температур до $450\text{ }^\circ\text{C}$.

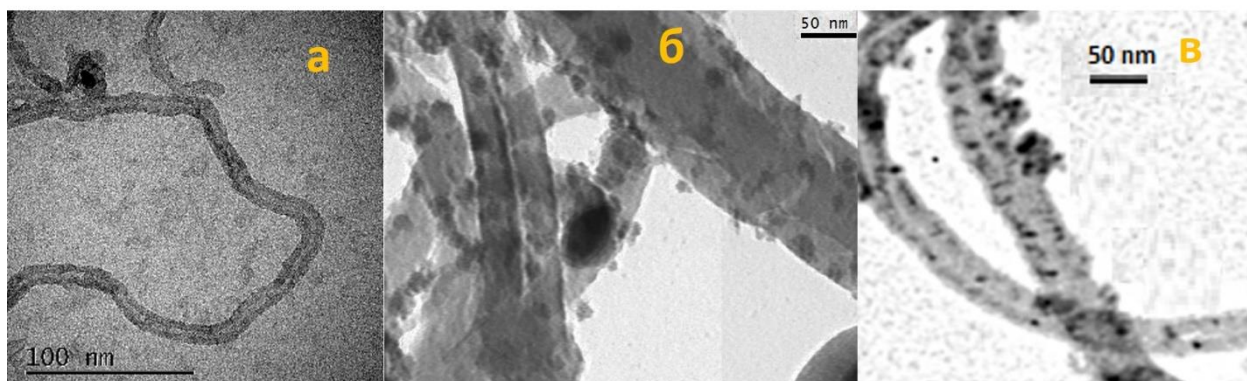


Рис.3.14. ПЕМ-зображення 35-ВНТ (а), початкового $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{ВНТ}$ (б) та $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{ВНТ}$ після каталітичного експерименту (в).

На рис. 15.а наведено дифрактограми початкових 35-ВНТ та відпрацьованого каталізатора $3\%\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{ВНТ}$. Дифрактограма носія типова для ВНТ. Дифракційний пік при $2\theta = 26,3^\circ$ відповідає графітовому рефлексу (002), а група піків у діапазоні $42\text{-}45^\circ 2\theta$ відповідає графітовому (100) та Ni (111) рефлексам. Рефлекс від Ni вказує на залишкові домішки наночастинок Ni, які інкапсульовані всередині 35-ВНТ і не були видалені під час процедури очищення азотною кислотою. Рефлекси заліза, гематиту або магнетиту у $3\%\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{ВНТ}$ не фіксуються.

На рис.15.б представлено Раманівські спектри початкових 35-ВНТ та відпрацьованого каталізатору $3\%\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{ВНТ}$. Раманівські спектри обох матеріалів містять піки, розташовані при 1340 cm^{-1} , 1570 cm^{-1} , 2680 cm^{-1} і 2920 cm^{-1} , які віднесені до смуги D, смуги G, подвійного резонансу 2D і комбінованого обертону діапазонів D і G, відповідно. Плече G-діапазону при 1615 cm^{-1} відносять до смуги D', спричиненої дезорганізацією. Раманівські спектри типові для матеріалів на основі ВНТ. Визначене співвідношення між інтенсивністю смуг D і G (I_D/I_G) становить 0,9 для ВНТ і 0,66 для $3\%\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{ВНТ}$. I_D/I_G корелює зі ступенем структурної неупорядкованості ВНТ, а

вищий I_D/I_G означає більшу дефектність. Нижчий I_D/I_G для $3\%Fe_xO_y/VHT$ порівняно з ВНТ вказує на підвищення кристалічності ВНТ під час каталітичного процесу, який частково спричинений обробкою за підвищених температур.

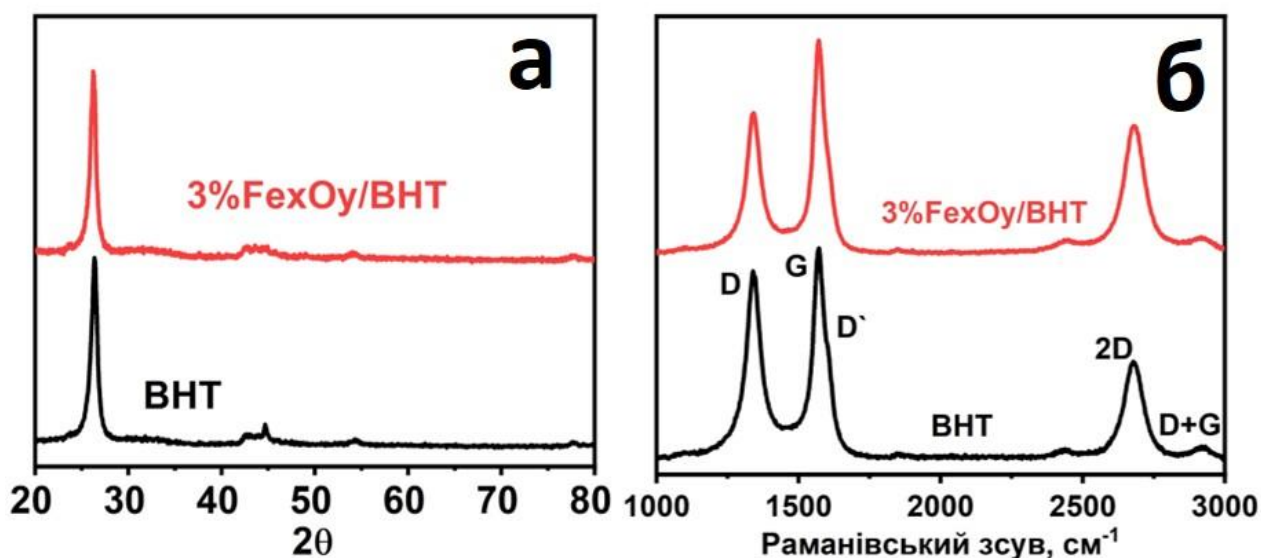


Рис.3.15. (а) РФА початкових 35-ВНТ та каталізатору $3\%Fe_xO_y/VHT$; (б) Раманівські спектри 35-ВНТ та $3\%Fe_xO_y/VHT$.

У таблиці 3.6 наведено текстурні характеристики $3\%Fe_xO_y/VHT$ та ВНТ. Шляхом імпульсного титрування киснем встановлено, що середній розмір наночастинок заліза становить 4,3 нм. Різниця в розмірах наночастинок заліза, отриманих методом хемосорбції O_2 і ПЕМ, пов'язана з відмінністю фазового складу окислених і відновлених зразків. Дані ПЕМ відповідають окисненому стану наночастинок, тобто для Fe_xO_y , тоді як хемосорбція O_2 дає розмір наночастинок для їх відновленого стану, тобто для металевого заліза. Питома поверхня ВНТ 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 ($0,01 \text{ см}^3/\text{г}$).

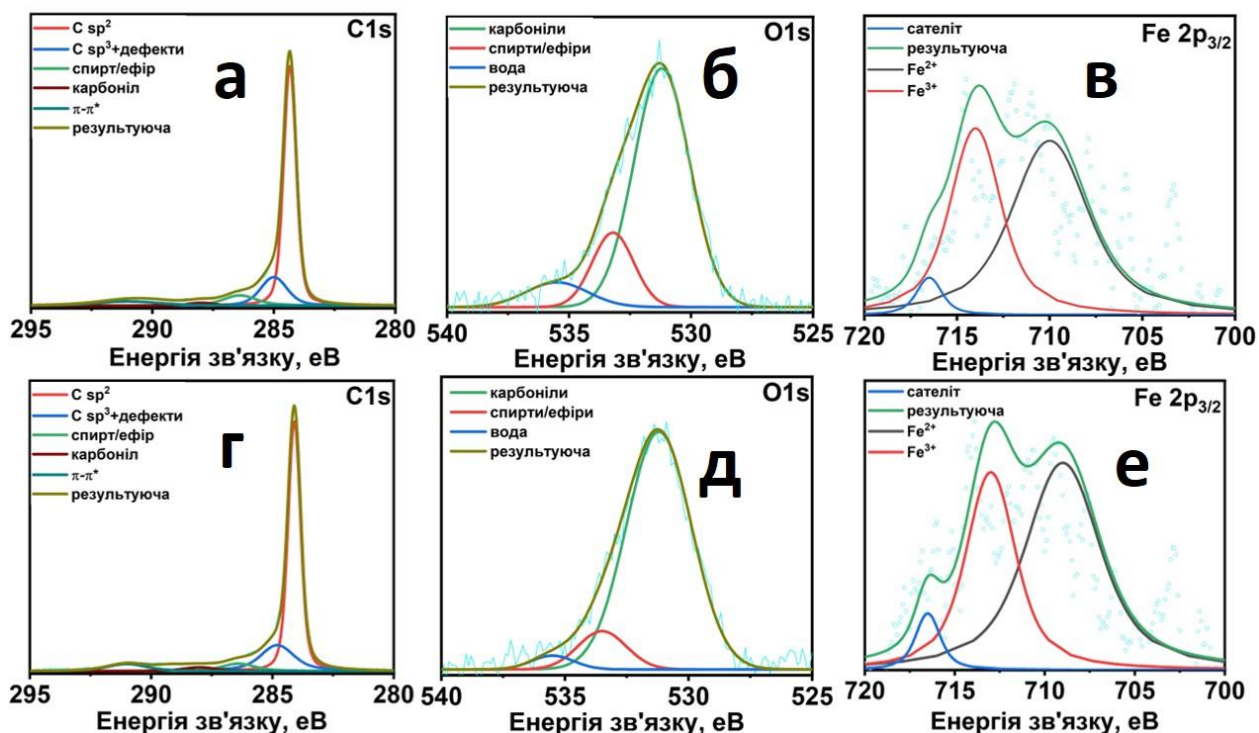


Рис.3.16. РФЕС C1s (а), O1s (б), Fe2p_{3/2} (в) для початкового каталізатору та C1s (г), O1s (д), Fe 2p_{3/2} (е) для каталізатору після реакції.

На рис. 3.16 представлені дані РФЕС, які характеризують хімічний стан і склад поверхні свіжого і відпрацьованого каталізаторів 3%Fe_xO_y/ВНТ. Найінтенсивніший пік у спектрах C 1s при 284,4 еВ відповідає вуглецю sp², графітній структурі. Пік при енергії зв'язку 285 еВ приписується вуглецю sp³ в областях з дефектною структурою. Піки при значеннях енергії зв'язку 286,5 і 288 еВ відповідають гідроксильним і карбонільним кисневмісним функціональним групам відповідно. Пік при енергії зв'язку 291 еВ є піком π–π* переходу. Пік O1s відповідає трьом компонентам з максимумами при 531,2, 533,5 і 535,5 еВ, які можуть бути віднесені до карбонільних, гідроксильних груп і адсорбованої води відповідно. Пік Fe 2p_{3/2} можна розкласти на три компоненти, що відповідають Fe²⁺ при 709 еВ, Fe³⁺ при 713 еВ і сателітній лінії при 717 еВ.

Таблиця 3.6. Розмірні та текстурні характеристики ВНТ та 3%Fe_xO_y/ВНТ.

Активна фаза (залізо)				Носій (35-ВНТ)		
d(TEM), нм	d(O ₂), нм	Вміст, %	S _{Fe} , м ² /Г _{кат}	Поверхня, м ² /Г	V _{заг} , см ³ /Г	V _{мікро} , см ³ /Г
6.5	4.3	2.97 ± 0.05	3.9 ± 0.1	150	0.48	0.01

У таблиці 3.7 представлені результати РФЕС, які виявляють зміни складу поверхні каталізатора під час реакції. Зокрема, реакція призвела до зниження вмісту кисню на 0,4%, що пояснюється високою температурою РВЗ. Крім того, спостерігалось збільшення вмісту карбонілів, що вказує на вищу стабільність цієї групи порівняно з гідроксилами.

Таблиця 3.7. Мольне співвідношення sp²/(sp³+ дефекти) для вуглецю, вміст кисню, відносний вміст груп С-ОН і С=О (%), а також відносний вміст Fe²⁺ і Fe³⁺(%) для каталізатора 3%Fe_xO_y/ВНТ до і після РВЗ.

Зразок	C1s	O1s			Fe2p _{3/2}	
	sp ² /(sp ³ +деф)	Вміст кисню, ат%	С-ОН, %	С=О, %	Fe ²⁺ , %	Fe ³⁺ , %
Поч	<u>3.7</u>	<u>4.3</u>	<u>19</u>	<u>81</u>	<u>58</u>	<u>42</u>
Вик	<u>3.4</u>	<u>3.9</u>	<u>11</u>	<u>89</u>	<u>61</u>	<u>39</u>

Крім того, спостерігалось збільшення дефектності поверхні, що пояснюється елімінацією кисневмісних груп. Вміст кисню у поверхневому шарі вихідних ВНТ становив 4,3 ат.%. Співвідношення Fe²⁺ та Fe³⁺ становить 1,38 та 1,56 для вихідного та відпрацьованого 3% Fe_xO_y/ВНТ відповідно, що свідчить про незначне збільшення вмісту Fe²⁺ під час РВЗ.

3.5. Структурні та функціональні характеристики графітів та зразків відновлених оксидів графену

SEM

Вихідні графіти. На рис. 3.17(а-в) представлені SEM зображення початкових графітів. Кожен графіт являє собою сукупність частинок у формі пластівців із високовпорядкованою пластинчастою структурою з гладкою однорідною поверхнею та прокрученими краями. Графітові пластівці складаються з менших кристалів, які також мають власну морфологію пластівців. Розмір частинок графіту знаходиться в діапазоні 10-30 мкм для А-Гр, 50 мкм для F-Гр і 250 мкм для G-Гр. А-Gr також містить незначну фракцію частинок розміром 1-10 мкм. Пластівці F-Гр містять тріщини, що вказує на те, що F-Гр може мати низьку кристалічність і високу поверхню.

Оксиди графену. На рис.3.17(г-е) представлені SEM зображення зразки ОГр. У масштабі сотень мкм кожен ОГр складається з безперервно агрегованих листів зі зморшкуватою поверхнею та без видимої внутрішньої структури. ОГр також містять розділені частинки розміром в діапазоні 5-10 мкм. Монотонна поверхня ОГр зумовлена високою функціоналізацією внаслідок окислення. У результаті ОГр містить велику кількість адсорбованої води.

Відновлені оксиди графену. На рис.3.18. наведено SEM зображення відновлених оксидів графену. А-ВОГ і G-ВОГ утворені частинками розміром в діапазоні 20-100 мкм. Внутрішню структуру частинок утворюють кристаліти розміром в межах 1-5 мкм. Частинки А-ВОГ і G-ВОГ утворюють щільну упаковку кристалітів зі структурою поверхні, подібною до відповідних оксидів графену. F-ВОГ і A-t-ВОГ утворені частинками розміром в діапазоні 5-25 мкм. Власну структуру частинок утворюють кристаліти розміром в межах 0,5-2 мкм. Частинки мають виражену пластівчасту морфологію. Частинки F-ВОГ і A-t-ВОГ утворюють упаковку з меншою щільністю порівняно з А- ВОГ і G- ВОГ.

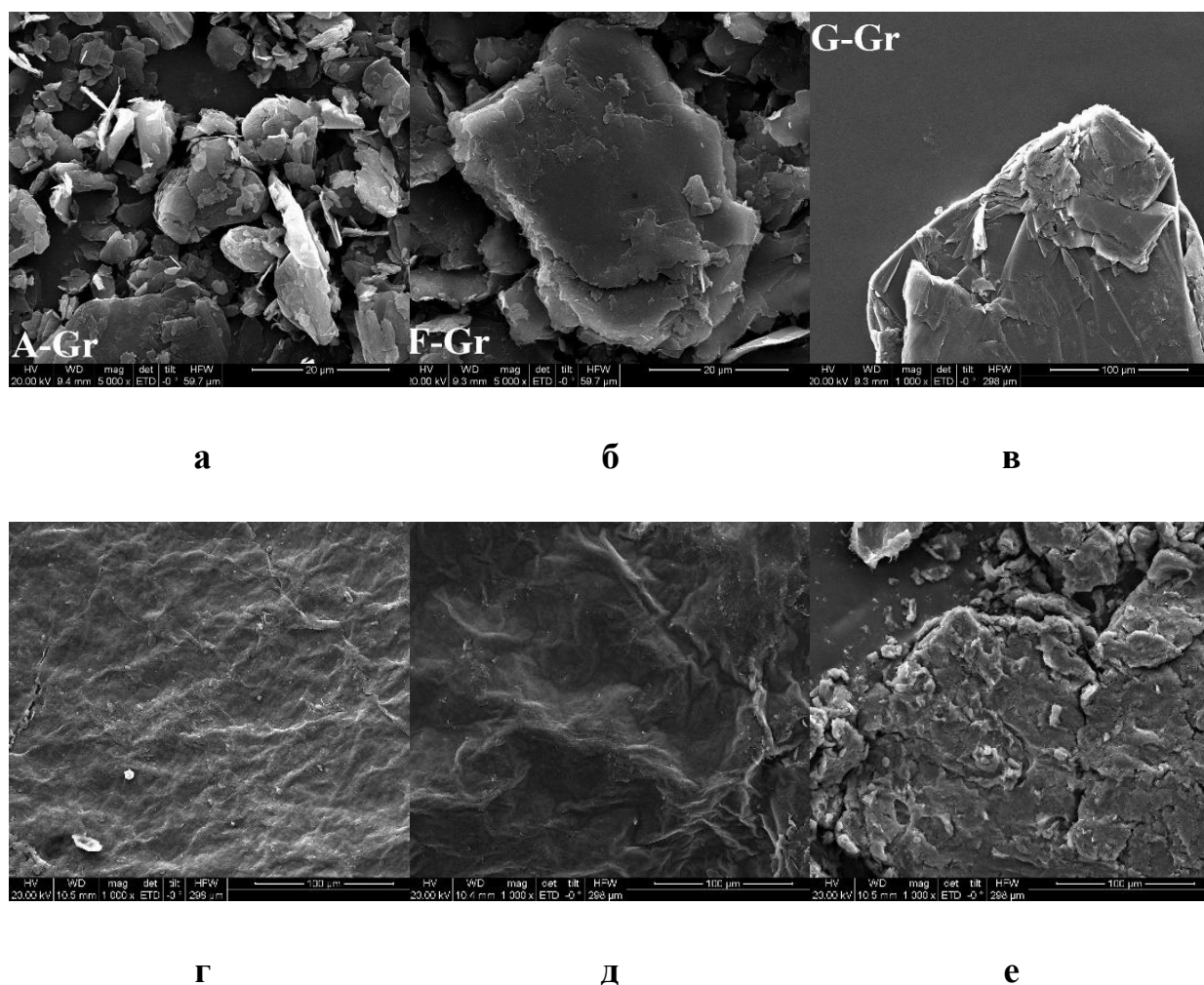


Рис.3.17. СЕМ-знімки початкових графітів. (а) А-Гр; (б) F-Гр; (в) G-Гр, та оксидів графену (г) А-ОГр; (д) F-ОГр; (е) G-ОГр.

ПЕМ

На рис.3.19. наведено ПЕМ-зображення відновлених оксидів графену. ПЕМВРЗ-зображення та електронोगрами представлені на рис.3.20. ПЕМ-зображення узгоджуються з результатами ПЕМ-дослідження. А-ВОГ і G-ВОГ утворені листами розміром в кілька мікрон, тоді як F-ВОГ і А-t-ВОГ утворені меншими листами розміром в діапазоні 0,5-2 мкм. F-ВОГ має найменший розмір листів. Розмір листів в А-t-ВОГ значно менше розміру листів в А-ВОГ. Це підкреслює різницю в структурі матеріалу та морфології, викликану методом відновлення. Зображення ПЕМ показують краї кристалітів зразків ВОГ, що містять 1-3 шари графену. Електронोगрами зразків ВОГ є типовими для нановуглецевих матеріалів [166-168]. Аналіз електронोगрам показує, що

рефлекси складаються з кількох різних точкових рефлексів, що вказує на те, що зразки ВОГ є сумішшю багатошарових листів графену.

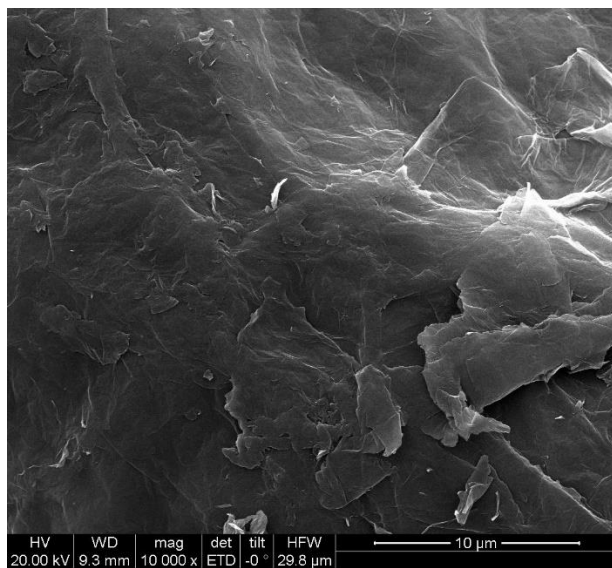
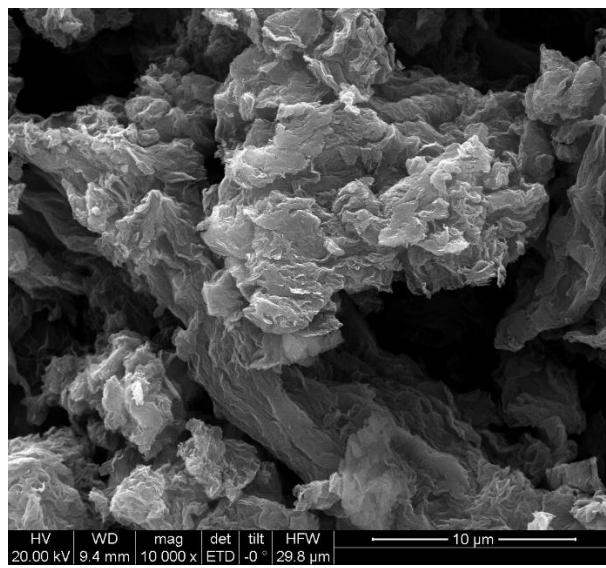
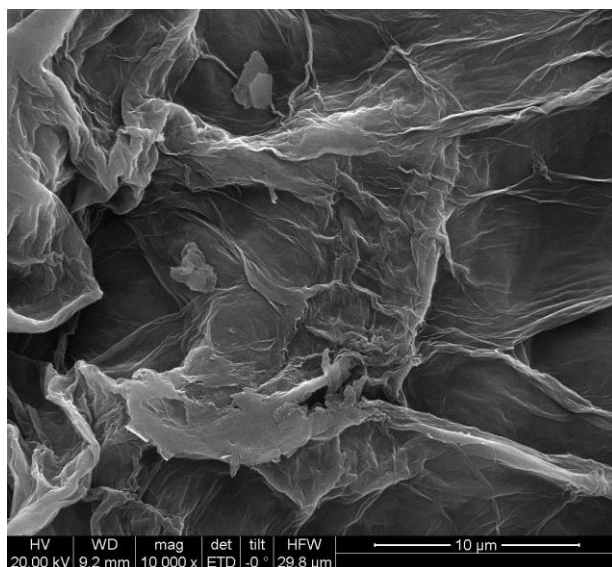
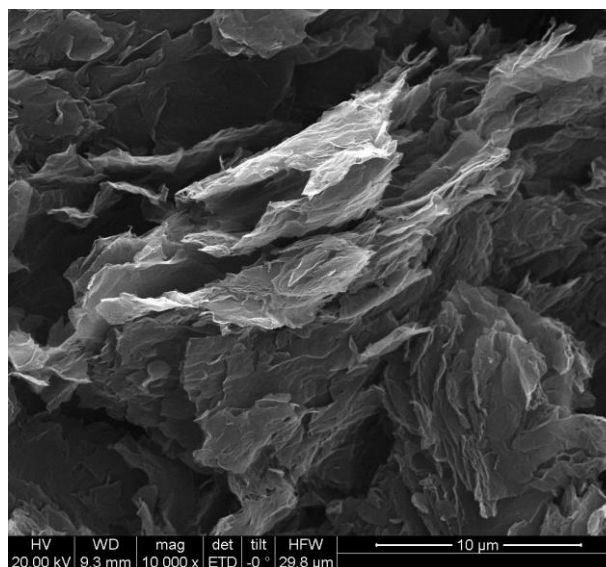
**а****б****в****г**

Рис.3.18. СЕМ-знімки ВОГ; А-ВОГ (а), F-ВОГ (б), G-ВОГ (в), А-t-ВОГ (г).

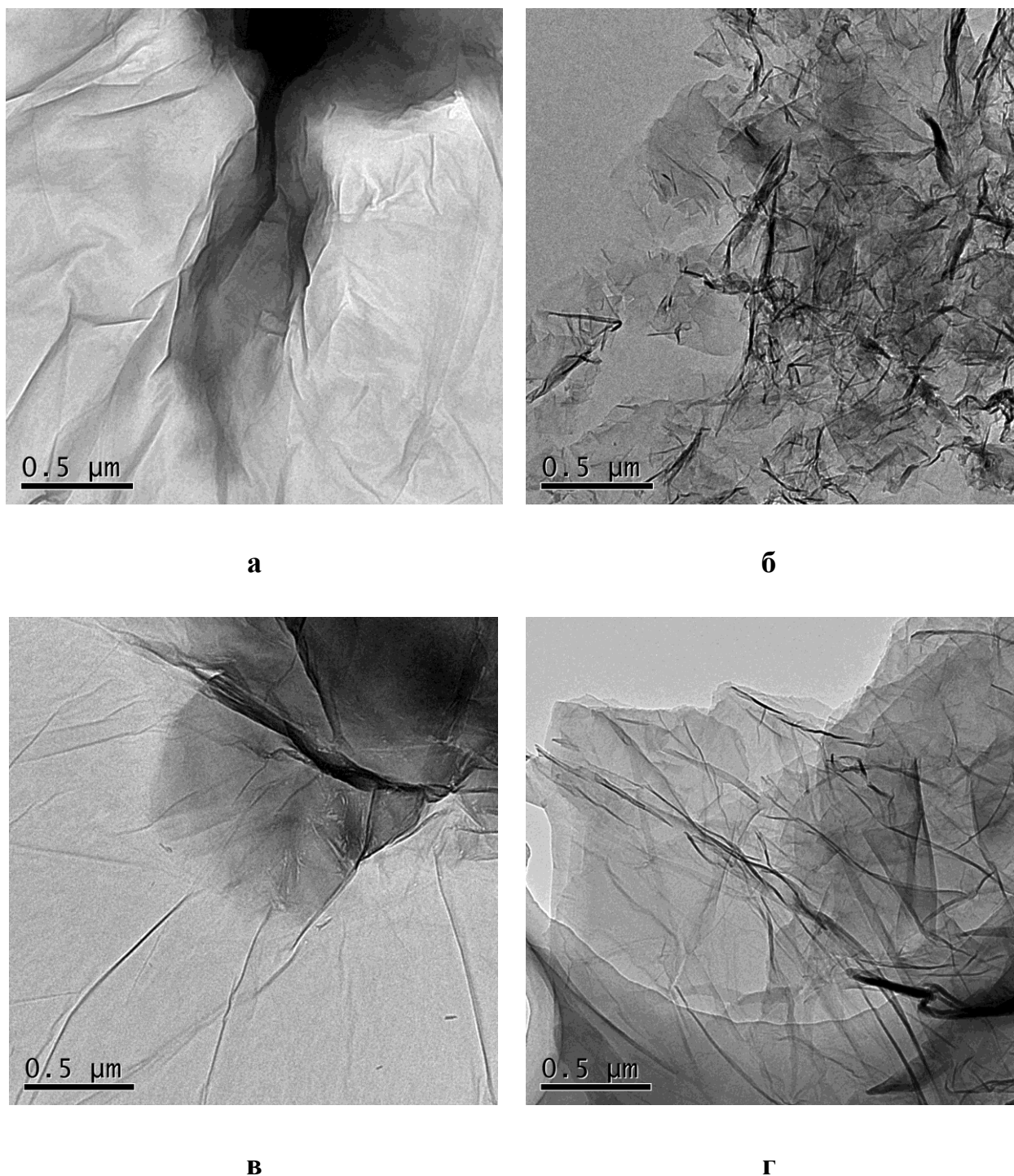


Рис.3.19. ПЕМ-знімки ВОГ; А-ВОГ (а), F-ВОГ (б), G-ВОГ (в), А-t-ВОГ (г).

РФА

Початкові графіти. Дифрактограми початкових графітів представлені на рис.3.21(а). У таблиці 3.8. наведено значення DOG , L^{XRD}_c , L^{XRD}_a , N_c , розраховані за рівняннями (2.1) – (2.4). У таблиці 3.8. також наведені значення

2H/3R і міжшарова відстань d_{002} . Рефлекси які відповідають графеновим площинам (002) і (004), представлені при $26,54 2\theta$ і $54,5 2\theta$ відповідно. Група рефлексів при $40-45 2\theta$ відповідає площинам (100) і (101), пов'язаним з фракціями 2H і 3R графітів. Всі зразки містять рефлекс при $23,7-23,9 2\theta$. Їхнє походження залишається нез'ясованим. Можливо, це пік 003 ромбоєдричного графіту [169]. Рефлекси при $48,9 2\theta$ і $52,7 2\theta$ для F-Гр можуть бути пов'язані зі специфічними домішками. Рефлекс (103) при $59,8 2\theta$ з'являється для всіх зразків, тоді як рефлекс (102) при $50,6 2\theta$ з'являється лише для А-Гр. Для всіх графітів значення 2H/3R майже однакові між 72/28 і 78/22. G-Гр має найвищий СГ 99%, що відповідає майже ідеальному графіту. F-Гр має найнижчий DOG.

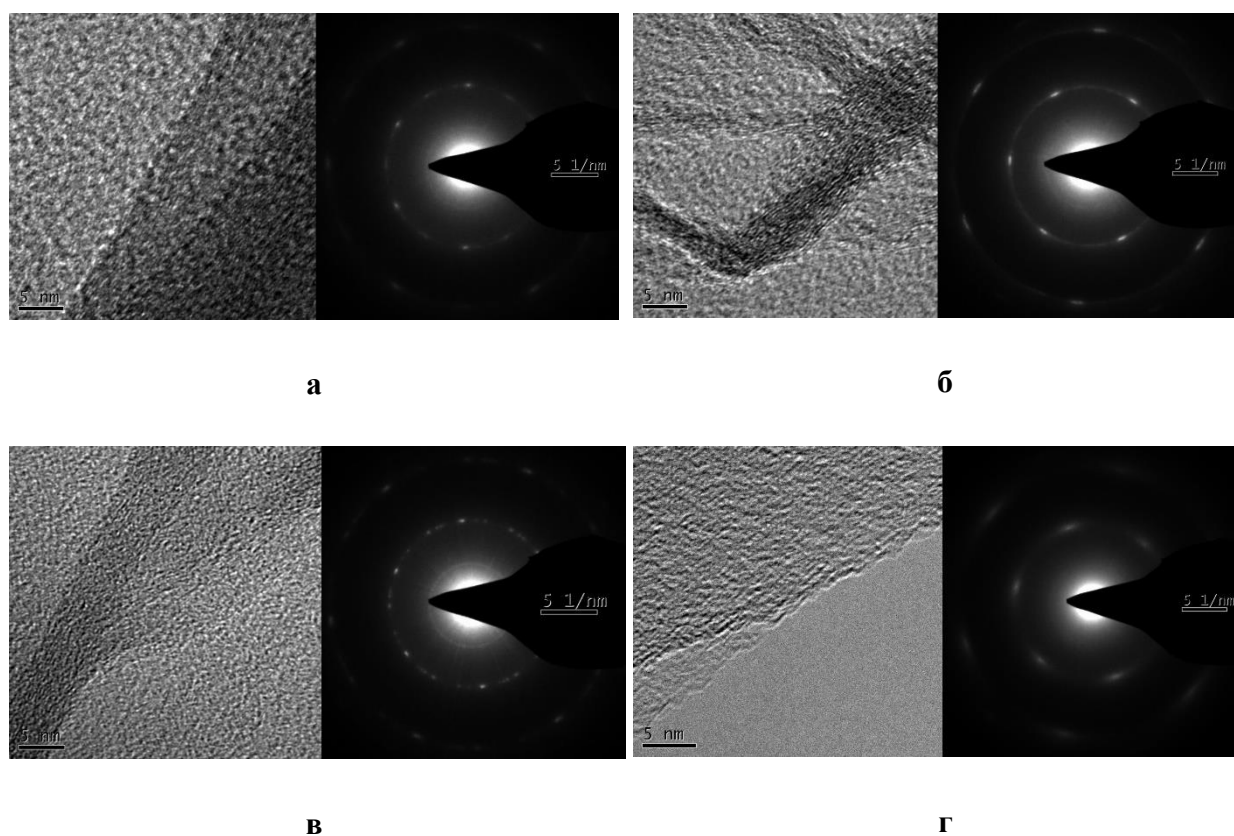


Рис.3.20. Знімки ПЕМВРЗ та електронограми ВОГ; А-ВОГ (а), F-ВОГ (б), G-ВОГ (в), А-t-ВОГ (г).

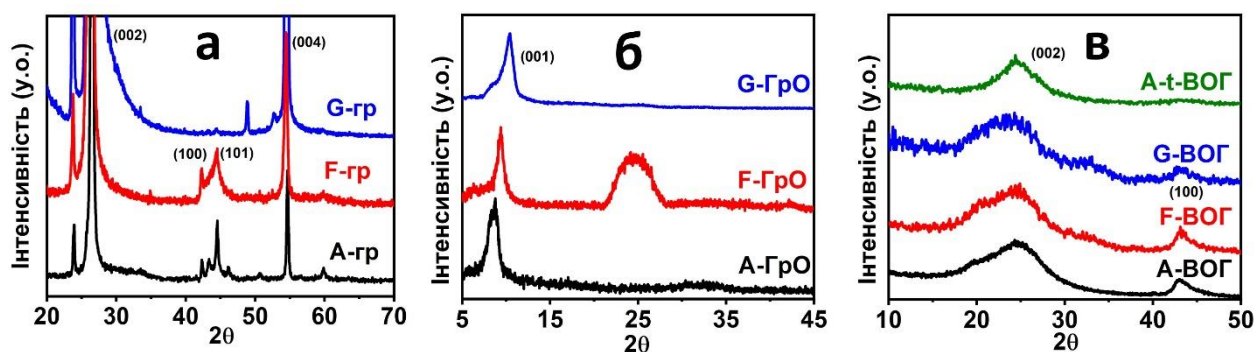


Рис.3.21. Дифрактограми початкових графітів (а), ОГ (б), ВОГ (в).

Оксиди графену. Дифрактограми оксидів графену представлені на рис.3.21(б). У таблиці 3.8. наведено значення d_{001} , $L^{\text{РФА}}_c$ і N_c . Усі зразки містять рефлекс на 5-8 2θ , що відповідає площині (002). d_{001} ОГр знаходиться між 0,52-0,7 нм. Значення d_{001} ОГр більше d_{002} графітів на 0,2-0,4 нм. Це вказує на збільшення d_{001} під час окислення. $L^{\text{РФА}}_c$ ОГр знаходиться в діапазоні 5-7 нм, що відповідає 5-8 шарам у кристалітах ОГр. F-ОГр додатково містить широкий рефлекс при 25 2θ , що дає відстань між шарами 0,36 нм. Це вказує на те, що F-ОГр містить нерозшаровану фазу.

Відновлені оксиди графену. Дифрактограми ВОГ представлені на рис.3.21(в). У таблиці 3.8. наведено $L^{\text{РФА}}_c$, $L^{\text{РФА}}_a$, N_c і d_{002} . РФА ВОГ містить широкі (002) і (100) рефлекси при 23,5-24,5 2θ і 43,2-43,5 2θ відповідно. Порівняно з первинними графітами d_{002} для ВОГ вище на 0,03-0,06 нм. Зразки ВОГ, отримані відновленням ОГр гідрaziном, містить 2-3 шари. Значення L^{XRD}_a знаходяться в діапазоні 7,5-8,6 нм. Таким чином, ВОГ є значно більш дефектними порівняно з початковими графітами. Для A-t-ВОГ рефлекс (100) занадто широкий для визначення $L^{\text{РФА}}_a$. N_c для ВОГ значно нижчий порівняно з ОГр, що вказує на відшарування кристалітів під час відновлення ОГр гідрaziном. Навпаки, ідентичні значення N_c для A-t-ВОГ і A-ОГр вказують на те, що відшарування не відбувається під час відновлення за допомогою H_2 .

Таблиця 3.8. Структурні характеристики початкових графітів, оксидів графенів та відновлених оксидів графенів.

	2H/3R, (%/%)	СТ, %	d₀₀₂[*], нм	L^{РФА}_с, нм	N_с	L^{РФА}_а, нм
A-Гр	72/28	93	0.336	33	98	65
F-Гр	78/22	70	0.338	31	92	42
G-Гр	74/26	99	0.335	55	164	87
A-ОГр	-	-	1.04	5	5	-
F-ОГр	-	-	0.95; 0.36	7	7	-
G-ОГр	-	-	0.85	7	8	-
G-ВОГ	-	-	0.38	0.77	2	7.5
A-ВОГ	-	-	0.38	1.06	3	8.6
F-ВОГ	-	-	0.39	1.11	3	7.6
A-t- ВОГ	-	-	0.36	1.7	5	-

* для ОГ, представлений результат для рефлексу d₀₀₁.

Раманівська спектроскопія

Початкові графіти. Раманівські спектри початкових графітів і деконволюція 2D лінії представлені на рис.3.22. У таблиці 3.9. наведено значення R, L_с, L_а, розраховані за рівняннями (2.5) – (2.7). Варто зазначити, що фізичний сенс R і DOG схожий. Обидва такі значення вказують на вміст фракції графіту з високою кристалічністю. Така фракція має відстань між шарами 0,3354 нм. Крім того, була показана кореляція між R, L_с і DOG у графітових матеріалах [138,170]. Це означає, що графітові матеріали з вищим DOG матимуть вищі R, L_с і навпаки. У таблиці 3.9. також наведено значення I_D/I_G як міри дефектності структури графіту [171]. Спектри містять D-смугу при 1350 см⁻¹, G-смугу при 1590 см⁻¹ і 2D-смугу в діапазоні 2500-3000 см⁻¹. G-діапазон відповідає

первинній площинній коливальній моді графенових шарів у структурі вуглецю або вуглецевмісних матеріалів. D-діапазон відповідає розладу площинної коливальної моди, що виникає внаслідок різноманітних дефектів у вуглецевих структурах. F-Гр має найвищий I_D/I_G , що вказує на найвищий відносний вміст дефектів. 2D-смуга є обертоном D-діапазону. Характеристики такої смуги чутливі до впорядкування графенових шарів. Бімодальна форма 2D смуги для А-Гр і G-Гр вказує на високу кристалічність цих зразків. Форма 2D-смуги унімодальна для F-Гр, що вказує на низьку кристалічність графіту зі збільшеною міжшаровою відстанню (002) [172]. Двовимірна смуга в спектрах комбінаційного розсіювання всіх початкових графітів містить компоненти $2D_{A3D}$, $2D_{B3D}$ і $2D_{2D}$. Компоненти $2D_{A3D}$ і $2D_{B3D}$ відповідають фракції кристалічного графіту. Компонента $2D_{2D}$ відповідає частці неупорядкованого графіту [173].

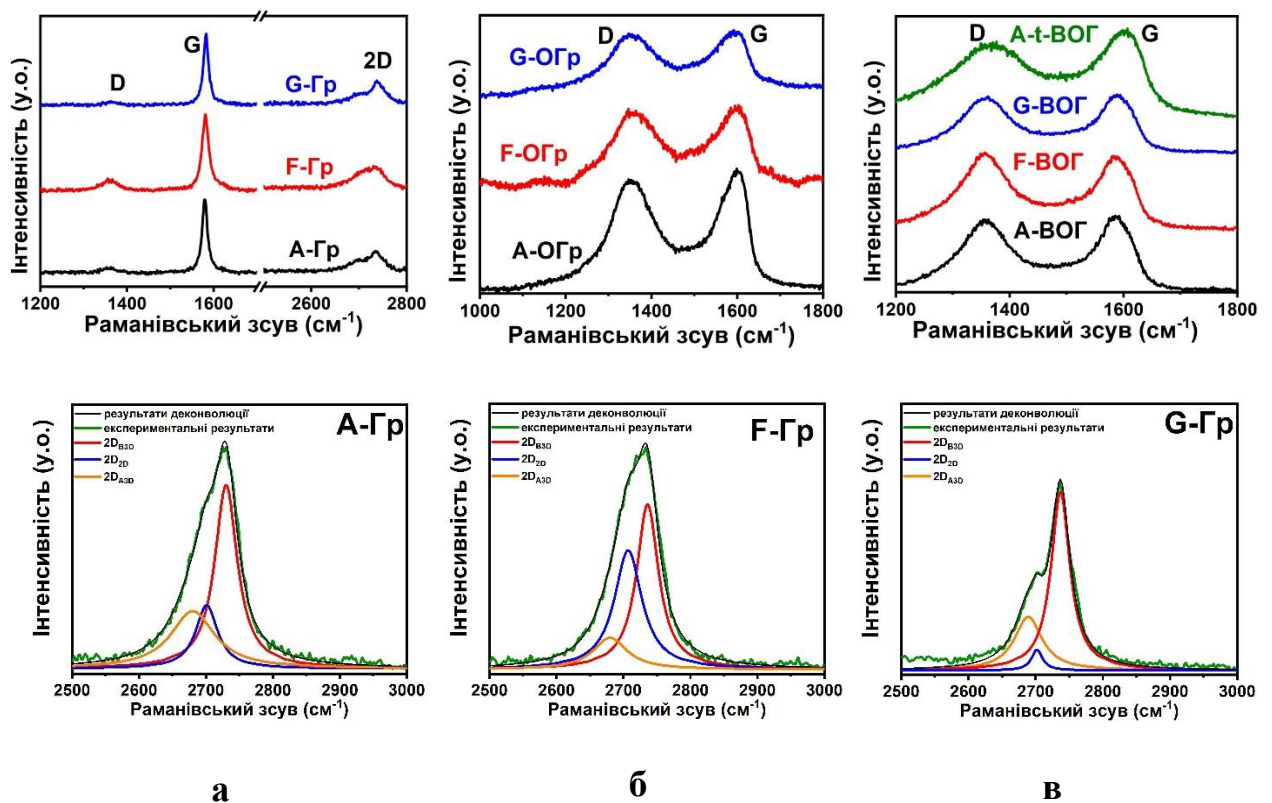


Рис.3.22. Раманівські спектри початкових графітів (а) деконволюція 2D лінії Раманівських спектрів для початкових графітів; А-Гр (б), F-Гр (с), G-Гр (д).

Таблиця 3.9. Характеристики початкових графітів, оксидів графенів та відновлених оксидів графенів.

	R	I_D/I_G	L_c, нм	L_a, нм	L_{ДРС}, нм
A-Гр	0.75	0.07	43	63	-
F-Гр	0.58	0.11	31	40	-
G-Гр	0.93	0.04	97	110	-
A-ОГр	-	2.07	-	3	235
F-ОГр	-	2.27	-	3	2640
G-ОГр	-	2.54	-	3	615
G-ВОГ	-	1.39	-	7	-
A-ВОГ	-	1.43	-	7	-
F-ВОГ	-	1.6	-	7	-
A-t- ВОГ	-	1.37	-	7	-

Оксиди графену. Раманівські спектри оксидів графену представлені на рис.3.23. У таблиці 3.9. наведено значення I_D/I_G і L_a . Спектри містять D-смуку при 1350 см^{-1} та G-смуку при 1590 см^{-1} . 2D-смука не з'являється в спектрах. Спектри комбінаційного розсіювання ОГ було розкладено на чотири компоненти, які позначені як D, D', G і D'. Смуку D' можна віднести до фонної моди, спричиненої розладом, яка з'являється через кристалічні дефекти та подвійну вакансію, що відповідає п'ятикутним та восьмикутним кільцям, які зазвичай називають дефектами 5–8–5 [173, 174]. Смука D'' асоційована з аморфною фазою ОГ. Найбільше значення I_D/I_G для G-ОГ вказує на найвищий вміст дефектів у структурі, тоді як найнижче значення I_D/I_G для G-Гр вказує на найвищу кристалічність. L_a для всіх зразків приймає значення 3 нм. Це свідчить про схожий ступінь окислення.

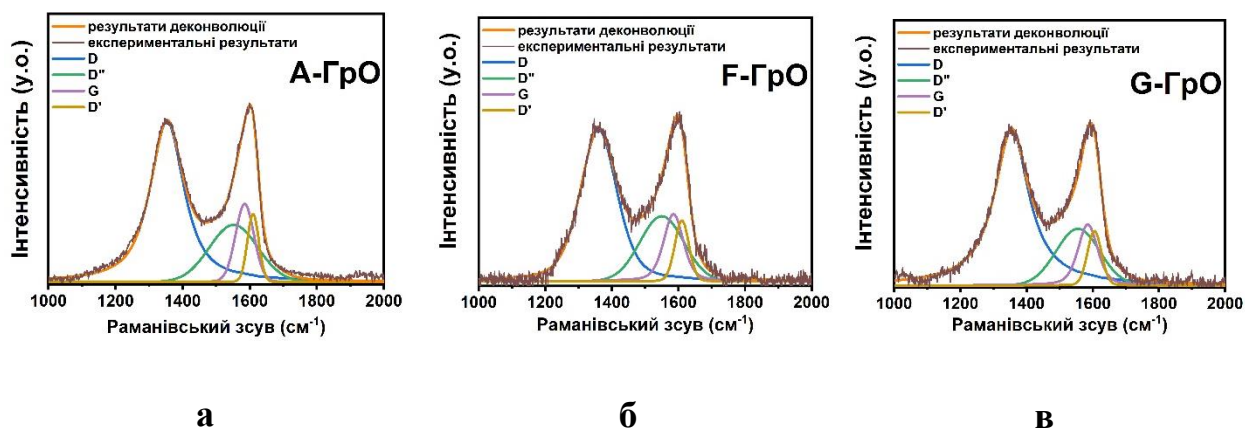


Рис.3.23. Раманівські спектри А-ОГр (а), F-ОГр (б), та G-ОГр (в).

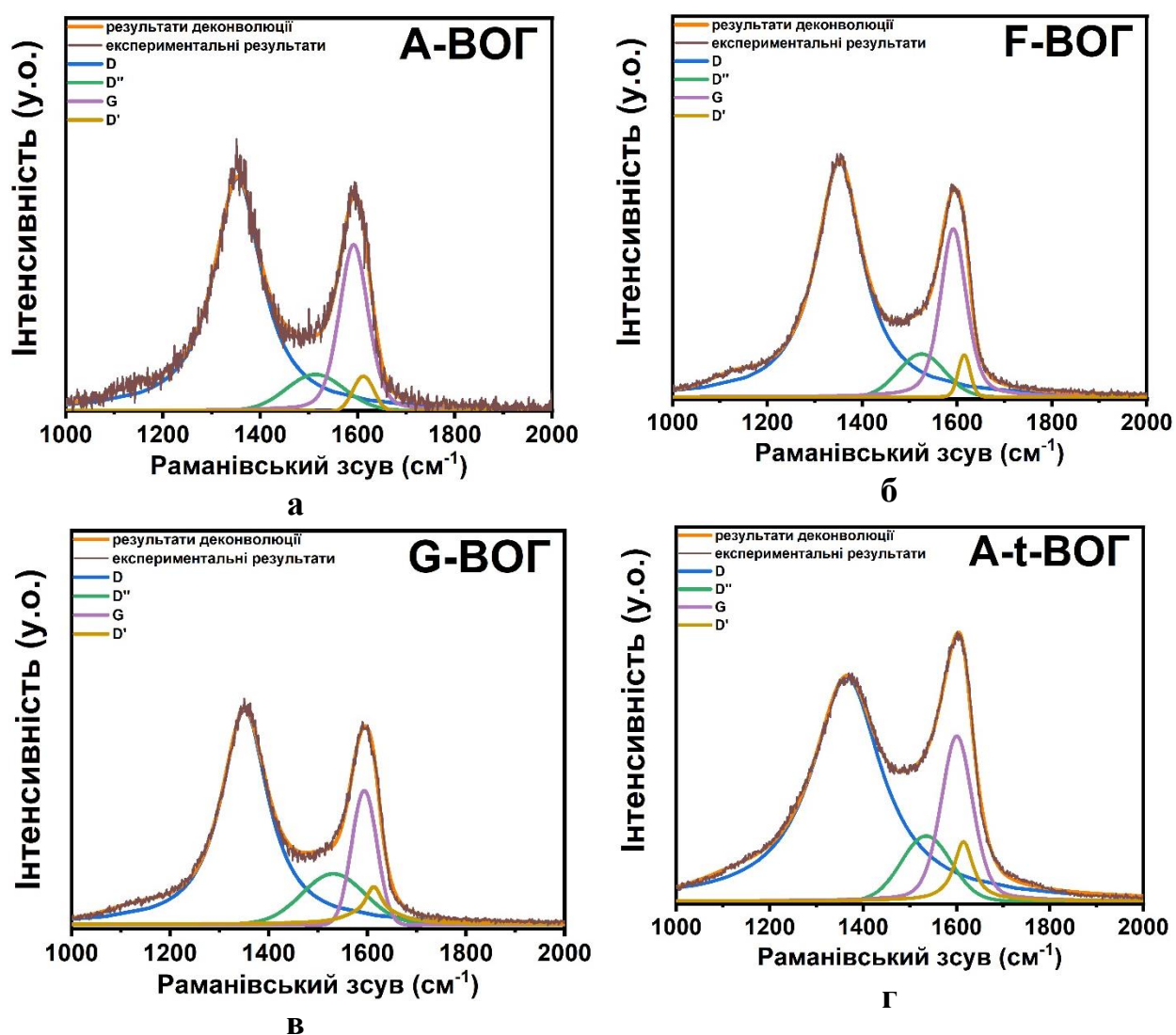


Рис.3.24. Раманівські спектри А-BOГ (а), F-BOГ (б), G-BOГ (в) та A-t-BOГ (г).

Відновлені оксиди графену. Раманівські спектри ВОГ представлені на рис.3.24. У таблиці 3.9. наведено значення I_D/I_G . Спектри ВОГ подібні до спектрів ОГ. Спектри містять D-діапазон і G-діапазон. 2D-смуга не з'являється в спектрах. Значення I_D/I_G для ВОГ знаходяться в межах 1,37-1,6. Це свідчить про аналогічну дефектність ВОГ. Значення L_a дорівнюють 7 нм для всіх зразків. Це добре узгоджується зі значеннями L^{PFA}_a . Однак L^{PFA}_a можна виміряти з вищою роздільною здатністю, що показує більшу перевагу РФА-аналізу для визначення відстані між дефектами в ВОГ.

Динамічне розсіювання світла

У таблиці 3.9 наведено значення L_{DRS} оксидів графену, визначені методом ДРС водних розчинів ОГр. Метод ДРС визначає гідродинамічний радіус диспергованих об'єктів шляхом вимірювання коефіцієнта дифузії частинок і визначення їх розміру за допомогою співвідношення Стокса-Ейнштейна [142]. Вимірний розмір частинок F-ОГр становить 2640 нм, що значно перевищує 235 нм для А-ОГр і 615 нм для G-ОГр. Великий розмір частинок F-ОГр підтверджує наявність нерозшарованих кристалітів і узгоджується з результатами РФА.

Текстурні характеристики

Початкові графіти. Ізотерми адсорбції-десорбції N_2 початкових графітів і криві розподілу пор за розміром, отримані за допомогою аналізу Баррета-Джойнера-Халенди (ВЖН), представлені на рис.3.25. У таблиці 3.10. наведено площу поверхні (S), об'єм пор (V_Σ) та об'єм мікропор (V_m). Поверхня всіх зразків менше 25 м²/г та зразки містять незначну кількість пор, що характерно для графітів [175, 176]. F-Гр має найвищу поверхню та пористість.

Отримані результати, узгоджуються з результатами, отриманими за допомогою РФА і раманівської спектроскопії. Більш дефектний графіт складається з більш дрібних частинок і характеризується більшою поверхнею, тоді як висококристалічний мінеральний графіт характеризується дуже низькою поверхнею і, як наслідок, низькою пористістю.

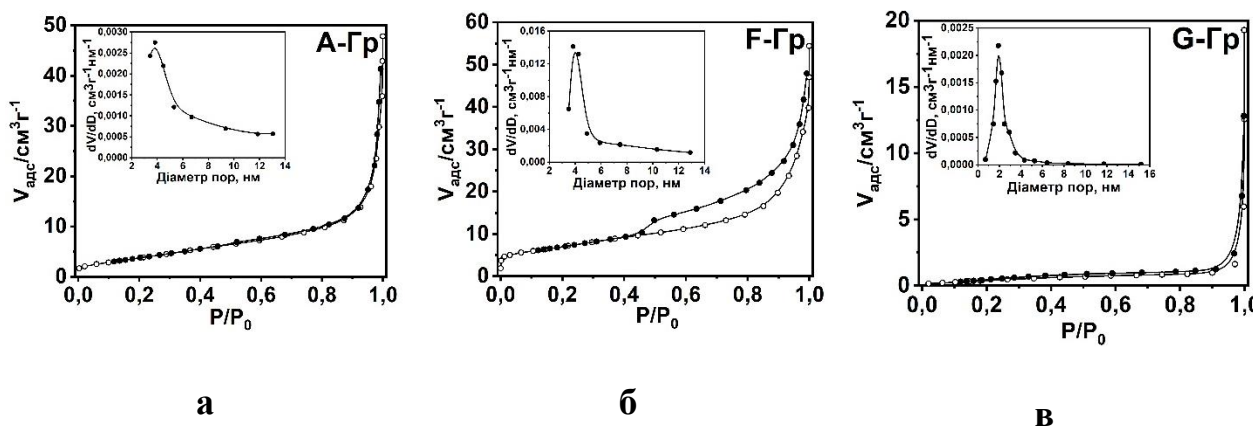


Рис.3.25. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту для початкових графітів та результати за ВН (вставка); А-Гр (а), F-Гр (б), та G-Гр (в).

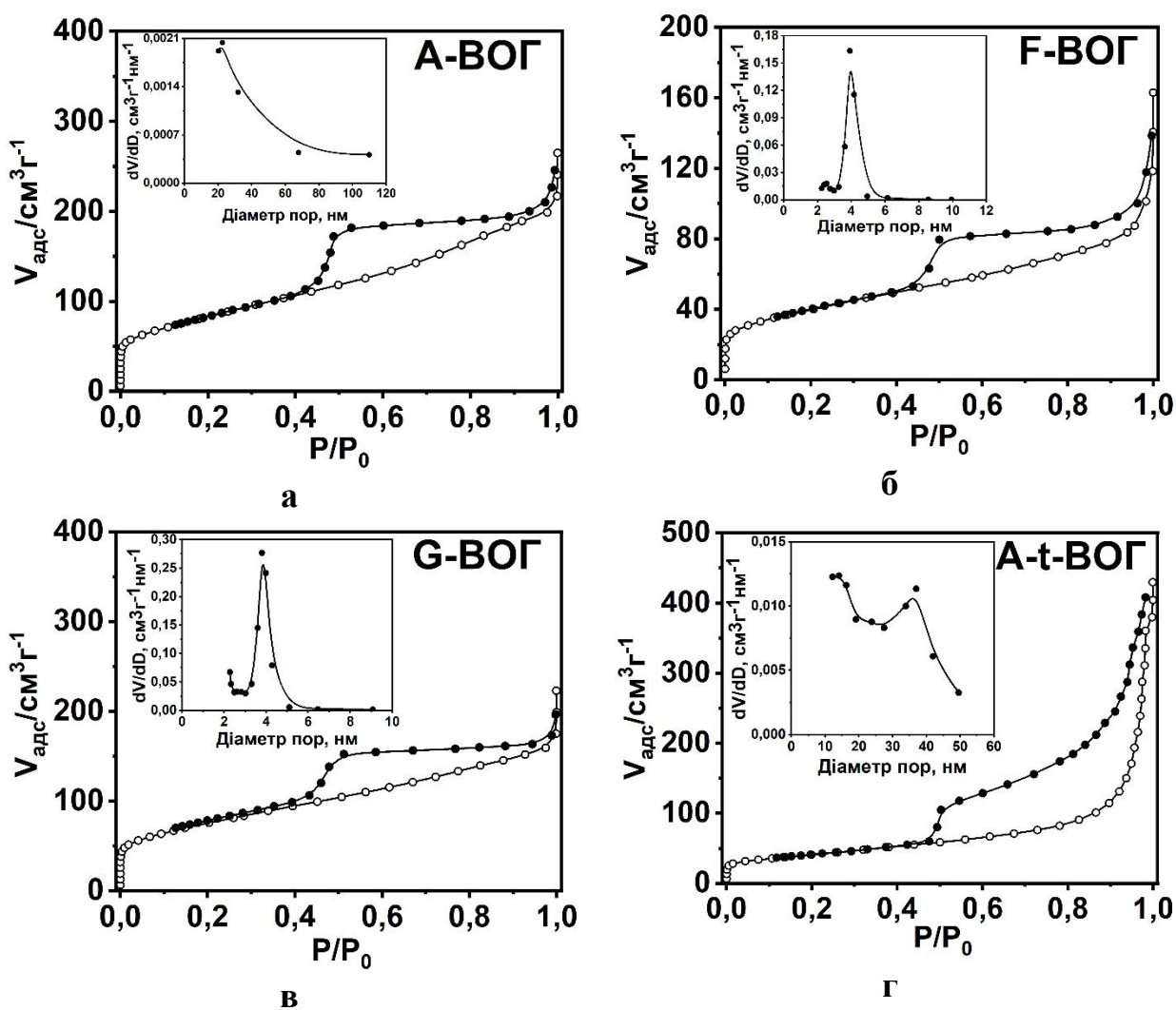


Рис.3.26. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту для відновлених оксидів графену та результати за Барретом-Джойнер-Халендою (вставка); А-ВОГ (а), F-ВОГ (б), G-ВОГ (в), та А-t-ВОГ (г).

Відновлені оксиди графену. Ізотерми адсорбції-десорбції N_2 та криві розподілу пор за розміром ВОГ представлені на рис.3.26. У таблиці 3.10. наведено площу поверхні (S), об'єм пор (V_{Σ}) та об'єм мікропор (V_m). Всі зразки мають площу поверхні в діапазоні 140-300 m^2/g , V_{Σ} -0,13-0,3 cm^3/g , і дуже низький V_m в діапазоні 0,008-0,02 cm^3/g . Діапазон об'єму пор характерний для мезопористого активованого вугілля з $S = 100-500 m^2/g$ [177, 178]. ВОГ з вищим S містить більше V_m і V_{Σ} . Зразки А-ВОГ і G-ВОГ, отримані з графітів з високою кристалічністю, мають вищу пористість, а S вдвічі перевищує S F-ВОГ. Найнижча S і найнижча пористість F-ВОГ є наслідком присутності нерозшарованої фракції у відповідному оксиді графену. А-t-ВОГ має високий V_{Σ} з S 140 m^2/g . Високий V_{Σ} для А-t-ВОГ є наслідком термічної обробки в атмосфері водню. Така обробка призводить до випаровування води, розкладу кисневмісних груп і, як наслідок, до утворення газів, які відшаровують матеріал.

Таблиця 3.10. Текстульні характеристики початкових графітів, та відновлених оксидів графенів.

	$S, m^2/g$	$V_m, cm^3/g$	$V_{\Sigma}, cm^3/g$
А-Гр	16	0.00025	0.026
F-Гр	25	0.0021	0.04
G-Гр	2	$0.4 \cdot 10^{-5}$	0.0022
G-ВОГ	300	0.02	0.3
А-ВОГ	140	0.008	0.13
F-ВОГ	270	0.016	0.24
А-t- ВОГ	140	0.01	0.27

ІЧ спектри

Початкові графіти. ІЧ-спектри початкових графітів представлені на рис.3.27.(а). Усі зразки містять основні ІЧ-лінії при 1100-1150 см^{-1} , що відповідають групам С-ОН спиртів і фенолів, 1600-1700 см^{-1} , що відповідає карбонільним С=О і коливанням ароматичних груп, і 2900-3000 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням груп С-Н. ІЧ-лінії незначної інтенсивності при 800-900 см^{-1} відповідають коливанням груп С-Н в ароматичному кільці. Лінії при 1300-1500 см^{-1} відповідають аліфатичним групам С-Н. Усі спектри містять широку лінію при 3200-3600 см^{-1} , що характерно для адсорбованої води.

Оксиди графену. ІЧ-спектри ОГ представлені на рис.3.27.(б). На відміну від ІЧ-спектрів початкових графітів, ІЧ-спектри ОГр містять смуги в діапазонах 1400-1420 см^{-1} і 1200-1220 см^{-1} , які відповідають коливанням сульфатів. У спектрі F-ОГр також є добре виражена смуга в діапазоні 1050-1100 см^{-1} , що свідчить про високий вміст гідроксильних груп і С-О-С фрагментів.

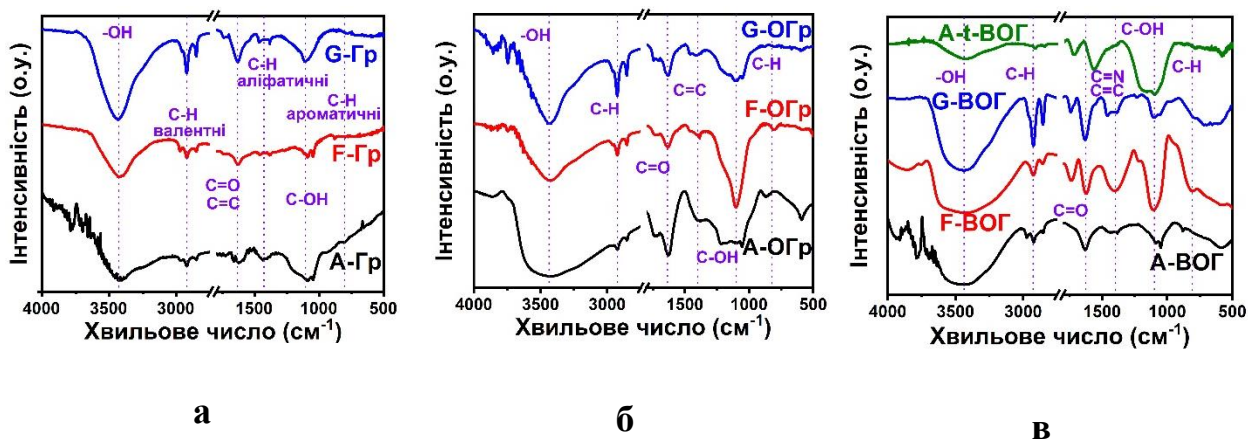


Рис.3.27. ІЧ-спектри з фур'є перетворенням початкових графітів (а), ОГр (б), ВОГ (в).

Відновлені оксиди графену. ІЧ-спектри ВОГ представлені на рис.3.27.(в). Порівняно з ОГ, смуга при 3200-3600 см^{-1} , пов'язана з адсорбованою водою, є

вужчою для ВОГ, що вказує на менший вміст адсорбованої води. Виражена смуга при 2900-3000 cm^{-1} відповідає валентним коливанням груп С-Н. Смути при 1650-1700 cm^{-1} вказують на наявність карбонільних і С=N груп. Смути при 1575 cm^{-1} для А-t-ВОГ і 1650 cm^{-1} для інших ОГ відповідають ароматичному С=C. Смути при 1400-1450 cm^{-1} відповідають алкільним групам. Група смуг при 1100 cm^{-1} відповідає гідроксильним і ефірним групам. Різниця в положенні ароматичної смуги С=C для А-t-ВОГ та інших ВОГ зумовлена різними методами відновлення. Різниця може бути обумовлена допуванням азотом. Широка смуга при 1050-1200 cm^{-1} для А-t-ВОГ вказує на наявність різних фрагментів –ОН і С-О-С в цьому зразку.

РФЕС

Оксиди графену. Деконволюція С1s, О1s і S2p РФЕС для ОГр представлена на рис.3.28. У таблиці 3.11. наведено співвідношення $sp^2/(sp^3+\text{дефекти})$, співвідношення С-О/С=О для ОГр та вміст «карбоксилу», який відповідає вмісту карбоксильного, лактонного та складноефірного кисню. Співвідношення $sp^2/(sp^3+\text{дефекти})$ для ОГр становить 0,4-0,55, що дає 50-70% sp^3 -гібридизованих і дефектних атомів вуглецю. Відповідно до вмісту кисню, визначеного за допомогою РФЕС, 25-40% атомів вуглецю в ОГр утворюють зв'язок з киснем. Співвідношення С-О/С=О в усіх зразках перевищує 1, що свідчить про більший вміст гідроксилів, у порівнянні з вмістом карбонілів. Кількість карбонільного кисню знаходиться в межах 12-30%. Кількість карбоксильного кисню менше 10%. Отже, дані РФЕС свідчать, що загальна кількість гідроксильного та ефірного кисню знаходиться в межах 27-40%, карбонільного кисню – 6-16%, а карбоксильного – 0,8-4%. Сірка в ОГр існує лише у формі сульфату, який добре узгоджується з ІЧ.

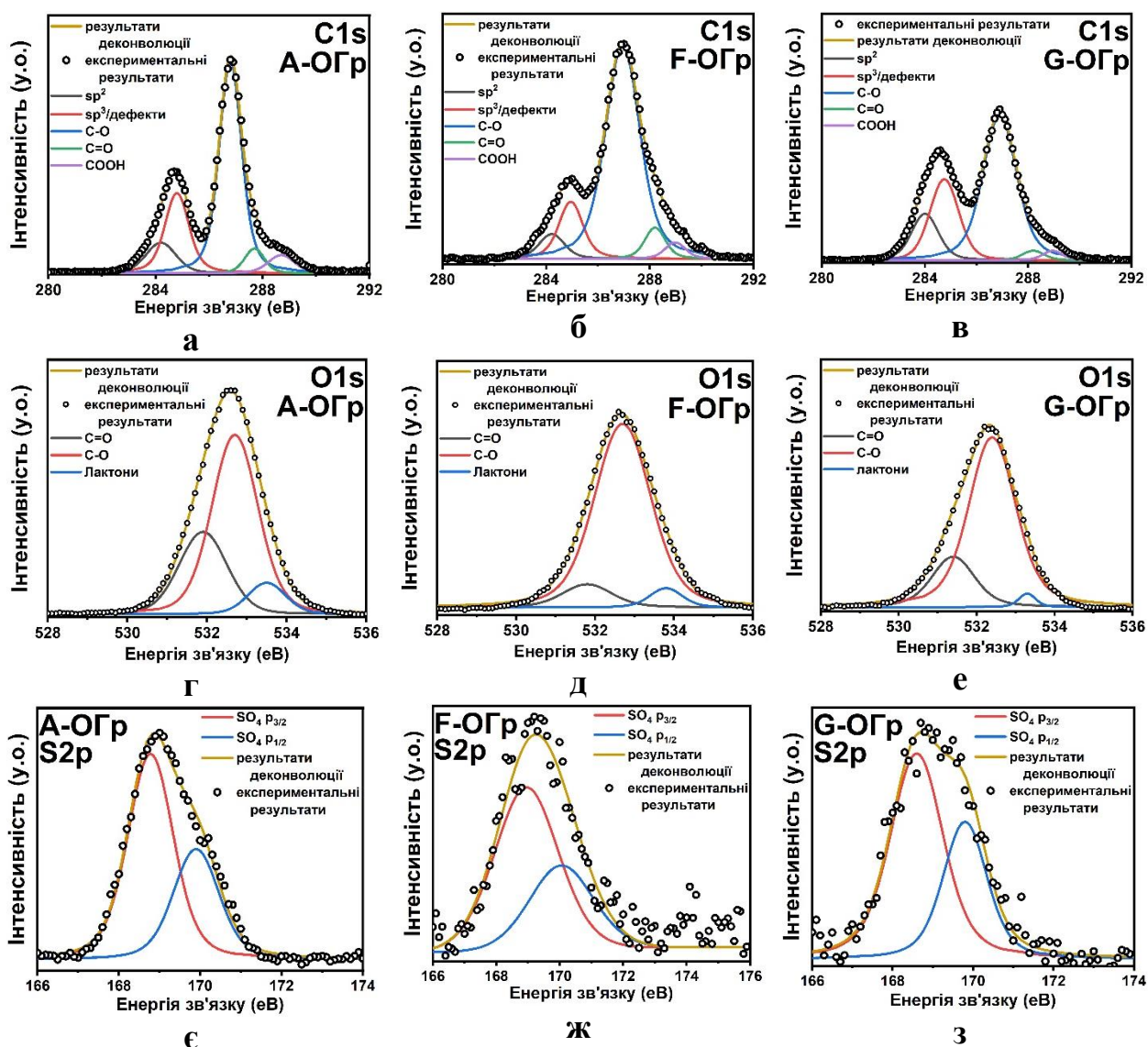


Рис.3.28. РФЕС ОГр; C1s для А-ОГр (а), C1s для F-ОГр (б), C1s для G-ОГр (в), O1s для А-ОГр (г), O1s для F-ОГр (д), O1s для G-ОГр (е), S2p для А-ОГр (є), S2p для F-ОГр (ж), S2p для G-ОГр (з).

Відновлені оксиди графену. Деконволюція C1s, O1s і N1s РФЕС ВОГ представлена на рис. 3.29.-3.31. У таблиці 3.11. наведено співвідношення $sp^2/(sp^3+\text{дефекти})$ та C-O/C=O та вміст азотовмісних груп для ВОГ. Для ВОГ, отриманого відновленням ОГ гідразином, співвідношення $sp^2/(sp^3+\text{дефекти})$ знаходиться в діапазоні 5,7-6,4 за винятком А-t-ВОГ, для якого співвідношення дорівнює 3,2. Такі значення дають 13-15% sp^3 -гібридизованих і дефектних атомів вуглецю для ВОГ, за винятком А-t-ВОГ, для якого

відповідне значення дорівнює 24%. На відміну від ОГ, співвідношення C-O/C=O для зразків ВОГ менше одиниці, що вказує на більшу кількість карбонільного кисню в ВОГ. Карбоксильні групи в ВОГ не виявлені, що зумовлено відновленням ОГ.

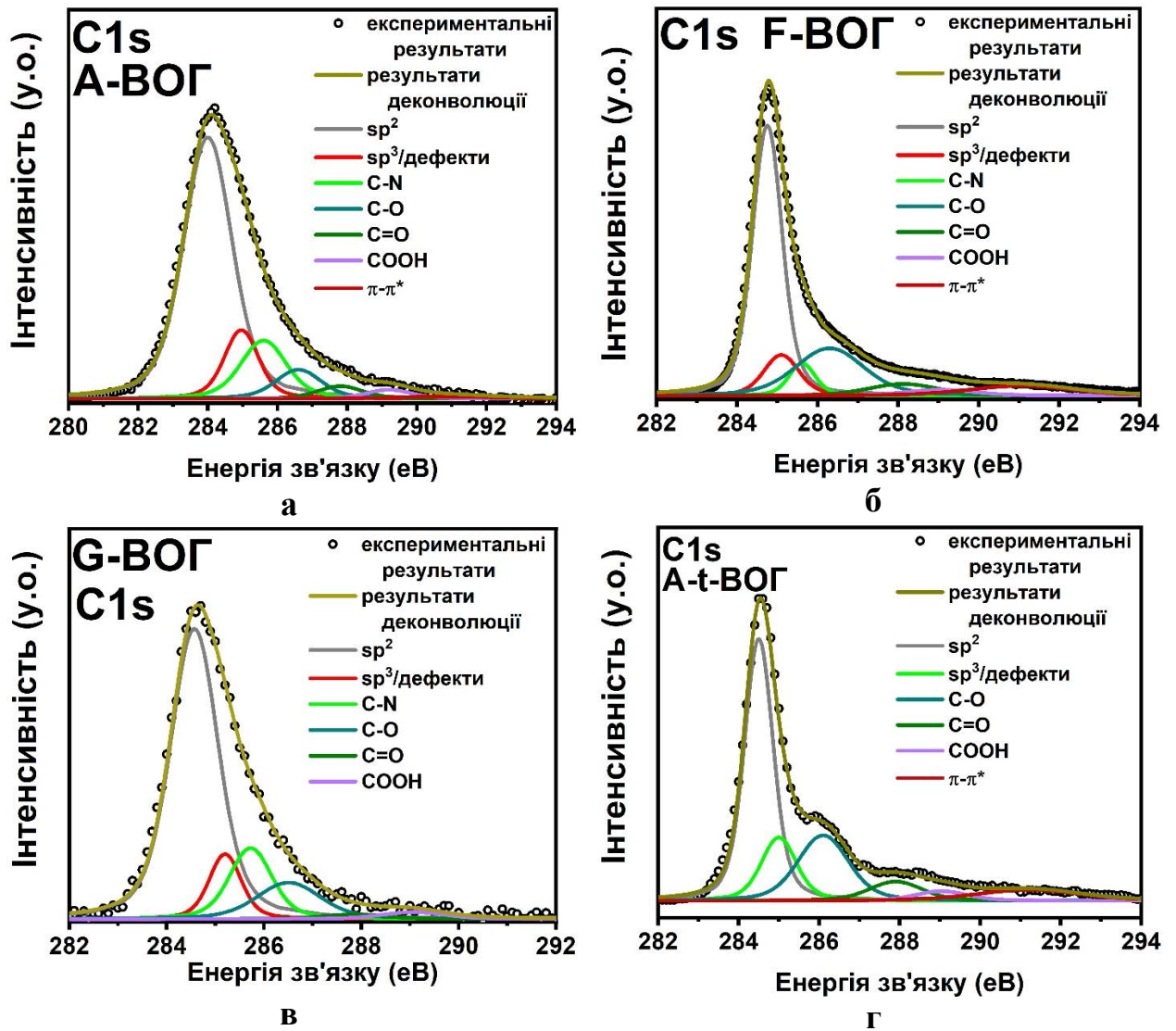


Рис.3.29. РФЕС для ВОГ; А-ВОГ (а), F-ВОГ (б), G-ВОГ (в), А-t-ВОГ (г).

Таблиця 3.11. Мольне співвідношення $sp^2/(sp^3+\text{дефектних атомів вуглецю})$ і C—O/C=O груп для ОГр та ВОГ, визначені за даними РФЕС.

	A- ОГр	F- ОГр	G- ОГр	A- ВОГ	F-ВОГ	G- ВОГ	A-t- ВОГ
C1s							
$sp^2/(sp^3+\text{дефекти})$	0.49	0.4	0.55	5.7	5.6	6.4	3.2
O1s							
C—O/C=O	1.7	6.1	3.1	0.75	0.8	0.3	0.9
Карбоксили, ат%	8.8	5.2	2.2	-	-	-	-
N1s							
Піразол, ат%				86	40	100	-
Лактам, ат%				14	33	-	-
Амідний N, ат%				-	27	-	-

Обробка окислених вуглеців гідразинном призводить до допування функціональними групами азоту. N-допування узгоджується з даними ІЧ-спектроскопії, які показують присутність груп C=N. Азот з'являється в структурі ВОГ у вигляді піразолових ароматичних циклів, азоту лактамних циклів і амідного азоту. Піразольні ароматичні цикли виникають внаслідок хімічної реакції між гідразиновою та дикетонною групами [166]. Лактамні цикли можуть утворюватися внаслідок взаємодії лактонів з аміаком, який є продуктом розпаду гідразину [179]. Амідні утворюються в результаті взаємодії карбоксильних і складних ефірів з гідразинном. Високий вміст піразольних циклів у ВОГ свідчить про високий вміст дикетонів у ОГ. Це узгоджується зі значним збільшенням співвідношення C/O для ВОГ порівняно з ОГ. Загальна кількість піразольного азоту для ВОГ становить 4,5% для A-ВОГ і G-ВОГ. Однак для F-ВОГ це лише 1,5%. Для G-ВОГ азот представлений лише піразоловими циклами. Це є наслідком найменшого вмісту карбоксильного

кисню в G-ОГ. Кількість лактамного азоту для А-ВОГ і F-ВОГ знаходиться в межах 0,7-1,2%. Амідний азот у кількості 1 % виявлено лише для F-ВОГ.

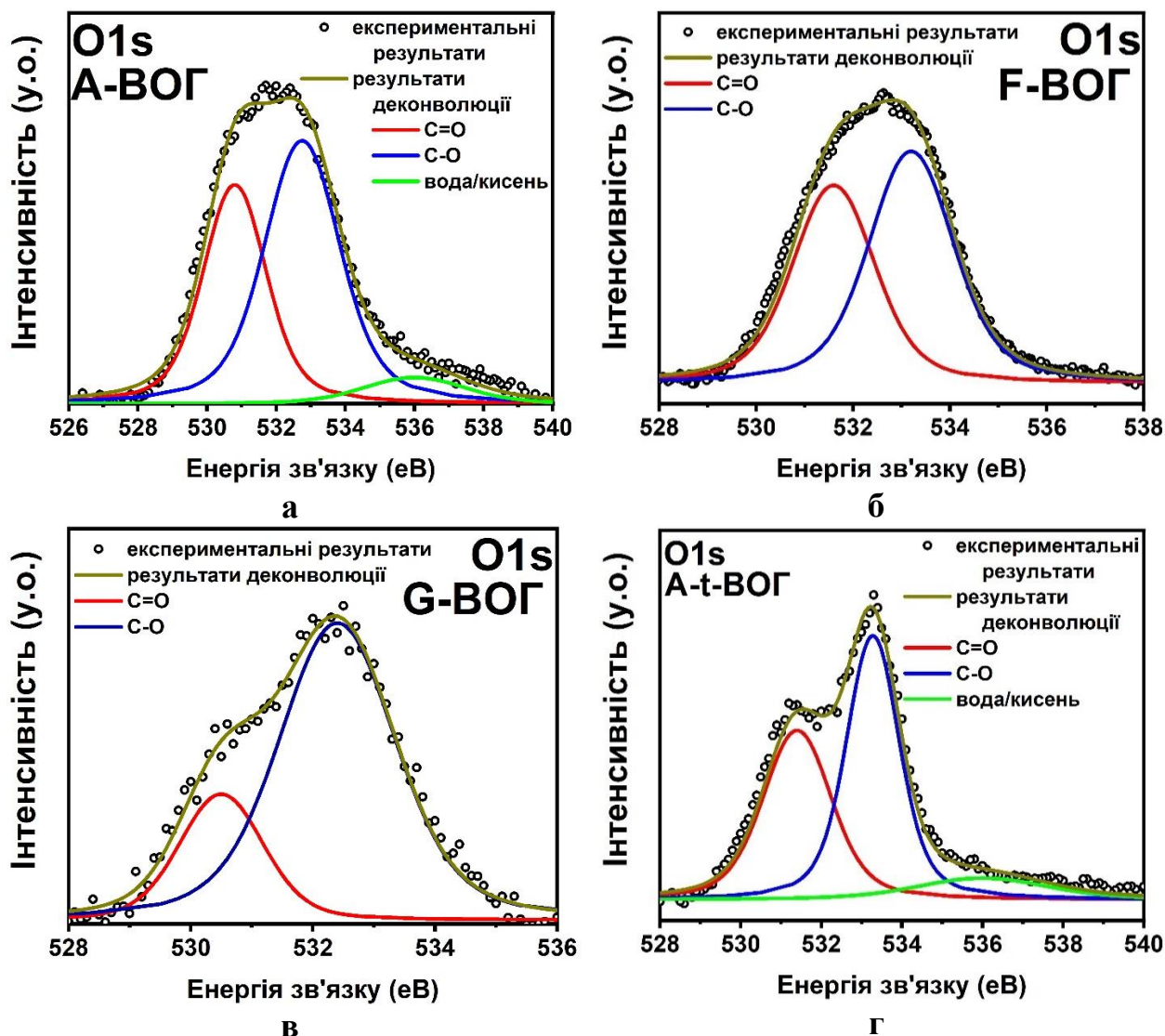


Рис.3.30. O1s РФЕС ВОГ; А-ВОГ (а), F-ВОГ (б), G-ВОГ (г), А-t-ВОГ (д).

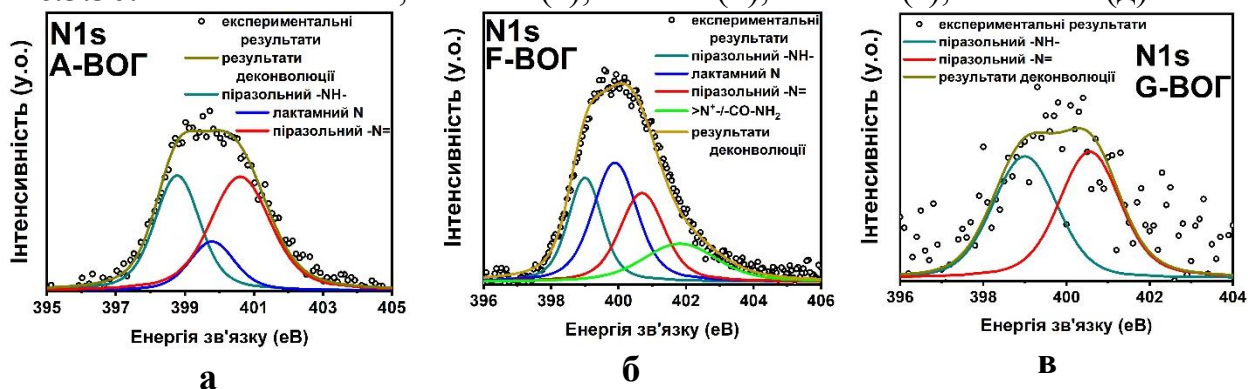


Рис.3.31. N1s РФЕС для ВОГ; А-ВОГ (а), F-ВОГ (б), G-ВОГ (в).

Таблиця 3.12. Елементний склад оксидів графену, відновлених оксидів графену; зміна маси оксидів графену в порівнянні з первинними графітами та зміна маси відновлених оксидів графену в порівнянні з оксидами графену.

	A-ОГ	F-ОГ	G-ОГ	A-ВОГ	F-ВОГ	G-ВОГ	A-t- ВОГ
C/O_{РФЕС}	1.15	1.33	1.33	5.1	4.3	5.2	2.9
C/N_{РФЕС}	-	-	-	16.1	19.8	19.4	-
C, мас%	34.2	38.6	38.2	74.1	71.2	74.7	65.5
H, мас	2.3	2.3	2.2	0.8	0.7	0.7	1.2
O, мас%	62.8	57.9	58.6	20.1	24.3	20	32.9
N, мас%	-	-	-	5	3.8	4.6	-
S, мас%	0.7	1.2	1.0	-	-	-	0.4
Вміст води, %	24.1	20.5	21.2	-	-	-	-
Зміна маси, %	197	157	193	45.7	52.9	47.9	49.5

Елементний аналіз

Оксиди графену. У таблицях 3.12 і 3.13 наведено значення співвідношення C/O, визначені РФЕС (C/O_{РФЕС}), масовий відсоток C, H, O та S, визначений елементним аналізом, вміст води, визначений титруванням за Фішером, зміна маси ОГр відносно початкового графіту та елементний склад, визначений за допомогою енергодисперсійної спектроскопії (ЕДС). ВОГ містять більше 20% води. Це відповідає водоадсорбційній ємності 25 кг/кг, яка співмірна з адсорбційною ємністю по воді високопористого активного вугілля [180]. Це свідчить про високу поверхню отриманих ОГр та їх високу поверхневу функціональність кисневмісними групами. Елементний склад ОГр, визначений елементним аналізом, показує вміст кисню близько 60%, що включає кисень з адсорбованої води. Віднімання води дає 45-50% вмісту

кисню в ОГр, що добре відповідає вмісту кисню, визначеному ЕДС. Високий вміст води і «неводного» кисню узгоджується зі збільшенням маси графіту на 60-100% при окисленні. Найменше збільшення маси для F-Гр під час окислення до F-ОГр підтверджує, що F-ОГр містить нерозшаровану фазу. Це узгоджується з дослідженнями РФА. Кількість кисню, визначена РФЕС, дає співвідношення С/О 1,15-1,33, що відповідає масовому вмісту кисню 50-55%. Це добре узгоджується з вмістом кисню, визначеним елементним аналізом. Масовий вміст водню в ОГр становить 2,2-2,3%, а сірки - 0,7-1,2%. Кількість водню відповідає кількості кисню, що вказує на те, що водень в основному присутній у кисневмісних функціональних групах, наприклад, гідроксилах. На краях графенових шарів з'являється лише незначна кількість водню. Наявність сірки свідчить про допування сульфогрупами під час окислення графіту, що узгоджується з ІЧ-аналізом. Вміст сірки, визначений методом ЕДС, приблизно в два рази перевищує вміст сірки, визначений елементним аналізом, що є наслідком меншої чутливості методу ЕДС для легких елементів.

Таблиця 3.13. Елементний склад оксидів графену, відновлених оксидів графену визначених ЕДС.

	С, мас%	О, мас%	N, мас%	S, мас%
A-ОГр	54.8	42.6	0	2.6
F-ОГр	57.1	40.1	0	2.8
G-ОГр	57	40.9	0	2.1
A-ВОГ	76.1	19.5	4.4	0
F-ВОГ	71.0	25.6	3.4	0
G-ВОГ	75.4	19.6	5.0	0
A-t-ВОГ	72.3	27.7	0	0

слідові кількості домішок (<0.1 ат.%): A-ОГр – К та Р; F-ОГр – Al та Si; G-ОГр – Mn; A-ВОГ – Ca; F-ВОГ – Al та Si; G-ВОГ – Mn; A-t-ВОГ – Mn, К, Р.

Відновлені оксиди графену. У таблицях 3.12 і 3.13 наведено значення співвідношень C/O і C/N, визначені РФЕС ($C/O_{\text{РФЕС}}$, $C/N_{\text{РФЕС}}$), масовий відсоток C, H, O, N і S, визначений елементним аналізом, і зміна маси ВОГ відносно ОГ, і елементний склад, визначений ЕДС. Елементний склад показує структурний вміст кисню 32,9% для А-t-ВОГ і 20-24,3% для ВОГ, відновленого гідразином. Вміст кисню в 2-3 рази нижчий порівняно з ОГ. Зменшення вмісту кисню добре узгоджується зі зменшенням маси ВОГ на 54,3-47,1% після відновлення. Всі ВОГ, крім А-t-ВОГ, містять 3,8-5% азоту, що є результатом легування при відновленні гідразином. Таким чином, елементний аналіз підтверджує легування азотом, що узгоджується з ІЧ та РФЕС. Вміст елемента, визначений елементним аналізом і ЕДС, є самоузгодженим. Після відновлення невелика кількість сірки залишається тільки для А-t-ВОГ. Це вказує на те що обробка воднем призводить до меншого видалення сірки, порівняно з гідразином. Для ВОГ, відновленого гідразином, сірка не була виявлена ні елементним аналізом, ні РФЕС. Тому відновлення ОГ гідразином призводить до зменшення вмісту сірки, який стає менше 0,1% мас. Для ВОГ, відновленого гідразином, кількість кисню, визначена РФЕС, дає співвідношення C/O 4,3-5,2, що відповідає масовому вмісту кисню 20-24%. Для А-t-ВОГ вміст кисню, визначений РФЕС, дає співвідношення C/O 2,9, що відповідає 31% масового вмісту кисню. Кількість азоту, визначена РФЕС, дає співвідношення C/N в діапазоні 16,1-19,8, що відповідає 4-5% масового вмісту азоту. Вміст кисню та азоту, визначений РФЕС, добре узгоджується зі значеннями, визначеними елементним аналізом. Це свідчить про те, що ВОГ містить низьку кількість адсорбованої води. Масовий вміст водню в ВОГ знаходиться в межах 0,7-1,2%. На відміну від оксидів графену, співвідношення водню до кисню для ВОГ є меншим за одиницю, що є результатом великої відносної кількості карбонільного та ефірного кисню в ВОГ.

Аналіз структури початкових графітів, ОГр і ВОГ вказує на те що для графітів розмір кристалітів, розмір частинок і кристалічність мають наступну послідовність:



Окислення графіту з низькою кристалічністю призводить до утворення ОГр, який містить нерозшаровану фазу, яка утворюється з турбостратної фракції первинного графіту під час окислення. Вміст sp^2 -гібридизованих атомів вуглецю в ОГр зменшується зі зменшенням СГ первинних графітів. Відновлення оксидів графену гіdraзином призводить до введення різних азотовмісних груп у результуючу структуру ВОГ. Відновлення оксидів графену воднем призводить до більшого вмісту кисню в ВОГ порівняно з ВОГ, отриманим відновленням ОГр гіdraзином. Міжшарова відстань для ВОГ на 55-65% менше, у порівнянні з ОГр, і на 7-16% вище порівняно з первинними графітами. Відстань між шарами ОГр в основному визначається карбоксильними групами. Більша відстань між шарами для ВОГ порівняно з первинними графітами є наслідком частково неупорядкованої структури, наявності функціональних груп і дефектності. Вміст sp^2 -гібридизованих вуглеців для ВОГ корелює з вмістом sp^2 -гібридизованих вуглеців для ОГр і СГ первинних графітів. Таким чином, як відстань між шарами, так і вміст sp^2 -гібридизованого вуглецю корелюють із СГ початкових графітів.

ВОГ-1

На Рис.3.32.а наведена мікрофотографія ВОГ-1. Аналіз мікрофотографії показує, що отриманий матеріал складається з часток різного розміру. Латеральні розміри ВОГ шарів становлять переважно від 100 до 300 нм. Найменша товщина шарів ВОГ згідно з крос-секційним профілем, (рис. 3.32.б) який відповідає лінії, проведеної на мікрофотографії становить 1,6 нм, що відповідає 2-х шаровому графеновому матеріалу [181]. Найбільша товщина становить 7 нм, що у свою чергу відповідає 10 монографенових шарів. Таким

чином, отриманий матеріал являє собою суміш графенових утворень, які складаються з 2-10 монографенових шарів.

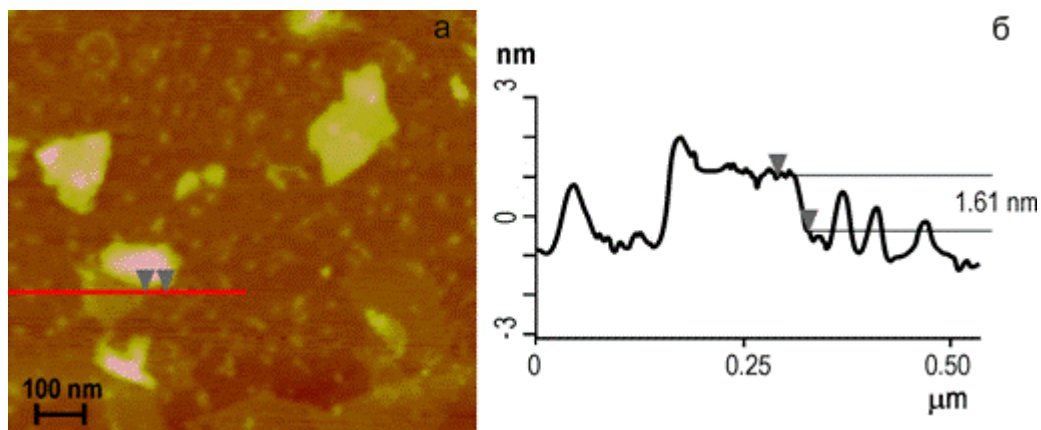


Рис.3.32. а-мікрофотографія; б- крос-секційний профіль ВОГ, отримані методом АСМ

3.6. Структурні та функціональні характеристики поліаніліну та продуктів його термообробки

Структурні характеристики EB та EB-200-400

У таблиці 3.14 наведено елементний склад вихідних EB та EB-xxx, отриманих як C,H,N-аналізом, так і РФЕС. Поліанілін є гігроскопічним полімером, внаслідок чого у EB міститься значна кількість води навіть після їх висушування [133, 182-185]. Як наслідок, загальний вміст C,H,N, елементів у зразках становить менше 100%. Вміст води можна визначити на основі відсотка дефіциту маси, враховуючи, що маса води визначається в основному киснем [185]. Однак похибка визначення води в полімерах за допомогою цього методу є відносно великою, оскільки він не враховує можливий вміст слідів допantu в EB, який не повністю видаляється під час дедопування ES, що підтверджується даними РФЕС (табл. 3.14).

Згідно з даними, наведеними в табл. 3.14, обробка EB за температур 200-400 °C не призводить до значного дегідрування та денітрогенізації полімеру, про що свідчить елементний склад термічно оброблених і вихідних зразків, а також майже незмінне співвідношення N/C у них. За даними C,H,N-аналізу, вміст як вуглецю, так і азоту у складі EB монотонно зростає від початкового EB до EB-400, що в основному є наслідком зменшення вмісту води, викликаного меншою гідрофільністю термічно оброблених зразків порівняно з вихідним EB. Отже, враховуючи, що утворення зшитої структури EB було продемонстровано раніше при його термообробці в інертній атмосфері, можна припустити, що подібний процес відбувається і для EB [186-188]. На рис.3.33 наведено схему, що описує дедопування ES та формування зшитої 3D структури EB.

Таблиця 3.14. Елементний склад і відношення N/C, визначені за C,H,N-аналізом та РФЕС, а також втрата маси для зразків вихідного EB та EB-xxx.

Зразок	EB	EB-200	EB-250	EB-300	EB-350	EB-400
C,H,N-аналіз						
C, %	57.57	64.80	66.99	72.59	75.58	75.90
H, %	4.71	4.33	3.46	4.31	4.01	4.18
N, %	10.37	11.71	12.5	13.08	14.02	14.45
N/C	0.15	0.16	0.16	0.15	0.16	0.16
Дефіцит маси, %	27.35	19.16	17.05	10.05	6.39	5.47
РФЕС						
C, at.%	83.9	77.9	78.1	82.0	83.6	84.6
N, at.%	12.4	10.9	11.2	13.0	12.4	11.8
O, at.%	2.8	9.6	10.1	5.0	4.0	3.6
Cl, at.%	0.9	1.6	0.6	<0.1	<0.1	<0.1
N/C	0.15	0.14	0.14	0.16	0.15	0.14
Втрата маси, %.						
	0	8.0	20.0	21.7	25.4	27.5

Термічна обробка в атмосфері водню в інтервалі температур до 400 °C не призводить до суттєвої зміни співвідношення N/C в EB. Таким чином, втрата маси зразків, ймовірно, в основному пов'язана з видаленням олігомерів EB, а також слідів допantu (HCl) і залишкової води. Підвищення температури обробки полімеру сприяє видаленню олігомерів, що призводить до зменшення маси EB, визначеної C,H,N-аналізом (табл. 3.14). Дані C,H,N-аналізу та РФЕС дають різні залежності вмісту азоту в полімерах та температури обробки. Згідно з результатами C,H,N-аналізу підвищення температури обробки EB призводить до збільшення вмісту азоту, тоді як дані РФЕС свідчать, що така

залежність має максимум для EB-300. Різниця може бути пов'язана з різницею у вмісті азоту між поверхнею і об'ємом частинок полімеру.

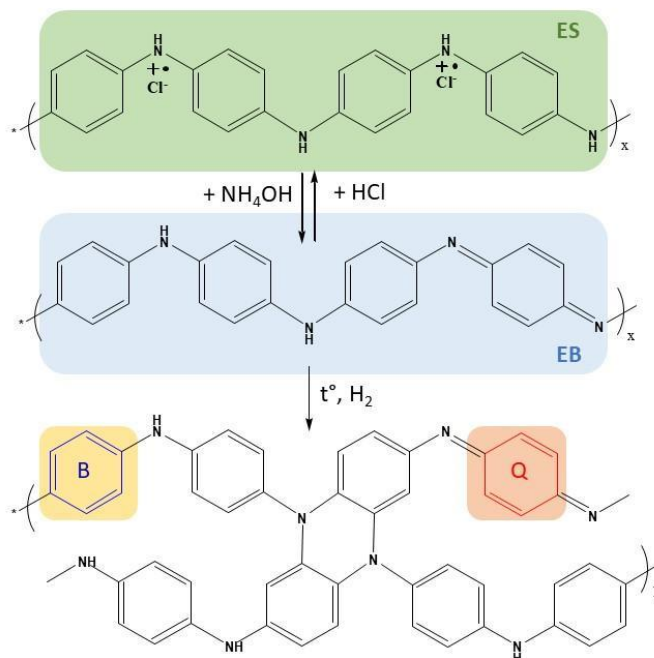


Рис. 3.33. Схема дедопування солі емеральдину (ES) до основи емеральдину (EB) та формування зшитої 3D структури EB в результаті її термообробки при 200-400 °C у відновній атмосфері. Бензоловий і хіноїдний фрагменти EB позначені B і Q відповідно.

На рис. 3.34 представлено результати РФА, ІЧ та раманівського спектроскопічного аналізу EB та EB-xxx (де xxx – температура термообробки в атмосфері водню). Початковий EB є частково кристалічним, про що свідчить наявність на дифрактограмах ряду рефлексів при 10°, 15°, 20° та 25° 2θ [133,189-192]. Термічна обробка полімеру за 200 °C призводить до значної втрати кристалічності, що впливає з помітного зниження інтенсивності цих рефлексів у дифрактограмах EB-200. Ймовірно, така температура обробки є недостатньою для переважання реакції зшивання полімеру. Однак за температур вище 250 °C такий процес стає вирішальним, викликаючи перехід EB в повністю аморфний стан, що відповідає єдиному широкому рефлексу на

дифрактограмах при $2\theta \sim 20^\circ$ [33,40]. На дифрактограмах термооброблених за 200-400 °С зразків ЕВ не фіксуються рефлекси, типові для графітизованого вуглецю при 24-25 і 44-45° 2θ . Це свідчить про те, що карбонізація полімеру за умов термообробки у відновній атмосфері при температурах не вище 400 °С не відбувається.

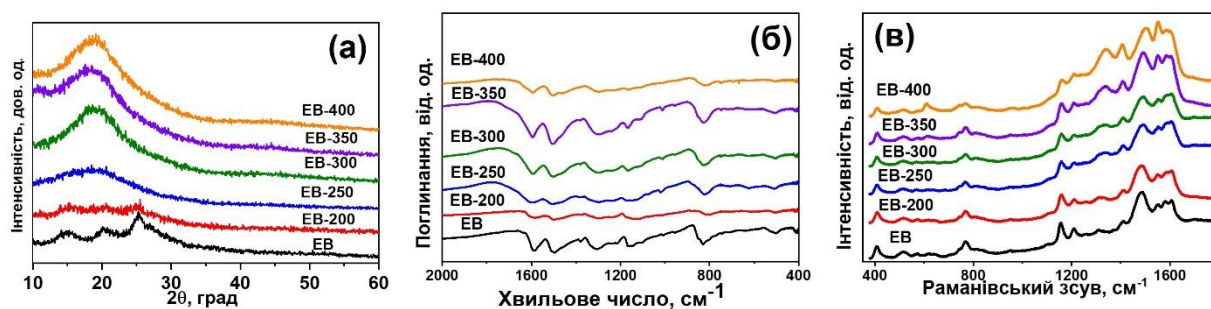


Рис. 3.34. Дифрактограми (а), ІЧ- (б), та Раманівські спектри (в) ЕВ та ЕВ-ххх.

ІЧ-спектр вихідного ЕВ містить усі характерні смуги поглинання, інтерпретація яких була дана раніше [133,189-192]. Обробка ЕВ у відновній атмосфері за температур 200-400 °С призводить до зменшення співвідношення інтенсивностей основних смуг поглинання, пов'язаних з коливаннями хіноїдних (Q) (1587 см^{-1}) і бензольних (B) (1495 см^{-1}) кілець, до їх розширення і зміщення їх максимуму на $5\text{-}9\text{ см}^{-1}$ в синю область (рис. 3.34б). Невелике синє зміщення в спектрах ЕВ-ххх спостерігається для смуги при 1378 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням C-N у фрагментах QVQ, і червоне зміщення для смуги поглинання $\nu\text{C-N}$ вторинного ароматичного аміну при 1304 см^{-1} , інтенсивність якого так само зменшується з підвищенням температури термообробки ЕВ. Подібне зменшення інтенсивності піків поглинання хіноїдних фрагментів ЕВ, а також їх зміщення в область вищих хвильових чисел спостерігалось при взаємодії полімеру з гідрразином внаслідок відновлення хіноїдної структури. одиниць ЕВ з утворенням бензольних одиниць [193].

Підвищення температури обробки ЕВ зменшує інтенсивність моди $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ на $\sim 1163\text{ см}^{-1}$ у ІЧ спектрах. Крім того, спостерігається зникнення

цього розщеплення в спектрах зразків, термічно оброблених вище 250 °С, що можна пояснити як видаленням слідів допantu з ЕВ, так і перетворенням частково кристалічної структури ЕВ в аморфну під час процесу термообробки, що узгоджується з даними РФЕС та РФА [194].

Еволюцію структури ЕВ внаслідок термічної обробки за різних температур в атмосфері Н₂ також відображають Раманівські спектри (рис. 3.34в). Підвищення температури обробки від 200 до 400 °С призводить до зменшення інтенсивності піків, викликаних площинними деформаційними коливаннями С-Н мод в хіноїдному кільці (1159 см⁻¹) і симетричними валентними коливаннями С-N (1209 см⁻¹). Співвідношення їх інтенсивностей також зменшуються. Смуга νC=N характеризується меншою інтенсивністю в спектрах ЕВ-xxx порівняно з вихідним полімером. Його максимум зміщений у бік вищих хвильових чисел від 1485 см⁻¹ для ЕВ до 1502 см⁻¹ для ЕВ-400 [187]. Варто відзначити суттєве збільшення інтенсивності смуг при 1327 см⁻¹ та 1406 см⁻¹, пов'язаних з феназиновими фрагментами в спектрах НТ-ЕВ, а також смуги при ~1552 см⁻¹, які на додаток до валентних С-С коливань бензольного кільця, можна віднести до феназиноподібної структури. У раманівських спектрах ЕВ-400 інтенсивності смуг при 1327 см⁻¹ та 1406 см⁻¹ співставні, а інтенсивність смуги ~1552 см⁻¹ нижча порівняно з інтенсивністю смуги νC=N при 1502 см⁻¹, що вказує на найбільш зшиту структуру полімеру, термічно обробленого за 400 °С.

Таким чином, відмінності в ІЧ спектрах та раманівського розсіювання вихідних та термічно оброблених в атмосфері Н₂ ЕВ свідчать про часткове перетворення хіноїдних кілець на бензольні в результаті зшивання полімерних ланцюгів під час обробки за температури 200-400 °С [182,186,194]. Проте після термічної обробки в спектрах ЕВ зберігаються майже всі характерні смуги, що підтверджує відсутність карбонізації полімеру за температури ≤400 °С. Спектри ЕВ, термічно оброблених у Н₂ або в N₂, подібні, що вказує на подібність механізму трансформації та структури полімерів, отриманих термообробкою в інертній та відновній атмосферах [182,194]. 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 хіноноїдних кілець у бензолні [182,186,187,190,193-196].

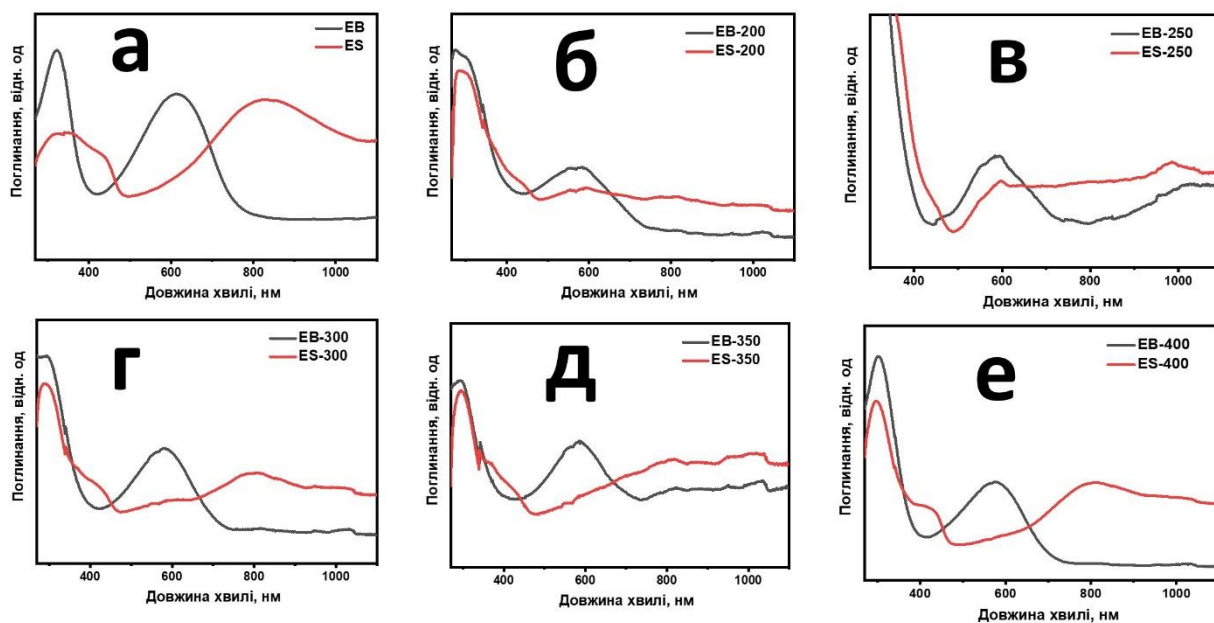


Рис. 3.35. Спектри УФ та видимої області фракцій розчинних у ДМФА для початкового EB, ES (а) та термооброблених зразків за 200°C (б), 250°C (в), 300°C (г), 350°C (д), 400°C (е).

Після обробки за температури 200 °C EB стає практично нерозчинним в органічних розчинниках, зокрема в диметилформаміді (ДМФА), що підтверджує зшивання полімерних ланцюгів EB [194]. Розчинні фракції EB-xxx, вміст яких у зразках незначний, аналізували за допомогою спектроскопії в УФ та видимій області у ДМФА та порівнювали зі спектром вихідного полімеру (рис. 3.35). Обидва спектри показують смугу поглинання, характерну для EB, локалізовану при ~636 нм (екситонний перехід хіноїдного кільця) [196]. Підкислення розчинів призводить до зникнення цієї смуги з одночасною появою плеча в області ~420 нм (поляронна смуга $\rightarrow \pi^*$ перехід) і, зрештою,

смуги при ~ 800 нм ($n-\pi^*$ перехід в хіноїдному кільці), викликаний перетворенням EB в ES в результаті кислотного допування [197].

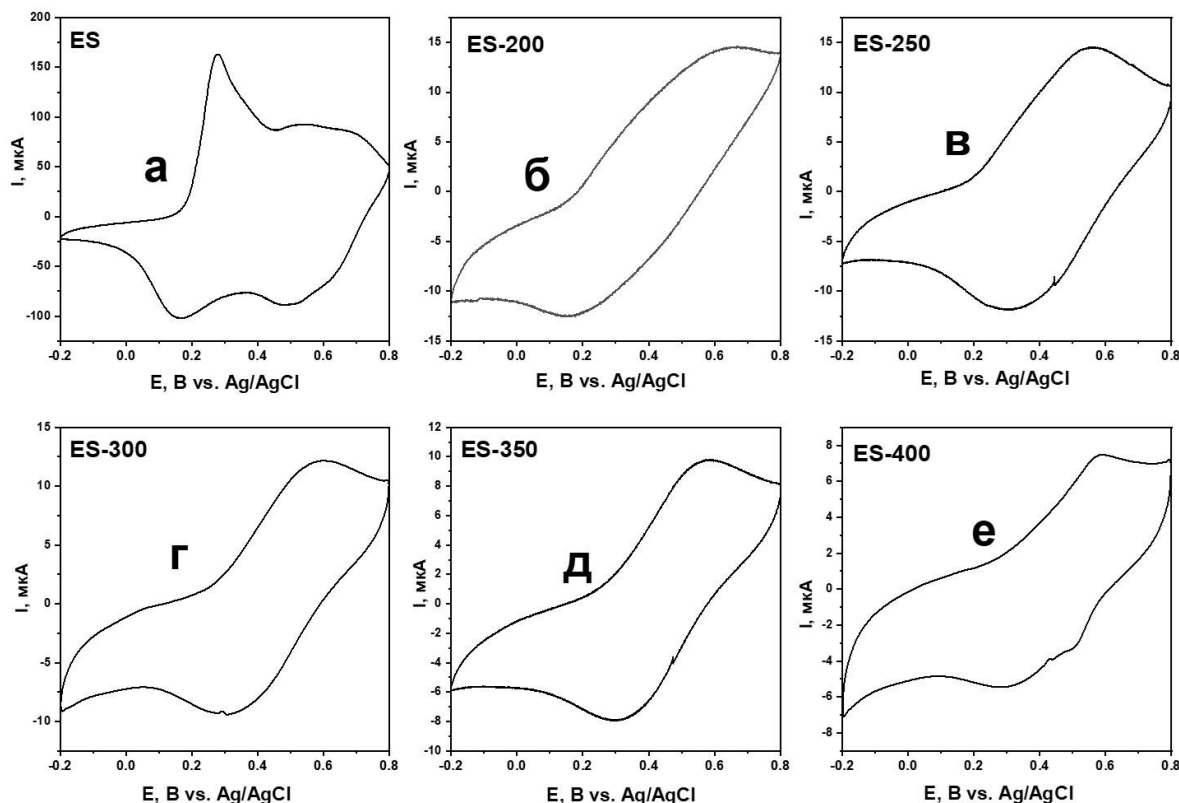


Рис. 3.36. Циклічні вольтамперограми початкового ES (а) та термооброблених ES-200 (б), ES-250 (в), ES-300 (г), ES-350 (д), ES-400 (е) у 1.0 М H_2SO_4 . Швидкість розгортки 20 мВ/с.

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 цього полімеру (рис. 3.36). Вони належать до переходів лейкоемеральдегід/емеральдегід (в області менш позитивних потенціалів) і переходів емеральдин/нігранілін [198]. Однак такі пари не розділені в ЦВ ES-200, ES-300 і ES-400 (рис. 3.36). 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 [198]. 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. Таким чином, 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 бензольними фрагментами.

Таблиця 3.15. Текстурні характеристики отриманих EB.

a - об'єм мікропор. b - загальний об'єм пор за Гурвичем. c - питома поверхня за BET.

Зразок	$V_{\text{мікро}}^a$ ($\text{см}^3/\text{Г}$)	$V_{\text{заг}}^b$ ($\text{см}^3/\text{Г}$)	S^c ($\text{м}^2/\text{Г}$)
EB	0,02	0,09	45
EB-200	0,008	0,06	42
EB-250	0,02	0,05	42
EB-300	0,007	0,06	36
EB-350	0,02	0,06	45
EB-400	0,01	0,05	37

Текстурні характеристики зразків були отримані шляхом аналізу ізотерм адсорбції/десорбції азоту за 77 К (Таблиця 3.15). Термооброблені полімери характеризуються типовими ізотермами IV типу з гістерезисом H1, що вказує на наявність мезопор в EB, термооброблених в атмосфері водню. Питома поверхня EB-xxx відповідає площі початкового EB (табл. 3.15), що є непрямим

доказом відсутності карбонізації полімеру. Крім того, результати досліджень ПЕМВРЗ та СЕМ (рис. 3.37) свідчать про те, що морфологія отриманих полімерів не зазнає значних змін після їх термічної обробки.

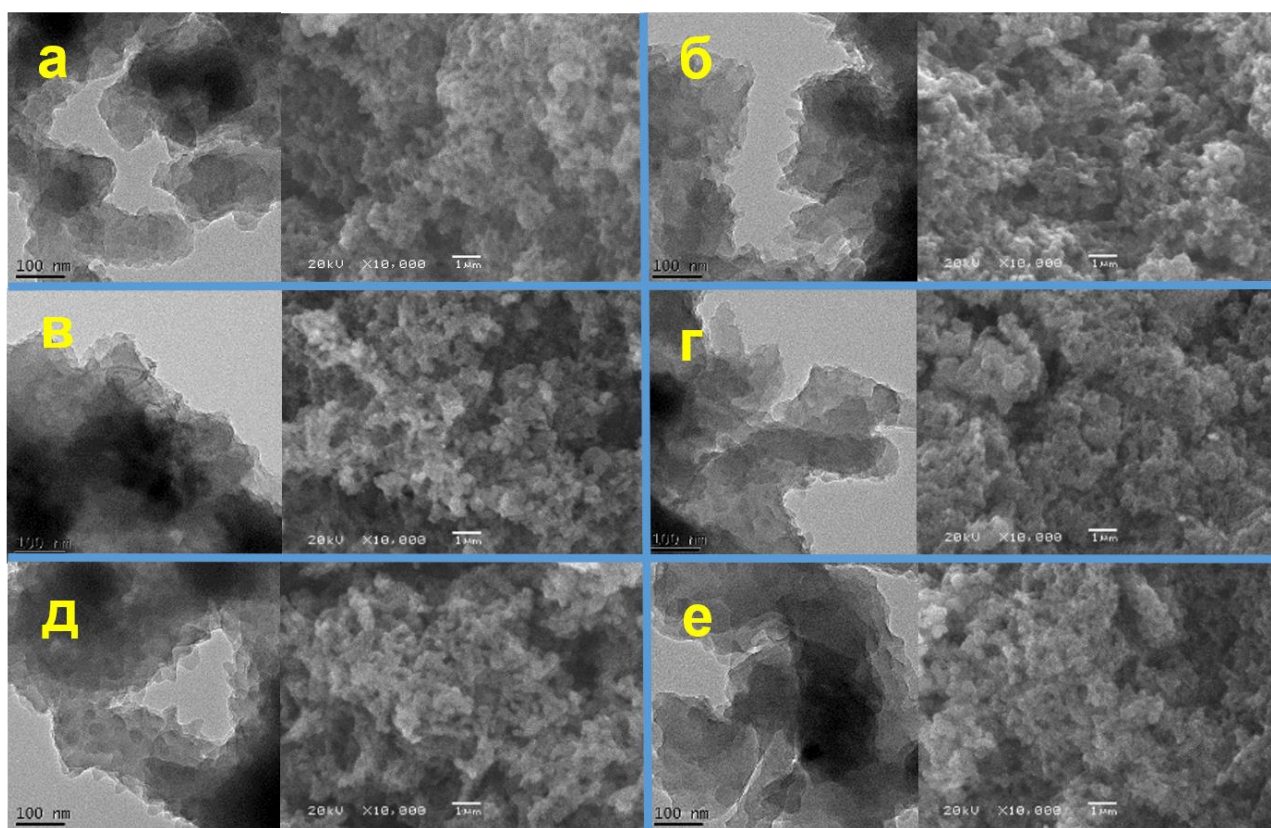


Рис. 3.37. ПЕМВРЗ та СЕМ-знімки початкового ЕВ (а) та термооброблених ЕВ-200 (б), ЕВ-250 (в), ЕВ-300 (г), ЕВ-350 (д), ЕВ-400 (е).

Таблиця 3.16. Результати деконволюції основних ліній C1s, N1s та O1s РФЕС початкового EB та EB-xxx.

Вміст груп, ат%.	Енергія зв'язку, eВ (± 0.2 eВ)	Зразок					
		EB	EB- 200	EB- 250	EB- 300	EB- 350	EB- 400
C1s							
C=C/C-H	284.6	65.5	68.9	74.6	67.7	66.5	69.1
C-N/C=N	285.5	18.4	17.8	16.6	21.1	21.6	20.7
C-O	287.0	12.6	9.7	6.5	8.4	9.8	8.6
C=O	288.4	3.5	3.6	2.3	2.8	2.1	1.6
N1s							
-N=	398.7	40.0	23.2	15.8	31.0	29.1	28.0
-NH-	399.8	47.6	52.6	59.7	55.6	52.7	52.0
N _{гpet}	401.0	8.7	19.9	21.7	13.0	16.3	18.4
N ⁺	402.7	3.7	4.3	2.8	0.4	1.9	1.6
O1s							
C=O	531.5	55.4	56.3	57.3	53.6	50.8	47.6
C-O	533.3	40.9	28.9	33.6	42.0	46.7	48.8
H ₂ O	535.5	3.7	14.8	9.1	4.4	2.4	3.6

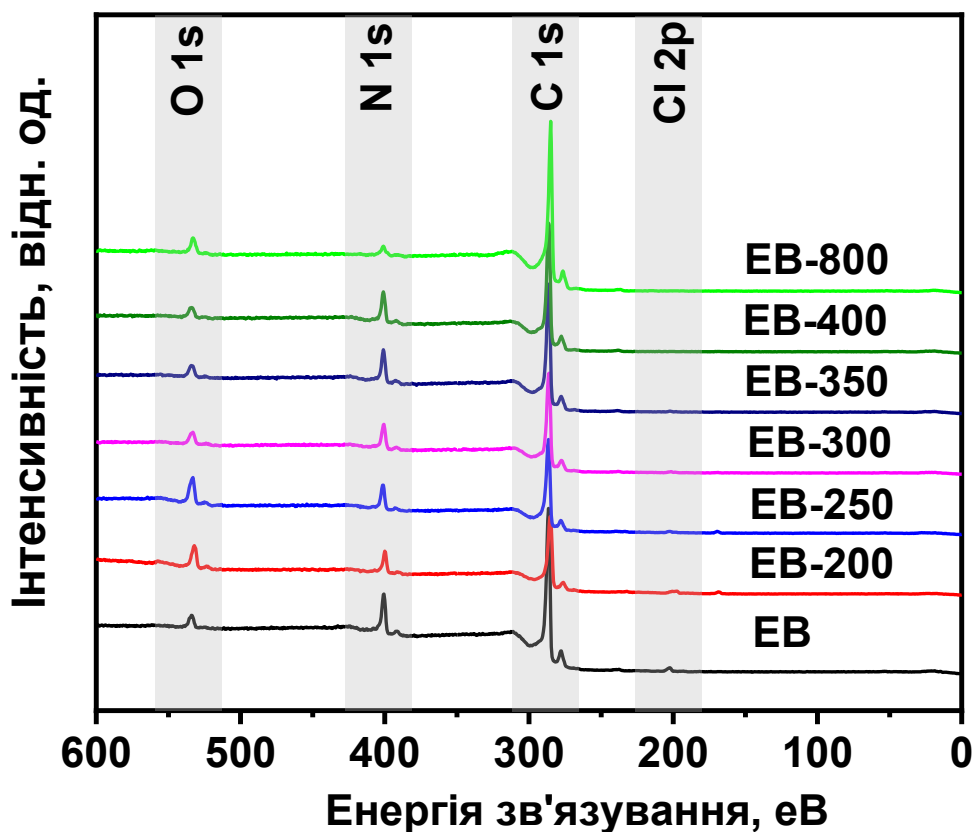


Рис. 3.38. Оглядові РФЕС вихідного EB та термічно оброблених EB-200, EB-250, EB-300, EB-350 та EB-400.

У таблиці 3.16 наведено результати деконволюції РФЕС вихідних EB та EB-xxx. Оглядові РФЕС представлено на рис.3.38. РФЕС високої роздільної здатності відповідних ліній представлено на рис.3.39. Спектри C1s містять чотири основні компоненти, що відповідають sp^2 -гібридизованому вуглецю (зв'язки C=C або C-H у структурі полімеру), зв'язки C-N і C=N (амінні та імінні фрагменти), а також гідроксильні та карбонільні групи [199,200]. Гідроксильні та карбонільні групи з адсорбованою водою представлені у відповідних спектрах O1s [199]. За <400 eV спектри N1s полімерів містять компоненти, пов'язані з іміно- і аміногрупами (-N= і -NH-), а при BE>400 eV - до N^+ азоту, який з'являється внаслідок поверхневого окислення азоту, утворення продуктів переносу заряду між азотом і киснем в EB, а також

неповне видалення легуючої домішки з ЕВ у процесі його приготування шляхом дедопування ЕВ [200,201]. Також є значний внесок у компонент з енергією зв'язку ~ 401 еВ третинних аміногруп ($N_{\text{трет}}$) [202-204]. Вони утворюються при утворенні міжланцюгових зв'язків (зшивання) в результаті термічної обробки ЕВ у відновній атмосфері. Про це також свідчить збільшення відносного вмісту цього компонента в 1,5-2,5 рази, яке відбувається при перетворенні первинних ЕВ в ГТ-ЕБ.

Термічна обробка ЕВ в атмосфері водню призводить до збільшення вмісту sp^2 -гібридизованого 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 ЕВ-200 до ~ 1 для ЕВ-400. Термічна обробка при температурах вище 300 °С призводить до повного видалення хлорвмісних компонентів (табл. 1). Серед усіх зразків ЕВ-300 характеризується найвищим вмістом імінного азоту та найменшим вмістом азоту в конфігураціях $N_{\text{трет}}$.

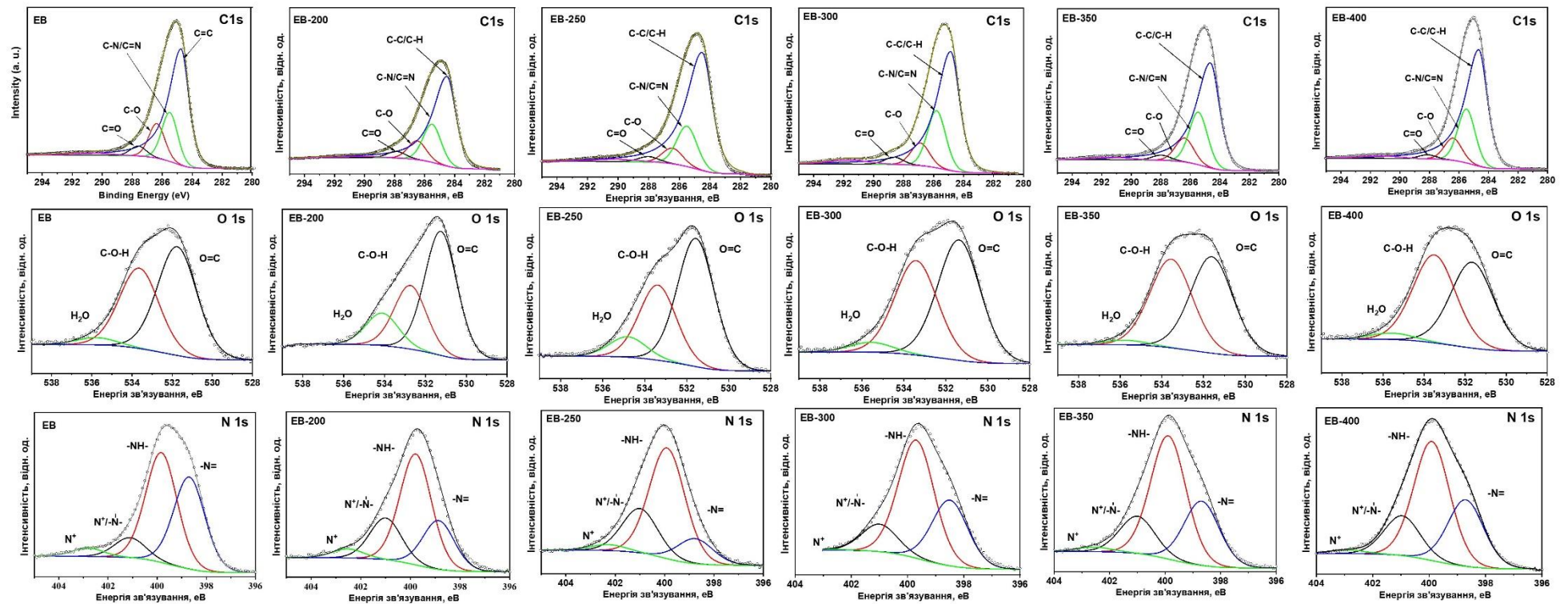


Рис. 3.39. РФЕС C1s, O1s, та N1s для початкового EB та термооброблених EB-200, EB-250, EB-300, EB-350, and EB-400.

Структурні характеристики EB-800

В результаті термообробки у відновлювальній атмосфері за температури 800 °С EB втрачає біля 45% початкової маси і за даними С,Н,N-аналізу вміст вуглецю, водню та азоту в EB-800 складає 85,88%; 0,60% та 4,83 %, відповідно. Сумарний вміст вказаних елементів у зразку є меншим за 100%, що може бути обумовлено як наявністю в ньому кисневмісних груп (внаслідок пост-синтетичного окиснення киснем повітря), так і слідів адсорбованої води. Суттєве зменшення вмісту атомів азоту і водню в елементному складі EB-800, порівняно з вихідною EB, а також значне зниження співвідношення N/C, яке складає лише 0,05, пояснюється карбонізацією полімеру за умов його термообробки у атмосфері Н₂ за використаної високої температури (800°С), що супроводжується суттєвою дегідрогенізацією та денітрогенізацією з утворенням вуглецю, допованого атомами азоту.

Дослідження, проведені методом СЕМ, підтверджують, що морфологія, яка характерна для вихідної EB (рис. 3.40 а, вставка), зберігається і у карбонізованому EB-800 (рис. 3.40 а). Як видно із наведеного зображення HRTEM (рис. 3.40 б), частинки EB-800 складаються з щільноупакованих графітових шарів, що притаманне карбонізованим матеріалам, отриманих шляхом високотемпературної обробки різних вуглецьвмісних попередників.

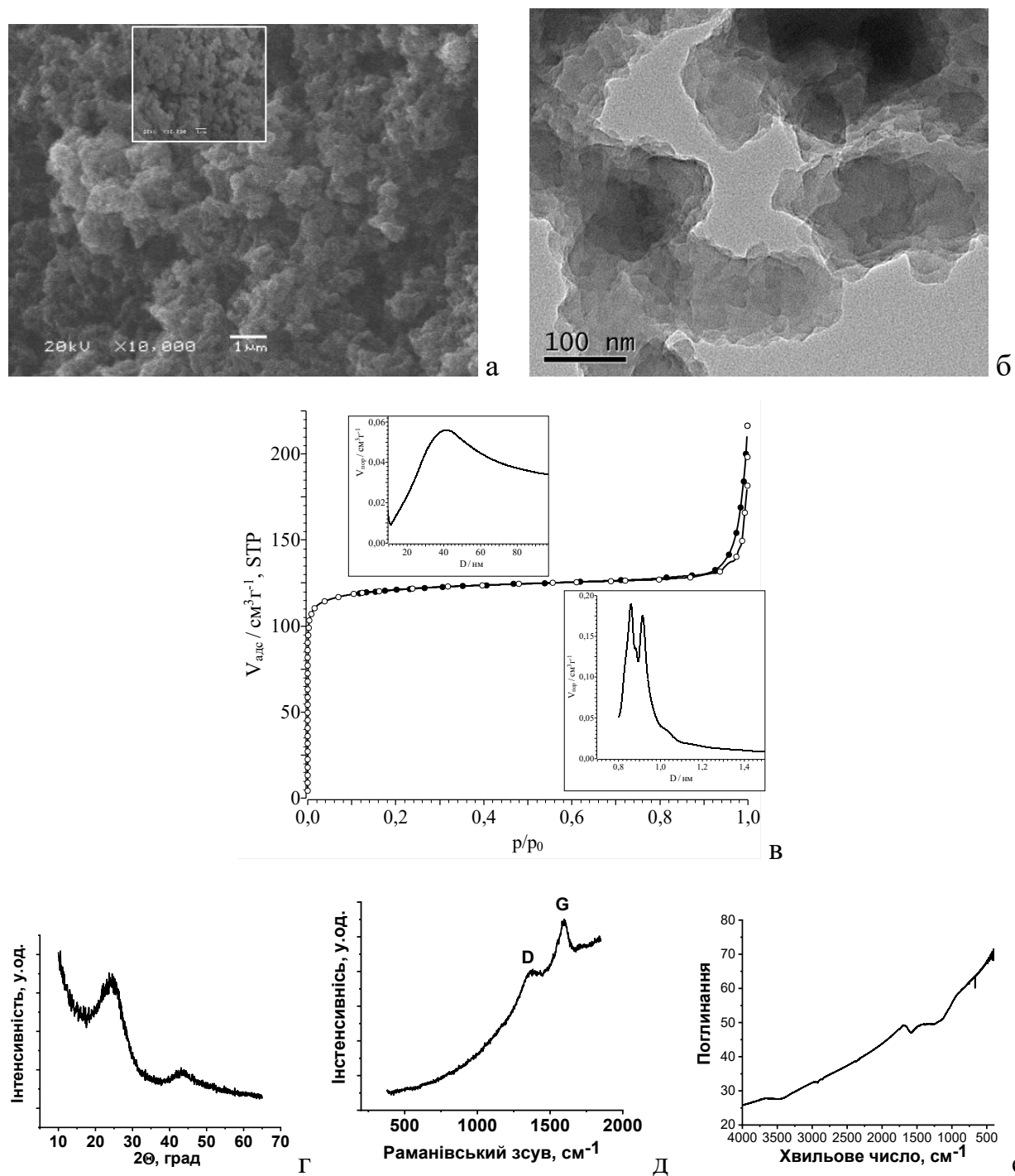


Рис. 3.40. Зображення СЕМ частинок EB-800 (а) та початкового EB (а, вставка); зображення ПЕМВРЗ частинок EB-800 (б); ізотреми адсорбції/десорбції азота за 77 К (в) та розподіл пор за розмірами (в, вставки) для EB-800; дифрактограма (г), раманівський (д) та ІЧ (е) спектри EB-800.

Текстурні характеристики EB-800 були отримані на підставі дослідження адсорбції/десорбції азоту волюметричним методом. Відповідно до наведеної на рис. 1в ізотерми адсорбції/десорбції N₂, EB-800 характеризується наявністю мікропор, про що свідчить різке підвищення кривої адсорбції при низькому відносному тиску, в той час як за високого відносного тиску ($p/p_0 > 0,9$) заповнюються наявні у отриманому зразку міжчастинкові пори. Утворення мікропор імовірно відбувається за рахунок вивільнення низькомолекулярних газоподібних сполук таких як анілін, фенілендіамін, 4-амінодифеніламін, бензол та ін., під час розкладу EB в процесі піролізу [205, 206], а за використаної високої температури обробки EB мікропори надалі можуть розвиватися у мезопори через процеси самозлиття [206]. Відповідно до проведених розрахунків, отриманий карбонізацією поліаніліна EB-800 характеризується об'ємом мікропор на рівні 0,19 см³/г та загальним об'ємом мікро- і мезопор ~ 0,20 см³/г. Розподіл пор за розмірами у EB-800 наведено на рис. 1в (вставки). Питома площа поверхні EB-800, яка була визначена за методом БЕТ, складає 483 м²/г, є зіставною зі значеннями для карбонізованих при 800°C PANi, допованих різними кислотами [207] та свідчить на користь високого ступеня карбонізації отриманого вуглецевого матеріалу.

У дифрактограмі термообробленої EB (рис. 3.40 г) присутні лише типові для вуглецю рефлекси при $2\theta \sim 26$ та 43° , що відповідають дифракції від (002) та (100) площин вуглецевих листів графітового типу. Отримані значення міжплощинної відстані та аксіального розміру карбонізованих частинок становлять 0,376 нм та 1,3 нм, відповідно. Даний факт, а також наявність у раманівському спектрі EB-800 (рис. 3.40 д) характеристичних для графітоподібних матеріалів широких G (при ~ 1370 см⁻¹) та D (при ~ 1595 см⁻¹) смуг [208], свідчать про повну карбонізацію полімеру, що відбувається у використаних умовах його термообробки. В ІЧ спектрі карбонізованої основи емеральдіну (рис. 1е) поряд зі значним поглинанням в діапазоні 400-4000 см⁻¹, яке можна віднести до збудження вільних електронів провідності [209], наявні

широкі смуги при 1585 cm^{-1} (спільний внесок валентних коливань $\text{C}=\text{N}$ та ароматичних $\text{C}=\text{C}$) [210] та 1261 cm^{-1} , що може бути пов'язана з коливаннями різних $\text{C}-\text{N}$ і $\text{C}-\text{C}$ зв'язків [210].

Методом РФЕ спектроскопії нами було визначено елементний склад поверхні EB-800, а також хімічний стан C, N та O. Згідно аналізу оглядового РФЕ спектру карбонізованого полімеру (рис. 3.41а) вміст у його поверхневому шарі вуглецю складає 92,2 ат.%, азоту – 3,7 ат.% та кисню – 4,1 ат%. Варто зазначити деякі відмінності у вмісті C та N, визначених методами РФЕ спектроскопії та C,H,N-аналіза, що може бути обумовлено різним вмістом зазначених елементів на поверхні та всередині частинок EB-800.

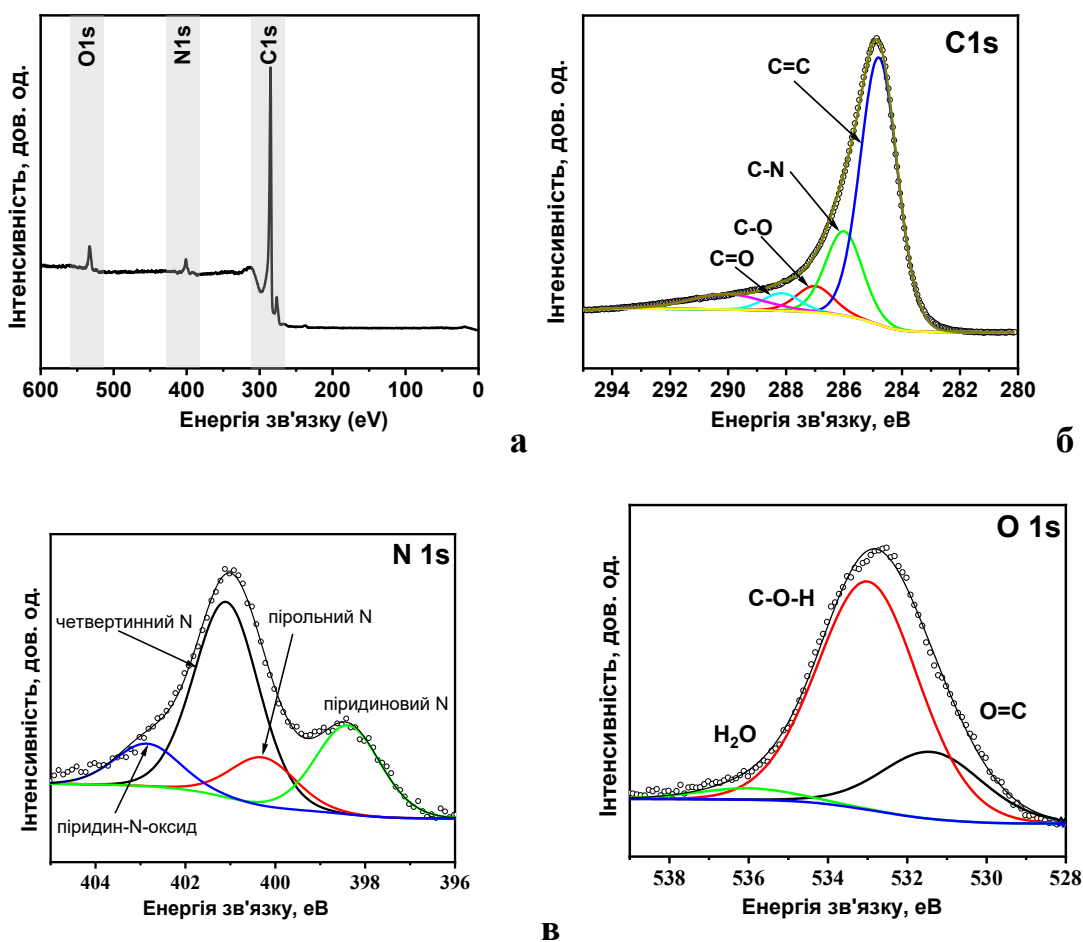


Рис. 3.41. Оглядовий (а), C1s (б), N1s (в) та O1s (г) РФЕ спектри EB-800.

За результатами аналізу розкладеного на компоненти C1s РФЕ спектру EB-800 (рис. 3.41б) встановлено, що sp^2 графітізований вуглець, якому відповідає пік при $\sim 284,8\text{ eV}$, є основною формою зазначеного елементу в

отриманому матеріалі (частка у загальному вмісті С складає $\sim 62,7\%$). Набагато менш інтенсивні сигнали в області вищих енергій зв'язування (рис. 3.41б) можуть бути віднесені до структурних фрагментів C-N ($\sim 286,0$ eV), C-O ($\sim 287,0$ eV) та C=O/C=N ($\sim 288,2$ eV) [211, 212], які формуються у EB-800 внаслідок допування вуглецевої матриці азотом, а також часткового окиснення поверхневого шару киснем повітря, що узгоджується з встановленим елементним складом отриманого матеріалу. Частка вуглецю у складі зазначених азот- та кисеньмісних фрагментів є набагато меншою, ніж sp^2 графітизованого вуглецю і становить відповідно 19,8% 6,2% та 4,1%. Компонент з максимумом при 290,1 eV пов'язаний з $\pi \rightarrow \pi^*$ сателітами sp^2 графітоподібного вуглецю [212].

N1s спектр високої роздільної здатності EB-800 (рис. 3.41в) містить чотири компоненти, які можуть бути віднесені до піридинового ($\sim 398,4$ eV) та пірольного ($\sim 400,5$ eV) азоту, що локалізовані на краях шарів графітового вуглецю, четвертинного азоту ($\sim 401,3$ eV), розміщеному всередині графітових площин, а також до N-оксидів піридину ($\sim 402,9$ eV) [211-214]. Варто зазначити, що внесок пірольного азоту в N1s спектр EB-800 є незначним ($\sim 13\%$), що може бути обумовлено недостатньо високою стабільністю зазначеної конфігурації азоту за температур $> 600^\circ\text{C}$ [213].

Спектр O1s для EB-800 (рис. 3.41г) представлений піками при $\sim 533,0$ eV (домінуючий) та $\sim 531,5$ eV, що пов'язані з киснем у складі гідроксильних та карбонільних груп, відповідно [215], а також обумовленим адсорбованою водою сигналом в області 536 eV. Наявність зазначених піків підтверджує припущення щодо окиснення поверхневого шару отриманого вуглецевого матеріалу та узгоджується з розглянутим вище спектром C1s. Відносний вміст кисню у складі вказаних груп становить 74,4; 21,9 та 3,7 %, відповідно, а співвідношення C-O/C=O складає 3,4.

Заклучення до розділу 3

Створення вуглецевих наноматеріалів із заданими структурними та функціональними характеристиками є однією з важливих задач при створенні сучасних вуглецевих та вуглецьвмісних каталізаторів гідрування та дегідрування. Суттєвою рисою таких каталізаторів є надзвичайно широка варіативність структурних характеристик, поверхневих функціональних груп та їх комбінацій, що зумовлює широкі можливості варіювання каталітичних властивостей таких матеріалів. Розроблення високоефективних селективних вуглецевих каталізаторів включає низку задач, зокрема встановлення зв'язку між структурними, функціональними характеристиками та каталітичними властивостями. Досягнення таких задач визначає можливість створення нових високоефективних каталізаторів процесів гідрування та, більш широко, реакцій з залученням водню.

В роботі встановлення зв'язку між структурними, функціональними характеристиками та каталітичними властивостями досягалось шляхом створення різних серій вуглецевих наноматеріалів та нанокомпозитів на їх основі за змінними характеристиками. А саме, відновленого оксиду графену, вуглецевих нанотрубок, нанесених наночастинок заліза на ВНТ, інкапсульованих у ВНТ наночастинок нікелю, а також поліаніліну та продуктів його термічної обробки.

Так, встановлено структурні характеристики ВНТ одержаних за аналогічною синтетичною методикою, однак з використанням різних каталізаторів. Отримані ВНТ характеризуються розвиненою поверхнею та високим вмістом дефектів. ВНТ з найменшим середнім діаметром у 13 нм характеризується найвищою поверхнею, дефектністю, вмістом кисню і, зокрема, концентрацією карбонільних груп. Показано, що синтез із використанням каталізатора Со-Мо забезпечує більшу кристалічність ВНТ порівняно з ВНТ, отриманими з використанням нікелевих нанесених каталізаторів.

Використання наночастинок заліза продемонстровано можливість отримання азотовмісних багатощарових вуглецевих макротрубок бамбукоподібної морфології із середнім зовнішнім діаметром 220 нм, чистота яких наближається до 100%, формування яких відбувається на агрегованих частинках заліза.

Дослідження характеристик ВОГ, одержаних з різних початкових графітів дозволило сформулювати послідовну картину, в якій відмінність у структурі первинних графітів суттєво впливає на властивості синтезованих ОГ та ВОГ. Встановлено, що значення СГ є ключовою характеристикою, яка визначає повноту окислення та відшарування графіту. Високий СГ графіту призводить до утворення ОГ і ВОГ з високим вмістом sp^2 -гібридизованих атомів вуглецю.

Виявлено, що просочення ВНТ розчином ацетилацетонату нікелю з послідуною термічною обробкою в атмосфері водню призводить до утворення нанокомпозитів Ni-ВНТ. Представлений метод синтезу забезпечує утворення нанокомпозитів Ni@ВНТ з поверхнею Ni, яка є недоступною для реагентів і розташована між стінками ВНТ, при чому всередину внутрішньої порожнини ВНТ Ni не інкорпорується. Нанесення 5% нікелю призводить до утворення зразку з найбільшим вмістом кисню та дефектів. Утворення структури Ni@ВНТ є результатом розкладання $Ni(acac)_2$ та утворення Ni. Розкладання $Ni(acac)_2$ у присутності кисню призводить до утворення NiO, тоді як розкладання $Ni(acac)_2$ в інших середовищах утворює покритий вуглецем металевий нікель. Механізм виникнення такого типу структури полягає у розкладанні ацетилацетонату та проникненні наночастинок Ni всередину ВНТ через структурні дефекти на поверхні ВНТ.

Встановлено структурні та функціональні характеристики 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 додаткових фізико-хімічних методів. За температури 200 °С

відбувається часткове зшивання полімерних ланцюгів з утворенням 3D-структури EB. Зшивання, як і у випадку термічної обробки EB в інертній атмосфері, ймовірно, реалізується за рахунок диспропорційності двох суміжних хіноїдних одиниць EB, 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 EB за 200 °С призводить до значної втрати кристалічності полімеру, а вище 250 °С – до переходу EB в повністю аморфний стан. Термічна обробка у відновній атмосфері навіть за 400 °С не призводить до значного дегідрування та денітрифікації EB, про що свідчать елементний склад полімеру, співвідношення N/C, збереження його основних спектральних, текстурних, і електрохімічних властивостей. Піролізом EB у відновлювальній атмосфері отримано допований азотом пористий вуглецевий матеріал (EB-800), який характеризується вмістом азоту ~ 4,8%, високою питомою площею поверхні (біля 500 м²/г), а також наявністю мікро- та мезопор. Встановлено, що у поверхневому шарі EB-800 присутні гідроксильні та карбонільні групи, а атоми азоту знаходяться переважно у піридиновій, пірольній та четвертинній конфігураціях.

РОЗДІЛ 4. КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ У ГАЗОФАЗНИХ РЕАКЦІЯХ ГІДРУВАННЯ ЕТИЛЕНУ ТА АЦЕТИЛЕНУ

Гідрування етилену є найбільш детально дослідженою реакцією гідрування ненасичених сполук з точки зору механізму перебігу реакції. Відповідно, одним з підходів до дослідження здатності матеріалів, зокрема вуглецевих наноматеріалів, проявляти каталітичну активність у реакціях гідрування є дослідження їх активності у гідруванні етилену. Згідно принципу співвідношення вільних енергій, в ряду однотипних реакцій збільшення ентальпії реакції призводить до збільшення енергії активації, що, в загальному випадку, виражається співвідношенням $E_a = E_0 + \alpha \Delta H$, де ΔH -ентальпія реакції, E_0 -енергія активації, α – емпіричний коефіцієнт ($0 \leq \alpha \leq 1$). Ентальпія гідрування етилену є найбільшою серед алкенів, відповідно, енергія активації гідрування етилену є найвищою, що призводить до того, що швидкість гідрування етилену є найменшою в ряду лінійних алкенів. У випадку розгалужених алкенів таке співвідношення може порушуватись внаслідок виникнення стеричних ускладнень, наприклад при адсорбції, що може призводити до суттєвого зменшення передекспоненційного множника. Таким чином, в ряду однотипних каталізаторів найбільш активний каталізатор у гідруванні етилену також є найбільш каталітично активним у гідруванні інших алкенів у відносно широкому температурному діапазоні. Передбачається, що зміна алкену не приводить до зміни механізму реакції, не змінює кількість активних центрів та центрів адсорбції та впливає на ентальпію та енергію активації адсорбції водню.

Було досліджено каталітичну активність різних вуглецевих матеріалів у реакції гідрування етилену та досліджено каталітичні властивості ВНТ, ВОГ та термоструктурованого поліаніліну, які було виявлено як найбільш каталітично-активні типи вуглецевих матеріалів. Каталітичні властивості ВНТ та ВОГ було також досліджено у реакції гідруванні ацетилену, що є не тільки

модельною реакцією, а й реакцією що використовується у промисловості. У розділі на основі даних представлених у розділі 3 проведено аналіз впливу структурних характеристик на каталітичні властивості вуглецевих наноматеріалів у реакціях гідрування етилену та ацетилену.

Гідрування ацетилену є промислово важливою реакцією, яка застосовується у виробництві етилену високого ступеню очистки. Сировиною для отримання етилену є етан, який підлягає піролізу за 900°C в присутності водяної пари, функція якої полягає у окисненні вуглецевих відкладень на стінках реактора. Продуктом такого процесу є етилен з домішками ацетилену, кількість якого може досягати 2%. Наявність домішки C_2H_2 в етилені призводить до дезактивації каталізаторів процесів переробки етилену, зокрема, каталізатору полімеризації. Одним із шляхів видалення домішки C_2H_2 є його вибіркоче гідрування до етилену.

Результати каталітичної активності, які одержані для модельних систем зумовлюють можливість досліджень впливу структурних та функціональних характеристик вуглецевих наноматеріалів що не містять метал на їх каталітичні властивості у реакціях гідрування етилену та ацетилену, що мають фундаментальне і прикладне значення.

4.1. Каталітична активність відновленого оксиду графену у гідруванні етилену

Дослідження каталітичних властивостей ВОГ-1 та СКТ показало, що ВОГ проявляє каталітичну активність реакції гідрування етилену за температур понад 200°C (табл. 4.1), на відміну від активованого вугілля СКТ, яке не активне за аналогічних умов. Значення конверсії етилену значно нижче рівноважного, що свідчить про те, що реакція протікає у кінетичній області.

Активованій воднем за 800°C , ВОГ виявляє каталітичну активність, що характеризується відносно невеликою ефективною енергією активації $E^{\text{еф}}=24$ кДж/моль. Таке низьке значення $E^{\text{еф}}$ характерно для каталітичних процесів, що

перебігають на металах, або дефектних структурах [216]. Отримані експериментальні дані вказують на те, що на графеновому матеріалі перебігає тільки реакція гідрування етилену, а гідрогеноліз етилену з утворенням метану не спостерігається, що вказує на те, що утворення та десорбція етану на поверхні перебігає одночасно. Таким чином, показано, що ВОГ-1 проявляє каталітичну активність реакції гідрування етилену в температурному інтервалі 200-500 °С, на відміну від активованого вугілля.

Таблиця 4.1 Результати каталітичного експерименту гідрування етилену на ВОГ-1.

Температура, °С	Конверсія етилену, %
200	0
250	3,2
300	11,2
350	11,6
400	17,6
450	20,7
500	22

4.2. Каталітична активність ВНТ різної морфології у реакції гідрування етилену

На рис.4.1. наведено температурну залежність конверсії етилену та швидкості утворення етану для 35-ВНТ у реакції гідрування етилену. За зазначених умов перебігає лише процес гідрування етилену, продукти інших можливих реакцій, зокрема реакцій гідрогенолізу з утворенням метану, за $T < 400$ °С не виявлено. Проведені експерименти показують, що підвищення температури вище 400 °С призводить до розкладання етилену та утворення нових вуглецевих форм на каталізаторі.

Температурні залежності 35-ВНТ у гідруванні етилену представлено на рис.4.1. Конверсія етилену зростає від 0,2% за 100 °С до 18,5% за 300 °С, а швидкість гідрування етилену зростає від $2,5 \cdot 10^{-9}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$ до $2,1 \cdot 10^{-7}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$ відповідно. При підвищенні температури до 400 °С конверсія знижується до 14,6% і, відповідно, швидкість гідрування зменшується до $1,7 \cdot 10^{-7}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$. Розрахункове значення $E^{эф}$ становить 80 кДж/моль для діапазону температур 100 – 300 °С, що значно вище порівняно з типовими каталізаторами гідрування на основі металів VIII групи. Для порівняння $E_{акт}(Fe) = 30-40$ кДж/моль, $E_{акт}(Ni) = 60-65$ кДж/моль і $E_{акт}(Pt) = 40$ кДж/моль [217-219].

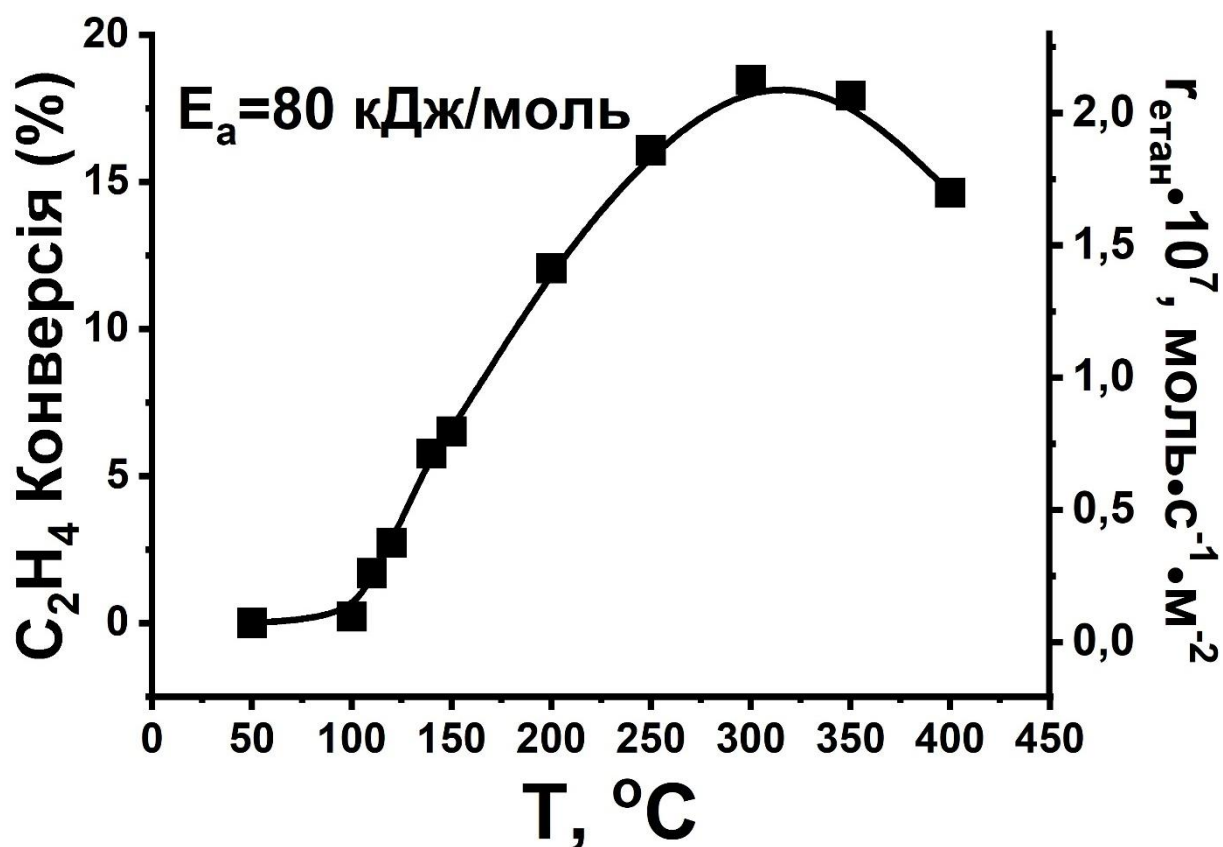


Рис. 4.1. Температурна залежність конверсії етилену та швидкості утворення етану на 35-ВНТ.

З аналізу даних наведених на рис.4.1. випливає наявність не-Аррєніусової залежності за підвищених температур, яка характерна при високих температурах для реакцій гідрування [220-223]. Не-Аррєніусова залежність може бути пов'язана зі зниженням швидкості реакції на поверхні через зменшення покриття поверхні реагентами, а також зі зменшенням енергії активації за рахунок заповнення поверхні реагентами та зміни теплоти адсорбції при високих температурах.[224]. Відповідно, в даному випадку, оскільки експеримент проведений за умов далеких від термодинамічної рівноваги, наявність даного ефекту зумовлено не термодинамічними а кінетичними чинниками.

Максимум на кривій температурної залежності швидкості реакції для ВНТ знаходиться за значно вищої температури порівняно з відповідними значеннями для реакцій гідрування металів. Зокрема, в процесі гідрування етилену на металічному Ni максимум спостерігається за $T \leq 150$ °C. Для гідрування бензолу на Fe або Pd максимум знаходиться біля 200 °C [222,223,225]. Значна різниця в положенні максимуму на температурній залежності швидкості гідрування металів і ВНТ вказує на різницю в покритті поверхні металів і ВНТ реагентами. Останнє, очевидно, свідчить про різницю в природі активних центрів металів і ВНТ у реакціях гідрування.

Появу максимуму швидкості реакції можна пояснити зменшенням покриття поверхні з підвищенням температури. Різницю максимальної швидкості реакції можна пояснити енергією активації десорбції реагенту виходячи з того, що ефективна енергія активації гідрування етилену для ВНТ є вищою та припускаючи що теплота адсорбції етилену і водню і, відповідно, енергія активації десорбції є меншими для ВНТ порівняно з металами. Пояснення різниці в максимумах схематично показано на рисунку 4.2. Зміна температури змінює ступінь покриття поверхні як для металу, так і для ВНТ, таким чином, що крива для ВНТ знаходиться вище відповідної кривої для металу. Протилежна ситуація реалізується для температурної залежності відповідної константи швидкості реакції. В результаті таких двох

протилежних ефектів результуюча швидкість реакції має максимум, який зсувається вправо для твердої речовини з меншою енергією активації поверхневої реакції та меншою енергією активації десорбції.

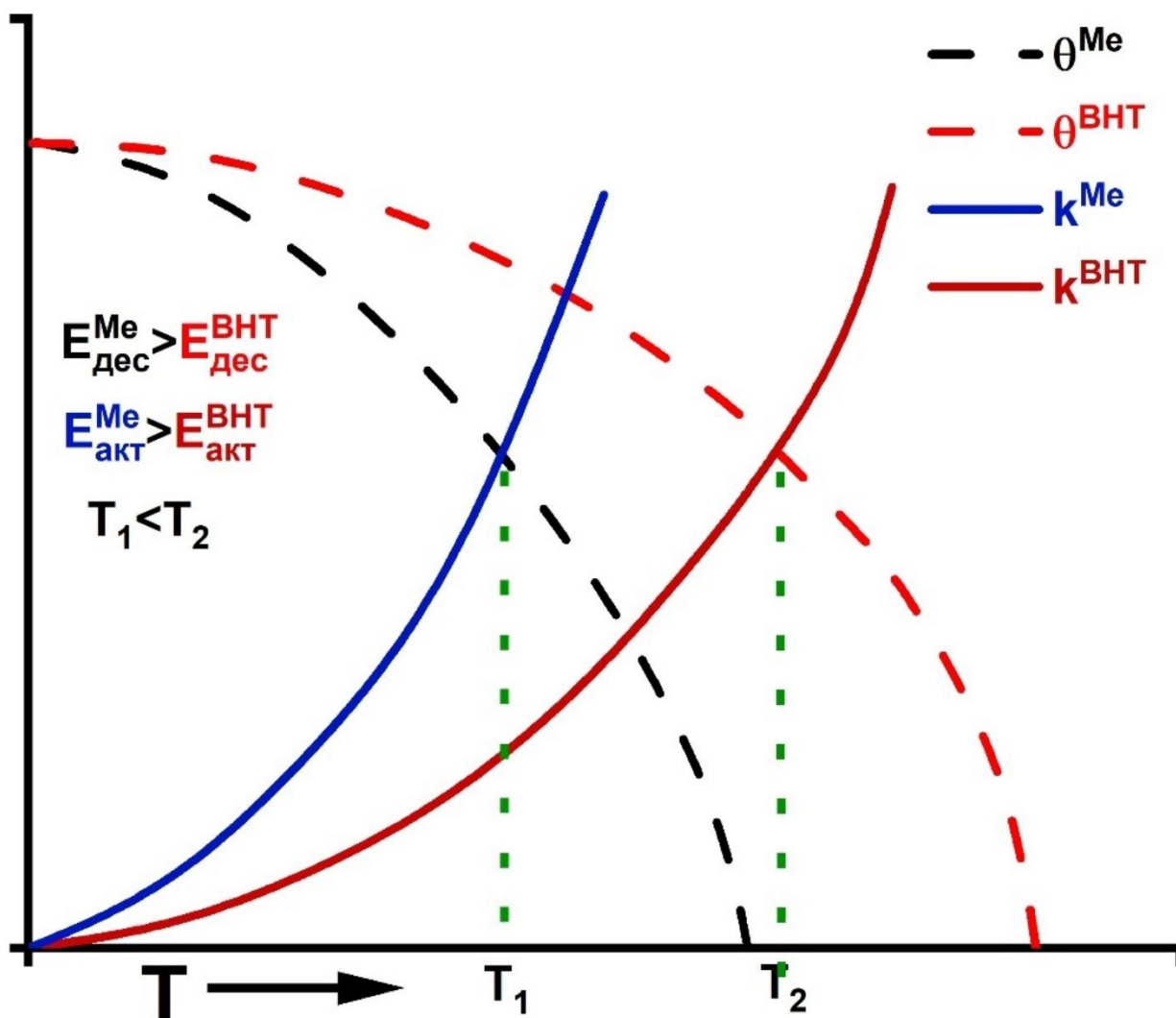
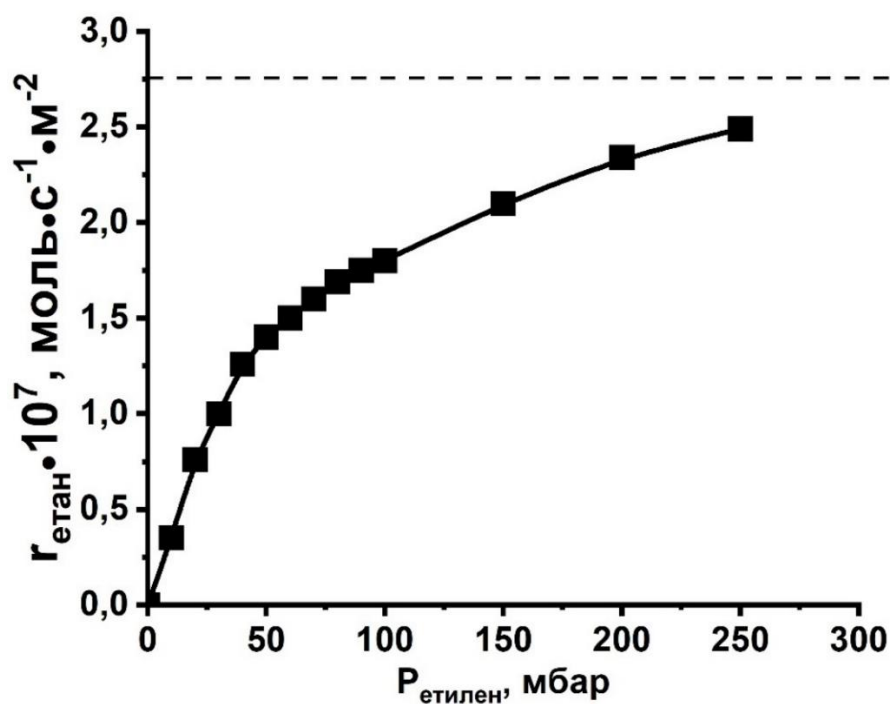
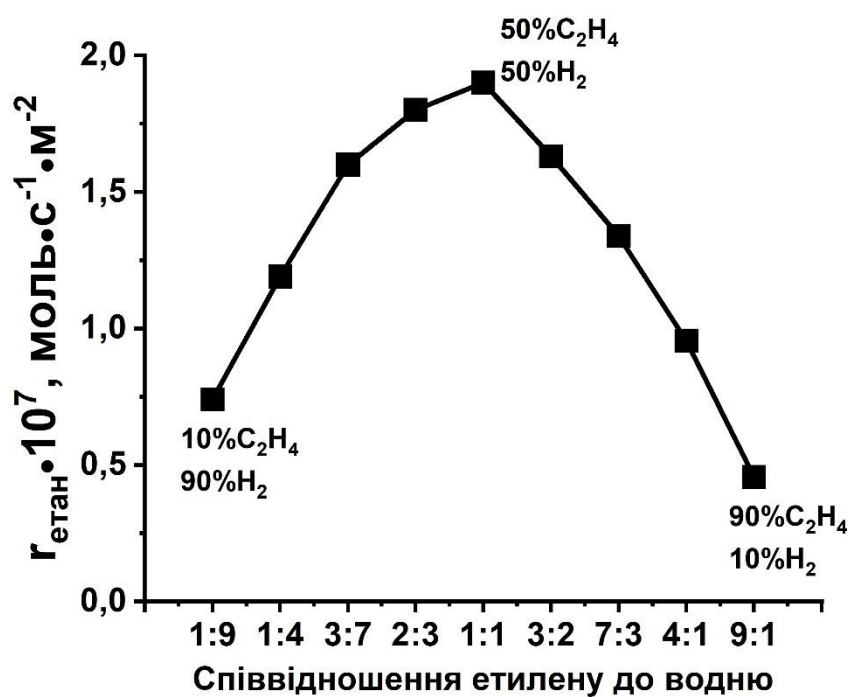


Рис. 4.2. Запропонована модель для пояснення різниці положень максимуму швидкості реакції в температурній залежності для ВНТ і металів в реакціях гідрування;

θ – покриття поверхні; k – константа швидкості реакції; $E_{\text{дес}}$ – енергія активації десорбції; $E_{\text{а}}$ – енергія активації поверхневої реакції; T_x – температура максимуму швидкості реакції.



(а)



(б)

Рис. 4.3. Залежність швидкості від тиску C_2H_4 для гідрування етилену на ВНТ (а) і залежність швидкості утворення етану від співвідношення етилену до водню (б).

Залежність швидкості утворення етану від тиску етилену представлена на рис.4.3.а. Швидкість реакції монотонно зростає зі збільшенням концентрації етилену, досягаючи насичення при високому тиску етилену >300 мбар. Це свідчить про перебіг бімолекулярного процесу, що включає поверхневу реакцію H_2 та етилену шляхом механізму Ленгмюра–Хіншельвуда, припускаючи існування двох типів центрів адсорбції. Також така залежність характерна для механізму Елі-Ріділа, у якому етилен може бути адсорбований, але не залучений у подальше перетворення у повехневому шарі. Каталітична поведінка ВНТ відрізняється від поведінки металів. Наприклад, для Pt залежність швидкості реакції від тиску етилену має максимум у діапазоні етилену 1–10 мбар для аналогічних умов, що є наслідком іншого механізму реакції при високому співвідношенні водень/етилен, який може можна представити як бімолекулярний механізм Ленгмюра–Хіншельвуда, припускаючи один тип адсорбційного центру [219].

Залежність швидкості утворення етану від співвідношення етилену до водню представлена на рис.4.3.б Найбільша швидкість реакції відповідає еквімолярному співвідношенню реагентів, яке відповідає стехіометрії реакції. Високий ступінь симетрії залежності може бути ознакою простої бімолекулярної реакції на поверхні. Однак більш детальний аналіз залежності підкреслює вищий порядок реакції щодо водню, ніж етилену, оскільки швидкість реакції збільшується в 2,3 рази з $7,4 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$ для $C_4H_2/H_2=1:9$ до $1,9 \cdot 10^{-7}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$ для $C_4H_2/H_2 = 1:1$ і далі зменшується в 4,2 рази до $4,5 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$ для $C_4H_2/H_2 = 9:1$.

На рис.4.4. представлені результати тестування стабільності 35-ВНТ за умов проведення реакції за температур 300 °С та 400 °С. Аналіз представлених даних показує що 35-ВНТ є стабільними за умов реакції та з часом каталітична активність не зазнає змін що свідчить про стабільність активних центрів та відсутність завуглецювання.

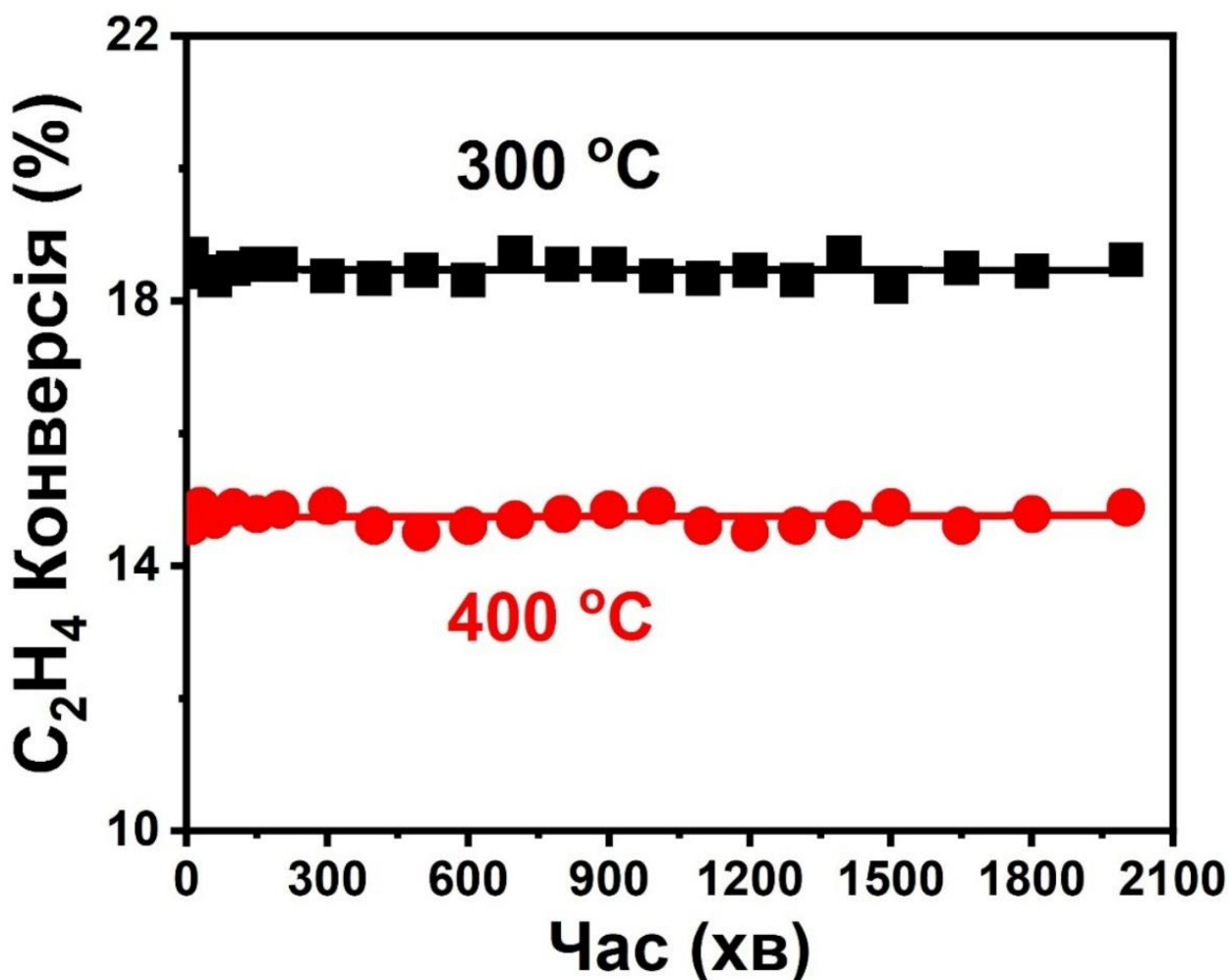


Рис. 4.4. Стабільність 35-ВНТ у гідруванні етилену за різних температур.

На рис.4.5. представлені результати дослідження стабільності 35-ВНТ при гідруванні етилену при різному співвідношенні етилен/водень. Процес проводили при послідовній зміні співвідношення етилен/водень таким чином щоб 35-ВНТ знаходились або у надлишку водню, або у надлишку етилену. 35-ВНТ проявляють дуже високу стабільність за умов багаторазової зміни складу реакційної суміші. За умов надлишку етилену, у реакційній суміші етилен на поверхні металів зазнає глибоких перетворень що супроводжується перебігом реакцій дегідрування з утворення проміжних сполук дегідрування та завуглецювання поверхні металів. Перебіг таких процесів також реалізується і для інших органічних сполук, внаслідок чого процеси гідрування органічних сполук у промисловості реалізуються у надлишку водню. Таким чином, висока

стабільність 35-ВНТ у надлишку етилену вказує на принципову відмінність у природі каталітичної активності вуглецевих наноматеріалів та металів.

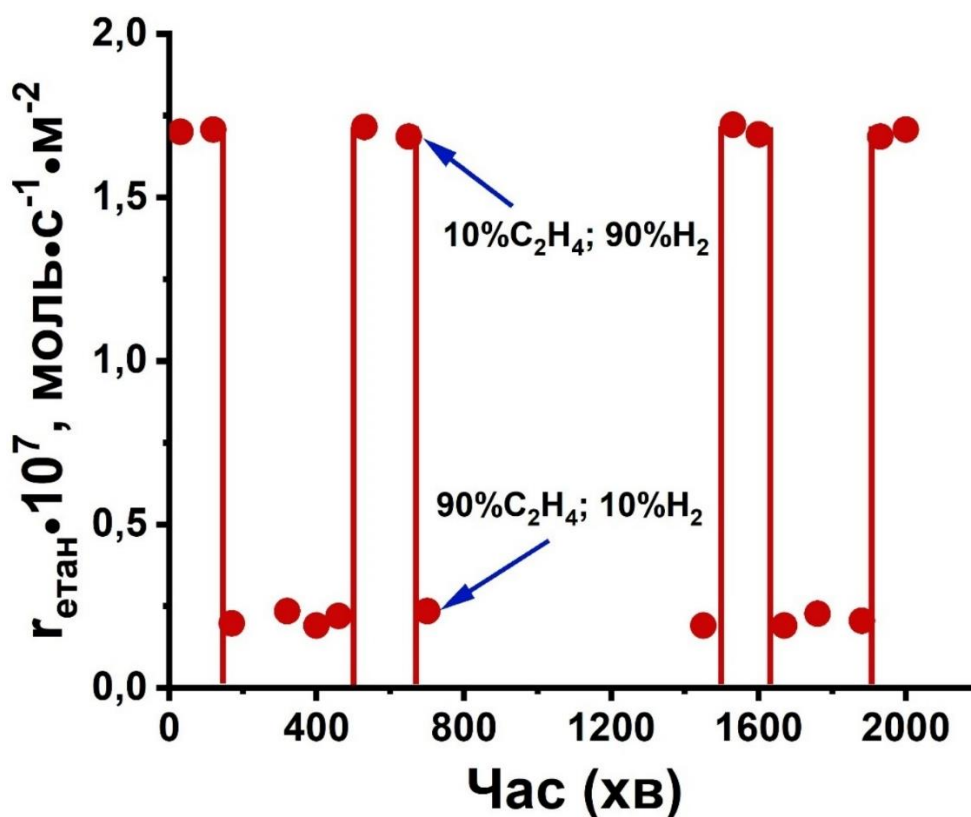


Рис. 4.5. Стабільність 35-ВНТ при гідруванні етилену при різному співвідношенні етилен/водень; умови реакції: 400 °С; швидкість потоку = 50 мл/хв.

Отримані результати свідчать про те, що каталітичний процес відбувається на вуглецевих нанотрубках з достатньо високою дефектністю, а також з наявністю гідроксильних і карбонільних поверхневих груп. Припускаючи, що домішки Ni не активні в реакції гідрування через їх інкапсуляцію всередині ВНТ, що добре узгоджується з різкою різницею каталітичної поведінки ВНТ та Ni, обговорених вище.

ВНТ були отримані методом хімічного осадження з газової фази з використанням каталізатора Ni/CaO. Очищення ВНТ шляхом обробки азотною кислотою приводить до розчинення каталізатора, але домішки Ni, інкапсульовані у ВНТ, залишаються. Отже, цілком можливо, що присутність

Ni у слідових кількостях може бути відповідальною за каталітичну активність у гідруванні етилену. Щоб перевірити можливу роль домішки Ni, ВНТ було досліджені методом імпульсної хемосорбції CO, окислення CO, гідрування CO та було досліджено каталітичну активність 35-ВНТ у реакції водяного зсуву (РВЗ).

Отримані результати показали, що не спостерігається хемосорбції CO на 35-ВНТ, а також каталітичної активності 35-ВНТ в окисленні CO киснем, у гідруванні CO та у РВЗ. Такі результати показують, що в зразках відсутня активна поверхня металічного Ni. Також варто зазначити, що ВНТ демонструють високу стабільність у багатих на етилен сумішах за підвищених температурах, тоді як металеві каталізатори втрачають свою активність через утворення вуглецевих відкладень [226,227]. Оскільки Ni у зазначених процесах характеризується високою каталітичною активністю за зазначених умов, можна зробити висновок, що домішки Ni, які інкапсульовані всередині нанотрубок, не є каталітично активними [228-230]. Результати дозволяють зробити висновок, що домішки Ni, які інкапсульовані всередині нанотрубок, не проявляють активність в каталітичному процесі, що добре узгоджується з даними хемосорбції CO.

На рис.4.6. наведено температурні залежності швидкості утворення етану для різних ВНТ. Активація ВНТ та встановлення каталітичних властивостей зразків проводилось у строго однакових умовах. Порівняння швидкостей утворення етану 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 для всіх ВНТ досягаються за температур 300-350 °C а саме, $4,28 \cdot 10^{-7}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$ для 35-ВНТ, $3,32 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$ для 23-ВНТ та $6,49 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$ для 13-ВНТ. Відповідно, в залежності від структурних характеристик та стану поверхні, каталітична активність ВНТ може відрізнятись на порядок, або більше, при

чому не спостерігається прямої кореляції між каталітичною активністю та діаметром ВНТ.

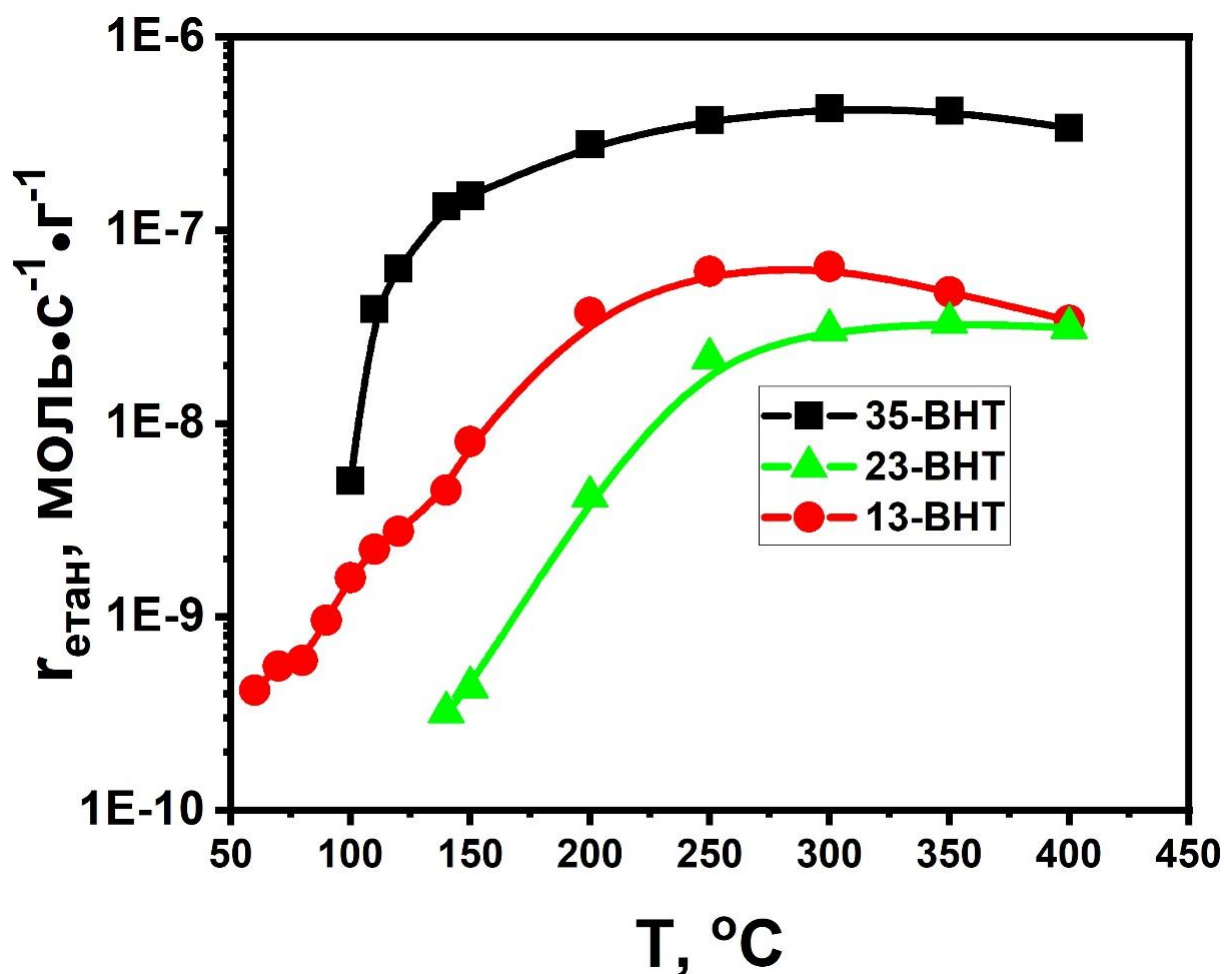


Рис. 4.6. Порівняння каталітичної активності 35-ВНТ, 23-ВНТ та 13-ВНТ у реакції гідрування етилену.

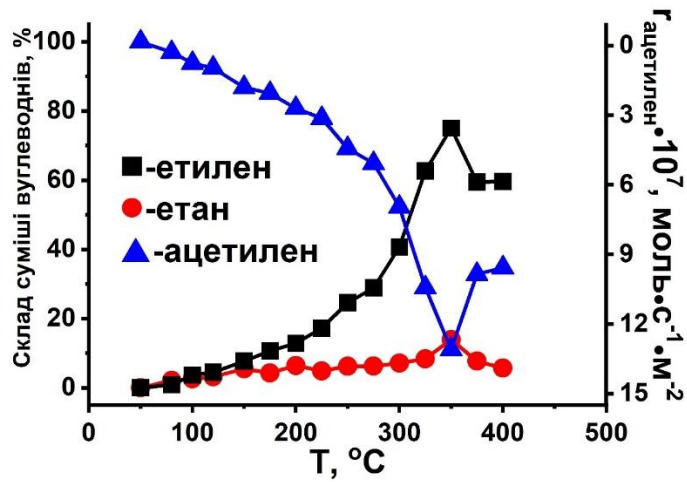
Таким чином, ВНТ характеризуються високою стабільністю у порівнянні з типовими каталізаторами гідрування в обох атмосферах, багатих воднем і етиленом. Така властивість ВНТ відкриває нові можливості для застосування каталізаторів на основі вуглецевих нанотрубок у реакції гідрування за високих температур, зокрема, за умов в яких відбувається дезактивація металовмісних каталізаторів за рахунок завуглецювання.

4.3 Каталітична активність та селективність ВНТ у гідруванні ацетилену

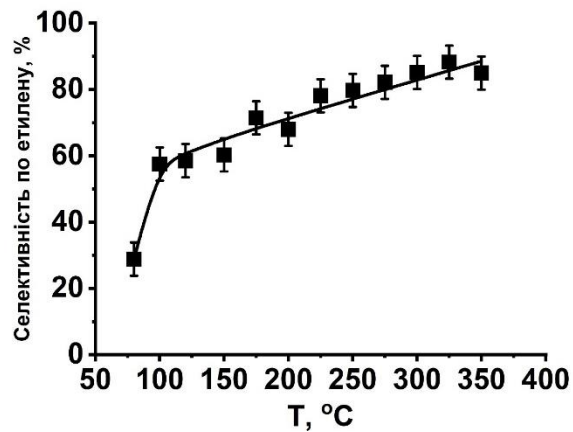
На рис.4.7. представлені результати дослідження каталітичних властивостей 35-ВНТ у гідруванні ацетилену. Конверсія ацетилену зростає з 3% за 80°C до 90% за 350°C, а швидкість гідрування зростає з $4,7 \cdot 10^{-8}$ моль*с⁻¹*м⁻² до $1,4 \cdot 10^{-6}$ моль*с⁻¹*м⁻² відповідно. Подальше підвищення температури призводить до зниження конверсії до 65% за 400 °С. За більш високих температур ацетилен розкладається в реакторі, ймовірно, з утворенням олігомеризованих сполук на поверхні 35-ВНТ. Селективність за етиленом різко зростає за низьких температурах з 30% за 80°C до 60% при 100°C, а потім поступово зростає до 85% за 350°C і 90% за 400°C.

На рис.4.7.в. наведено залежності швидкості утворення етилену та етану від концентрації ацетилену. Обидві залежності характеризуються максимумом за концентрації ацетилену 0,4%. Максимальна швидкість утворення етилену та етану становить $1,2 \cdot 10^{-6}$ моль*с⁻¹*м⁻² і $2,1 \cdot 10^{-7}$ моль*с⁻¹*м⁻² відповідно. Подальше збільшення концентрації ацетилену призводить до зниження швидкості утворення продуктів реакції. На рис.4.8. наведено залежність селективності за етиленом в залежності від концентрації ацетилену. Селективність до етилену слабо залежить від концентрації ацетилену і становить близько 90%.

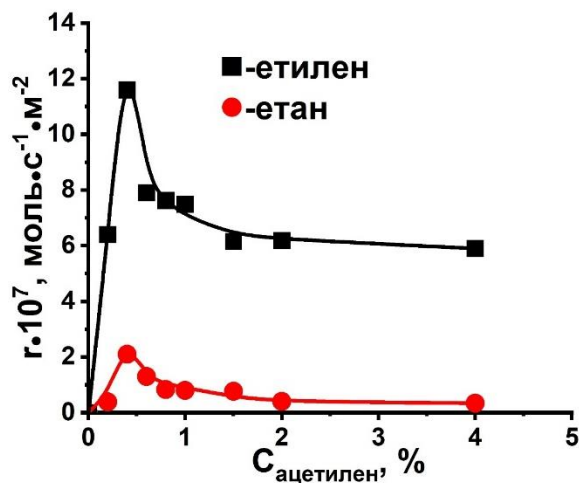
Зменшення конверсії етилену за високих температур зазвичай спостерігається для реакцій гідрування і може бути пов'язано з кількома причинами [221,224,231]. Термодинамічні обмеження у такому діапазоні температур для гідрування алкенів і ацетиленів відсутні. Необоротні зміни структури поверхні каталізатора можна виключити завдяки попередній обробці зразка *in situ* та умовам каталітичного експерименту, а саме встановлення каталітичної активності від високої до низької температури. Можна припустити, що видиме зниження швидкості реакції за високих температурах викликане зменшенням покриття реагуючих субстратів на поверхні ВНТ.



(a)



(б)



(в)

Рис.4.7. (а) Температурні залежності швидкості витрати ацетилену та утворення етилену/етану на 35-ВНТ; (б) Температурна залежність селективності до етилену; (в) Залежність швидкості утворення етилену та етану від концентрації ацетилену.

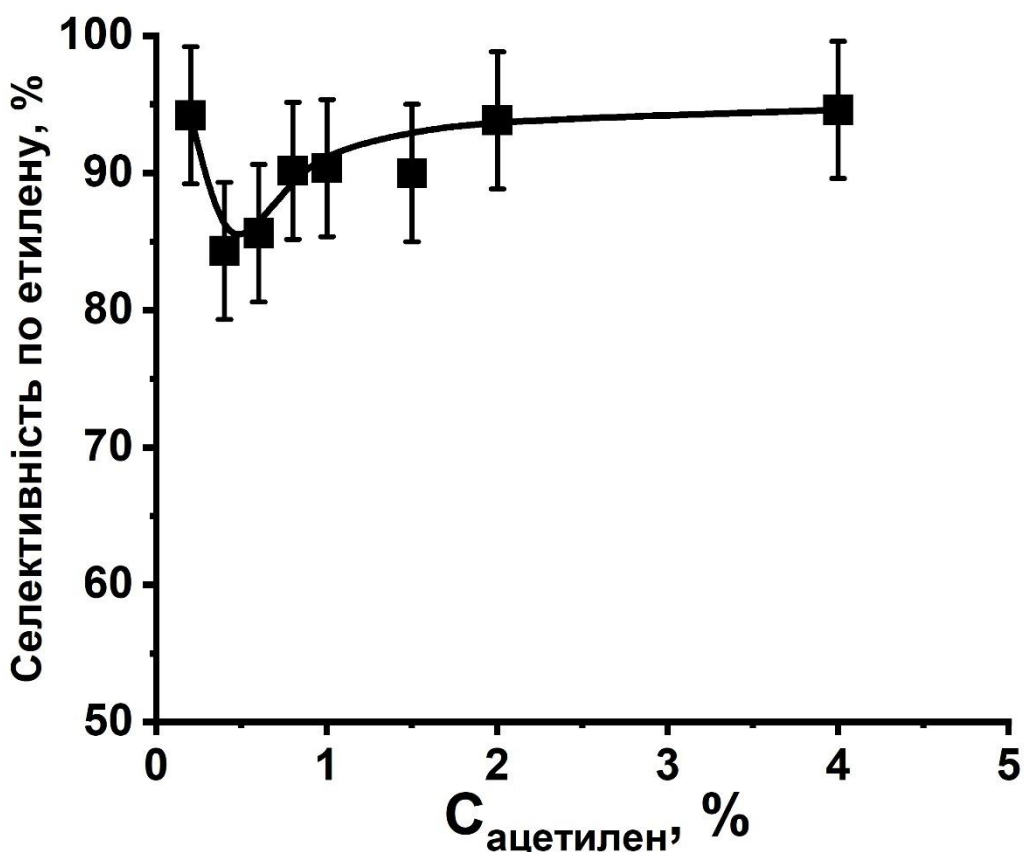


Рис.4.8. Залежність селективності за етиленом від концентрації ацетилену за 350 °С.

Підвищення селективності за етиленом за високих температур вказує на вищу енергію активації для десорбції етилену порівняно з енергією активації поверхневої реакції. Подібні закономірності гідрування ацетилену мають місце і на металевих катализаторах, що може свідчити про подібність адсорбції ацетилену та етилену на поверхні металу та 35-ВНТ [232,233]. Представлений на рис.4.7. вплив концентрації ацетилену на швидкість утворення продуктів є типовим для механізму Ленгмюра–Хіншельвуда, який вказує на те, що ацетилен і етилен, а також водень адсорбуються на поверхні ВНТ на одному типі активних центрів. Поява максимуму швидкості утворення продуктів при низьких концентраціях ацетилену свідчить про те, що константа адсорбції ацетилену значно перевищує константу адсорбції водню. Характер залежності селективності етилену від концентрації ацетилену свідчить про те, що

відношення концентрації ацетилену на поверхні до концентрації етилену на поверхні є майже постійним.

Таблиця 4.2. Зміна конверсії ацетилену в часі в гідруванні ацетилену для невідновлених 35-ВНТ.

Час, хв	Конверсія ацетилену, %
0	10
15	43
30	71
45	83
60	90

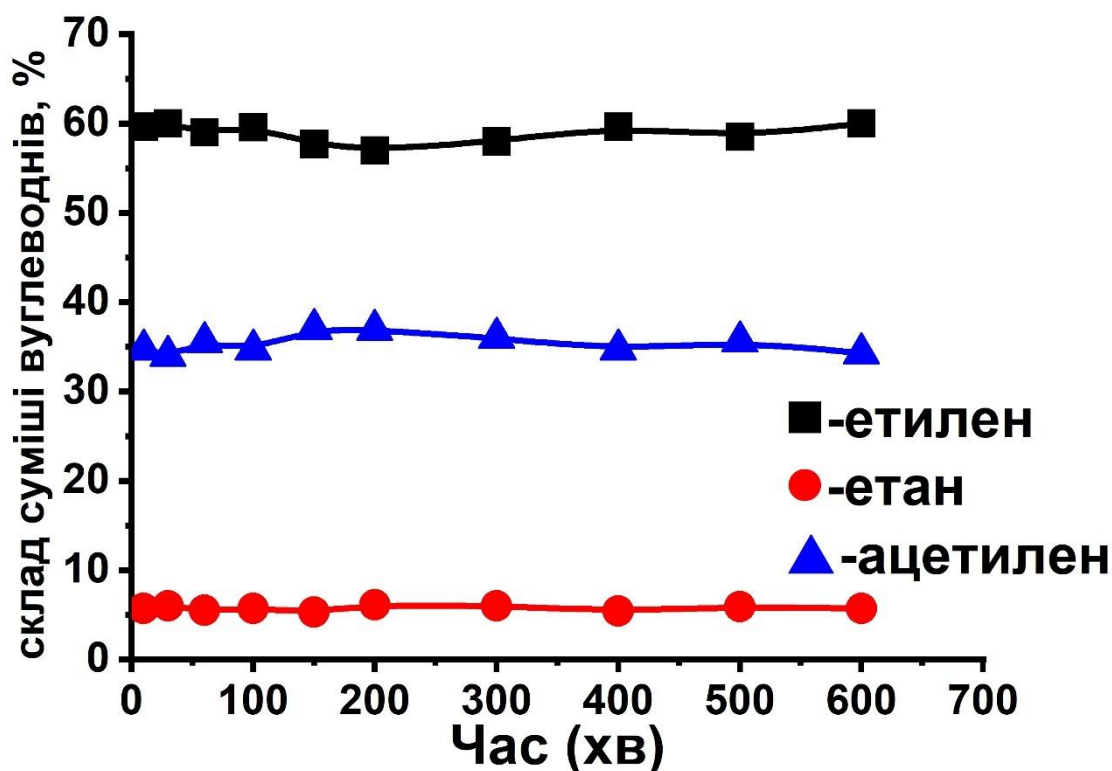


Рис.4.9. Стабільність роботи 35-ВНТ в часі у реакції гідрування ацетилену.

У таблиці 4.2. представлено зміну конверсії ацетилену у часі для 35-ВНТ за умов проведення реакції з невідновленим зразком. Аналіз представлених

даних свідчить, що при обробці зразка відбувається його активація. А саме, початкова конверсія ацетилену становить 10% і зростає до 90% впродовж години. Така зміна каталітичної активності свідчить про необхідність попередньої активації ВНТ для досягнення стабільної каталітичної активності. На рис.4.9. наведено результати встановлення стабільності 35-ВНТ в часі. На підставі представлених даних можна стверджувати що стабільність каталітичної активності 35-ВНТ за умов реакції гідрування ацетилену є високою.

Таблиця 4.3. Поверхневі кисневмісні функціональні групи для вихідних та відновлених 35-ВНТ, визначених титруванням за методом Бьома.

Функціональні групи, мкмоль/г	Вихідні 35-ВНТ (концентрація груп, нм⁻²)	Відновлені 35-ВНТ (концентрація груп, нм⁻²)
Гідроксильні	58 (0,42)	29 (0,11)
Лактонні	33 (0,23)	0
Карбоксильні	27 (0,20)	0
Основні центри	24 (0,17)	70 (0,25)

У таблиці 4.3. представлено значення концентрацій поверхневих кисневмісних функціональних груп для вихідних та відновлених 35-ВНТ, визначених титруванням за методом Бьома. В процесі синтезу ВНТ, зокрема 35-ВНТ, очищаються від каталізатора кип'ятінням в азотній кислоті. Така обробка приводить до суттєвої функціоналізації поверхні різноманітними кисневмісними функціональними групами. Значну частку таких кисневмісних функціональних груп становлять карбоксильні групи. В процесі обробки

воднем за підвищених температур, наприклад 400 °С, загальна концентрація поверхневих кисневмісних груп зменшується, а деякі групи, такі як карбоксильні, зовсім зникають внаслідок їх термічної деструкції яка супроводжується відщепленням CO₂, або CO для інших типів функціональних груп. Таким чином, збільшення каталітичної активності 35-ВНТ у гідруванні ацетилену при їх відновленні пов'язано зі зміною стану поверхні що, частково, проявляється у зникненні поверхневих карбоксильних та лактонних груп.

Таким чином, на прикладі реакції гідрування ацетилену показано, що багат шарові вуглецеві нанотрубки є каталізатором гідрування як подвійних, так і потрійних зв'язків вуглець-вуглець у газовій фазі. Каталітичне перетворення відбувається на поверхні ВНТ з достатньо високою дефектністю, низьким вмістом кисню і основною поверхнею за наявності гідроксильних і карбонільних груп. Найвища швидкість реакції спостерігається за 350°С із селективністю до етилену 85%.

4.4 Властивості відновленого оксиду графену в реакціях гідрування етилену та ацетилену

Температурні залежності каталітичної активності в реакції гідрування етилену А-ВОГ-Н₂, F-ВОГ-Н₂, G-ВОГ-Н₂ та А-ВОГ-t-Н₂ представлені на Рис.4.10. У випадку використання А-ВОГ-Н₂ початок перетворення етилену в етан фіксується за 100°С та становить менше 1%. Подальше збільшення температури приводить до монотонного збільшення конверсії до 57% за 400°С, яка відповідає швидкості $2,5 \cdot 10^{-8}$ моль·с⁻¹·м⁻². Мінімальною температурою конверсії етилену на G-ВОГ-Н₂ є 80°С. Зі збільшенням температури збільшується утворення етану, яка досягає максимального значення $8 \cdot 10^{-8}$ моль·с⁻¹·м⁻², що відповідає 40% конверсії, за 300°С. Подальше збільшення температури до 400°С призводить до зменшення швидкості утворення етану. Конверсія для зразка А-ВОГ-t-Н₂ менша за 1% за 250°С. Підвищення температури до 400°С призводить до монотонного збільшення

конверсії, яка досягає 4%, та що відповідає швидкості гідрування етилену $1,4 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$. Зразок F-ВОГ-Н2 серед представлених матеріалів не проявляє каталітичної активності в реакції гідрування етилену в температурному діапазоні 25–400°C. Значення E^{ef} для зразків A-ВОГ-Н2, A-ВОГ-t-Н2, та G-ВОГ-Н2 знаходиться в діапазоні 31–45 кДж/моль. Порівняння одержаних значень E^{ef} показує, що E^{ef} для ВОГ-1 є значно більшою, що може бути обумовлено значно вищим ступенем окислення ВОГ-1 у порівнянні з іншими зразками ВОГ.

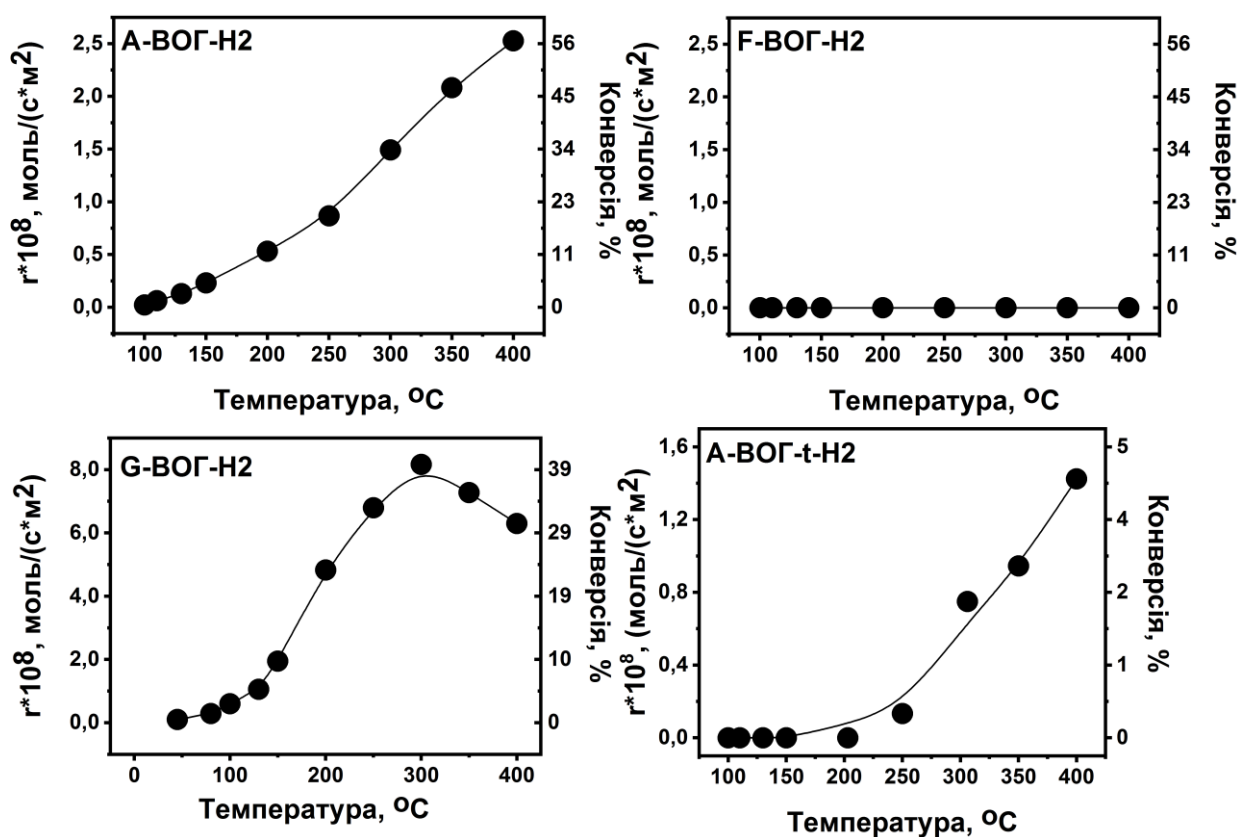


Рис.4.10. Температурні залежності конверсії та швидкості конверсії етилену на зразках A-ВОГ-Н2, F-ВОГ-Н2, G-ВОГ-Н2 та A-ВОГ-t-Н2. Наважки зразків становлять 150 мг, 280 мг, 80 мг та 40 мг, відповідно. ($v_{\text{потік}}=50$ мл/хв; 90% H₂,10% C₂H₄);).

На Рис.4.11. представлені температурні залежності конверсії, швидкості реакції утворення продуктів гідрування та селективностей по продуктам в

реакції гідрування на зразках А-ВОГ-Н₂, F-ВОГ-Н₂, G-ВОГ-Н₂ та А-ВОГ-t-Н₂. Швидкість утворення етилену ($r_{C_2H_4}$) на А-ВОГ-Н₂ зростає від 0 за 100°C до $2,2 \cdot 10^{-7}$ моль·с⁻¹·м⁻² за 300°C, що відповідає 76% конверсії ацетилену в етилен. Температура мінімальної конверсії ацетилену в етан, яка складає 4% та відповідає швидкості $1,1 \cdot 10^{-8}$ моль·с⁻¹·м⁻², становить 250°C. Подальше підвищення температури приводить до збільшення конверсії в етан до 16% та відповідної швидкості $r_{C_2H_6}$ $4,5 \cdot 10^{-8}$ моль·с⁻¹·м⁻² за 375°C, які зменшуються за 400°C. Швидкість утворення метану (r_{CH_4}) за 200°C та 400°C становить $4,3 \cdot 10^{-9}$ моль·с⁻¹·м⁻² та $2,2 \cdot 10^{-8}$ моль·с⁻¹·м⁻², відповідно. Селективність за етиленом $S(C_2H_4)$ становить більше 99% в інтервалі температур 100—175°C та починає монотонно зменшуватись до 78% за температури 400°C. Селективність за метаном та етаном досягає 7 та 15%, відповідно, за температури 400°C.

Швидкість утворення етилену на F-ВОГ-Н₂ зі зростанням температури до 400°C монотонно збільшується до $2,0 \cdot 10^{-7}$ моль·с⁻¹·м⁻², що відповідає 66% конверсії ацетилену в етилен. Величина $r_{C_2H_6}$ проходить через максимальне значення $8,3 \cdot 10^{-8}$ моль·с⁻¹·м⁻² за температури 175°C. Швидкість утворення метану r_{CH_4} досягає $4,6 \cdot 10^{-8}$ моль·с⁻¹·м⁻² за температури 400°C, що відповідає 15% конверсії ацетилену в метан. Селективність за етиленом монотонно збільшується зі зростанням температури та досягає максимуму 98% за 325°C. Зростання температури призводить до зменшення селективності за етаном від 9% за 150°C до 0 за 400°C. Селективність за метаном із підвищенням температури зростає до 19% за 400°C.

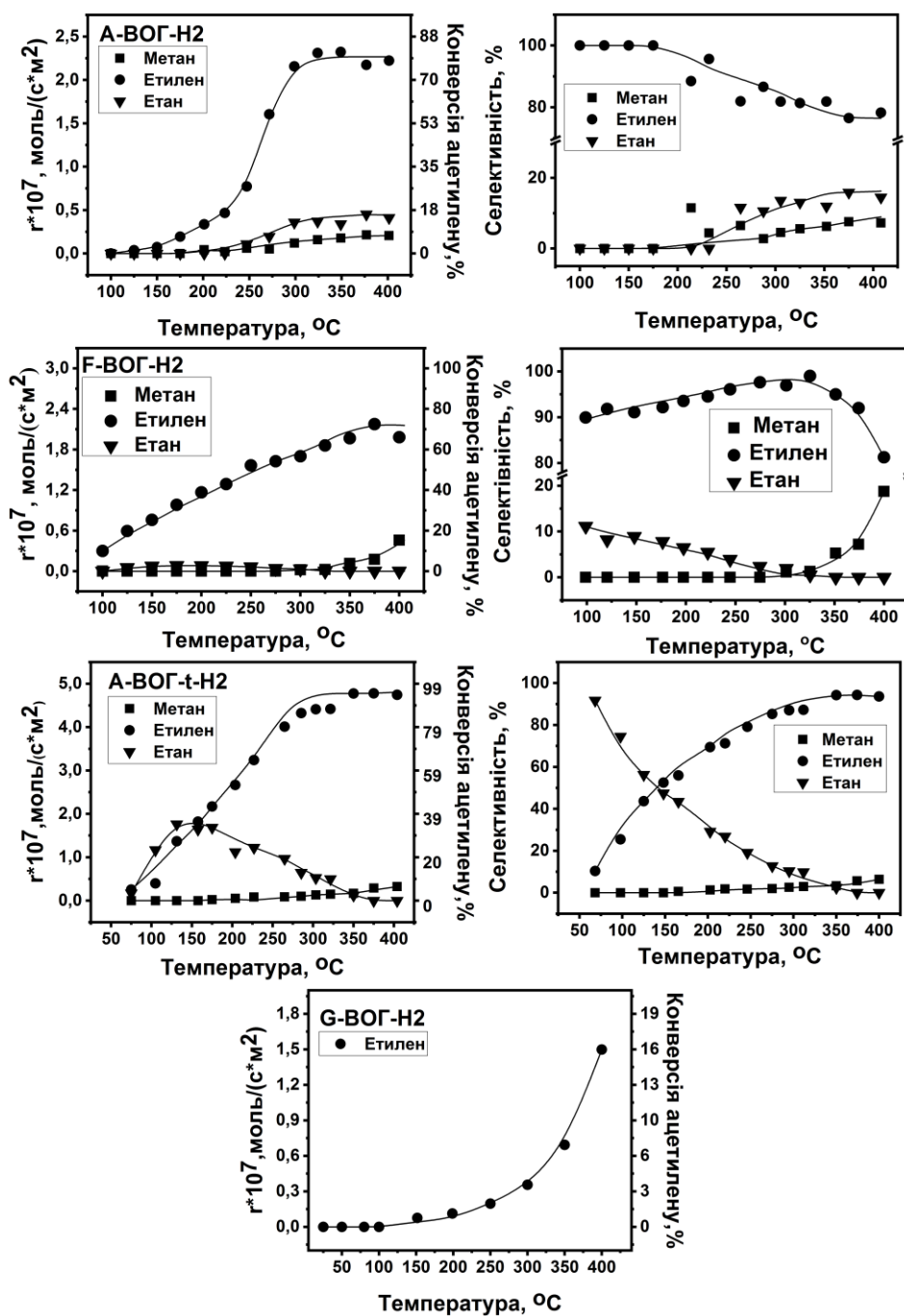


Рис.4.11. Температурні залежності конверсії C_2H_2 , швидкості утворення CH_4 , C_2H_4 та C_2H_6 та селективностей для зразків А-ВОГ-Н2, F-ВОГ-Н2, G-ВОГ-Н2 та А-ВОГ-t-Н2 в реакції гідрування ацетилену. Наважки зразків становлять 500 мг, наважка G-ВОГ-Н2 становила 130 мг. $v_{\text{потік}}=50$ мл/хв; 40% He, 10% H_2 , 0,4% ацетилену.

Підвищення температури для А-ВОГ-t-Н2 в інтервалі 100—350°C супроводжується монотонним збільшенням $r_{C_2H_4}$ до $4,7 \cdot 10^{-7}$ моль·с⁻¹·м⁻², що

відповідає 94% конверсії C_2H_2 в C_2H_4 . Швидкість утворення етану досягає максимального значення за $125^\circ C$ $1,8 \cdot 10^{-7}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$, яке зменшується із підвищенням температури. Величина r_{CH_4} монотонно збільшується до $3,2 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$ за $400^\circ C$, що відповідає 6% конверсії ацетилену в метан. Збільшення температури призводить до збільшення селективності за етиленом та метаном до 94% та 6% за $400^\circ C$, відповідно. Конверсія ацетилену в етилен при гідруванні ацетилену на G-BOГ-H2 характеризується монотонним збільшенням до 16% за $400^\circ C$, що відповідає $1,5 \cdot 10^{-7}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$. На підставі аналізу температурних залежностей було розраховано величини A та E^{ef} утворення етилену в реакції гідрування ацетилену, значення яких знаходяться в діапазоні 20-45 кДж/моль.

З метою з'ясування можливої кінетичної схеми реакції, яка вказує на тип механізму проаналізовано залежності швидкості утворення етилену, етану та метану від концентрації ацетилену. Концентраційні залежності швидкостей утворення C_2H_4 , C_2H_6 та CH_4 та селективностей по цим продуктам на каталізаторах A-BOГ-H2, F-BOГ-H2 та A-BOГ-t-H2 наведено на Рис.4.12. Залежність $r_{C_2H_4}$ від концентрації ацетилену для A-BOГ-H2 є зворотнопропорційною та змінюється від $7,6 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$ за 0,2% C_2H_2 до $3,2 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$ за 2% C_2H_2 . Концентраційні залежності $r_{C_2H_6}$ та r_{CH_4} характеризуються наявністю максимумів $1,8 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$ та $1,2 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$ за 0,4% та 0,8% C_2H_2 , відповідно. Селективність за етиленом становить $(83 \pm 5)\%$ в наведеному діапазоні концентрацій C_2H_2 . Селективність за етаном із збільшенням концентрації етану зменшується до 0%, а $S(CH_4)$ — збільшується до 17% за концентрації ацетилену 2%.

Швидкості $r_{C_2H_4}$, $r_{C_2H_6}$ та r_{CH_4} реакції гідрування ацетилену на A-BOГ-t-H2 характеризуються лінійними залежностями від концентрації C_2H_2 . Швидкості утворення етилену, етану та метану лінійно зростають до $4,6 \cdot 10^{-6}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$, $0,5 \cdot 10^{-6}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$ та $0,1 \cdot 10^{-7}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$, відповідно. Селективності за кожним продуктом лишаються сталими, та становлять 90%, 8% та 2% за етиленом, етаном та метаном, відповідно.

Швидкості реакцій утворення етилену, етану та метану на F-BOГ-Н2 лінійно збільшуються зі збільшенням концентрації ацетилену. Збільшення концентрації ацетилену до 2% призводить до збільшення $r_{C_2H_4}$, $r_{C_2H_6}$ та r_{CH_4} до $6,9 \cdot 10^{-7}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$, $0,6 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$ та $2,4 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$, відповідно. Селективність за етиленом є стабільною на всьому концентраційному інтервалі та становить 96—97%. Залежності селективності за етиленом та метаном є подібними до випадку А-BOГ-Н2. Селективність за етаном зменшується від 3% до $\ll 1\%$ зі збільшенням концентрації ацетилену, а $S(CH_4)$ збільшується до 3% із підвищенням концентрації C_2H_2 .

Залежності швидкості $r_{C_2H_4}$ та $r_{C_2H_6}$ від концентрації C_2H_2 характеризуються наявністю максимумів. Наявність максимуму залежності швидкості гетерогенної каталітичної реакції від концентрації реагенту за умови надлишку іншого реагенту може вказувати на те, що обидва реагенти адсорбуються на одному й тому ж типі активних центрів. Концентраційні залежності, отримані на F-BOГ-Н2 та А-BOГ-t-Н2, показують, що процес може перебігати згідно моделі Ленгмюра-Хіншелвуда, так і моделі Ілі-Ріділа. Утворення метану свідчить про хемосорбцію ацетилену, що може вказувати на реалізацію механізму Ленгмюра-Хіншелвуда на F-BOГ-Н2 та А-BOГ-t-Н2.

Згідно моделі Ленгмюра-Хіншелвуда, положення максимуму концентраційної залежності швидкості гетерогенної бімолекулярної реакції у випадку конкурентної адсорбції реагентів визначається константою адсорбції одного з реагентів згідно рівняння $C(A)_{max} = 1/K_A$, де $C(A)_{max}$ – концентрація реагенту А, яка відповідає максимальній швидкості реакції та K_A – константа адсорбції реагенту А [234]. Максимуму $r_{C_2H_4}$ на А-BOГ-Н2 відповідає менша концентрація C_2H_2 , порівняно з положенням максимуму $r_{C_2H_6}$. Таким чином, можна зробити висновок, що константа адсорбції ацетилену є більшою за константу адсорбції етилену. Лінійний характер концентраційних залежностей $r_{C_2H_4}$ та $r_{C_2H_6}$ може бути обумовлений суттєво меншими величинами констант адсорбції C_2H_2 та C_2H_4 на F-BOГ-Н2 та А-BOГ-t-Н2. Особливістю А-BOГ-Н2 є найбільший вміст графітоподібних атомів азоту, А-

ВОГ-t-H₂ не містить азоту, а особливістю F-ВОГ-H₂ є наявність піридинових циклів. Таким чином, можна припустити, що збільшення вмісту графітоподібних атомів азоту призводить до зростання константи адсорбції ацетилену та етилену, а відсутність азоту та наявність піридинових груп можуть сприяти зменшенню таких констант адсорбції, що потребує подальших досліджень.

Гідрування ацетилен-етиленової суміші із відповідним співвідношенням ацетилену до етилену 1:9 реалізовано на двох каталізаторах A-ВОГ-t-H₂ та F-ВОГ-H₂ у температурному діапазоні 300—400°С. Такий інтервал температур було обрано, оскільки в ньому відбувається найбільш інтенсивне утворення метану. Селективності за етиленом, етаном та метаном для такого процесу було розраховано за рівняннями 5.1, 5.2 та 5.3, відповідно:

$$S(C_2H_4) = \frac{n_2(C_2H_4) - n_1(C_2H_4)}{n_1(C_2H_2) - n_2(C_2H_2)} \quad (5.1)$$

$$S(C_2H_6) = \frac{n_2(C_2H_6) - n_1(C_2H_6)}{n_1(C_2H_2) - n_2(C_2H_2)} \quad (5.2)$$

$$S(CH_4) = 1 - S(C_2H_4) - S(C_2H_6) \quad (5.3)$$

де, $n_1(C_2H_2)$ – концентрація ацетилену у початковій газовій суміші; $n_2(C_2H_2)$ – концентрація ацетилену у реакційній суміші; $n_1(C_2H_4)$ – концентрація етилену у початковій газовій суміші; $n_2(C_2H_4)$ – концентрація етилену у реакційній суміші; $n_1(C_2H_6)$ – концентрація етану у початковій газовій суміші; $n_2(C_2H_6)$ – концентрація етилену у реакційній суміші.

На Рис.4.12 представлено залежності складу суміші після реакції на каталізаторах та селективності по відповідним продуктам. Гідрування суміші C₂H₂-C₂H₄ на A-ВОГ-t-H₂ призводить до повного перетворення ацетилену. Підвищення температури призводить до монотонного збільшення вмісту етилену до 99%, зменшення вмісту етану до 0,2% та збільшення вмісту метану до 0,8% за 400°С. Селективність за етиленом збільшується до 89% за 400°С.

Селективність за етаном та метаном із підвищенням температури зменшується з 56 до 2% та з 14 до 8%, відповідно.

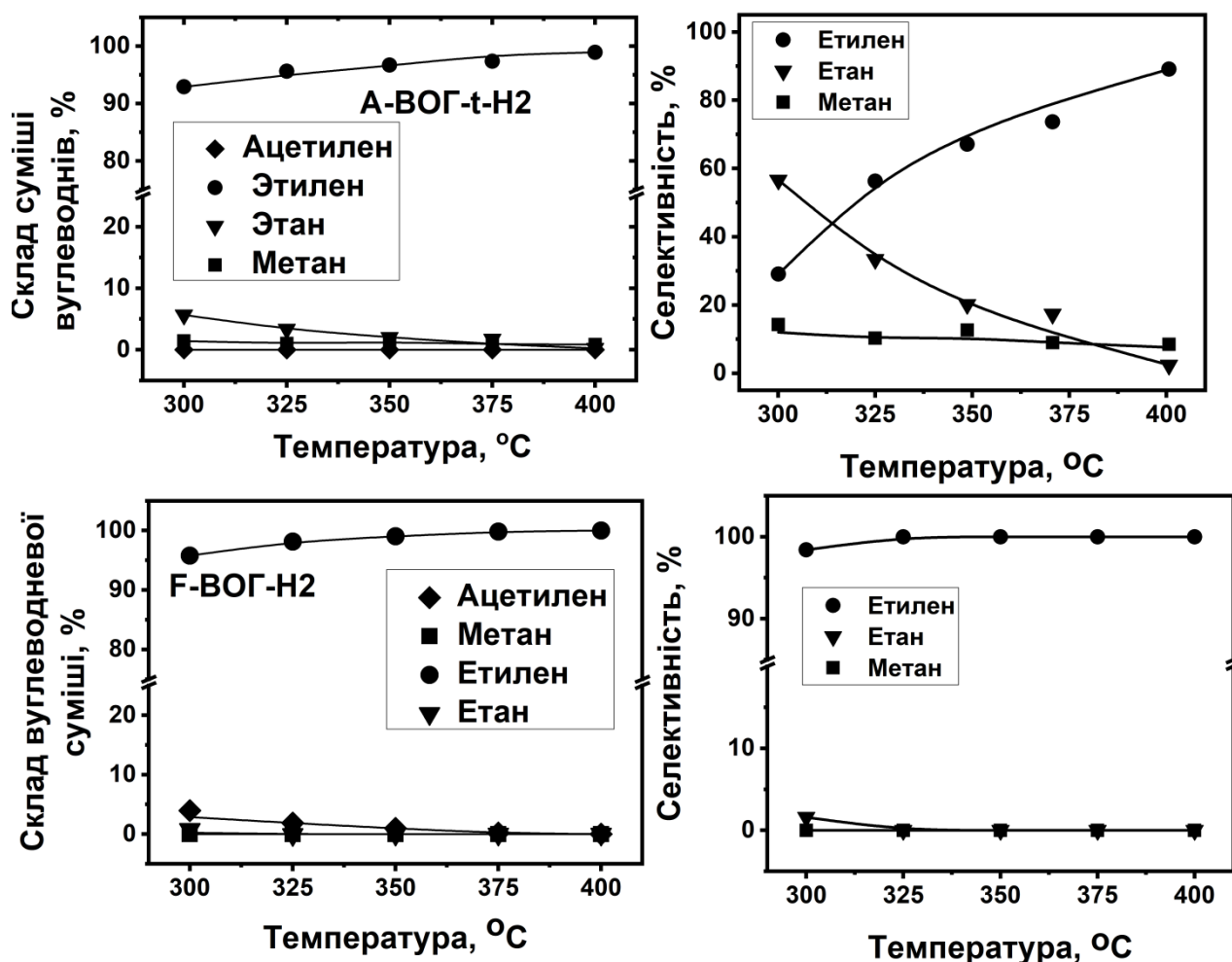


Рис.4.12. Температурна залежність складу суміші вуглеводнів та селективності по продуктам при гідруванні етилен-ацетиленової суміші, (концентрація суміші — 1%) на зразках А-ВОГ-t-H2 та F-ВОГ-H2. Наважка каталізаторів - 500 мг

Гідрування $C_2H_2-C_2H_4$ суміші на F-ВОГ-H2 не супроводжується утворенням помітної кількості метану. Вміст етилену із підвищенням температури до $400^\circ C$ збільшується з 96% до $\gg 99\%$. На відміну від гідрування на А-ВОГ-t-H2, вміст етану не перевищує 0,3% за $300^\circ C$ при проведенні реакції на F-ВОГ-H2. Вміст ацетилену монотонно зменшується до 0% при підвищенні температури. Селективність за етиленом підвищується від 98% до $\gg 99\%$ за $325^\circ C$ та залишається високою в діапазоні $325-400^\circ C$.

Селективність по етану становить 2% за 300°C та стає близькою до 0 в діапазоні температур 325—400°C.

Таким чином, підвищення температури реакції гідрування ацетилен-етиленової суміші на A-BOГ-t-H₂ та F-BOГ-H₂ приводить до збільшення селективності по етилену та зменшення селективності по метану та етану. Зразок F-BOГ-H₂ характеризується значно вищою селективністю по етилену та відсутністю метану в продуктах реакції. На підставі аналізу даних, представлених на Рис.4.12 можна зробити висновок, що головним чинником який забезпечує високу селективність за етиленом є наявність піридинових груп в структурі BOГ, що узгоджується із відсутністю каталітичної активності F-BOГ-H₂ в реакції гідрування етилену. Практична значимість отриманих результатів полягає в тому, що отримані дані можуть бути використані для створення безметалевого каталізатору очистки етилену від домішок ацетилену в процесі промислового одержання етилену.

З метою порівняння каталітичних властивостей отриманих BOГ та літературними даними в Таблиці 4.4 наведені умови проведення реакції гідрування на вуглецевих матеріалах та металовмісних каталізаторах та їх каталітичні характеристики. Графеновий матеріал, отриманий з альгінату та BOГ, синтезований шляхом гідротермального відновлення, характеризуються близькими величинами продуктивності за температури максимальної конверсії, проте величина селективності для зразка №1 є більшою, порівняно із зразком №2 на 37%. Також вказані зразки не було піддано попередній термічній активації в атмосфері водню, що, як було показано в Розділі 4, може призводити до зменшення каталітичної активності.

Показано, що Pd/TiO₂, як наведено в Таблиці 4.4, характеризується високою конверсією ацетилену та селективністю по етилену за 50°C [235]. Каталізатор Au/Al₂O₃ характеризується найнижчою активністю в реакції гідрування ацетилену, на що вказує 50% конверсії C₂H₂ та низька продуктивність реакції. Каталізатор Au/Al₂O₃ характеризується найбільшою селективністю, яка є близькою до 100% в температурному діапазоні 40—

250°C. Зокрема, для каталізатору на основі золота, нанесеного на діоксид титану, конверсія ацетилену зменшується з 100 до 82% протягом 3 годин [236].

Таблиця 4.4. Порівняльні характеристики ВОГ, представлених в даній роботі, графенових матеріалів та металовмісних каталізаторів. T_{max} – температура максимальної конверсії ацетилену.

Зразок	Конверсія C_2H_2 , %	T_{max} , °C	Склад газової суміші*	Продуктивність ² Г _{ацетилен} /($\Gamma_{кат}$ *ГОД)	S(C_2H_4), %	***
Графен (з альгінату)	81	110	$v=17.4 \text{ мл}\cdot\text{хв}^{-1}$. $C_2H_2:H_2:N_2=1:3:90$	1,4	92	94
ВОГ	87.5	110	$v=17.4 \text{ мл}\cdot\text{хв}^{-1}$. $C_2H_2:H_2:N_2=1:3:90$	1,5	55	94
35-ВНТ	12	125	$v=50.2 \text{ мл}\cdot\text{хв}^{-1}$. $C_2H_2:H_2:He=1:50:200$	10	85	
А-ВОГ-т-Н2	100	350	$v=50.2 \text{ мл}\cdot\text{хв}^{-1}$. $C_2H_2:H_2:He=1:50:200$	11,3	91	
А-ВОГ-Н2	100	325	$v=50.2 \text{ мл}\cdot\text{хв}^{-1}$. $C_2H_2:H_2:He=1:50:200$	11,3	81	
Pd/TiO ₂ (1 % Pd)	>98	50	$v=150 \text{ мл}\cdot\text{хв}^{-1}$; $C_2H_2:H_2:N_2=1:3:16$	9,2	81	236
Au/Al ₂ O ₃ (4 % Au)	50	203	$v=40 \text{ мл}\cdot\text{хв}^{-1}$; $C_2H_2:H_2:He=1:2:72$	0,2	>99	237

***склад газової суміші** — загальний потік газів за 1 атм. Співвідношення газів відповідає об'ємному співвідношенню газів.

****Продуктивність** – продуктивність каталізатору, розрахована за рівнянням (2.11).

*** — номер посилання.

Гідрування ацетилену на металовмісних каталізаторах супроводжується утворенням C_{4+} вуглеводнів та дезактивацією каталізаторів внаслідок карбонізації [235]. Оскільки в продуктах реакції гідрування C_2H_2 на ВОГ не зафіксовано утворення C_{4+} вуглеводнів, можна припустити, що такі матеріали можуть характеризуватись підвищеною стійкістю до карбонізації. Проте, порівняно із каталізаторами на основі металів, зокрема, паладію, ВОГ проявляють незначну активність за низьких температур.

4.5. Властивості поліаніліну та продуктів його термообробки у реакції гідрування етилену

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 відносно 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.

Можливість прояву каталітичних властивостей EB-800 було досліджено у газофазній реакції гідрування етилену, а також у гідруванні *p*-нітротолуолу та α -метилстиролу у рідкій фазі. Швидкість реакції перетворення субстратів встановлювали за умов низьких значень конверсії (<10%). На відміну від неактивної у реакції гідрування етилену вихідної основи емеральдіну, отримана нами EB-800 у гідруванні етилену є каталітично активною. На рис. 4.13 наведено температурну залежність швидкості утворення етану на EB-800, відповідно до якої початок перетворення субстрату має місце при 110°C, а найбільша активність (за критерієм швидкості утворення етану) – при 300°C. Максимальна досягнута швидкість утворення етану (r_{\max}) на EB-800 в реакції гідрування етилену при 300°C становить 0,4 мкмоль \cdot с $^{-1}\cdot$ г $^{-1}$, а розрахована ефективна енергія активації (E^{ef}) – 20,3 кДж/моль. Конверсія етилену за таких умов становить 5,3%. Збільшення температури реакції до 400 призводить до зменшення швидкості утворення етану до 0,36 мкмоль \cdot с $^{-1}\cdot$ г $^{-1}$, що, вірогідно, пов'язано зі зменшенням константи адсорбції реагентів, та, як наслідок, зниженням концентрації реагуючих субстратів у адсорбційному шарі.

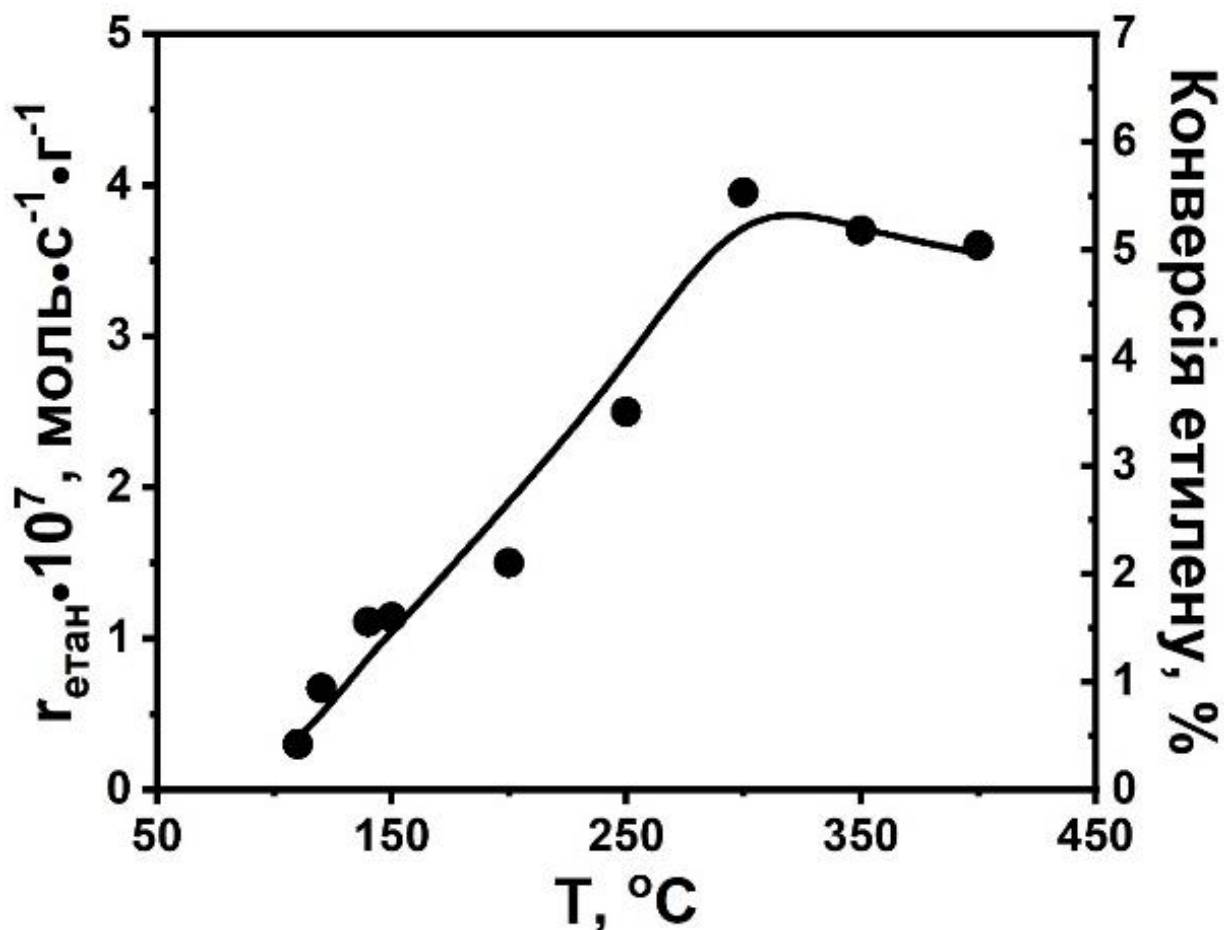


Рис. 4.13. Температурна залежність швидкості утворення етану та конверсії етилену на EB-800 в реакції гідрування етилену. Наважка EB-800 – 0,2 г; швидкість витрати газової суміші (10% C_2H_4 , 90% H_2) – 20 мл/хв.

Проведені нами дослідження показали, що EB-800 може проявляти також каталітичну активність у реакціях гідрування *p*-нітротолуолу та α -метилстиролу молекулярним воднем у рідкій фазі. Встановлено, що продуктом гідрування α -метилстиролу є лише кумол, а *p*-нітротолуолу – толуїдин. Конверсія зазначених субстратів у використаних умовах проведення процесів становить 7,0 та 0,5%, відповідно. Швидкість утворення кумолу становить $8,1 \cdot 10^{-2}$ мкмоль \cdot с $^{-1}$ \cdot г $^{-1}$, тоді як *p*-толуїдину – $8,45 \cdot 10^{-4}$ мкмоль \cdot с $^{-1}$ \cdot г $^{-1}$. Таким чином, активність EB-800 у гідруванні α -метилстиролу на 2 порядки вища, у порівнянні з активністю у гідруванні *p*-нітротолуолу, що може бути пов'язано з більшою реакційною здатністю групи C=C порівняно з нітрогрупою. Це частково підтверджується конверсією α -метилстиролу на

рівні 1,6% в холостому експерименті без каталізатора, що може бути зумовлено гідруванням α -метилстиролу на стінках реактору. Швидкість гідрування етилену та α -метилстиролу за температури 150°C є практично ідентичною, незважаючи на різні умови проведення процесів, а саме, гідрування α -метилстиролу проводили за тиску у 40 разів більшому у порівнянні з гідруванням етилену. Така відмінність може бути викликана проведенням реакції гідрування α -метилстиролу у рідкій фазі, наслідком чого концентрація активованого водню в адсорбційному шарі визначається концентрацією розчиненого водню у розчиннику, в даному випадку гексані.

Порівняння каталітичної активності EB-800 у реакціях гідрування з азотовмісними ВНТ [109] показує, що активність карбонізованого PAni, незважаючи на розвинену поверхню, є меншою. Природа активного центру вуглецевих матеріалів у реакціях гідрування молекулярним воднем залишається дискусійним питанням. На прикладі азот-допованих ВНТ було показано, що пірольний та четвертинний азоту, на відміну від піридинового, є центрами активації водню [108]. В той же час, недоповані вуглецеві наноматеріали також проявляють каталітичну активність у реакціях гідрування [107], причому збільшення вмісту кисню суттєво знижує, а зростання ступеня графітизації – підвищує каталітичну активність таких матеріалів. Відповідно, розвинена поверхня, а також високий вміст четвертинного та пірольного азоту не є визначальними чинниками які забезпечують високу каталітичну активність вуглецевих матеріалів. Отже можна припустити, що на поверхні вуглецевих наноматеріалів присутні різні типи активних центрів, лише частина яких асоційована з азотовмісними функціональними групами, а визначальним чинником є наявність графітизованих, або графеноподібних ділянок поверхні.

Таким чином, піролізом основи емеральдіну у відновлювальній атмосфері отримано допований азотом пористий вуглецевий матеріал (EB-800), який характеризується вмістом азоту $\sim 4,8\%$, високою питомою площею поверхні (біля 500 м²/г), а також наявністю мікро- та мезопор. Встановлено,

що у поверхневому шарі EB-800 присутні гідроксильні та карбонильні групи, а атоми азоту знаходяться переважно у піридиновій, пірольній та четвертинній конфігураціях.

Показано, що EB-800 за відсутності металовмісних центрів у його структурі здатний проявляти каталітичну активність у процесах гідрування органічних субстратів молекулярним воднем – газофазному гідруванню етилену та селективному рідкофазному гідруванню α -метилстиролу та п-нітротолуолу до кумолу та п-толуїдину, відповідно. Встановлено, що швидкість гідрування етилену та α -метилстиролу при 150°C є практично ідентичною та майже на 2 порядки перевищує таку для п-нітротолуолу, що може бути пов'язано з більшою реакційною здатністю подвійного C=C зв'язку порівняно з нітрогрупою.

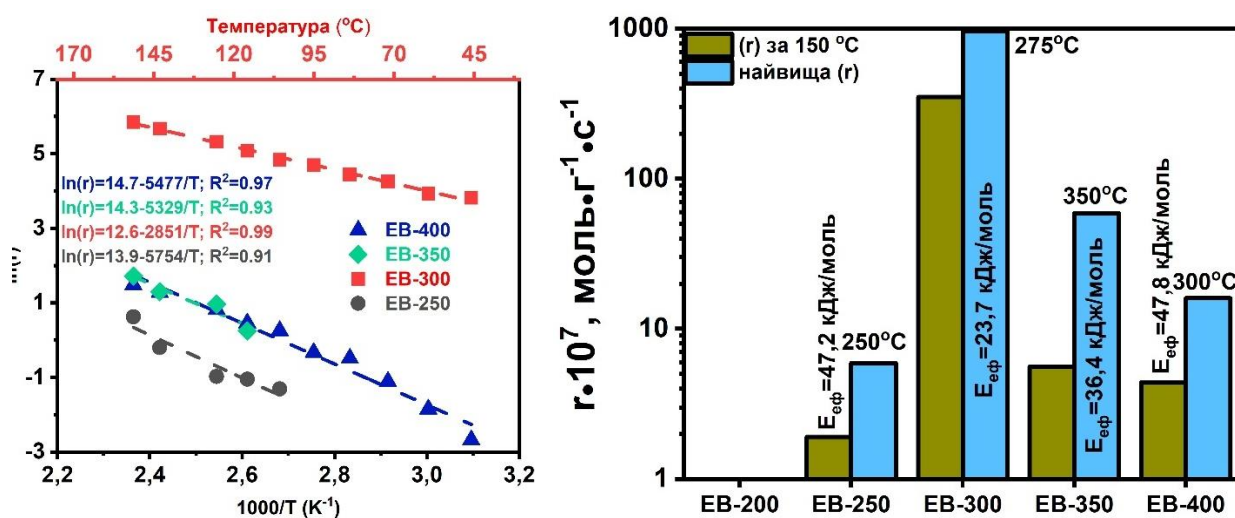


Рис. 4.14. Каталітичні властивості зразків EB в реакції гідрування етилену; а – ареніусівські залежності швидкості утворення етану; (б) швидкість утворення етану при 150 °С, найвища досягнута швидкість утворення етану та ефективна енергія активації. (r) - швидкість утворення етану, моль•г⁻¹•с⁻¹.

Швидкість витрати газової суміші (10% C₂H₄, 90% H₂) – 20-100 мл/хв.

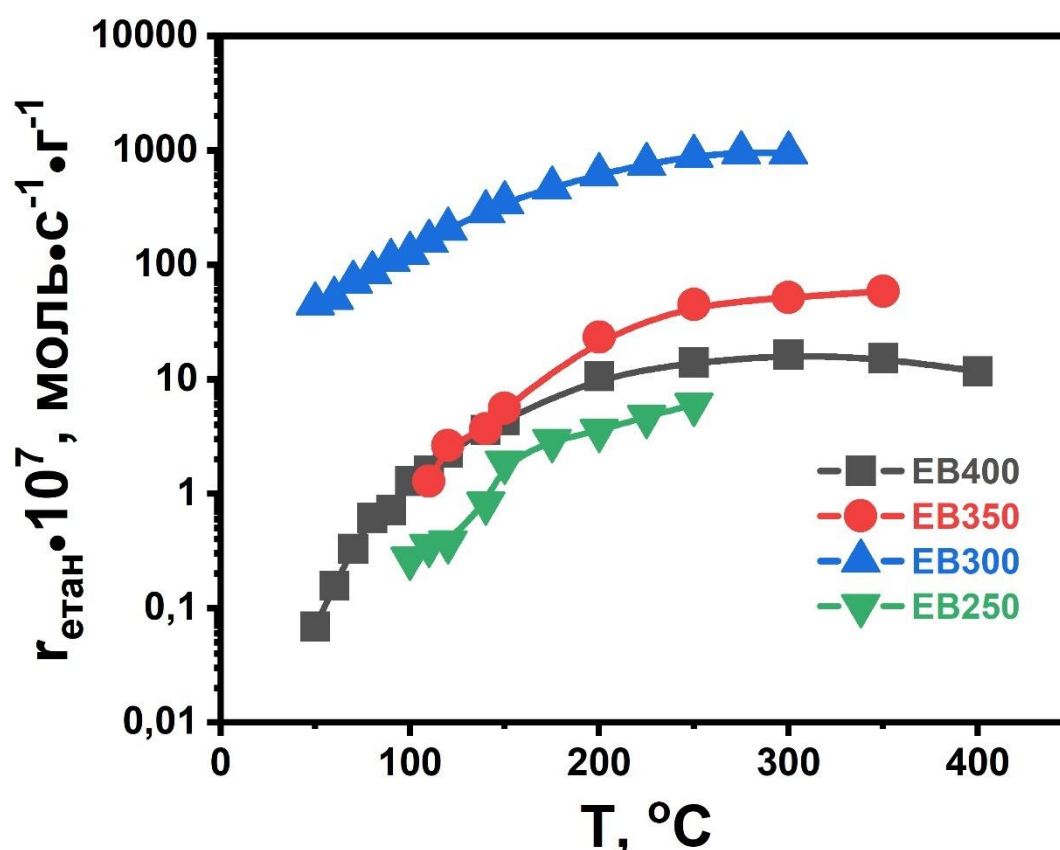


Рис. 4.15. Температурні залежності швидкості утворення етану для EB-250, EB-300, EB-350 та EB-400. Швидкість витрати газової суміші (10% C₂H₄, 90% H₂) – 20-100 мл/хв.

На рис. 4.14 представлено каталітичну активність різних зразків EB в реакції гідрування етилену. Початкові температурні залежності наведені на рис. 4.15. Дослідження каталітичної активності EB і НТ-EB вказує на те, що НТ-EB може забезпечувати каталітичну активність при гідруванні різних субстратів молекулярним воднем. Початковий EB і EB-200 не активні в цій реакції. Початкова температура перетворення етилену для EB-350 становить 120 °С, а для EB-250 це 100 °С. Для EB-250 та EB-350 найвища активність, яка визначається як швидкість утворення етану, відповідає температурі обробки зразків в атмосфері водню. Максимальна активність EB-400 була виявлена за 300 °С, тоді як EB-300 забезпечував максимальну активність при 275 °С. EB-300 є найбільш активним в реакції гідрування етилену. Активність EB-300 за

150 °C в 63 рази вища порівняно з EB-350 і у 80 разів вища порівняно з EB-400, тоді як найменша активність $0,3 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ спостерігається для EB-250. Існує пряма кореляція між ефективною енергією активації E_a і каталітичною активністю НТ-ЕВ в реакції гідрування етилену, зменшення E_a призводить до збільшення каталітичної активності. Така залежність вказує на те, що термічна обробка EB призводить до зміни енергетичного профілю активного центру або сайтів на поверхні EB.

4.6. Порівняння каталітичної активності вуглецевих матеріалів та механізм реакцій гідрування етилену та ацетилену

На рис.4.16. 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 ($\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$). Питома поверхня сажі становить $106 \text{ м}^2/\text{г}$, ВНВ $55 \text{ м}^2/\text{г}$. Нітрид вуглецю є продуктом термічної обробки меламіну на повітрі за 500 °C з питомою поверхнею $20 \text{ м}^2/\text{г}$. Графіт є зразком з позначенням А-Gr та питомою поверхнею $16 \text{ м}^2/\text{г}$. Каталітична активність всіх матеріалів було встановлено у строго однакових умовах які включали активацію зразків у потоці водні протягом 2х годин за температури 400 °C , та 300 °C у випадку EB-300. Конверсія етилену становила на більше 20% та продуктом реакції був тільки етан, утворення метану не було зафіксовано.

Аналіз представлених даних показує, що швидкість утворення етану віднесена до одиниці поверхні та до одиниці маси корелюють. 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 $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$. Активоване вугілля не проявляє жодної каталітичної активності.

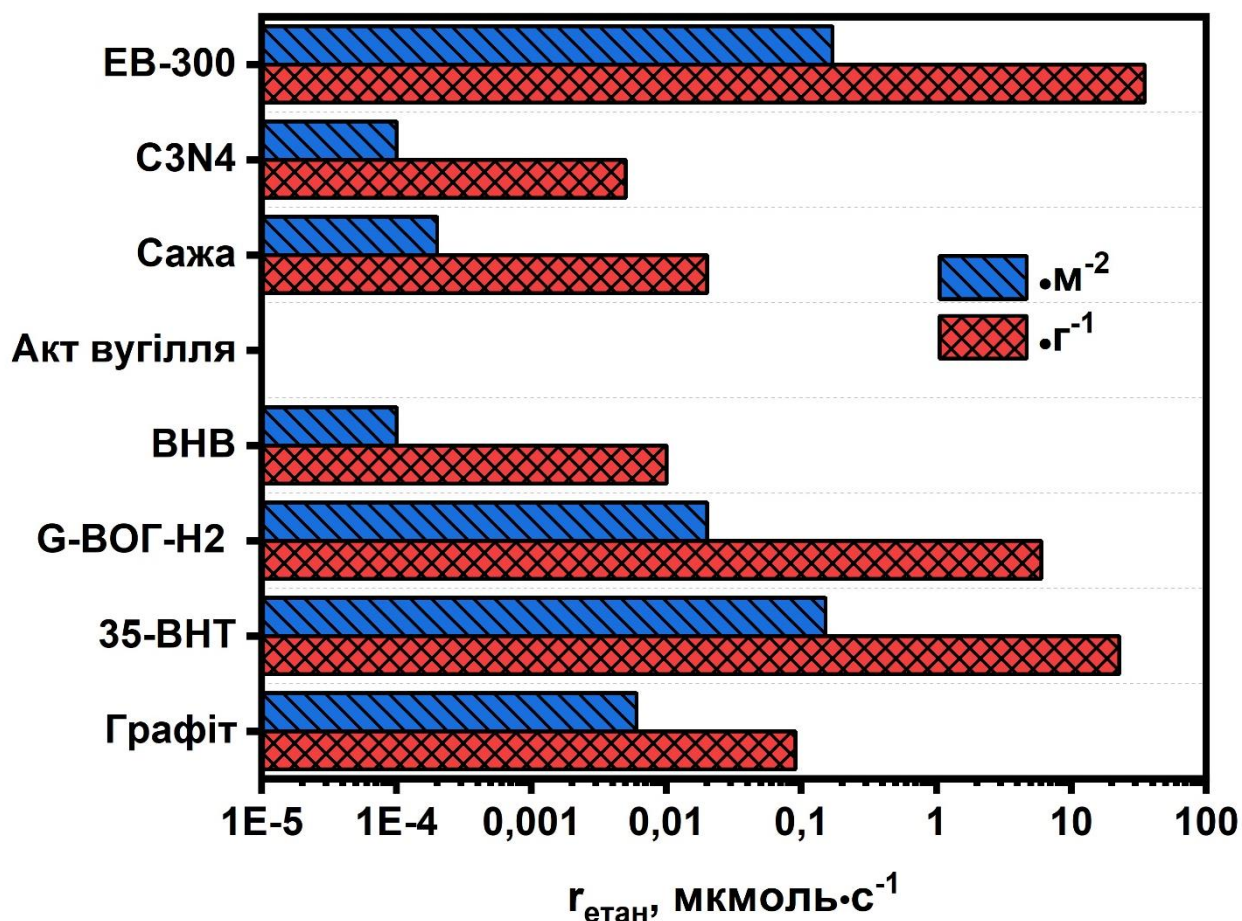


Рис. 4.16. Порівняння каталітичної активності різних вуглецевих матеріалів/наноматеріалів у гідруванні етилену. Умови: $v=50$ мл/хв; $90\%H_2$, $10\%C_2H_4$; $T=150$ °С. Представлено швидкість утворення етану віднесеної як до одиниці маси, так і до одиниці поверхні каталізатору.

Структура ВНВ є структурою «platelets» що складається з нанорозмірних графенових пластівців поєднаних між собою базальними площинами за рахунок π -стекінгу, природа якого я такою ж як для графітів. Таким чином, поверхня ВНВ є крайовими дефектами 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. Нітрид вуглецю є графітовою модифікацією нітриду вуглецю (γ - C_3N_4), 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 $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ мають неподілену пару електронів, які проявляють властивості основ Льюїса.

Найбільшу каталітичну активність проявляють матеріали поверхня яких є спряженою системою π -зв'язків та матеріалів, що реалізується у випадку графітизованих матеріалів та спряжених полімерів, таких як EB-300. Відповідно, аморфні матеріали не проявляють каталітичну активність. Також, як це було встановлено за допомогою проведення низки додаткових експериментів, окислені вуглецеві матеріали також не проявляють каталітичну активність. Таким чином умовою появи активності є не тільки поверхнева спряжена система, а також низький вміст кисневмісних груп.

Відповідно, можна припустити, що каталітична активність обумовлена металоподібною 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, відповідно природа каталітичної активності не визначається впливом домішками металів.

Заключення до Розділу 4.

На прикладі гідрування етилену у газовій фазі на ВОГ-1 вперше представлені експериментальні результати щодо здатності вуглецевого наноматеріалу проявляти каталітичну активність у реакціях гідрування алкенів за атмосферного тиску. Порівняльний аналіз каталітичної активності різних вуглецевих матеріалів у гідруванні етилену показав, що найбільша каталітична активність досягається 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 жодної каталітичної активності. Найвища каталітична активність зафіксовано для термоструктурованого поліаніліну EB-300 у $2,7 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ за температури 275°C та 35-ВНТ у $0,43 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ за температури 300°C .

Гідрування етилену може перебігати як за механізмом Ленгмюра-Хіншелвуда, так і за механізмом Ілі-Ріділа, або їх комбінації. Гідрування ацетилену перебігає за механізмом Ленгмюра-Хіншелвуда, згідно з яким відбувається адсорбція водню та вуглеводнів на одному і тому ж типі активних центрів. Показано, що вуглецеві наноматеріали характеризуються високою стабільністю як в надлишку етилену, або ацетилену, так і в надлишку водню. 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 ділянках графенових доменах. Отримані результати дозволяють вказувати на те що метан утворюється внаслідок адсорбції ацетилену на окремому типі активних центрів.

На прикладі зразків термічно структурованого поліаніліну у формі основи емеральдину (ЕВ) вперше продемонстровано каталітичну активність дедопованого поліаніліну у реакціях гідрування. Такий поліанілін проявляє каталітичну активність у газофазному гідруванні етилену і його активність ЕВ суттєво залежить від температури обробки у відновній атмосфері. ЕВ, термооброблений за 300°C , є найбільш каталітично активним, ймовірно за рахунок високого вмісту активних центрів. Показано, що продукт карбонізації поліаніліну EB-800 також проявляє каталітичну активність у гідруванні етилену. Найбільша швидкість утворення етану становить $8,3 \cdot 10^{-10} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, що є більш ніж на 3 порядки є меншою швидкість у порівнянні з EB-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.

РОЗДІЛ 5. КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ ТА ПОЛІАНІЛІНІВ У РЕАКЦІЯХ ГІДРУВАННЯ У РІДКІЙ ФАЗІ

Каталітичні властивості вуглецевих наноматеріалів та поліанілінів було досліджено у реакціях гідрування 4-нітротолуолу (4-нт) та α -метилстриролу у рідкій фазі. Всі дослідження проводили у закритому реакторі, та міру активності визначали як конверсію 4-нт, або α -метилстриролу за однакових умов. Дослідження можливості гідрування карбонільних сполук, нітрилів та ароматичних систем показало, що гідрування таких класів сполук за температур 200 °С та тиску 100 атм не реалізується.

5.1. Каталітичні властивості графітів та відновлених оксидів графену у гідруванні 4-нітротолуолу у рідкій фазі

Досліджено каталітичні властивості вихідних графітів та ВОГ у гідруванні 4-нітротолуолу воднем за $T=150$ °С. Каталітичні властивості ОГ не досліджувались, оскільки ОГ розкладаються за умов реакції. У таблиці 5.1. представлено результати перетворення 4-нітротолуолу в п-толуїдин на різних зразках графітів та ВОГ. Усі вони виявляють каталітичну активність при гідруванні 4-нітротолуолу. Залежно від структури та функціональності поверхні конверсія п-нітротолуолу 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 каталітичну активність, а F-Гр демонструє найнижчу каталітичну активність. Каталітична активність ВОГ, виражена як конверсія 4-нт, змінюється в такій послідовності: G-ВОГ>A-ВОГ>A-t-ВОГ>F-ВОГ, а каталітична активність первинних графітів змінюється в такій послідовності: G-Гр > A-Гр > F-Гр.

Механізм утворення ОГ передбачає на першій стадії утворення сполук

інтеркаляції графіту (СІГ) з неорганічною кислотою в присутності перманганату калію, заміщення кислоти на окислювач і окислення графіту на другій стадії та гідратацію окисленого графіту на третій стадії [237-241]. У результаті структура отриманого ОГр сильно залежить від латерального розміру кристалітів первинного графіту та ступеня графітизації, що впливає на процес інтеркаляції.

Таблиця 5.1. Конверсії при гідруванні 4-нітротолуолу в 4-толуїдин на вихідних графітах і зразках ВОГ.*

	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

*0,134 ммоль 4-нітротолуолу, 10 мг каталізатору, 10 мл гексану, 40 бар Н₂, 150 °С, час реакції 24 години.

Ступінь графітизації є індикатором дефектності графітизованого вуглецевого матеріалу, згідно якого 100% ступеня графітизації відповідає бездефектній структурі графіту, а 0% відповідає турбостратному графіту. Турбостратний графіт складається з високодефектних шарів графену з випадковою відносною орієнтацією шарів графену. Зменшення ступеня графітизації зумовлює збільшення міжшарової відстані та дефектність графенових шарів, що призводить до порушення паралельного розташування кристалітів. Дефектність і нерегулярність шарів графену в кристалітах графіту ускладнює інтеркаляцію кислоти та окислювача [240]. Таким чином, нерозшарована фракція в F-ОГр утворюється внаслідок окислення турбостратної фракції F-Гр.

Відповідно, кількість інтеркальованої кислоти та окислювача при синтезі ОГр визначається розміром частинок графіту та ступеня графітизації. У результаті зменшення розміру кристалітів і збільшення ступеня графітизації первинного графіту призводить до більш високого вмісту кисню в ОГр. Слід зазначити, що невідшарована фракція також спостерігалася в ОГр, отриманому методом Хаммерса [242]. Встановлено, що вміст нерозшарованої фракції збільшується зі збільшенням ОГр, що входить у протиріччя з отриманим результатом та вказує на те, що різниця в методі отримання, головним чином заміна NaNO_3 в методі Хаммерса на H_3PO_4 в методі Тура, призводить до суттєвої різниці в механізмі утворення ОГ. Також це вказує на те, що використання методу Тура дозволяє отримувати високорозшаровані ОГ з графітів з високим ступенем графітизації.

Окислення графіту призводить до значного збільшення міжшарової відстані між шарами графену, що є наслідком утворення кисневмісних груп, інтеркаляції води в міжшаровому просторі та збільшення дефектності [243-245]. Кількість шарів для кристалітів ОГр зменшується в 20 разів порівняно з первинним графітом. Що є результатом відшарування графенових шарів шляхом їх функціоналізації. Кількість шарів у первинному графіті не впливає на ступінь окислення та дефектність ОГр.

За даними ДРС, розмір частинок ОГр становить сотні нанометрів, що значно менше за розмір кристаліту графіту, розрахований за допомогою СЕМ. Для визначення розміру методологія ДРС припускає, що частинки мають сферичну форму в колоїдах, що і призводить до різниці між даними СЕМ і ДРС. У випадку колоїдних розчинів ОГр форма частинок не є сферичною. Частинки є листами з двовимірною морфологією, яка схильна до деформації, що призводить до різниці між експериментальними результатами, отриманими ДРС та СЕМ.

Кисневмісні групи в ОГр представлені переважно гідроксильними, епоксидними, ефірними, карбонільними та карбоксильними групами, тоді як пероксидні та лактонні групи представлені в меншій ступені [246-248]. Всі такі

групи розташовані на периферії графенових шарів, або в дефектах графенових шарів, що утворюються під час окиснення графіту [249, 250]. Карбонільні, карбоксильні та лактонні групи розташовані на зовнішніх краях листів ОГр та внутрішніх краях дефектів решітки. Гідроксильні, епоксидні та ефірні групи утворюються переважно на дефектах, наприклад, вакансіях [249]. Лактонні групи утворюються у випадку коли гідроксильна група знаходиться в β -положенні відносно карбоксильної групи [251, 252].

Порівняння структурних характеристик А-Гр і F-Гр показує, що підвищення дефектності первинного графіту пов'язане зі збільшенням вмісту карбоксильних груп в отриманому ОГр. Високий вміст гідроксильних і ефірних груп у F-ОГр є результатом присутності нерозшарованої фракції. Гідроксильна та ефірна групи розташовані по краях графенових шарів нерозшарованої фракції.

Сірковмісні групи в ОГр представлені сульфогрупами [243]. Домішки сірки можуть досягати до 2% маси ОГр. Сульфогрупи утворюються внаслідок взаємодії сульфатної кислоти та епоксидних груп. Реакція перебігає шляхом розмикання епоксидного циклу та утворення сульфогрупи, зв'язаної з графеновою площиною містками C-O-S, і гідроксильної групи в положенні, розташованому віцинально відносно сульфатної групи [243].

Ефективність відновлення ОГр і структура отриманого ВОГ визначається умовами відновлення і структурою ОГр. Основними відмінностями між ВОГ, отриманими відновленням гідразином, і ВОГ, отриманими термічним відновленням у водні, є наявність азоту, співвідношення C/O та дефектність. Термічне відновлення утворює вільний від азоту ВОГ зі значно більшою дефектністю та співвідношенням C/O порівняно з ВОГ, який був отриманий шляхом відновлення ОГр гідразином.

Термічне відновлення ОГр призводить до зменшення вмісту кисню за рахунок елімінації кисневмісних груп. Найбільш термічно нестійкими групами в структурі ОГр є карбоксильні та лактонні групи. При термічній обробці в інтервалі температур 100–150 °C відбувається декарбоксилювання, що

призводить до відщеплення вуглекислого газу й утворення зв'язку C–H на місці розкладеної карбоксильної групи [253]. Температура розкладання гідроксильних, карбонільних, ефірних і епоксидних груп значно вища за температуру розкладання карбоксильних груп [254]. Температура розкладання складних ефірів і епоксидів знаходиться в межах 200–700 °C і може досягати 850 °C [255]. Температура розкладання гідроксилів і карбонілів перевищує 650 °C і 1000 °C відповідно [256, 257]. Внаслідок термічної обробки гідроксильні групи можуть розкладатися на епоксиди та прості ефіри з відщепленням молекулярного водню. Такі перетворення пригнічуються оскільки A-t-BOГ отримують в атмосфері водню. В атмосфері водню за високих температур існує можливість гідрування епоксидних і ефірних груп з утворенням гідроксилів. Стійкість функціональних груп, зокрема естерів, епоксидів і гідроксилів, залежить від їх розташування [258]. Ізольовані групи значно стабільніші, у порівнянні з групами локалізованими в окислених областях, які містять велику кількість різних кисневмісних груп. Тому температура розкладання кисневмісних груп знижується зі збільшенням функціоналізації графенового шару [259]. Зменшення вмісту кисню в A-ОГр за умов термічному відновленні частково відбувається за рахунок розкладання естерів, епоксидів і гідроксилів.

Відновлення ОГр призводить до збільшення вмісту sp^2 -гібридизованих атомів вуглецю, що призводить до збільшення площі графенових доменів. Збільшення кількості sp^2 -гібридизованого вуглецю під час термічного відновлення ОГ є результатом двох процесів. Перший процес полягає у розкладанні епоксидних груп, що призводить до утворення зв'язку C=C і елімінації молекулярного кисню [260]. Другий процес – елімінація гідроксильних радикалів з утворенням графенових радикалів, які рекомбінують з утворенням зв'язку C=C, води та молекулярного кисню [258]. Перебіг таких двох процесів підтверджується наявністю молекулярного кисню в продуктах термічного розкладання ОГр [258, 260]. Тому відновлення ОГр воднем за температур 400 °C призводить до видалення адсорбованої води,

епоксидних і карбоксильних груп, а також часткового видалення гідроксильних, ефірних і карбонільних груп.

Відновлення ОГр при обробці гідразином призводить до зменшення вмісту кисню, що пов'язано із взаємодією гідразину з кисневмісними групами та впливом лужного рН. Карбонільні, ефірні та гідроксильні групи стійкі до обробки гідразином [261]. Однак графенові області, які містять фрагменти 1,3-дикетону, реагують з гідразином, утворюючи піразольні кільця. Видалення епоксидної групи відбувається за рахунок її прямої реакції з гідразином, який утворює зв'язок C=C і відновлює ароматичну структуру графену, що також призводить до утворення діїміду з подальшим його диспропорціонуванням до аміаку та азоту [258]. Аміак, що утворюється в результаті відновлення епоксидних груп гідразином, взаємодіє з карбоксильними групами з утворенням солі амонію з наступним перетворенням в амід [262]. Взаємодія лактонів з аміаком призводить до утворення лактамів [179]. Окрема гідроксильна група без суміжних кисневмісних функціональних груп не реагує з гідразином. Видалення гідроксильної групи може бути викликане диспропорціонуванням у лужному середовищі фрагментів ОГр, які містять сусідні гідроксил і карбоніл. Такий механізм передбачає розрив зв'язку C-C і втрату двох гідроксильних груп з утворенням зв'язку C=C, води та карбонільної групи [250]. Відповідно, таке перетворення призводить до відновлення sp^2 -структури графену. Представлений механізм можна розглядати як диспропорціонування ОГр у лужному середовищі, що призводить до зменшення вмісту кисню за відсутності відновників. Обробка ОГр гідразином призводить до меншого вмісту кисню в отриманих ВОГ, ніж обробка в лужному середовищі [263].

У ВОГ широко представлені азотовмісні функціональні групи, тобто пірольні, піридинові та графітовий азот. Такі функціональні групи утворюються при високих температурах під час термічної обробки ОГр, попередньо відновленого гідразином, або під час прожарювання вуглецевих матеріалів в аміаку. Проведене дослідження показує, що А-ВОГ, F-ВОГ і G-ВОГ не містять

цих азотовмісних груп. Термічна обробка А-ВОГ, F-ВОГ, G-ВОГ не перевищує 110 °С. Тому піроли, піридини і азот графіту не утворюються, оскільки для їх утворення недостатньо температури термічної обробки.

Видалення сульфогруп внаслідок термічної обробки відбувається шляхом елімінації молекули SO₂ з утворенням карбонільних груп. Основна кількість сульфогруп видалається за температур 200-300 °С. Сульфогрупи повністю видаляються за температур вище 500 °С. Відновлення ОГр гідрaziном призводить до повного відщеплення сульфогруп. Елімінація сульфогруп відбувається за рахунок гідролізу. У водному розчині з високим рН сульфогрупа гідролізується з утворенням сірчаної кислоти, яка зв'язується з основою, а 2 гідроксильні групи залишаються на поверхні ВОГ [264].

Структурні та функціональні зміни вихідного графіту та ВОГ призводять до їх каталітичної дії для гідрування органічних речовин молекулярним воднем. Це було проілюстровано в цьому дослідженні для гідрування п-нітротолуолу молекулярним воднем. Незважаючи на те, що F-Гр має на порядок більшу площу поверхні, у порівнянні з G-Гр, конверсія п-нітротолуолу на G-Гр досягає 29,8%, що в 25 разів вище порівняно з F-Гр. Таким чином, каталітична активність графіту в основному пов'язана не з площею його поверхні, а з поверхневою структурою та функціоналізацією. Порівняння даних які наведено в табл. 3.9. і табл. 5.1. свідчить про те, що збільшення вмісту фракції висококристалічного графіту приводить до підвищення каталітичної активності графіту. Варто зазначити, що вміст фракції висококристалічного графіту визначає зміну ступеня графітизації. Таким чином, поверхня висококристалічного графіту є каталітично активною при гідруванні, тоді як поверхня турбостратичного графіту не виявляє каталітичної активності.

Порівняння площі поверхні вихідних графітів і ВОГ показує, що обробка графітів для отримання ВОГ призводить до дуже значного збільшення площі поверхні. За локалізацією реакції гідрування на поверхні каталізатора слід очікувати істотно вищу каталітичну активність ВОГ порівняно з вихідними графітами. Тим не менш, у той час як площа поверхні ВОГ більш ніж у десять

разів більша порівняно з незайманими графітами, конверсія п-нітротолуолу лише подвоюється. Такий результат свідчить про те, що структура та функціоналізація є домінуючими факторами. Порівняння даних, наведених у табл. 3.8. і табл. 3.12., дозволяє зробити висновок, що поверхня ВОГ значно більш дефектна, у порівнянні з вихідними графітами. L_a для графітів в 6-14 разів вище, ніж для ВОГ. Отримані результати показують, що каталітична активність ВОГ корелює з площею поверхні та вмістом кисню. Більша площа поверхні та менший вміст кисню призводять до вищої каталітичної активності ВОГ, що випливає з даних, представлених у таблиці 5.1. Роль вмісту азоту незначна, що випливає із подібності каталітичної активності F-ВОГ та A-t-ВОГ.

Представлені результати підтверджують ідею, що наявність бездефектної поверхні графену є важливим фактором прояву каталітичної активності у реакціях гідрування. Молекулярний водень може бути активований дефектами типу вакансій, які знаходяться на поверхні графенового шару [128, 265]. Можливість активації водню такими дефектами вже була показана із застосуванням методу DFT [266, 267]. Адсорбований водень мігрує вздовж поверхні графену з наступною реакцією з адсорбованим органічним субстратом. У результаті процес поверхневої міграції водню істотно впливає на каталітичну активність вуглецевих матеріалів. Поверхневі функціональні групи, крайові дефекти та інші типи недосконалостей графенової площини перешкоджають міграції водню на поверхні графіту та відновленого оксиду графену [126, 268]. Відповідно, зменшення ступеня графітизації для графіту призводить до збільшення дефектності поверхні та зменшення рухливості адсорбованого водню та, як наслідок, знижує каталітичну активність у реакціях гідрування. Таким чином, високий ступінь графітизації вихідного графіту приводить до високої площі поверхні та високого вмісту sp^2 -вуглецю для ВОГ, що призводить до високої каталітичної активності вуглецевих матеріалів у гідруванні органічних речовин молекулярним воднем.

Отримані результати дозволяють зробити висновок, що відмінність у структурі вихідних графітів суттєво впливає на властивості ОГ та ВОГ. Каталітична активність первинних графітів і ВОГ у гідруванні п-нітротолуолу молекулярним воднем сильно залежить від їхніх структурних характеристик. Збільшення СГ призводить до підвищення каталітичної активності графіту. ВОГ є більш активними порівняно з вихідними графітами. Такі результати є важливими для добору графіту з метою одержання вуглецевих наноструктур для каталітичних застосувань, шляхом вибору більш відповідного вихідного графіту.

5.2. Каталітичні властивості вихідного та термоструктурованих поліанілінів у гідруванні 4-нітротолуолу та α -метилстиролу у рідкій фазі

В Таблиці 5.2 представлено конверсію у гідрування п-нітротолуолу та α -метилстиролу з використанням первинних ЕВ та НТ-ЕВ як каталізаторів у рідкій фазі. Продуктом гідрування α -метилстиролу є кумол, а продуктом гідрування 4-нітротолуолу є п-толуїдин, інші можливі продукти гідрування п-нітротолуолу не виявлено. Отримані результати гідрування сполук з різними функціональними групами корелюють між собою таким чином, що найактивніший зразок ЕВ при гідруванні п-нітротолуолу також є найбільш активним зразком при гідруванні α -метилстиролу. Проте активність усіх ЕВ у гідруванні α -метилстиролу значно вища, що є наслідком вищої реакційної здатності групи С=C порівняно з нітрогрупою. Варто зазначити, що конверсія α -метилстиролу в холостому досліді становить 1,6%, що є наслідком гідрування на стінках реактора. Конверсія 4-нітротолуолу зростає відповідно згідно наступної послідовності: ЕВ-250<ЕВ-400<ЕВ-350<ЕВ-300, при чому ЕВ і ЕВ-200 є каталітично неактивними. В той же час ЕВ і ЕВ-200 проявляють каталітичну активність у гідруванні α -метилстиролу. Конверсія α -метилстиролу збільшується відповідно до наступної послідовності: ЕВ-400<ЕВ<ЕВ-200<ЕВ-250<ЕВ-350<ЕВ-300. Швидкість перетворення α -

метилстиролу зростає в такій послідовності від 100 мкмоль•г⁻¹•год⁻¹ для EB-400 до 830 мкмоль•г⁻¹•год⁻¹ для EB-300.

Таблиця 5.2. Перетворення 4-нітротолуолу та α -метилстиролу у гідруванні в рідкій фазі на вихідному та термічно оброблених EB*.

Каталізатор	Конверсія 4-нітротолуолу, %.	Конверсія α -метилстиролу, %.
-	0	1,6
EB	0	9,7
EB-200	0	10,5
EB-250	16	12,6
EB-300	92	20
EB-350	46	12
EB-400	18	2,4

*Умови: маса каталізатора - 10 мг; 10 мл гексану; 20 мг 4-нітротолуолу (0,146 ммоль), або 118 мг α -метилстиролу (1 ммоль); 150 °С, 24 год, 40 бар Н₂.

Дані, представлені на рис.4.15. і в таблиці 5.2., показують кореляцію між активністю зразків у різних реакціях гідрування, найбільш активний зразок у гідруванні етилену також є найбільш активним в інших реакціях. EB-300 є найбільш активним для всіх реакцій, тоді як первинні EB і EB-200 або неактивні, або виявляють незначну каталітичну активність. Швидкість гідрування для найбільш активного зразка EB-300 знаходиться в межах одного порядку величини (100-1000 мкмоль•г⁻¹•год⁻¹) для всіх реакцій, що вказує на те, що процес гідрування визначається однією й тією ж стадією, а саме, ймовірно, стадією поверхневої реакції приєднання водню до адсорбованого субстрату. Менша швидкість гідрування п-нітротолуолу порівняно з α -метилстиролом може бути наслідком багатоступінчастого процесу перетворення нітрогрупи в аміногрупу, а також адсорбції п-нітротолуолу на

центрах, відмінних від центрів адсорбції α -метилстиролу та етилену, внаслідок суттєвої відмінності будови нітрогрупи та зв'язку $C=C$.

Наявність кореляції між E^{ef} і каталітичною активністю зразків ЕВ в реакції гідрування етилену (розділ 4.6.) вказує на те, що зразки ЕВ, ймовірно, відрізняються не тільки кількістю активних центрів на поверхні, але й структурою активного центру, або його безпосереднього хімічного оточення. Також не виключена можливість реалізації паралельних механізмів, які передбачають залучення кількох активних центрів різного типу.

Порівняння каталітичної активності з функціонально-структурними характеристиками зразків НТ-ЕВ показує, що характерною відмінністю ЕВ-300 від ЕВ-250 є відсутність у його складі хлору та значно менший вміст адсорбованої води. Подальше підвищення температури термообробки призводить як до збільшення вмісту вуглецю, так і до збільшення кількості зшивок макромолекул ЕВ зі зменшенням вмісту хіноїдних фрагментів і одночасним зменшенням вмісту кисню від 10 до 3,6 ат%. Такий аналіз показує, що за температур нижче 300 °С активні центри отруєні різними формами хлору і, частково, водою, з наступною десорбцією та активацією активних центрів за температур 300 °С і вище. Подальше підвищення температури обробки ЕВ призводить до глибшої зміни хімічної структури полімеру за рахунок зшивання макромолекул ЕВ, що, як уже зазначалося, призводить до перетворення хіноїдних кілець у бензольні.

Отримані результати свідчать про те, що природа активних центрів пов'язана з поверхневими хіноїдними фрагментами, зменшення їх поверхневої концентрації призводить до зниження каталітичної активності ЕВ. Зв'язок $C=N$ у хіноїдному фрагменті можна вважати місцем активації водню за рахунок його приєднання з утворенням реакційноздатних фрагментів $H-C-N-H$, що дає змогу приєднати водень до адсорбованого субстрату з регенерацією зв'язку $C=N$. Такий спосіб активації водню також забезпечує можливість участі амінного азоту в каталітичному циклі шляхом відщеплення водню від аміногрупи з утворенням імінного азоту. Можна припустити, що адсорбція

субстратів із зв'язком $C=C$ може відбуватися через π - π взаємодію зі структурою спряженого полімеру. Каталітична активність EB та EB-200 у гідруванні α -метилстиролу є наслідком вищої реакційної здатності зв'язку $C=C$ в α -метилстиролі порівняно з етиленом. Механізм адсорбції нітросполук на поверхні азотовмісних полімерів або вуглеців на даний момент невідомий, однак можна припустити, що активація нітрогрупи відбувається через утворення водневих зв'язків з поверхневими водневмісними функціональними групами або іншим типом взаємодії з поверхневими полярними групами.

Таким чином, продемонстровано каталітичну активність дедопованого поліаніліну у формі основи емеральдину в реакціях гідрування для серії зразків EB, термооброблених у відновній атмосфері за температур 200-400 °C. У результаті таких перетворень термічно оброблені полімерні матеріали проявляють каталітичну активність у газофазному гідруванні етилену та рідкофазному гідруванні п-нітротолуолу та α -метилстиролу. Їх активність сильно залежить від термічної обробки у відновній атмосфері. EB, термооброблений за 300 °C, 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.

5.3. Вплив умов перебігу процесу на гідрування 4-нітротолуолу у рідкій фазі з використанням вуглецевих каталізаторів

Вплив умов процесу на перебіг гідрування нітрогрупи у рідкій фазі було досліджено на прикладі гідрування 4-нітротолуолу. Було досліджено каталітичну активність різних вуглецевих матеріалів та проведено порівняння їх каталітичної активності з комерційним каталізатором 1%Pd/C (Alfa Aesar). Одержані результати порівняння каталітичної активності представлено на Рис.5.1. Зразок С.Р. є комерційним вуглецевим порошком (carbon powder) бренду ABCR. Порівняння каталітичної активності показує, що серед досліджених вуглецевих матеріалів вуглецеві нанотрубки 35-ВНТ проявляють

найбільшу каталітичну активність з конверсією 4-нт 33,3%. Конверсія 4-нт для графіту F-Гр є більшою за таку ж, одержану за умов використання гексану як розчинника (таблиця 5.1.), що свідчить про суттєвий вплив природи розчинника на процес гідрування з використанням вуглецевих наноматеріалів. Порівняння каталітичної активності 35-ВНТ з комерційним каталізатором 1%Pd/C показує, що за конверсії 4-нт 97,7% за однакових умов проведення процесу паладієвий каталізатор є на 2-3 порядки більш каталітично активним у порівнянні з найбільш активним вуглецевим каталізатором 35-ВНТ.

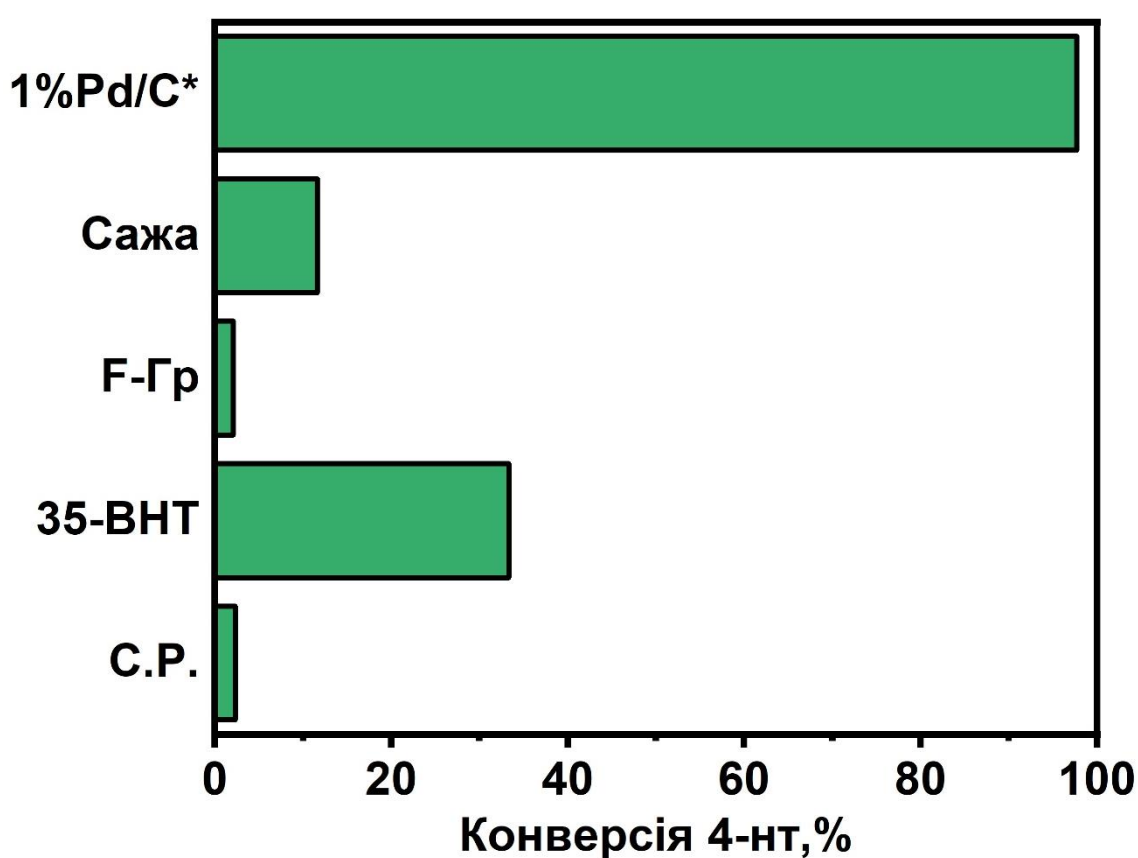


Рис.5.1. Конверсія 4-нт при проведенні процесу гідрування 4-нт з використанням різних вуглецевих матеріалів та каталізатору 1%Pd/C. Умови: (а) наважка каталізатора - 10 мг; наважка 4-нт - 100 мг; об'єм розчинника (метанол) – 10 мл; тиск – 40 атм; температура 150 °С; тривалість - 24 год. * - наважка 1%Pd/C – 1 мг; об'єм розчинника – 50 мл; наважка 4-нт - 500 мг.

Результати впливу природи розчинника на перебіг гідрування 4-нт у рідкій фазі представлено на Рис.5.2. Аналіз представлених даних показує що спостерігається вплив природи розчинника є суттєвим. 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 4-нт спостерігається у легких спиртах та піридині. При чому зі збільшенням довжини вуглецевого ланцюга органічних спиртів конверсія зменшується. Аналіз даних представлених на Рис.5.2.б. показує, що в ряду легких спиртів найбільша швидкість гідрування 4-нт відповідає метанолу, в той час як у піридині швидкість гідрування є приблизно вдвічі вищою, та, таким чином, є найвищою з усіх розчинників, які було досліджено.

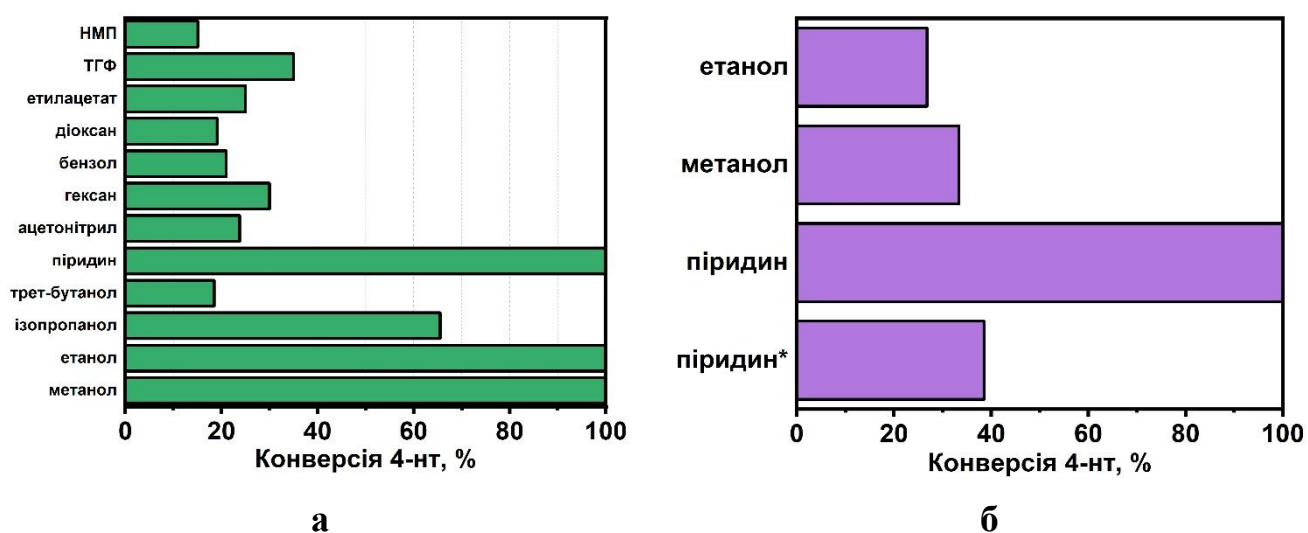


Рис.5.2. Конверсія 4-нт при проведенні процесу гідрування 4-нт у різних розчинниках з використанням 35-ВНТ. Умови: (а) наважка 35-ВНТ - 10 мг; наважка 4-нт - 20 мг; об'єм розчинника – 10 мл; тиск – 40 атм; температура 150 °С; тривалість - 24 год. (б) – умови аналогічні (а), з відмінністю у наважці 4-нт, яка становить 100 мг та для * - 200 мг. ТГФ – тетрагідрофуран; НМП – н-метилпіролідон.

У таблиці 5.3. представлено дані по розчинності водню у різних органічних розчинниках, які було застосовано у гідруванні 4-нт. Порівняння наведених даних з даними представленими на рис.5.2. показує, що розчинність водню та конверсія 4-нт не корелюють, оскільки зі збільшенням довжини вуглецевого ланцюга конверсія зменшується, 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. Однак точний вплив природи розчинника залишається невстановленим.

Таблиця 5.3. Розчинність водню у різних органічних розчинниках.

Розчинник	Мольна частка розчиненого водню *1000	Тиск (атм); Температура (К)
Метанол	19	60; 350
Етанол	30,5	60; 350
Ізопропанол	30,5	60; 350
Гексан*	55	54; 377
Бензол**	12,7	46; 303
Піридин***	15,6	100; 295

[269]; *[270]; **[271]; ***[272]

На рис.5.3. представлено результати впливу температури, тиску, та концентрації 4-нт на конверсію 4-нт, а також зміна конверсії 4-нт в часі. Представлені дані показують 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 відносно велику енергію активації лімітуючої стадії. Відносно невелике збільшення конверсії у температурному діапазоні 150-200 °С є не тільки наслідком зменшення швидкості реакції при зменшенні концентрації 4-нт, а ще

наявністю додаткових чинників які призводять до зменшення швидкості реакції при збільшенні конверсії.

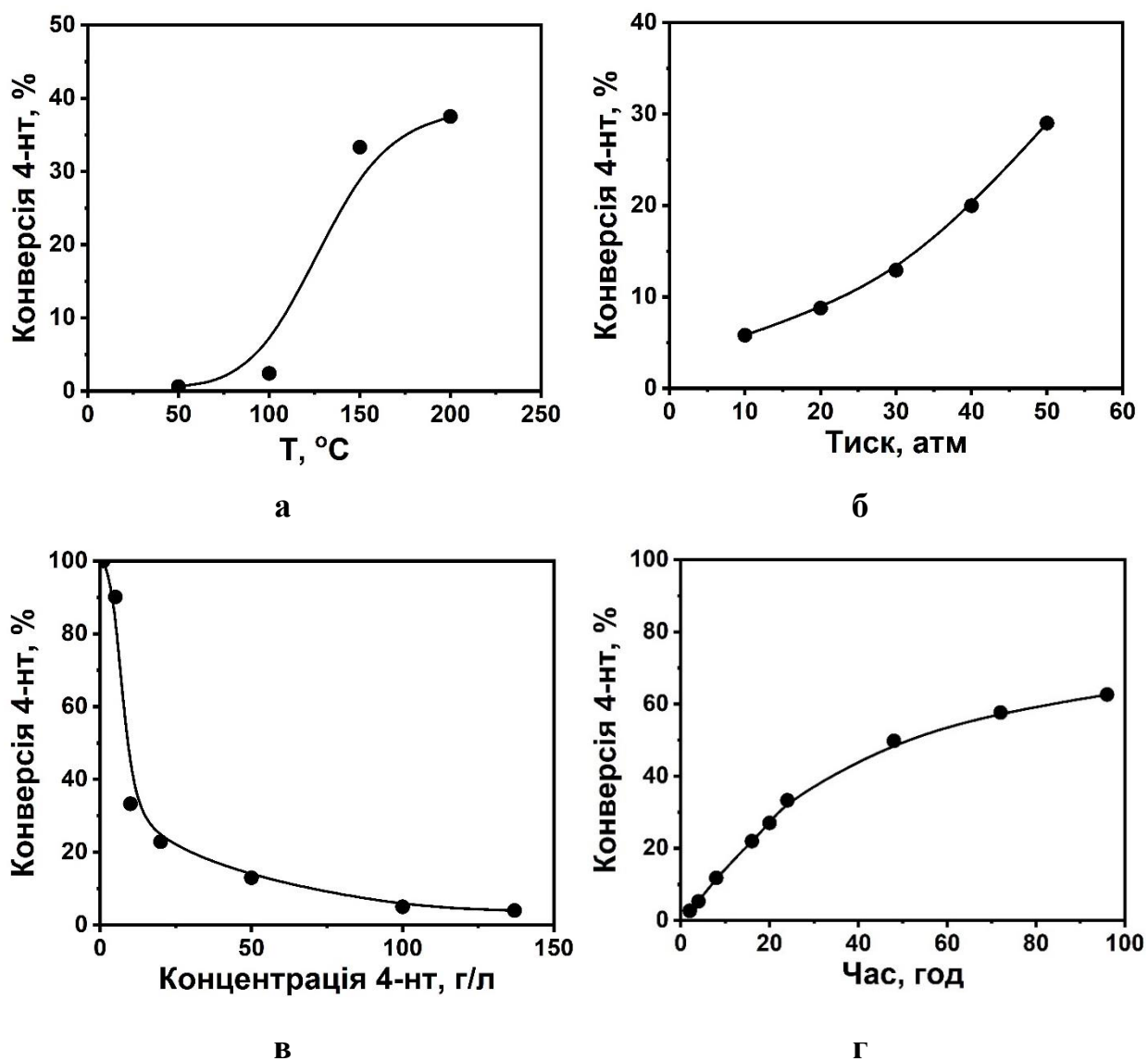


Рис.5.3. Вплив температури (а), тиску (б), та концентрації 4-нт (в) на конверсію 4-нт, а також зміна конверсії 4-нт в часі (г). Базові умови в усіх випадках ідентичні за відмінністю перемінної, в кожному з випадків. Умови: наважка 35-ВНТ - 10 мг; наважка 4-нт - 20 мг; об'єм розчинника (метанол) – 10 мл; тиск – 40 атм; температура 150 °С; тривалість - 24 год.

Збільшення тиску з 10 до 50 атм приводить до збільшення конверсії з 5,8% до 29%. Збільшення концентрації 4-нт з 1 г/л до 20 г/л приводить до зменшення конверсії зі 100% до 22,9%. Подальше збільшення концентрації до 137 г/л, що

відповідає 1 моль/л, призводить до зменшення конверсії до 4%. На рис.5.3.г. представлено зміну конверсії 4-нт з часом. В зазначених умовах проведення процесу 100% конверсія не досягається та за 96 годин конверсія 4-нт становить 62,6%. Одержаний характер зміни конверсії з часом також вказує на додатковий фактор який призводить до зменшення швидкості реакції при збільшенні конверсії.

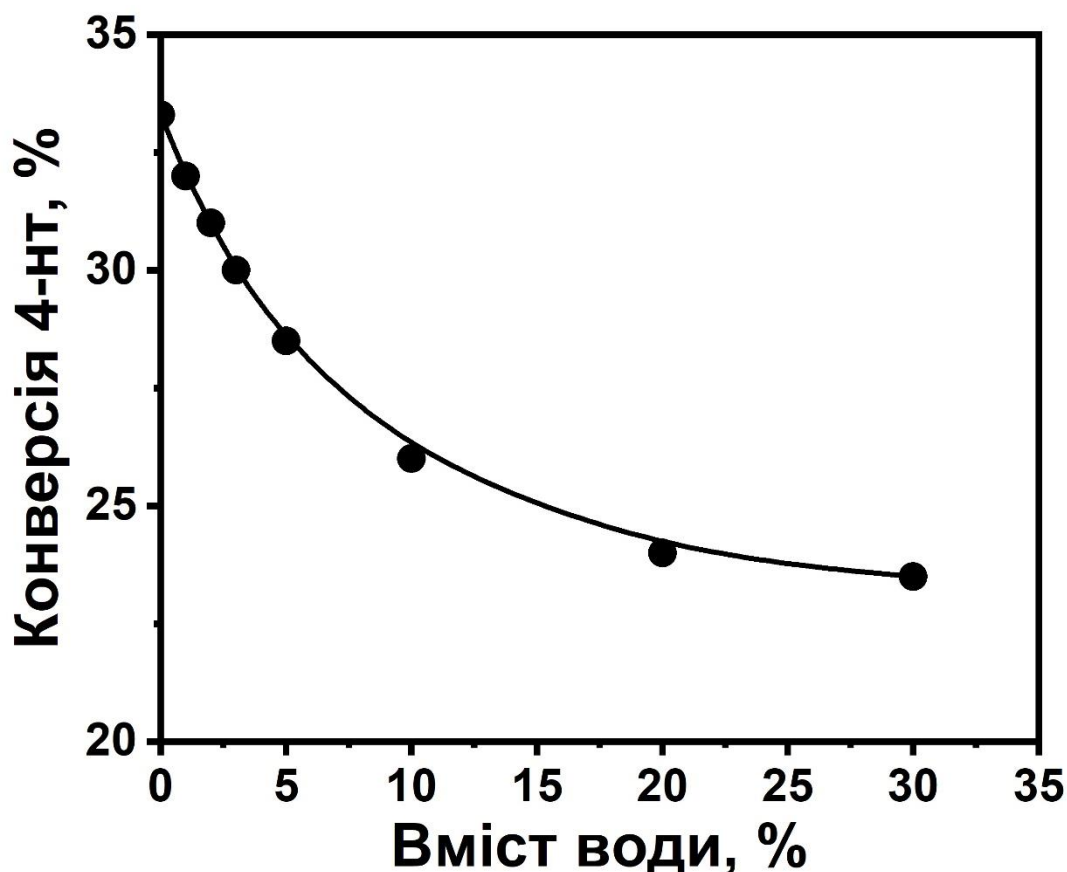


Рис.5.4. Вплив вмісту води на конверсію 4-нт. Умови: наважка 35-ВНТ - 10 мг; наважка 4-нт - 20 мг; об'єм розчинника (суміш метанол-вода) – 10 мл; тиск – 40 атм; температура 150 °С; тривалість - 24 год.

Продуктом гідрування нітросролок, окрім цільового продукту – аміну, є також вода. Вплив води на процес гідрування з використанням вуглецевих наноматеріалів є невизначеним. Утворення води протягом перебігу процесу може проявлятися як у збільшенні так і у зменшенні швидкості гідрування внаслідок зміни механізму реакції, утворення інтермедіатів, блокування активних центрів каталізатору, тощо. Відповідно, було проведене

експериментальне дослідження впливу вмісту води на конверсію 4-нт шляхом проведення процесу у водно-метанольній суміші з варіюванням вмісту води, результати якого представлені на Рис.5.4. Аналіз одержаних результатів показав, що збільшення вмісту води призводить до зменшення конверсії 4-нт, а саме з 33,3% для чистого метанолу до 23,5% для водно-метанольної суміші (30%Н₂О, 70%МеОН). Таким чином, оскільки вода не проявляє вираженого впливу на процес гідрування можна прийти до висновку, що вода не є каталітичною отрутою активних центрів вуглецевих наноматеріалів, а її вплив може бути пов'язано зі зміною складу сольватної оболонки нітросполуки інтермедіатів протягом каталітичного перетворення. Порівняння одержаних результатів з даними, наведеними на рис.5.2., показує, що збільшення полярності розчинника в лише певних межах призводить до збільшення швидкості гідрування, оскільки присутність сильнополярного розчинника, яким є вода, має зворотній ефект.

Таблиця 5.4. Вплив кислотних та основних добавок на конверсію 4-нітротолуолу*.

Добавка	СН ₃ СООН	СНООН	N(C ₂ H ₅) ₃
Конверсія 4-нт, %	6,1	11,9	41,2

*Умови: маса каталізатора - 10 мг; 9,5 мл метанолу, 0,5 мл добавки; 100 мг 4-нітротолуолу; 150 °С, 24 год, 40 бар Н₂.

Оскільки вода є не тільки полярним, а ще й протонним розчинником, було додатково встановлено вплив кислотних, які є одночасно і протонними, та основних добавок на ефективність каталітичного перетворення. Зокрема, проведення процесу у присутності мурашиної та оцтової кислоти призвело до суттєвого зменшення конверсії до 6,1% у випадку оцтової кислоти та до 11,9% у випадку використання мурашиної кислоти, як це представлено у таблиці 5.4. В той же час, додавання основи у вигляді триетиламіну призводить до суттєвого зростання конверсії до 41,2%. Таким чином, не тільки вода, а й інші

протоногенні сполуки призводять до зменшення швидкості гідрування, в той час як протоноакцепторні речовини, такі як піридин та триетиламін сприяють перебігу гідрування нітросполук на вуглецевих наноматеріалах.

Механізм такої дії кислот та основ ще потребує більш детального дослідження, як і в цілому механізм гідрування нітросполук на вуглецевих наноматеріалах. Причиною такого ефекту може бути різна форма адсорбованого водню, які виявляють різну реакційну здатність щодо нітрогруп. Можна припустити що водень адсорбується у незарядженій формі та йонній формі ($H^{\delta+}$ та $H^{\delta-}$) і саме йонні форми є найбільш реакційноздатними формами адсорбованого водню при гідруванні нітрогрупи, оскільки атоми кисню та азоту нітрогрупи характеризуються наявністю суттєвого ефективного заряду. Таким чином, одержані результати вказують на можливість інгібування гідрування нітрогруп протонами, ймовірно за рахунок блокування активних центрів, а дія основи полягає у зв'язуванні протонів та деблокування активних центрів шляхом зміщення рівноваги. Однак, оскільки така модель не дає чіткого пояснення відносно високої швидкості гідрування у метанолі, залишається потреба у детальному дослідженні механізму гідрування нітросполук на вуглецевих наноматеріалах в рідкій фазі.

На Рис.5.5. представлено результати дослідження стабільності 35-ВНТ у гідруванні 4-нт. Дослідження проводили шляхом повторного використання 35-ВНТ, які було виділено з реакційної суміші, промито та висушено за 120 °С. Представлені результати показують, що повторне використання вуглецевого каталізатору призводить до суттєвого зниження каталітичної активності, що виражається у зменшенні конверсії 4-нт з 33,3% до 20,2% на 2-му циклі та до 7,7% на 4-му циклі. Повторна активація 35-ВНТ у водні за температури 400 °С після 4-го циклу призводить до збільшення конверсії до 18,5%, що вказує на те що, дезактивація каталізатору частково є незворотньою. Причини дезактивації каталізатору не встановлено, однак можна припустити, що, враховуючи що нітрогрупа є відносно сильним окисником, відбувається окиснення вуглецевого каталізатору нітрогрупою. Наслідком такого

окиснення є зменшення каталітичної активності каталізатору, що узгоджується з тим, що окиснені вуглецеві наноматеріали не проявляють каталітичну активність, або є малоактивними.

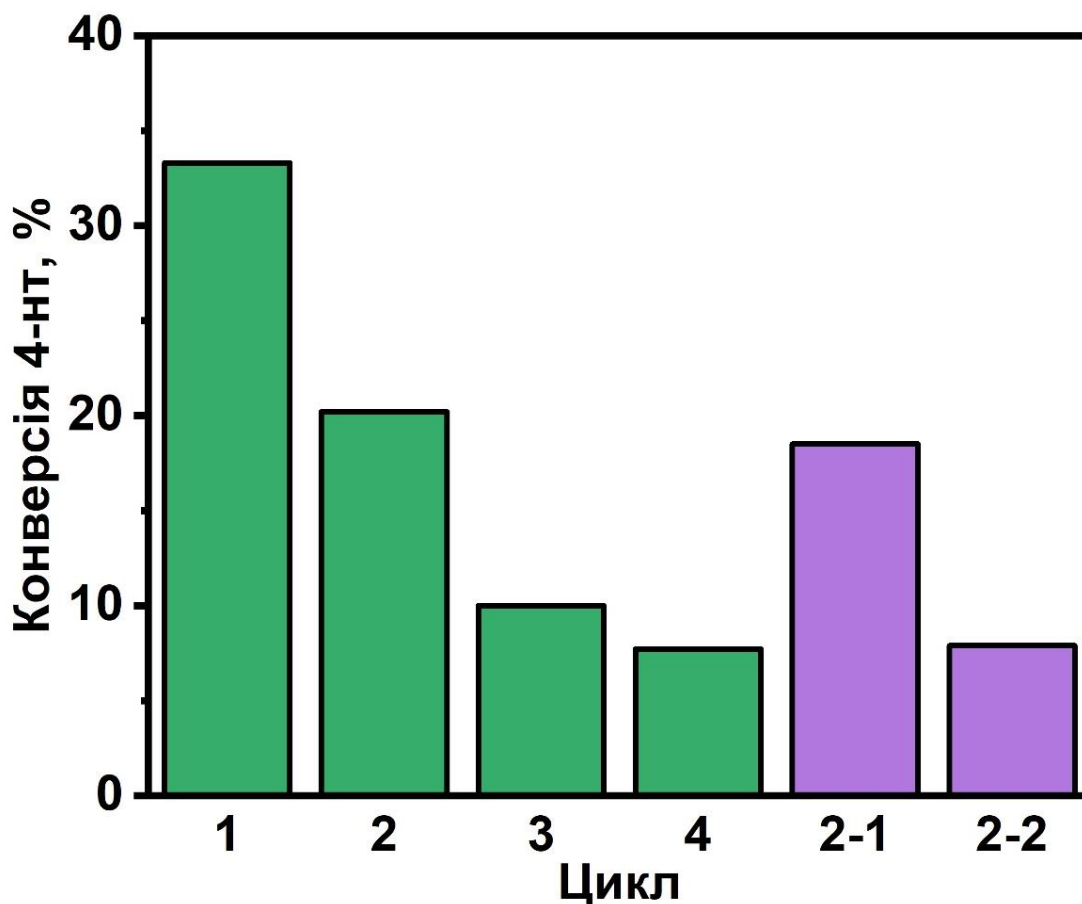


Рис.5.5. Стабільність 35-ВНТ у гідруванні 4-нт. Умови: наважка 35-ВНТ - 10 мг; наважка 4-нт - 100 мг; об'єм розчинника (метанол – 10 мл; тиск – 40 атм; температура 150 °С; тривалість - 24 год.

Таким чином, Одержані результати узгоджуються з результатами представленими на рис.5.3. та рис.5.4. Безпосередньо протягом каталітичного процесу відбувається, окрім процесу гідрування, що 2 паралельні процеси які призводять до зменшення швидкості гідрування, а саме утворення води та дезактивація каталізатору.

Заклучення до розділу 5.

На прикладі дослідження каталітичних властивостей графітів та ВОГ у реакціях гідрування було показано визначальний вплив ступеня графітизації (СГ) на каталітичну активність вихідних графітів та синтезованих ВОГ з таких графітів в реакції гідрування 4-нт. Каталітична активність вихідних графітів і ВОГ у гідруванні п-нітротолуолу молекулярним воднем сильно залежить від їхніх структурних характеристик. Збільшення СГ приводить до підвищення каталітичної активності графіту. ВОГ є більш активними порівняно з вихідними графітами за рахунок більш розвиненої поверхні. Сукупність отриманих даних щодо впливу СГ вуглецевого матеріалу, текстурних характеристик, поверхневих кисневмісних груп на каталітичні властивості вуглецевих наноматеріалів дозволяє зробити висновок, що для високої активності у гідруванні у рідкій фазі критично важливим є наявність графітизованої фази, наявність якої забезпечує каталітичну активність, що, ймовірно, обумовлено наявністю дефектів типу «вакансія» та поверхневою міграцією водню.

На прикладі серії зразків EB, термооброблених у відновній атмосфері за температур 200-400 °C вперше продемонстровано каталітичну активність дедопованого поліаніліну у формі основи емеральдину в реакціях гідрування. У результаті таких перетворень термічно оброблені полімерні матеріали проявляють каталітичну активність не тільки у газофазному гідруванні етилену, а й у гідруванні п-нітротолуолу та α -метилстиролу у рідкій фазі. Активність такого поліаніліну сильно залежить від термічної обробки у відновній атмосфері. EB, термооброблений за 300 °C, 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. Серед різних вуглецевих наноматеріалів EB-300 виявлено як найбільш активний каталізатор гідрування 4-нт у рідкій фазі.

На прикладі гідрування 4-нт у присутності ВНТ показано, що розчинник відіграє велику роль в зазначеному процесі, при чому концентрація розчиненого водню не є визначальним фактором. Показано, що збільшення вмісту води не приводить до суттєвого зменшення каталітичної активності, що свідчить про відсутність отруєння активних центрів водою. Протоногенні сполуки призводять до зменшення швидкості гідрування, в той час як протоноакцепторні речовини, такі як піридин сприяють перебігу гідрування нітросполук на вуглецевих наноматеріалах. Збільшення полярності розчинника в певних межах приводить 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 шляхом взаємодії з нітрогрупою.

Аналіз результатів 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, високий ступенем графітизації, в комбінації з ділянками з високою кривизною поверхні, що призводить до зміни локальної електронної густини π -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 конверсія досягається за рахунок проведення процесу у протоноакцепторних розчинниках таких як піридин, або легких спиртах таких як метанол.

РОЗДІЛ 6. ДЕГІДРУВАННЯ ЕТАНУ ТА МЕТАНОЛУ НА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛАХ.

Каталітичні властивості вуглецевих наноматеріалів, а саме ВНТ та ВОГ, було досліджено у газофазних реакціях дегідрування етану та перетворення метанолу. Термодинаміка дегідрування, що є зворотнім процесом до процесу гідрування, визначає, що рівновага зсувається у бік продуктів дегідрування лише за температур вища 500 °С та низького тиску, враховуючи збільшення об'єму при перебігу процесів дегідрування.

6.1 Каталітична активність відновленого оксиду графену в реакції дегідрування етану

Температурні залежності продуктивності утворення етилену та метану, конверсії етану та селективностей за продуктами в реакції дегідрування етану, які проводили на зразках А-ВОГ-Н₂, F-ВОГ-Н₂, G-ВОГ-Н₂, А-ВОГ-t-Н₂ наведені на Рис.6.1. Аналіз наведених залежностей показує, що температура початку перетворення етану для вказаних зразків знаходиться в діапазоні 450—525 °С. Зразки А-ВОГ-Н₂ та F-ВОГ-Н₂ характеризуються незначною каталітичною активністю. Загальна конверсія етану на таких каталізаторах не перевищує 5%. Максимальної продуктивності за етиленом, яка становить 24,7 $\text{МГ}_{\text{продукту}} \cdot \text{Г}_{\text{каталізатору}}^{-1} \cdot \text{ГОД}^{-1}$ та 28,3 $\text{МГ}_{\text{продукту}} \cdot \text{Г}_{\text{каталізатору}}^{-1} \cdot \text{ГОД}^{-1}$ для А-ВОГ-Н₂ та F-ВОГ-Н₂, відповідно, досягнуто за температури 700 °С. Продуктивність за метаном за 700 °С є близькою для обох зразків та не перевищує 4 $\text{МГ}_{\text{продукту}} \cdot \text{Г}_{\text{каталізатору}}^{-1} \cdot \text{ГОД}^{-1}$.

Селективність за етиленом в діапазоні температур 450—550 °С становить більше 99%. Збільшення температури призводить до зменшення селективності за етиленом до 85—88% за 700 °С. Селективність за метаном збільшується із збільшенням температури до 15—12%. Аналіз температурної залежності продуктивності для зразка G-ВОГ-Н₂ вказує на незначне збільшення

продуктивності за етиленом до температури 650°C. Величина продуктивності за 650°C становить $25,7 \text{ мг}_{\text{продукту}} \cdot \text{г}_{\text{катализатор}}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$. Продуктивність за етиленом на G-BOГ-H2 починає різко зростати в інтервалі 650—700°C та досягає максимального значення $133,8 \text{ мг}_{\text{продукту}} \cdot \text{г}_{\text{катализатор}}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$, або 15% конверсії етану в етилен. Максимальна продуктивність за метаном на G-BOГ-H2 становить $11,9 \text{ мг}_{\text{продукту}} \cdot \text{г}_{\text{катализатор}}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$ із відповідною конверсією етану 2%. Збільшення температури до 700°C приводить до зростання селективності за етиленом та метаном до 92% та 8%, відповідно. Підвищення температури призводить до зменшення селективності за метаном.

Температура мінімальної конверсії етану на зразку A-BOГ-t-H2 становить 500°C. Продуктивність за етиленом збільшується із зростанням температури від $2,6 \text{ мг}_{\text{продукту}} \cdot \text{г}_{\text{катализатор}}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$ за 500°C до $112,0 \text{ мг}_{\text{продукту}} \cdot \text{г}_{\text{катализатор}}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$ за 700°C. Максимальна конверсія етану в етилен становить 13,1% за 700°C. Продуктивність за метаном зростає зі збільшенням температури та досягає максимального значення $43,5 \text{ мг}_{\text{продукту}} \cdot \text{г}_{\text{катализатор}}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$, що відповідає 5% конверсії етану в метан. Температурні залежності селективностей за метаном та етиленом характеризується наявністю екстремумів за температури 600°C. Зменшення селективності за етиленом від 82% до 72% характеризується наявністю мінімуму, який становить 61%. Підвищення температури до 600°C супроводжується зростанням селективності за метаном до 39%. Подальше підвищення температури призводить до зменшення селективності за метаном до 28%.

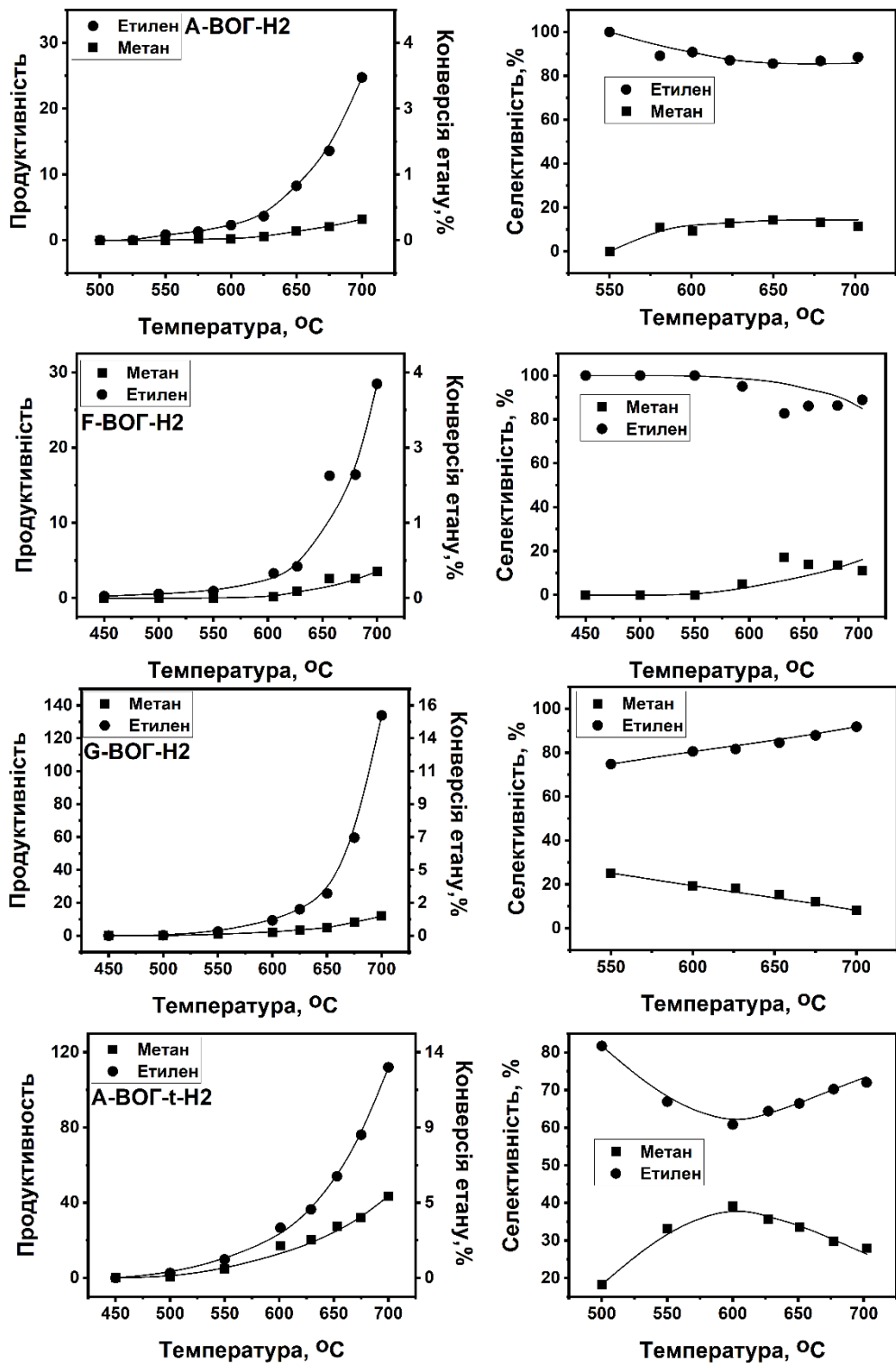


Рис.6.1. Температурні залежності конверсії та продуктивності утворення етилену та метану (зліва), та селективностей (справа) в реакції дегідрування етану на зразках А-ВОГ-Н₂, F-ВОГ-Н₂, G-ВОГ-Н₂ та А-ВОГ-t-Н₂.

Розмірність продуктивності “мг_{продукту}•г_{каталізатор}⁻¹•год⁻¹”.

Шляхом аналізу температурних залежностей наведених на рис.6.1. було одержано значення E^{ef} утворення етилену та метану. У більшості випадків E^{ef} утворення етилену (110-170 кДж/моль) є більшою, порівняно із E^{ef} утворення метану (120-200 кДж/моль). Аналіз відповідних значень E^{ef} утворення етилену та метану дозволяє припустити, що процес утворення метану потребує більших витрат енергії, порівняно з дегідруванням. Таким чином, більш висока E^{ef} для дегідрування, у порівнянні з утворенням метану добре узгоджується з більш високим активаційним бар'єром необхідним для розриву зв'язка C-C.

6.2 Порівняння каталітичної активності ВОГ та ВНТ у реакції дегідрування етану.

Більш детальне дослідження каталітичних властивостей у дегідруванні етану було проведено для 35-ВНТ та А-ВОГ-Н2.

На рис. 6.2 наведено температурну залежність швидкості утворення етилену та метану в реакції дегідрування етану. Інших вуглеводнів не виявлено. Реакція починається за температури 550°C. Швидкість витрати етану зростає з $2 \cdot 10^{-11}$ моль·м⁻²·с⁻¹ при 550°C до $1,7 \cdot 10^{-9}$ моль·м⁻²·с⁻¹ для 35-ВНТ і з $4,3 \cdot 10^{-11}$ моль·м⁻²·с⁻¹ при 550°C до $1,4 \cdot 10^{-9}$ моль·м⁻²·с⁻¹ для А-ВОГ-Н2 при 700°C. При 700°C конверсія етану становить 8,5% для 35-ВНТ і 4% для А-ВОГ-Н2. Ефективна енергія активації E^{ef} для дегідрування етану становить $E^{ef}=200$ 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 (див. рис. 6.3).

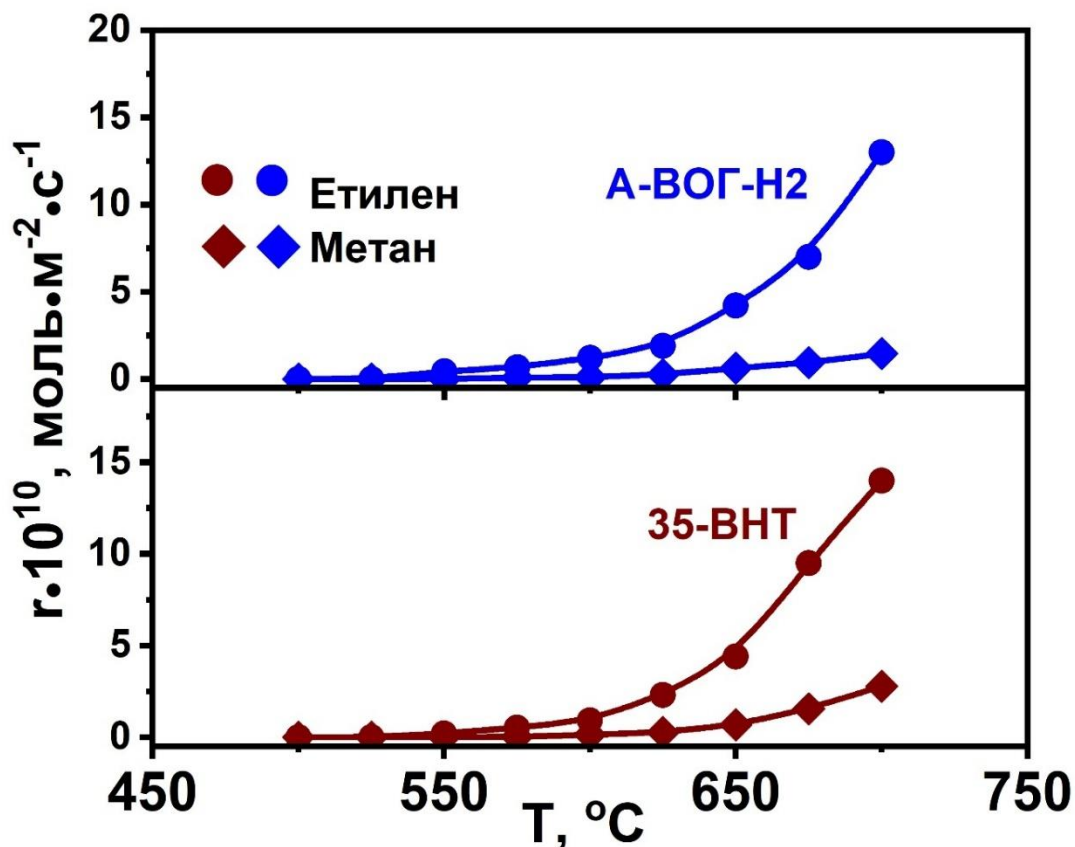


Рис.6.2. Температурна залежність швидкості утворення етилену та метану на А-ВОГ-Н₂ (верх) та 35-ВНТ (низ). r -швидкість утворення етилену або метану. Умови реакції: наважка каталізатору 500 мг, швидкість потоку Ar/C₂H₆ (1:1) 10 мл/хв.

Утворення вуглецю за температур $>700^{\circ}\text{C}$ було підтверджено двома шляхами. Першим є баланс вуглецю між газом, що подається, і газом, що відходить. Вуглецевий баланс визначали хроматографічним аналізом як пропорцію між кількістю утвореного етилену, метану та водню (див. Таблицю 6.1). Другим показником є значення результуючої швидкості потоку вихідного газу. Піроліз етану призводить до збільшення об'єму компонентів системи, а саме, утворюється три об'єми водню з одного об'єму етану, тоді як при дегідрування етану утворюється два об'єми, а саме один об'єм етилену та один об'єм водню. Збільшення реакційного об'єму призводить до збільшення кінцевої швидкості потоку продуктів реакції. Відповідно до вимірної швидкості потоку та визначеного вуглецевого балансу (див. Таблицю 6.1.),

піроліз етану з утворенням вуглецю відкладень відбувається за температур $>700^{\circ}\text{C}$.

Таблиця 6.1. Порівняння складу вихідного газу та швидкості потоку вихідного газу для дегідрування етану за 700°C і дегідрування та піролізу етану за 725°C . Швидкість потоку газової суміші що подується становить 10 мл/хв 50% C_2H_6 в Ar.

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Зразок	Склад вихідних газів, %				Швидкість потоку вихідних газів, мл/хв, ± 0.05
		C_2H_6	C_2H_4	CH_4	H_2	
700	35-ВНТ	87.2	5.8	2.2	4.8	10.2
725	35-ВНТ	74.4	9.8	6.7	9.1	10.9
700	А-ВОГ-Н2	93.4	3.2	0.7	2.7	10.1
725	А-ВОГ-Н2	87.1	4.4	1	7.5	10.2

На рис. 6.4 наведено температурну залежність селективності по етилену. Селективність на 35-ВНТ знижується від 100% при 550°C до 83% при 700°C , тоді як А-ВОГ-Н2 демонструє стабільну селективність 88-90% при температурах $\geq 625^{\circ}\text{C}$.

Стабільність 35-ВНТ і А-ВОГ-Н2 досліджували протягом 75 годин у потоці за найвищої температури 700°C . На рис. 6.5 наведено результати досліджень зразків для дегідрування етану. І 35-ВНТ, і А-ВОГ-Н2 демонструють хорошу стабільність протягом 75 годин. Не було виявлено помітного зниження активності каталізатора для обох твердих речовин. Швидкість утворення етилену становила $1,4 \cdot 10^{-9}$ моль \cdot м $^{-2}$ \cdot с $^{-1}$ для 35-ВНТ та $1,3 \cdot 10^{-9}$ моль \cdot м $^{-2}$ \cdot с $^{-1}$ для А-ВОГ-Н2. Швидкість утворення метану становила $2,8 \cdot 10^{-10}$ моль \cdot м $^{-2}$ \cdot с $^{-1}$ для 35-ВНТ і $1,5 \cdot 10^{-10}$ моль \cdot м $^{-2}$ \cdot с $^{-1}$ для А-ВОГ-Н2.

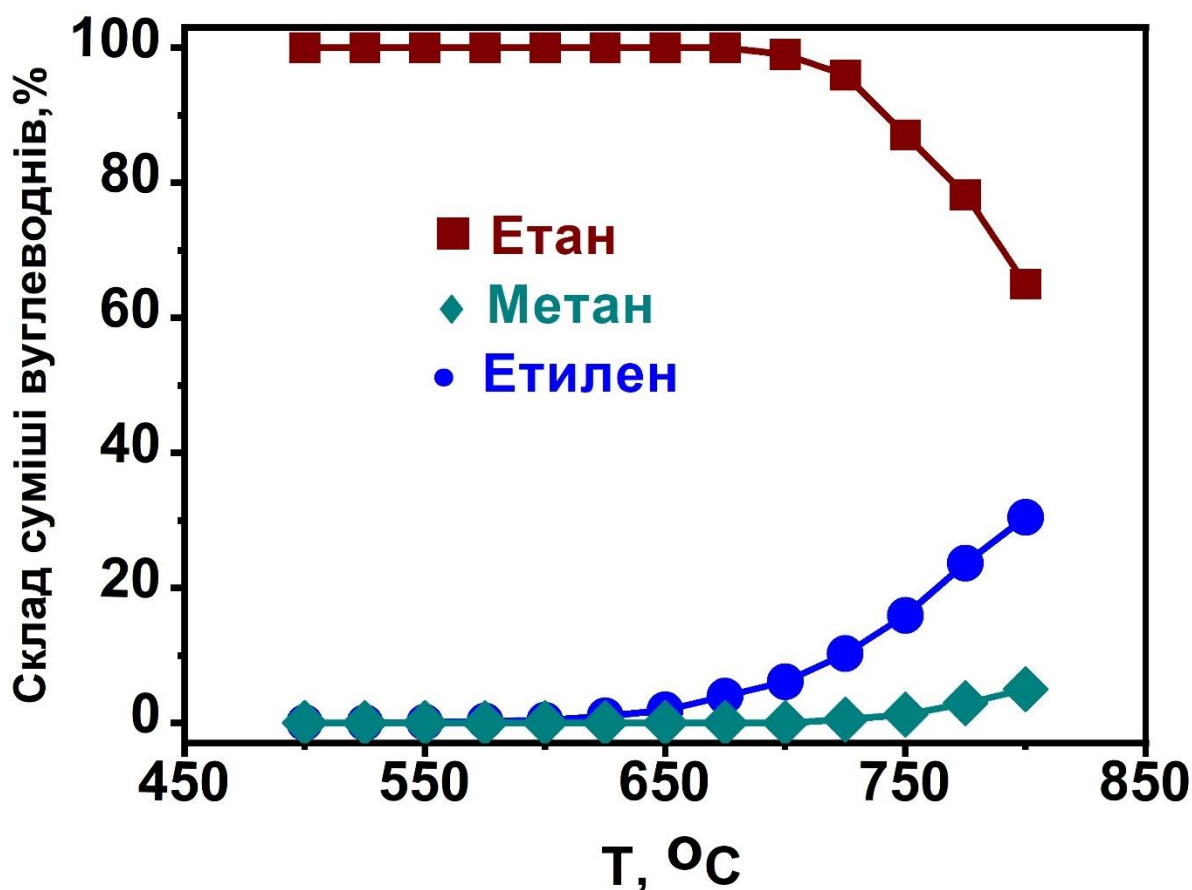


Рис.6.3. Холостий експеримент. Умови реакції: реактор наповнений кварцем, швидкість потоку $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_6$ (1:1) 10 мл/хв.

Залежність виходу етилену від часу контакту каталізатора представлена на рис.6.6. Зменшення об'ємної швидкості у десять разів з 1,6 до 0,16 зменшує відношення утвореного водню до спожитого етану з 0,6 до 0,2 для 35-ВНТ і з 0,75 до 0,3 для А-ВОГ-Н2. Конверсія етану становить 20% для 35-ВНТ і 18% для А-ВОГ-Н2 при об'ємній швидкості 0,16. Залежності швидкості утворення етилену та метану та селективності етилену від концентрації етану представлені на рис. 6.7. Порядок реакції по C_2H_6 становить 0,75 для 35-ВНТ і 0,85 для А-ВОГ-Н2. Порядок реакції менше 1 означає, що реакція пригнічена продуктами реакції. Концентрація етану не впливає на селективність за етиленом. Це свідчить про паралельний механізм утворення метану та етилену.

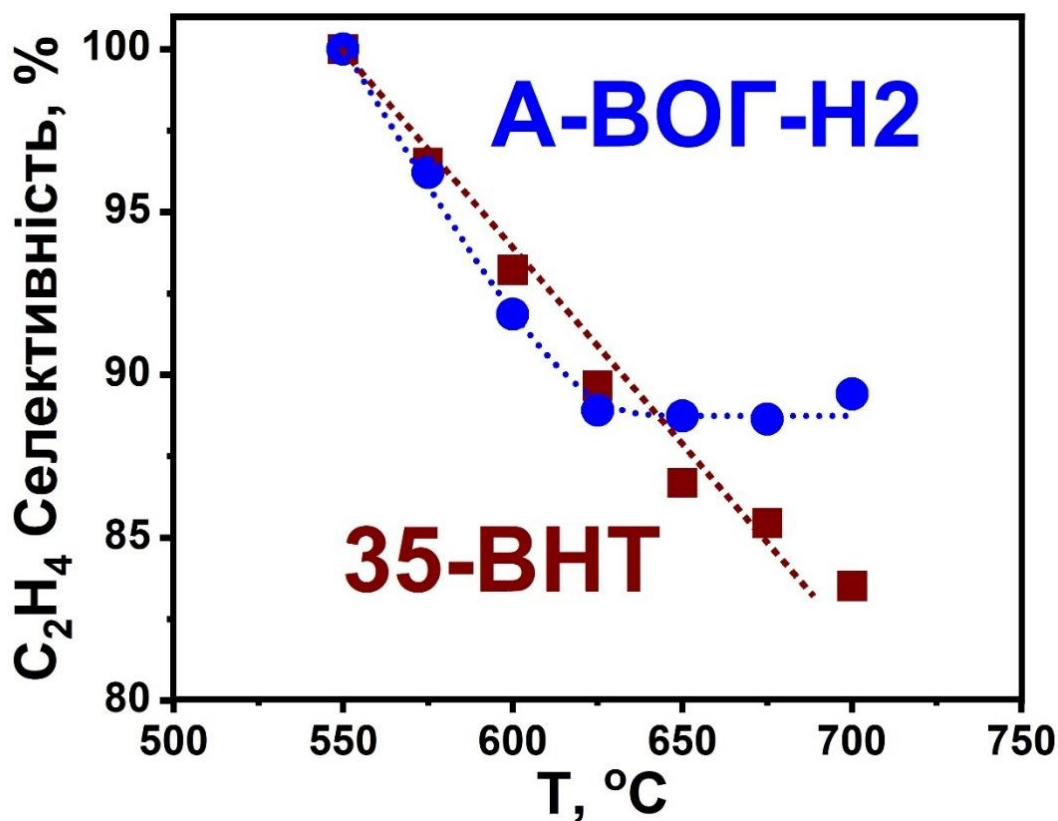


Рис.6.4. Температурні залежності селективності по етилену для 35-ВНТ. та А-ВОГ-Н2.

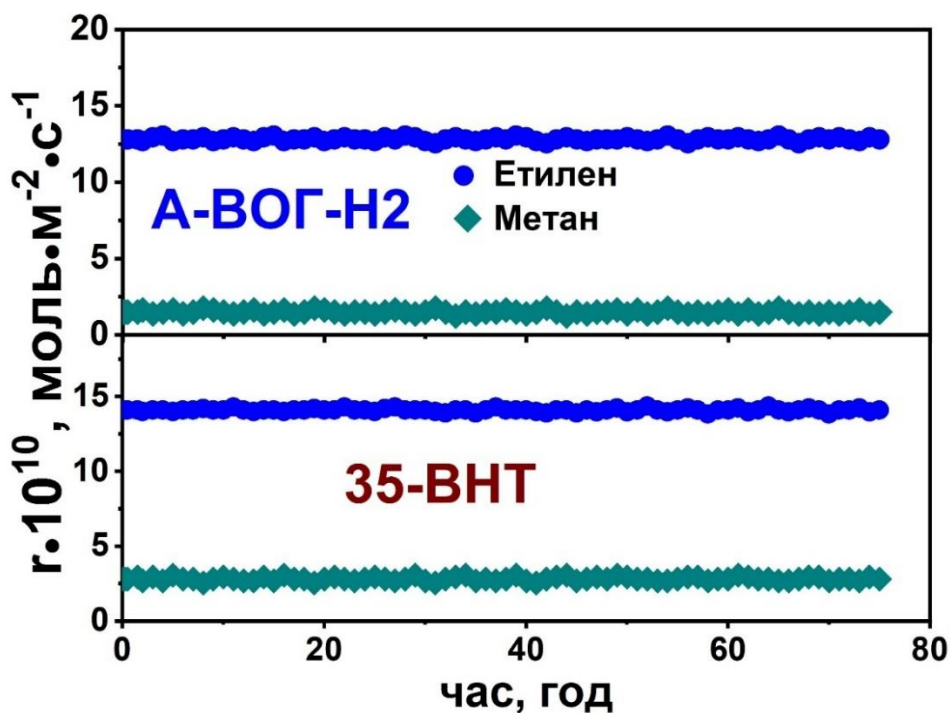


Рис.6.5. Стабільність в часі швидкості утворення етилену та метану на А-ВОГ-Н2 (верх) та 35-ВНТ (низ). r - швидкість утворення етилену або метану. Умови реакції: наважка каталізатору 500 мг, швидкість потоку $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_6$ (1:1) 10 мл/хв.

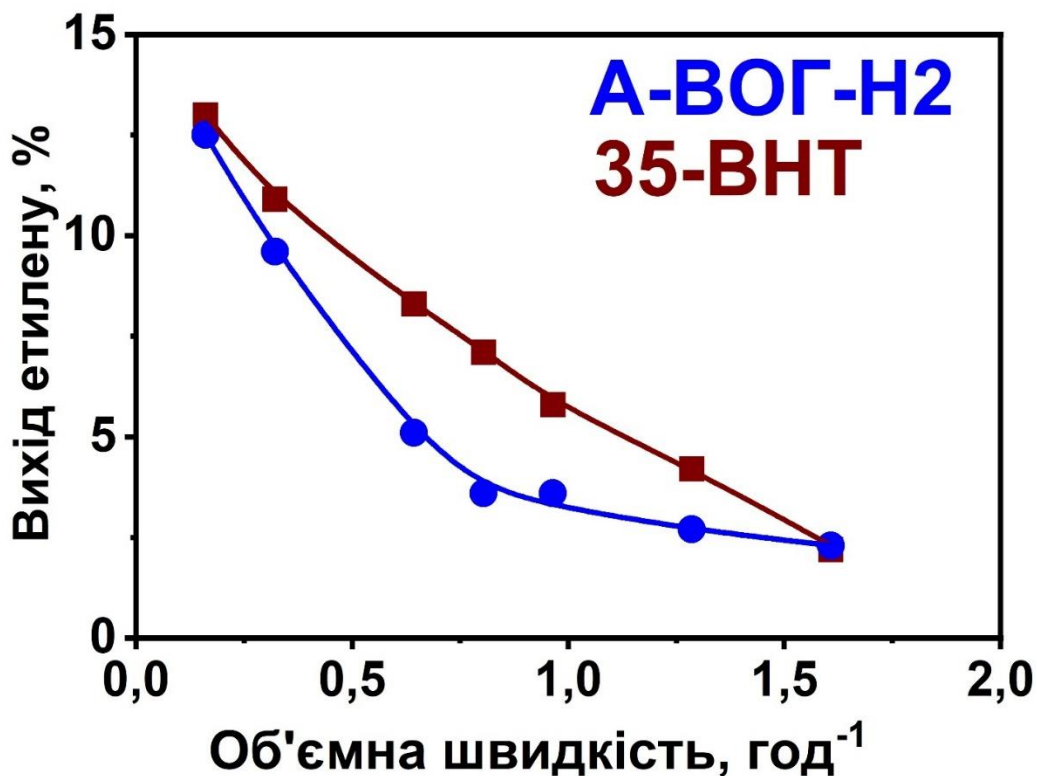


Рис.6.6. Залежність виходу етилену від часу контакту каталізатора. Температура – 700 °С, $P(C_2H_6)$ – 500 мбар.

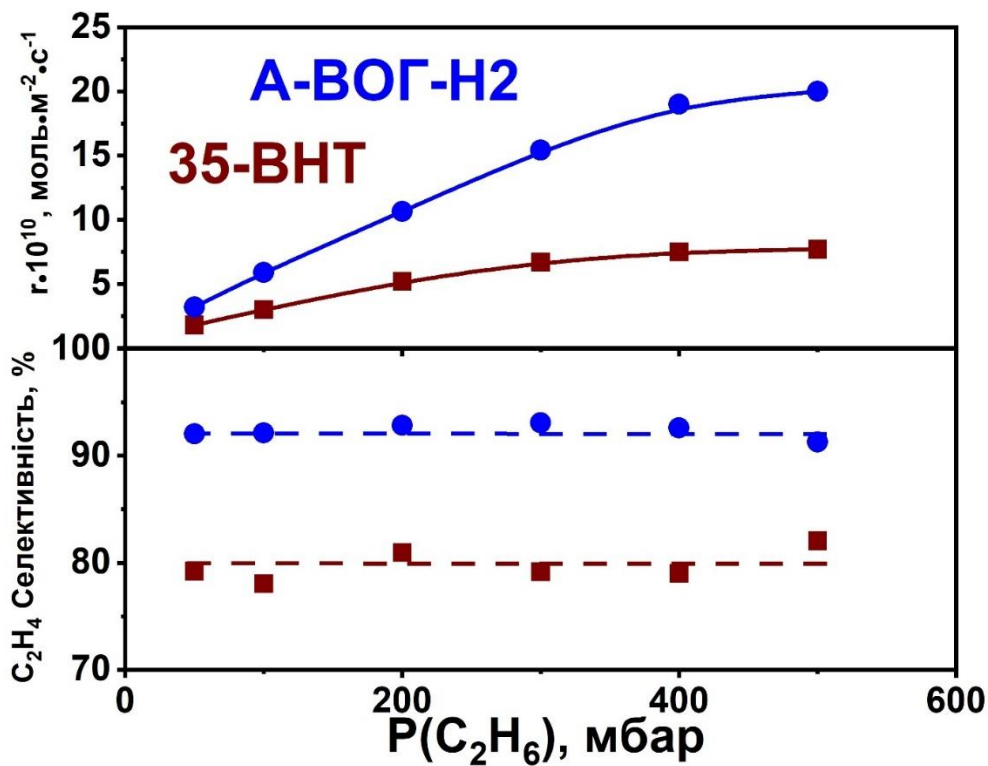


Рис.6.7. Залежність швидкості утворення етилену та метану (вгорі) та селективності етилену (внизу) від концентрації етану. Швидкість потоку - 20 мл/хв, температура - 700 °С.

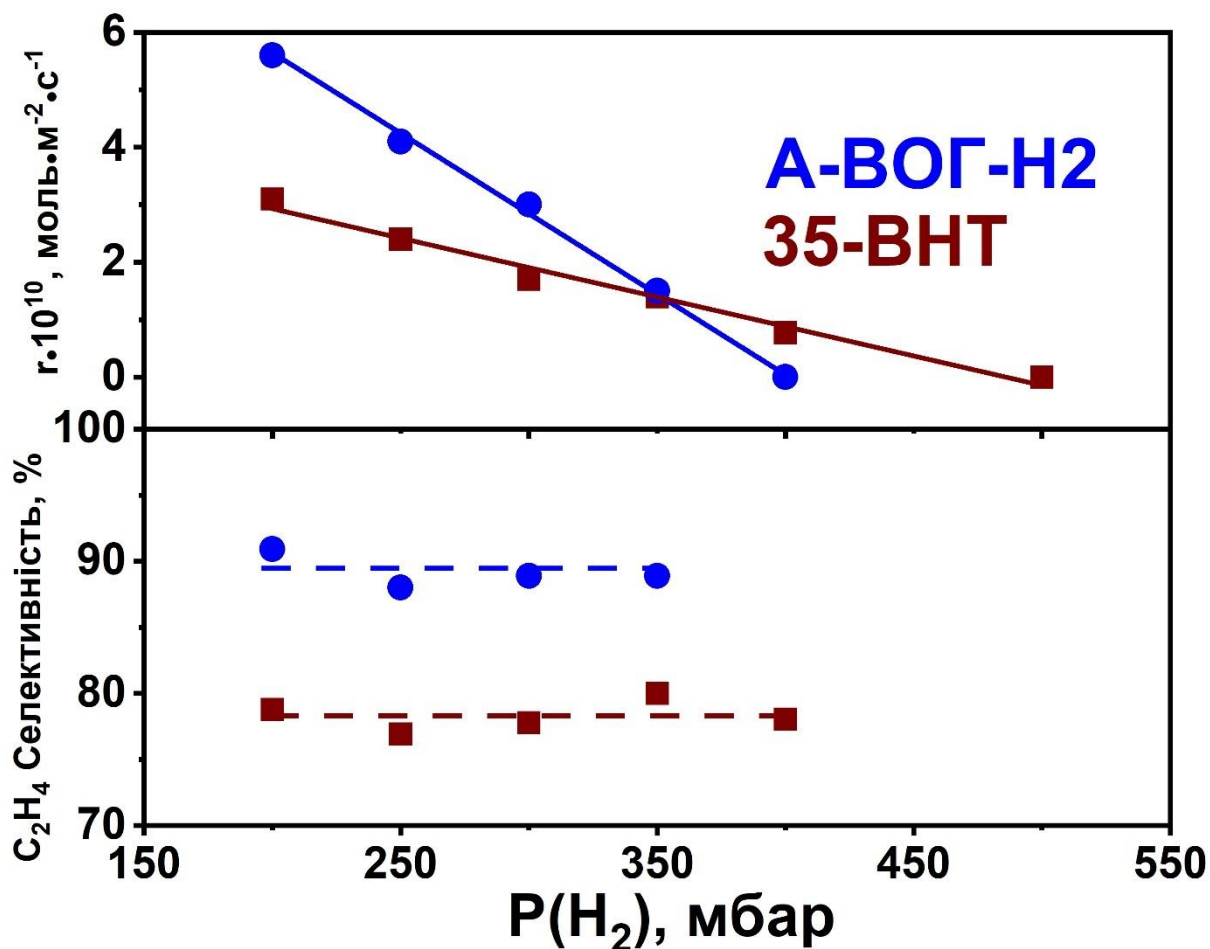


Рис.6.8. Вплив концентрації H_2 на швидкість утворення етилену та метану (вгорі) та селективність за етиленом (внизу). Швидкість потоку - 20 мл/хв, температура - 700 °С, $P(\text{C}_2\text{H}_6)$ - 500 мбар.

Цільовими продуктами реакцій дегідрування є ненасичені вуглеводні і в деяких випадках водень. Метан є небажаним продуктом, і на даний момент не існує чіткої стратегії підвищення селективності за алкенами. У зв'язку з цим було додатково досліджено можливість утворення метану шляхом гідрогенлізу етану в надлишку водню на А-ВОГ-Н2 та 35-ВНТ за 700°С. Вплив концентрації H_2 у подачі на швидкість утворення етилену та метану та селективність за етиленом проілюстровано на рис.6.8. Додавання H_2 у подачу призводить до зниження швидкості реакції. Не було виявлено метану або етилену для А-ВОГ-Н2 при концентраціях H_2 30% і 50% для 35-ВНТ. Селективність за етиленом не залежить від концентрації H_2 , що свідчить про паралельний механізм 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.

Відповідно до отриманих результатів запропоновано наступний 6-стадійний механізм дегідрування етану на вуглеці:

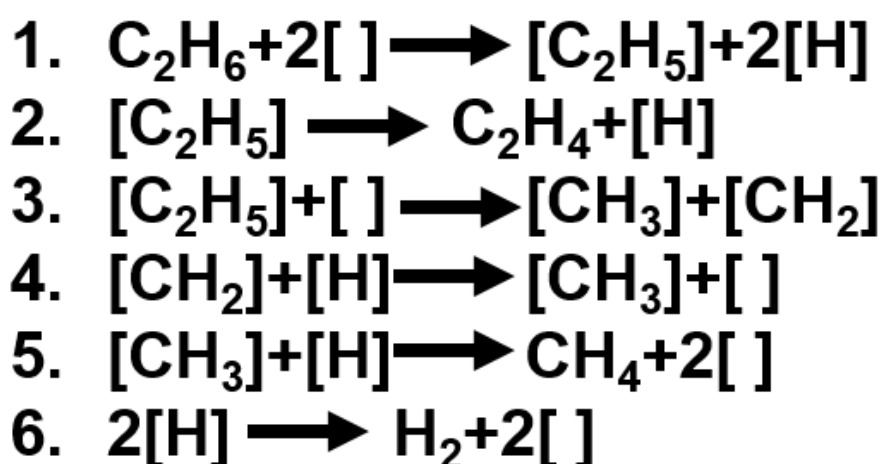


Схема 1. Запропонований механізм дегідрування етану на вуглецевих матеріалах, де [] відповідає активним центрам.

Таблиця 6.2. Структурні характеристики 35-ВНТ та А-ВОГ-Н₂ після дегідрування етану.

	d	Lc (Nc)	I _D /I _G	S	W _m	W _Σ
35-ВНТ	0.343	7.2 (21)	0.88	150	0.009	0.48
А-ВОГ- Н ₂	0.341	7.1 (21)	1.38	90	0.004	0.1

d – міжплощинна відстань шарів графену, нм; Lc - товщина графенових частинок, нм; N - кількість графенових шарів; S_{ВЕТ} – площа поверхні, м²/г; W_m – об'єм мікропор, см³/г W – загальний об'єм пор, см³/г.

З метою більш глибокого розуміння впливу структурних характеристик та поверхневих функціональних груп на каталітичні властивості 35-ВНТ та для А-ВОГ-Н2 зазначені зразки було охарактеризовано після проведення каталітичних досліджень. Структурні характеристики 35-ВНТ та А-ВОГ-Н2 після дегідрування етану наведено у Таблиці 6.2. Співвідношення інтенсивності смуг D і G (I_D/I_G) корелює зі ступенем структурної неупорядкованості. Вищий I_D/I_G вказує на те, що матеріал більш дефектний. Отримані значення I_D/I_G 0,88 для 35-ВНТ і 1,38 для А-ВОГ-Н2 вказують на те, що А-ВОГ-Н2 є більш дефектним матеріалом, у порівнянні з 35-ВНТ.

Таблиця 6.3. Результати РФЕС щодо типу та відносного вмісту (атомний відсоток) поверхневих функціональних груп 35-ВНТ і А-ВОГ-Н2, отримані в результаті підгонки спектрів високої роздільної здатності C1s, O1s і N1s.

		35-ВНТ	А-ВОГ-Н2
C1s	С заг, (%)	98	95.5
	С sp ² , (%)	78.5	82
	С sp ³ , (%)	21.5	18
O1s	О заг, (%)	2	3
	Гідроксили, (%)	18	31
	Карбоніли, (%)	82	69
N1s	Н заг, (%)	0	1.5
	Піразол, (%)	-	81
	Графітовий, (%)	-	19

Дослідження РФЕС було виконано для аналізу типу та вмісту поверхневих функціональних груп 35-ВНТ та А-ВОГ-Н2. Результати аналізу РФЕС представлені в таблиці 6.3. Відповідні РФЕС представлені на рис. 6.9. Вміст кисню в поверхневому шарі становить 2 і 3 ат% (атомні відсотки) для 35-ВНТ і А-ВОГ-Н2 відповідно. А-ВОГ-Н2 додатково містить 1,5 ат.% азоту. Спектри C1s 35-ВНТ розкладено п'ятьма компонентами Гаусса-Лоренца. Для

встановлення РФЕС А-ВОГ-Н₂ потрібен ще один компонент через допування азотом. Найбільш інтенсивний пік у спектрах C1s при 284,5-284,2 eV відповідає делокалізованим ароматичним sp² зв'язкам графітової структури. Пік при енергії зв'язку 284,8-285 eV приписується вуглецю sp³ в областях з дефектною структурою. Пік при енергії зв'язку 285,5 eV відповідає зв'язку C-N. Піки при енергіях зв'язку 286-286,5 і 287,5-288 eV відповідають гідроксильним і карбонільним кисневмісним функціональним групам відповідно. Пік при енергії зв'язку 291 eV є піком π-π* переходу. Пік O1s відповідає двом компонентам з максимумами при енергіях зв'язку 531,8 і 533,2 eV, які відповідають карбонільній і гідроксильній групам. Пік N1s описується трьома компонентами з максимумами при енергіях зв'язку 399,0, 400,5 eV, що відповідає піразольним азотам, а пік при 405 eV можна віднести до графітового азоту (π-π* перехід).

Порівняння даних РФЕС до та після дегідрування етану показує, що як 35-ВНТ, так і А-ВОГ-Н₂ втрачають значну кількість кисневмісних і азотовмісних груп під час каталізу. 35-ВНТ втрачає 37% кисню. А-ВОГ-Н₂ втрачає 33% кисню і 72% азоту. Внаслідок проведення процесу дегідрування етану співвідношення C=O/C-OH зменшується з 15 до 4,5 для 35-ВНТ, тоді як співвідношення C=O/C-OH залишається майже незмінним для А-ВОГ-Н₂.

Порівняння структури та поверхневих функціональних груп 35-ВНТ і А-ВОГ-Н₂ показує, що А-ВОГ-Н₂ характеризується більшою дефектністю, вищим вмістом кисню та присутністю азоту. Поверхневі функціональні групи можуть запобігати поверхневій міграції атомів водню та їх рекомбінації з утворенням і десорбцією молекулярного водню. Тому зниження вмісту поверхневих функціональних груп і дефектності збільшує рухливість адсорбованого водню. Швидкість поверхневої міграції водню є вищою для нановуглецевих матеріалів з більшою площею поверхні [273]. Вища швидкість поверхневої міграції водню збільшує швидкість утворення метану. Отже, це знижує селективність за етиленом. Як наслідок, 35-ВНТ виявляють вищу селективність за метаном та вищу швидкість утворення метану порівняно з А-

ВОГ-Н₂, що може бути викликано вищою швидкістю реакції утворення метану відповідно до реакції (5), яка включає адсорбований водень.

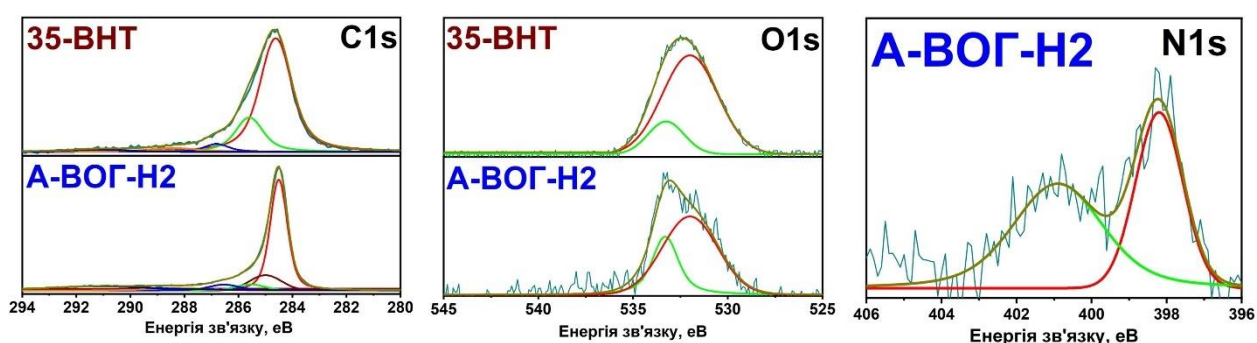


Рис.6.9. РФЕС C1s, O1s і N1s для 35-ВНТ і А-ВОГ-Н₂ після дегідрування етану.

Карбонільні групи на поверхні вуглецевого наноматеріалу найчастіше обговорюються як активні центри дегідрування. Запропонований механізм полягає в дисоціативній адсорбції алкану на двох сусідніх групах С=О з одночасним утворенням алкену та гідруванням С=О до груп С-ОН. Крім того, внаслідок високої температури групи С-ОН дегідруються назад до С=О. Такий механізм не передбачає утворення метану. Крім того, поверхнева концентрація карбонілів, визначена з використанням РФЕС, вища для А-ВОГ-Н₂, у порівнянні з для 35-ВНТ, тоді як загальна швидкість витрати етану вища для 35-ВНТ. Тому механізм дегідрування є більш складним.

У випадку вуглецевих каталізаторів, зазвичай, під час каталітичного процесу каталітична активність вуглецевих наноматеріалів знижується, досягаючи постійного значення [274]. Механізм дезактивації вуглецевих наноматеріалів полягає в елімінації гідроксильної групи як проміжної групи, яка утворюється з карбонільної групи внаслідок каталітичного циклу. Поверхневі дефекти, які також вважаються активними центрами, значно стабільніші. Можна припустити, що за низьких температур основний внесок у реакцію дегідрування вносять нестабільні карбоніли, тоді як за високих температурах каталічне перетворення перебігає на поверхневих дефектах.

Таким чином, основною причиною високої стабільності 35-ВНТ та А-ВОГ-Н2, може бути висока стабільність поверхневих дефектів, на яких і відбувається основна кількість каталітичних перетворень.

Таким чином, вперше було продемонстровано каталітичну активність нановуглецевих матеріалів у прямому дегідрування етану. Було показано різницю каталітичних властивостей А-ВОГ-Н2 та 35-ВНТ у дегідруванні етану. 35-ВНТ є більш активним каталізатором, але менш селективним по етилену в порівнянні з А-ВОГ-Н2. Обидва матеріали 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 сайтах, а водень пригнічує дегідрування етану.

6.3. Каталітичні властивості ВНТ у перетворенні метанолу

Каталітичні властивості 13-ВНТ, 23-ВНТ та 35-ВНТ було досліджено у перетворенні метанолу. Всі зразки було активовано шляхом обробки у потоці водню за 400°C протягом 2х годин.

Всі три ВНТ проявляють каталітичну активність у перетворенні метанолу за температур вище 100°C . Продуктами реакції є диметиловий ефір (ДМЕ), формальдегід (ФА), вода, водень, монооксид вуглецю та метан. Інших продуктів не виявлено. Таким чином, на ВНТ перебігають як кислотно-основний, так і окисно-відновний шляхи перетворення метанолу. Визначений вуглецевий баланс при проведенні усіх досліджень становив 99 – 100%. На рис. 6.10 наведено температурну залежність конверсії метанолу та виходу ФА.

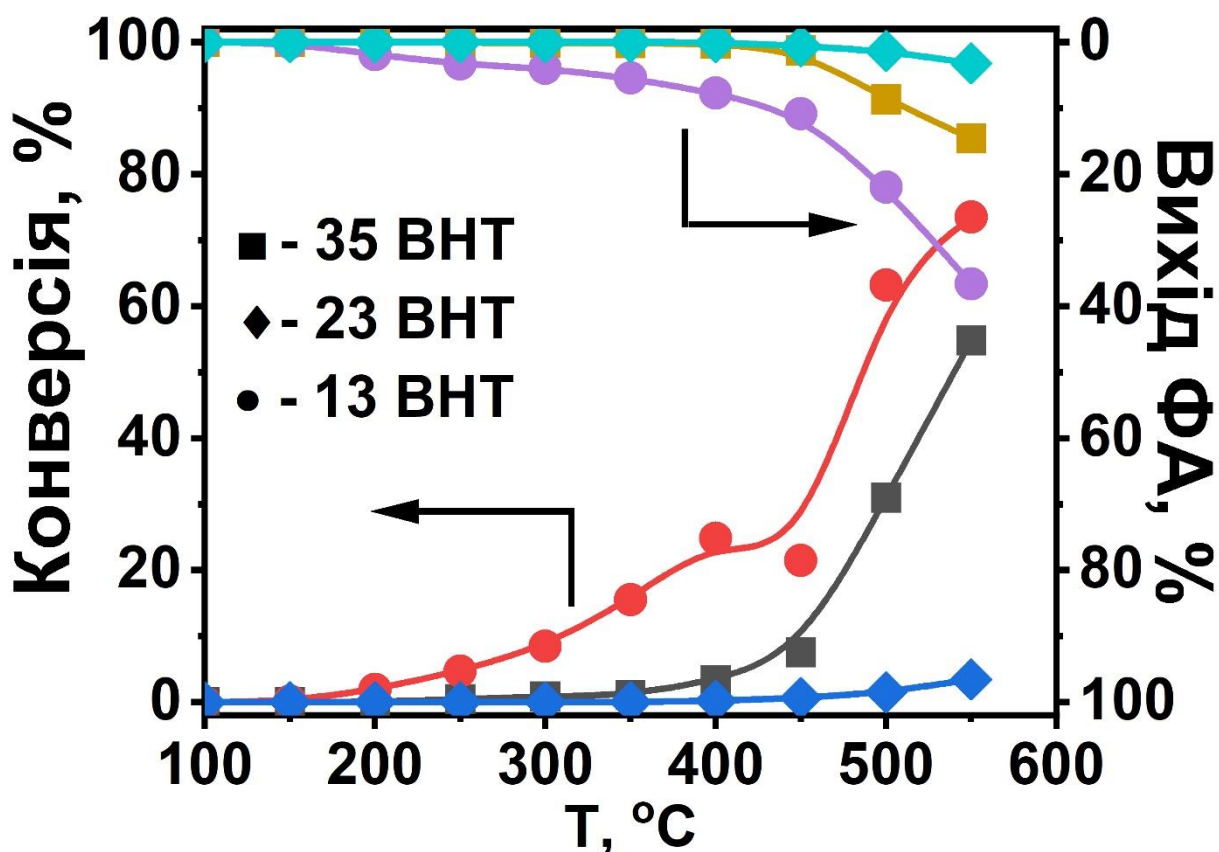


Рис.6.10. Температурні залежності конверсії метанолу та виходу ФА для ВНТ. Витрата газової суміші 50 мл/хв Ar, 20 мл/хв CH_3OH , 100 мг каталізатору.

Єдиними вуглецевмісними продуктами перетворення метанолу на ВНТ за температур нижче 450 °C є ДМЕ та ФА. В інтервалі температур 450-550 °C також зафіксовано CO та CH_4 як продукти реакції для 35-ВНТ та 13-ВНТ. У випадку 35-ВНТ і 13-ВНТ найменша температура початку реакції становить 150 °C і 200 °C відповідно, тоді як для 23-ВНТ реакція починається за 350 °C. За найвищої температури 550 °C конверсія метанолу досягає 73,5% для 13-ВНТ, 3,5% для 23-ВНТ і 54,8% для 35-ВНТ. Такі значення конверсії метанолу значно нижчі за рівноважні конверсії, представлені на рис. 6.11. Рівноважна конверсія за 550 °C становить 98,5% для чистого метанолу та 99,6% для використаної суміші, склад якої це 26,8% метанолу в інерті. Вихід ФА зростає з підвищенням температури і корелює з конверсією метанолу. За 550 °C вихід ФА становив 36,7 % для 13-ВНТ, 3,2 % для 23-ВНТ і 14,6 % для 35-ВНТ.

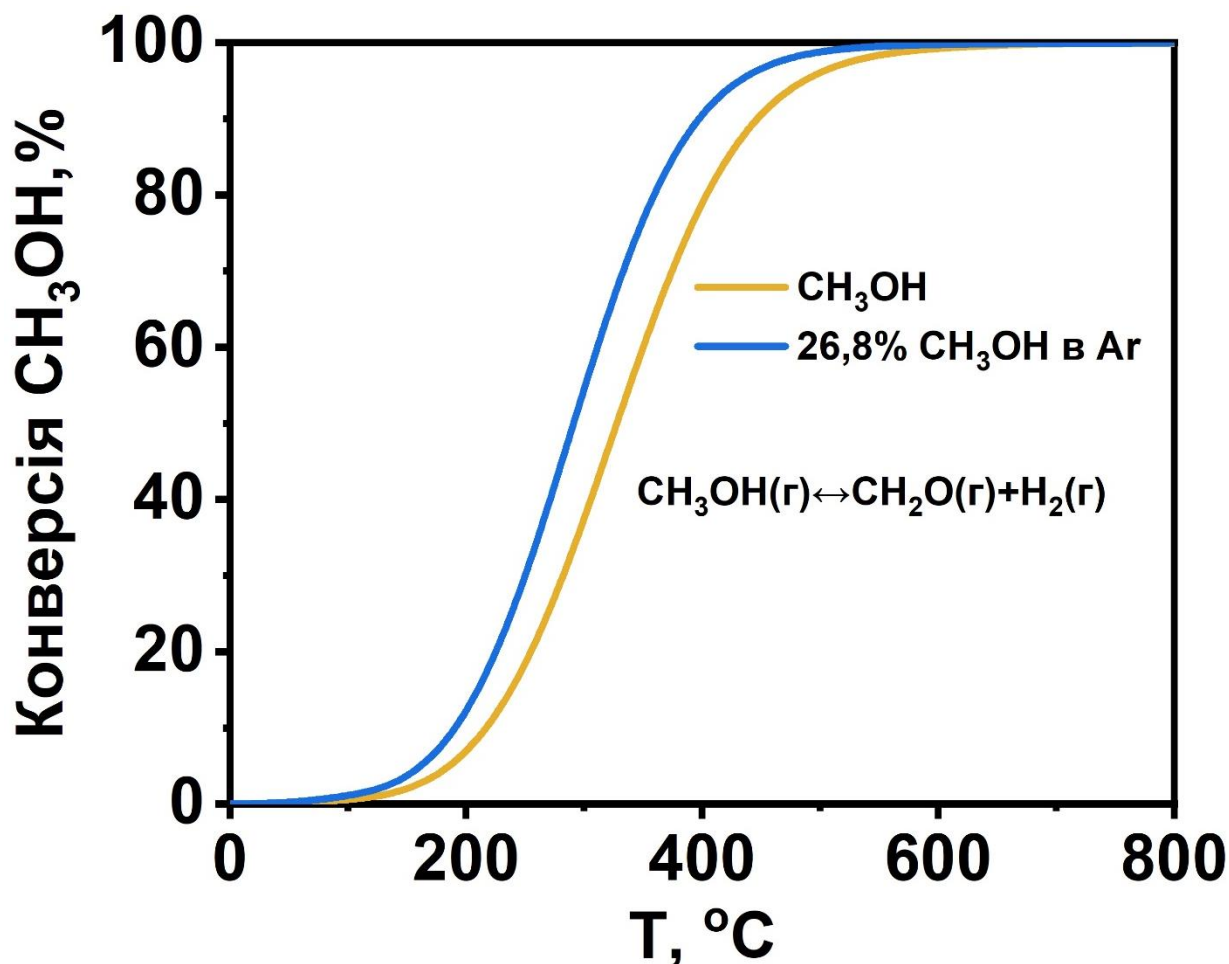


Рис.6.11. Температурна залежність рівноважного дегідрування метанолу для чистого метанолу та метанолу з концентрацією 12 ммоль/л, що відповідає потоку 50 мл/хв Ar та 20 мл/хв CH₃OH (б).

У випадку 13-ВНТ спостерігається зниження конверсії метанолу, якщо температура підвищується з 400 °С до 450 °С, що спричинено утворенням СО за 450 °С. Для 35-ВНТ СО з'являється в продуктах лише за 550 °С, тоді як для 23-ВНТ не було виявлено СО за будь-якої температури. Утворення метану, яке було виявлено лише для 13-ВНТ, відбувається за 450 °С і досягає 2,7 об.% при 550 °С. Ефективна енергія активації яку було визначено становить 43,5 кДж·моль⁻¹ для 35-ВНТ, 67,5 кДж·моль⁻¹ для 2-ВНТ і 30,5 кДж·моль⁻¹ для 13-ВНТ. Порівняння отриманого $E^{\text{еф}}$ з $E^{\text{еф}}$ та енергією активації (E_a) для різних систем показує, що отримане $E^{\text{еф}}$ є значно нижчим за $E^{\text{еф}}$ 121–128 кДж моль⁻¹

для дегідратації метанолу до ДМЕ на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При окиснювальному дегідруванні метанолу на ВНТ $E^{\text{сф}}$ для утворення ДМЕ та ФА становлять 46,7 кДж моль⁻¹, а 76,0 кДж моль⁻¹, відповідно, що є співставним з отриманими в даній роботі. Аналіз E_a для металевого каталізатора розкладу метанолу показує, що вони близькі до отриманого $E^{\text{сф}}$. Повідомлялося, що розкладання метанолу на чистій нікелевій поверхні становить 67 кДж моль⁻¹, а атомарно дисперговані центри Ni, закріплені в легованих азотом вуглецевих площинах, дають E_a 30–80 кДж моль⁻¹ [276, 277]. У випадку систем Cu-Co E_a збільшується у такому порядку: Cu_{0,5}Co_{0,5} 40,26 кДж моль⁻¹ < Cu 97,16 кДж моль⁻¹ < Co 111,55 кДж моль⁻¹ [278].

Слід зазначити, що вперше виявлено, що вуглецевий наноматеріал, у даному випадку ВНТ, може розкладати метанол на водень і монооксид вуглецю, що є типовою реакцією, що каталізується металами. Зважаючи на те що ВНТ та інші графітізовані вуглецеві наноматеріали проявляють каталітичну активність у реакціях відновлення, така комбінація каталітичних властивостей дозволяє припустити, що зміна структурних характеристик ВНТ може ще більше наблизити каталітичну поведінку ВНТ до металів.

На рис. 6.12 представлена температурна залежність селективності для ДМЕ. Для всіх зразків селективність за ДМЕ досягає максимуму за 350 – 400 °С. Подальше підвищення температури до 550 °С призводить до зниження селективності ДМЕ до 72,6% для 35-ВНТ, 7,2% для 23-ВНТ і 40% для 13-ВНТ. Тоді як зниження селективності до ДМЕ за 400 – 550 °С для 35-ВНТ і 13-ВНТ може бути викликано термодинамічними обмеженнями, для 23-ВНТ це, є результатом зміни кінетики реакції в бік дегідрування метанолу. Поява ДМЕ у продуктах перетворення метанолу на ВНТ підтверджує попередні висновки про те, що різні вуглецеві наноструктури та поверхнево-модифіковані вуглеці є каталітично активними при дегідратації метанолу до ДМЕ. Подібне зниження селективності по ДМЕ з підвищенням температури також раніше спостерігалось для вугілля, отриманого з лігніну, і вуглецевого волокна, що містить фосфор.

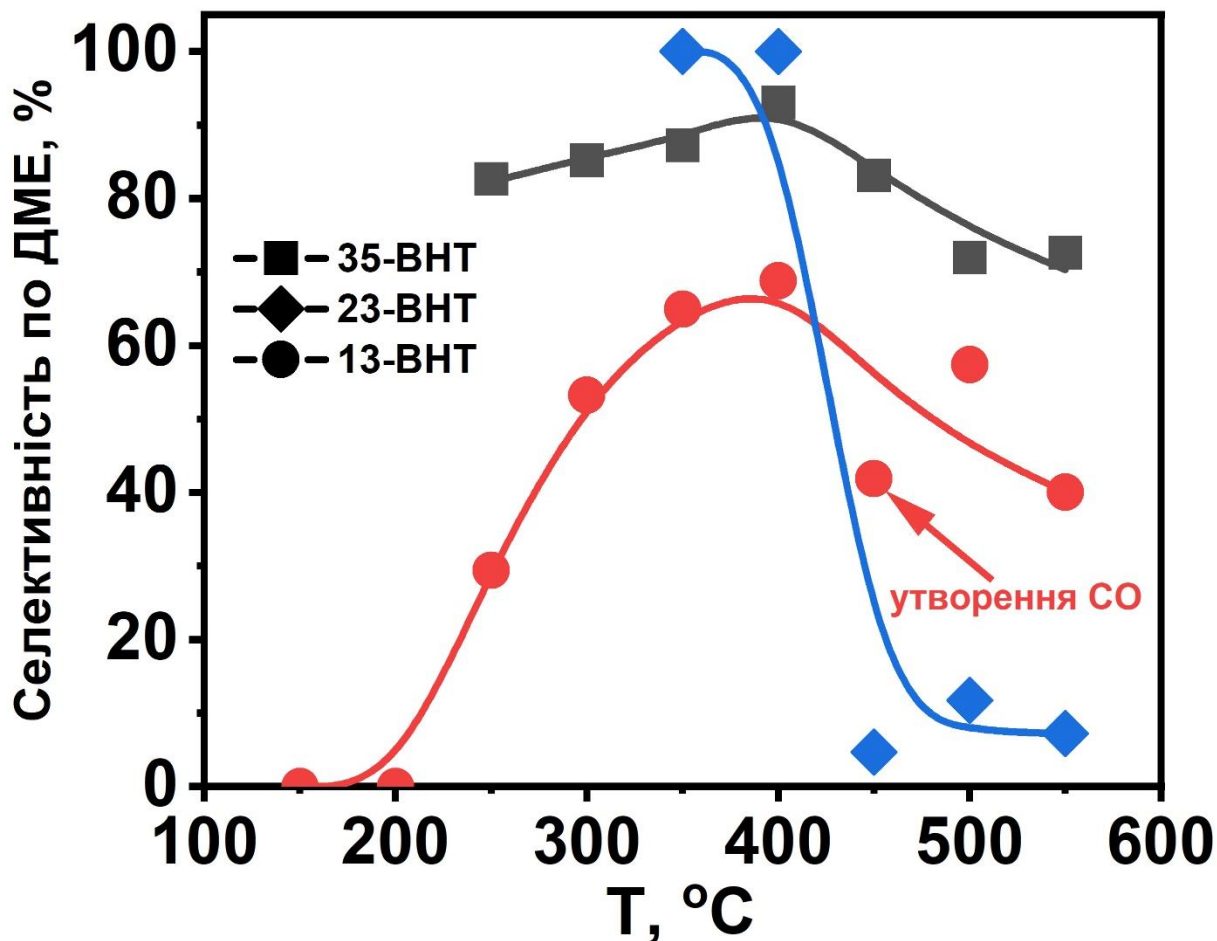


Рис.6.12. Температурна залежність селективності для ДМЕ. Витрата газової суміші 50 мл/хв Ar, 20 мл/хв CH₃OH, 100 мг каталізатору.

Склад продуктів реакції за 550 °C представлений на рис. 6.13, що 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, за шлях кислотно-основної реакції. За 550 °C 13-ВНТ дає 14,9 об.% ДМЕ і 18,5 об.% ФА, тоді як найвищий вміст ДМЕ становить 20 об.% для 35-ВНТ.

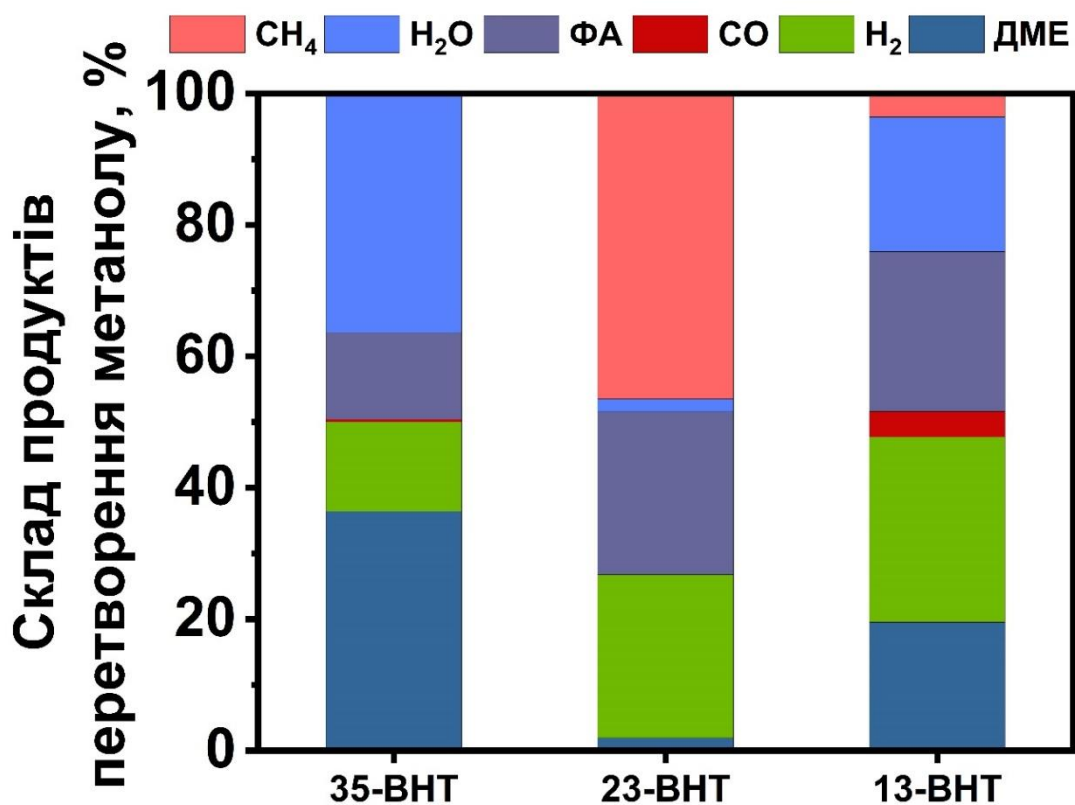


Рис.6.13. Склад суміші після каталітичного перетворення метанолу за 550 °С. Витрата газової суміші 50 мл/хв Ar, 20 мл/хв CH₃OH, 100 мг каталізатору.

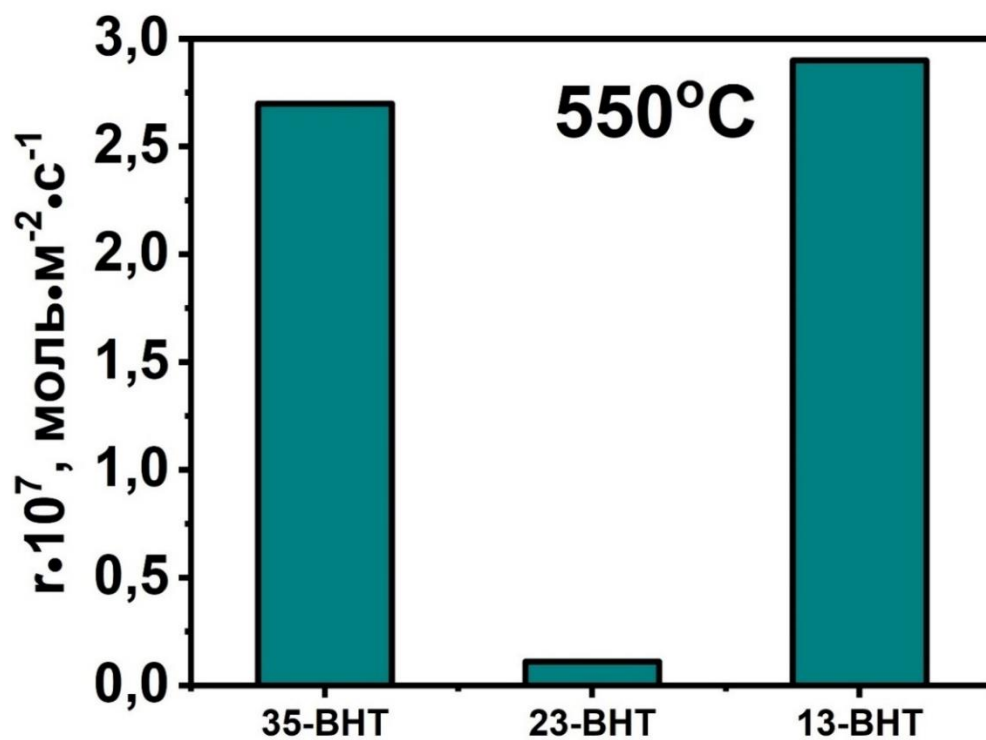


Рис.6.14. Порівняння каталітичної активності ВНТ у перетворенні метанолу. Витрата газової суміші 50 мл/хв Ar, 20 мл/хв CH₃OH, 100 мг каталізатора.

На рис. 6.14 наведено порівняння каталітичної активності ВНТ, вираженої як швидкість витрати метанолу за 550 °С. Норма витрати метанолу для 35-ВНТ становить $2,7 \cdot 10^{-7}$ моль \cdot м⁻²с⁻¹. Це дуже близько до 13-ВНТ, який становить $2,9 \cdot 10^{-7}$ моль \cdot м⁻²с⁻¹, і набагато вище, за $0,1 \cdot 10^{-7}$ моль \cdot м⁻²с⁻¹ для 23-ВНТ. На рис. 15 представлено співвідношення швидкості реакції на окисно-відновному шляху та на кислотно-основному шляху ($R_{r/r}$), яке було визначено як співвідношення швидкості утворення ДМЕ до швидкостей утворення ФА+СО+СН₄. Аналіз наведених даних чітко показує, що найвищий $R_{r/r}$ 12,8 досягається для 23-ВНТ, який має найнижчу активність. $R_{r/r}$ становить 0,4 для 35-ВНТ і 1,5 для 13-ВНТ. Для найбільш активного 13-ВНТ $R_{r/r}$ зменшується від дуже високого значення за 150 °С до 1 – 1,5 в діапазоні температур 400 – 500 °С. Отже, можна зробити висновок, що E_a утворення ДМЕ є меншим, за E_a утворення ФА. За високих температур швидкість утворення ФА, СО та СН₄ близька до швидкості утворення ДМЕ, що можна пов'язати з особливостями хімічних шляхів утворення ФА, СО та СН₄ за участю різних типів активних центрів окисно-відновного процесів за високих температур.

Стабільність 13-ВНТ у конверсії метанолу досліджували протягом 50 годин у потоці при двох температурах, 400 °С, як температурі, де відбувається лише утворення ФА та ДМЕ, і за найвищої температурі 550 °С. На рис. 6.16 наведено результати дослідження довгострокової стабільності 13-ВНТ за результатами досліджень часу в потоці. 13-ВНТ демонструє чудову стабільність, конверсія метанолу за 400 °С становила $24,8 \pm 0,2\%$, а за 550 °С – $73,5 \pm 0,5\%$. Вихід ФА становив $7,7 \pm 1 \%$ і $36,7 \pm 3 \%$ за 400 °С і 550 °С відповідно.

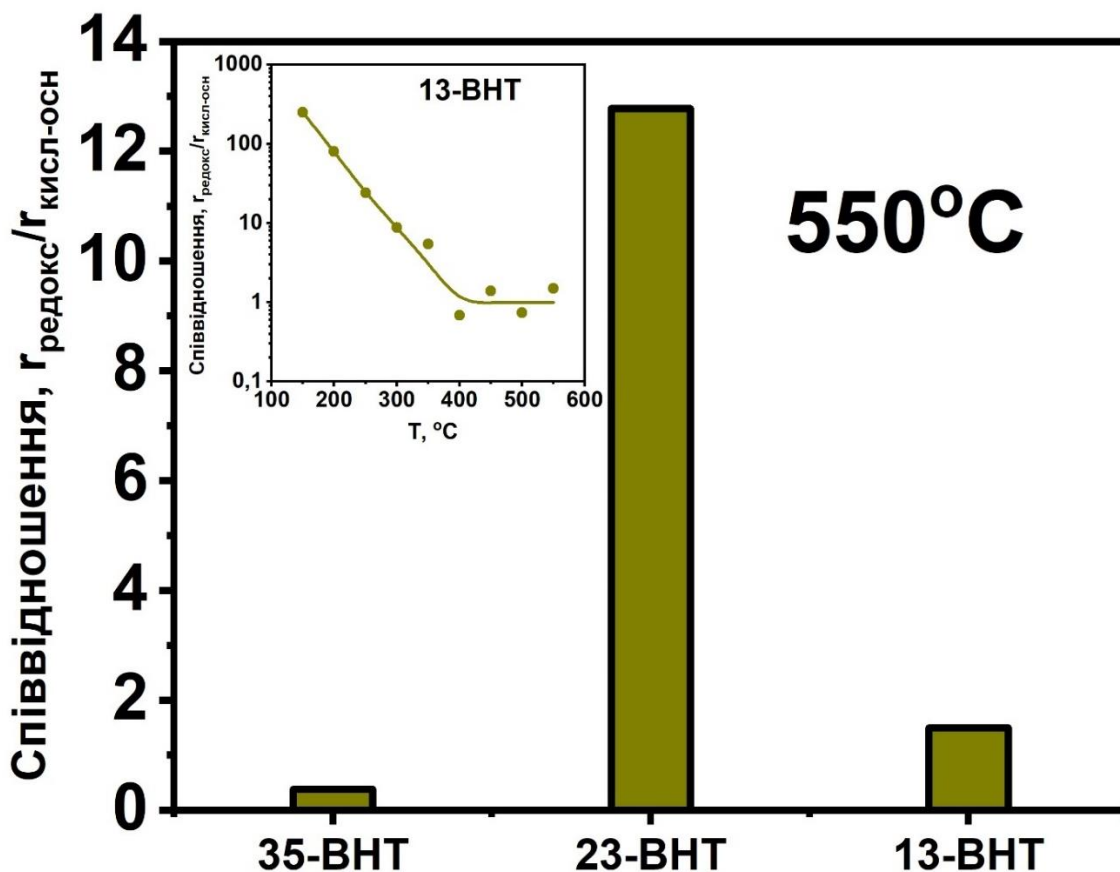


Рис.6.15. Співвідношення швидкості перетворення метанолу по окисно-відновному та кислотно-основному шляхам. Витрата газової суміші 50 мл/хв Ar, 20 мл/хв CH_3OH , 100 мг каталізатору.

Основним продуктом перетворення метанолу на різних типах активованого вугілля є ДМЕ [278]. Традиційним активним центром дегідратації метанолу, що приводить до утворення ДМЕ, є карбоксильна група. Таким чином, вищий кислотний характер поверхні вуглецевого матеріалу приводить до збільшення швидкості утворення ДМЕ. Внаслідок попередньої обробки ВНТ у водні, на поверхні ВНТ відсутній карбоксильні групи, що підтверджено ІЧ та РФЕС. Як наслідок, температура початку перетворення метанолу є значно вищою, у порівнянні з окисленими вуглецевими матеріалами. Однак, наявність ДМЕ в продуктах реакції дозволяє зробити висновок про наявність додаткового активного центру для утворення ДМЕ, який відрізняється від карбоксильної групи. Порівняння вмісту поверхневих функціональних груп із селективністю щодо ДМЕ вказує на те,

що гідроксильна група також може бути пов'язана з утворенням ДМЕ на ВНТ і, ширше, на вуглецевих матеріалах.

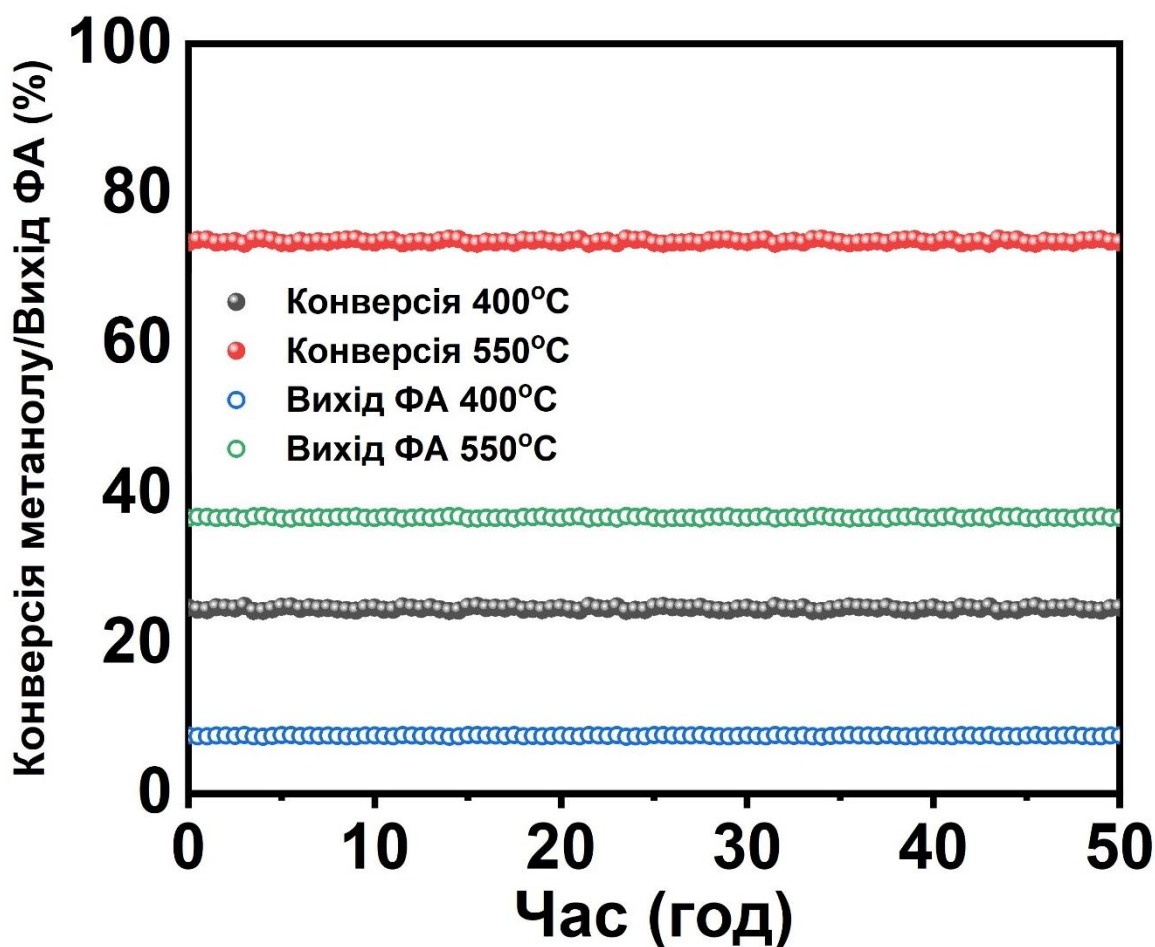


Рис.6.16. Довгострокова стабільність 13-ВНТ у перетворенні метанолу. Витрата газової суміші 50 мл/хв Ar, 20 мл/хв CH₃OH, 100 мг каталізатору.

Порівняння представлених результатів і обмежених результатів, представлених у літературі, дозволяє припустити, що роль дефектів у вуглецевих каталізаторах для перетворення метанолу до ФА є суттєвою [279]. Окислені ВНТ дають високий вихід ФА лише завдяки використанню окислювача, такого як кисень. На основі нещодавнього механістичного розуміння реакцій окисного дегідрування алканів на вуглецевих матеріалах, карбонільні групи, зокрема хіноїдні, діють як активні центри в окисному дегідруванні метанолу [280]. Окислювальне дегідрування метанолу з утворенням ФА відбувається на хінон-карбонільних групах за окисно-

відновним циклом карбоніл-гідроксильних пар так само, як і для алканових ОДГ-реакцій, а швидкість-лімітуючою стадією (ШЛС) є розрив зв'язку С–Н. Запропонований механізм полягає в дисоціативній адсорбції метанолу на двох сусідніх групах С=О з розривом зв'язків С–Н і О–Н метанолу та одночасним утворенням ФА та гідруванні С=О до груп С–ОН. Далі, кисень реагує з групою С–ОН з утворенням початкового С=О. Швидкість конверсії метанолу для окислених ВНТ визначено як $1,3 \cdot 10^{-9}$ моль \cdot г $^{-1}$ \cdot с $^{-1}$ за 280 °С з 10% селективністю за ФА за відсутності кисню та 40% селективністю за присутності кисню. Інформації щодо дефектності таких ВНТ не представлено. Проведені експерименти показують, що 13-ВНТ характеризується швидкістю конверсії метанолу $3,5 \cdot 10^{-6}$ моль \cdot г $^{-1}$ \cdot с $^{-1}$ із 63% селективністю для ФА за аналогічних умов. Швидкість перетворення метанолу на 35-ВНТ становить $3,5 \cdot 10^{-7}$ моль \cdot г $^{-1}$ \cdot с $^{-1}$ з 16% селективністю щодо ФА. Швидкість перетворення метанолу та селективність для ФА на таких ВНТ з високою дефектністю є набагато вищими, за ті, про які повідомляється в літературі для окислених ВНТ. Менш дефектні 23-ВНТ не є каталітично активними у цих умовах. Таке порівняння вказує на важливу роль дефектів у структурі ВНТ для перетворення метанолу до ФА.

Функціональні кисневмісні групи на поверхні ВНТ відіграють вирішальну роль у перетворенні метанолу. Найнижчу каталітичну активність демонструє 23-ВНТ, що характеризується найменшою концентрацією функціональних груп поверхневого кисню. Збільшення концентрації поверхневих кисневих функціональних груп для 35-ВНТ і 13-ВНТ забезпечує вищу каталітичну активність. Таке спостереження добре узгоджується з концепцією, що каталітична активність вуглецевих наноструктур визначається поверхневими кисневмісними групами, головним чином карбоксилатами, гідроксилами та карбонілами. Однак є певна неузгодженість через диспропорцію між концентрацією поверхневих карбонілів і швидкістю утворення ФА.

Запропонований шлях перетворення метанолу не передбачає утворення CO та CH₄. Проведені експерименти показують, що в продуктах реакції за високих температур міститься незначна кількість метану та CO. Експериментально доведено, що ВНТ не активні у гідруванні CO ні за атмосферного, ні за підвищеного тиску. Відповідно, можна зробити висновок, що механізм утворення метану включає адсорбовані вуглецевмісні субстрати і не залучає CO з газової фази. Тому механізм перетворення метанолу на вуглецевих наноструктурах є більш складним і включає більше реакцій і додаткових типів активних центрів, ніж це розглядається в літературі. Як детальний механізм, так і активні центри утворення CO і CH₄ залишаються нез'ясованими.

Наведений аналіз показує, що концепція, яка передбачає лише один тип активного центру, не повністю відображає всі аспекти реакції дегідрування метанолу. Отримані дані свідчать про те, що швидкість дегідрування метанолу пов'язана не лише з концентрацією карбонільних груп, а й з дефектністю ВНТ. Зокрема, найнижче співвідношення L_a , $sp^2/(sp^3+деф)$ і найвище I_D/I_G вказують на те, що найактивніший 13-ВНТ також є дуже дефектним вуглецевим наноматеріалом. Таке припущення узгоджується з результатами дегідрування алканів представленими у літературі. У розвиток такої ідеї було проведено DFT-розрахунки з метою підтвердження запропонованого припущення. Обчислення DFT проводили за допомогою програми US GAMESS з обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP в базисному наборі 6-31G(d, p) з корекцією дисперсії Грімме. Найбільш реакційноздатні дефекти графенової площини були виявлені як дефект типу одиночної вуглецевої вакансії (SV) і дефект типу подвійної вуглецевої вакансії (DV). Відповідно, було розглянуто два випадки взаємодії метанолу з ВНТ. І SV, і DV, які представлені на рис. 6.17, було досліджено як активні центри для дегідрування метанолу. Параметри розрахунків наведені у Таблицях 6.4-6.7.

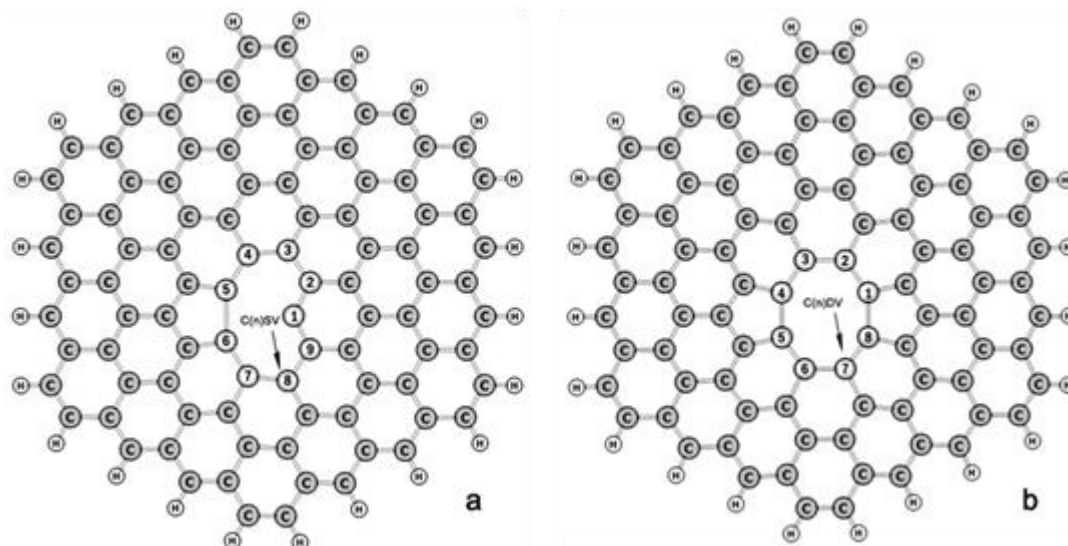


Рис.6.17. Структура РАН $C_{95}H_{24}$ з SV (a), структура РАН $C_{94}H_{24}$ з DV (b). $C(n)SV$ і $C(n)DV$ – Атоми вуглецю, які оточували вакансії, були $n = 1-9$.

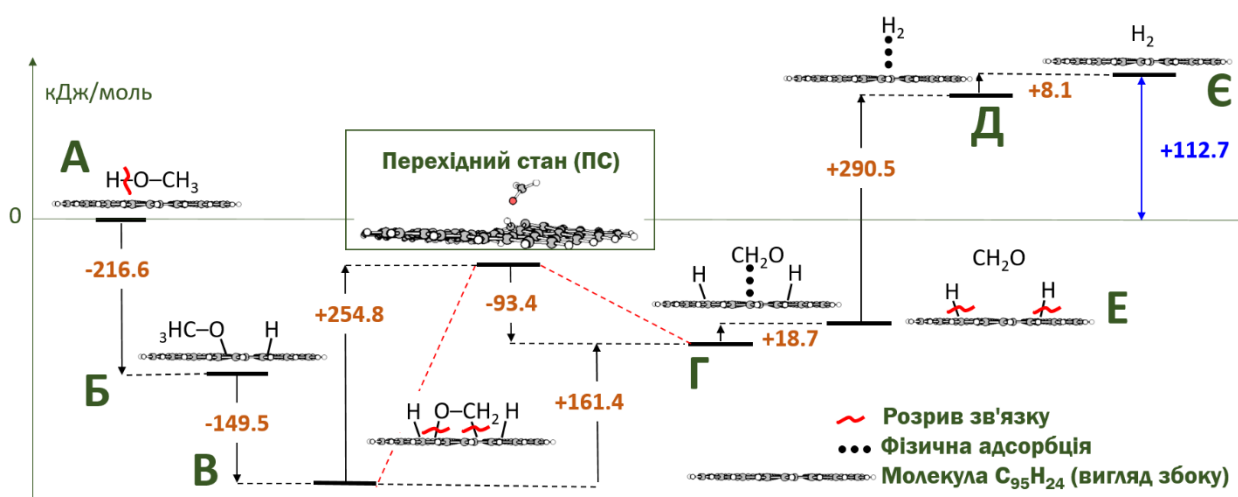


Рис.6.18. Розрахований енергетичний профіль для дегідрування CH_3OH на ПАУ з SV. **А** (вихідна точка) – $C_{95}H_{24} + CH_3OH$; **Б** - перша стадія ($H(5)-C_{95}H_{24}-O(6)-CH_3$); **В** - друга стадія ($H(5)-C_{95}H_{24}-O(6)-C(1)H_2-H(1)$), формування місткової структури; **Г** - третя стадія ($H(5)-C_{95}H_{24}-H(1)\cdots CH_2O$), фізична адсорбція ФА; **Д** - четверта стадія ($H(5)-C_{95}H_{24}-H(1) + CH_2O$), десорбція ФА; **Е** - п'ята стадія ($C_{95}H_{24}\cdots H_2$), фізична адсорбція H_2 ; **Є** - кінцева стадія, десорбція H_2 .

Розрахований енергетичний профіль дегідрування CH_3OH на SV, який включає п'ять стадій, представлений на рис. 6.18. Початковою точкою (А)

реакції є SV і молекула метанолу (енергії ізольованих молекул прийняті за нуль). Першим етапом (В) є дисоціативна адсорбція метанолу шляхом розриву зв'язку $O-H$ метанолу та зв'язку $C(5)SV-C(6)SV$ у п'ятичленному кільці SV . Розрив зв'язку $C(5)SV-C(6)SV$ приводить до утворення в отриманому дефекті трьох атомів вуглецю з обірваними зв'язками. В результаті адсорбції метанолу утворюються нові зв'язки $C(1)SV-H$ і $C(6)SV-O-CH_3$, а атом $C(5)SV$ залишається подвійно координованим з некомпенсованим зв'язком (див. рис. 6.19). Енергетичний ефект реакції $-216,56$ кДж/моль.

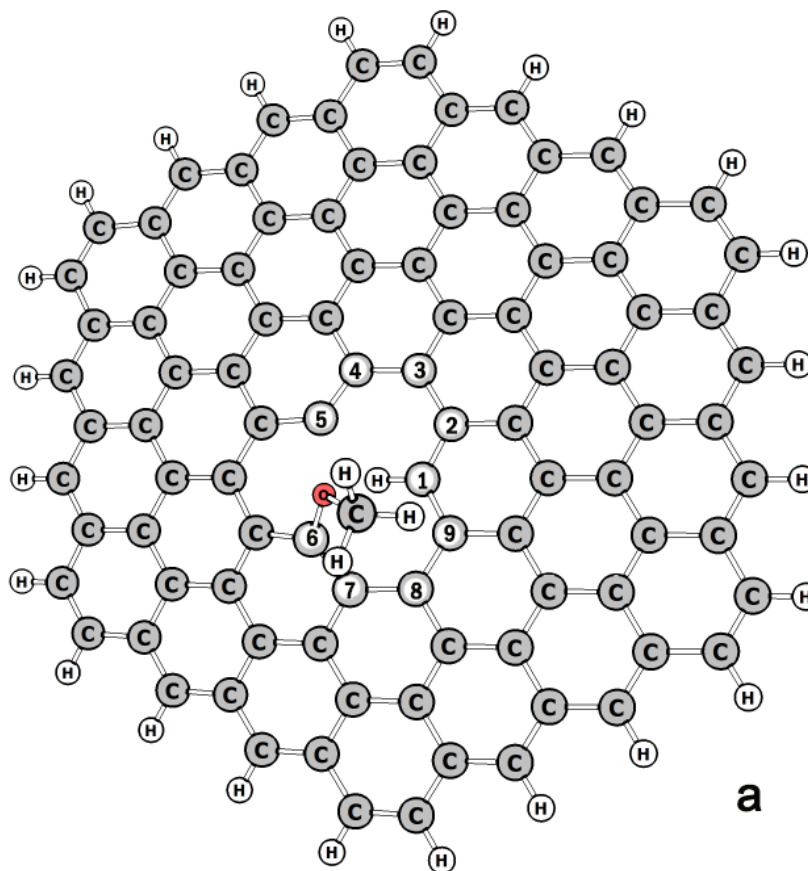


Рис.6.19. Рівноважна структура комплексу, який утворюється на стадії В взаємодії метанолу з SV .

На другій стадії (С) послідовне перетворення поверхневих частин $C(6)SV-O-CH_3$ призводить до розриву зв'язку $C-H$ метильної групи з одночасним утворенням $C(5)SV-H$ та $C(1)SV-C$ (метильна група), що призводить до утворення місткових $C(6)SV-O-CH_2-C(1)SV$ адсорбованих форм. У результаті атоми вуглецю $C(1)SV$, $C(5)SV$ і $C(6)SV$, що оточують

вакансію, є насиченими (див. рис. 6.20). Енергетичний ефект стадії (С) становить $-149,48$ кДж/моль. Отже, на стадії (С) усі три атоми вуглецю SV зв'язані з атомами адсорбованих проміжних продуктів, а атом CSV у фрагменті $CSV-O-CH_2-CVS$, зв'язаний з атомами вуглецю та кисню адсорбованих ФА, також зв'язаний з атомами Н.

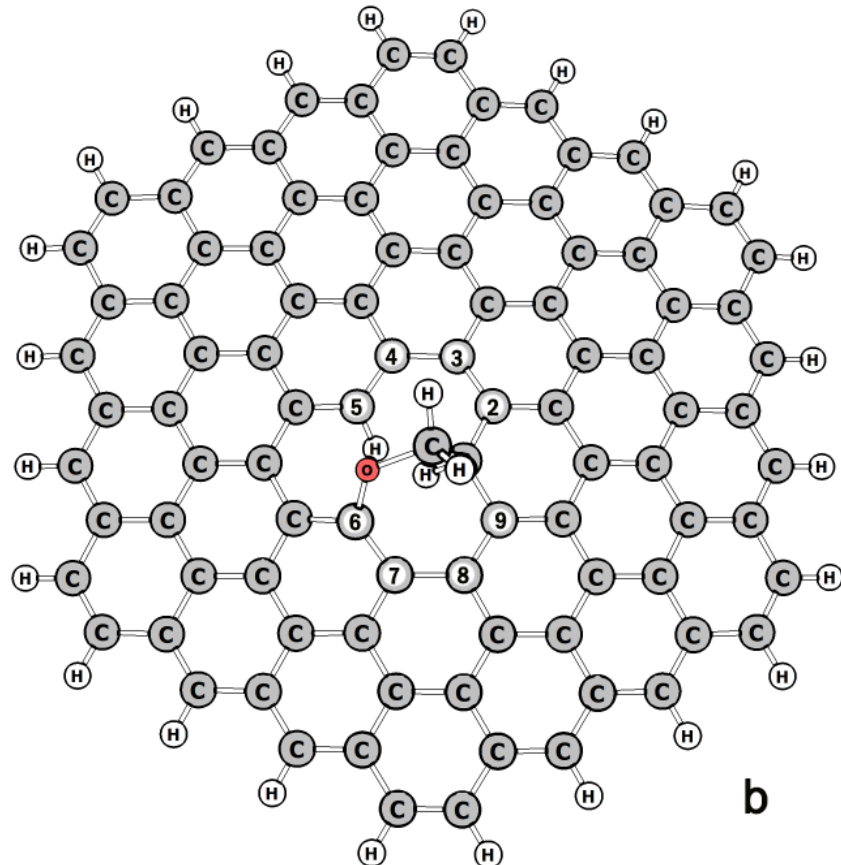


Рис.6.20. Рівноважна структура комплексу, який утворюється на стадії С взаємодії метанолу з SV.

Запропонованою ШЛС є утворення фізично адсорбованих ФА. Знайдено перехідний стан (ПС) для цього перетворення. Енергія активації (E_a) становить $+254,80$ кДж/моль. Енергетичний ефект реакції становить $+161,41$ кДж/моль. Третій (D) і четвертий (E) етапи перетворення метанолу є розривом зв'язків $C(6)SV-O$ і $C(1)SV-C$ (метильна група) у $C(6)SV-O-CH_2-C(5)SV$ проміжний продукт з десорбцією ФА. Енергетичний ефект реакції становить $+18,74$ кДж/моль. П'ятий крок (F) – це рекомбінація адсорбованих $-H$ форм з утворенням адсорбованої молекули водню та відновленням зв'язку $C(5)-C(6)$

на п'ятичленному кільці SV. Енергетичний ефект цієї стадії становить +290,52 кДж/моль. Останнім етапом (G) є десорбція молекули H_2 . Енергетичний ефект реакції становить +8,10 кДж/моль. Загальний баланс енергії реакції становить +112,73 кДж/моль. Позитивна енергія свідчить про те, що реакція ендотермічна, отже, реакція перебігає тільки за підвищених температурах, що характерно для реакцій дегідрування.

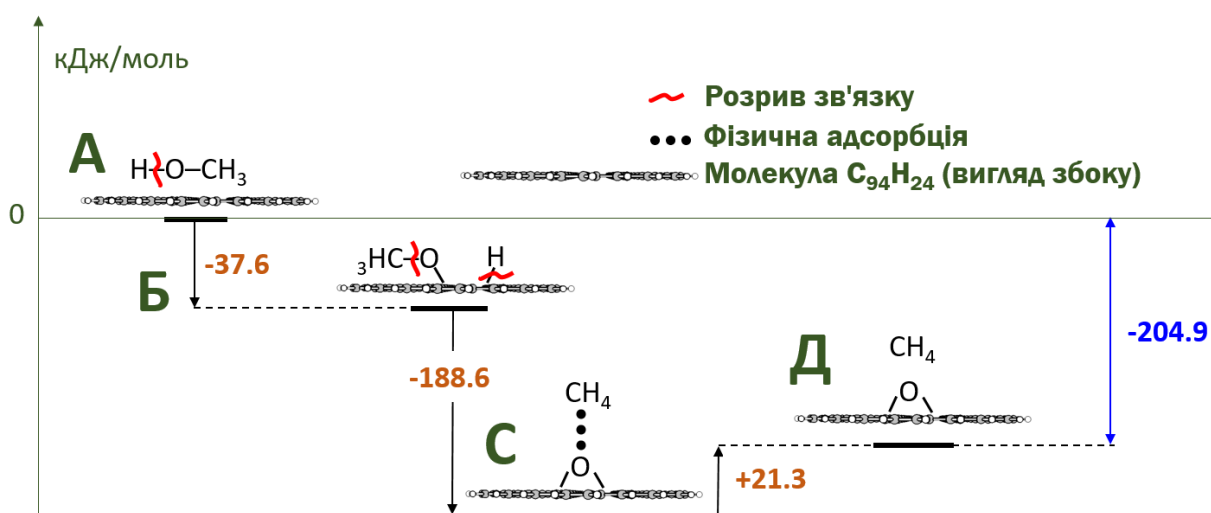


Рис.6.21. Рисунок 8. Розрахований енергетичний профіль перетворення метанолу на DV. Вихідна точка – $C_{94}H_{24} + CH_3OH$; **Б** - перша стадія ($H(5)-C_{94}H_{24}-O(4)-CH_3$); **В** - друга стадія ($C_{94}H_{24}-O(4-5)\cdots CH_4$), фізична адсорбція метану і атома кисню здійснюється в площині ПАУ; **Д** - кінцева стадія, десорбція метану.

Розрахований енергетичний профіль перетворення метанолу на DV представлено на рис. 6.21. Перетворення метанолу на DV відбувається з утворенням молекули метану, що включає три етапи. Початковою точкою (A) реакції є DV і метанол, де ізольовані енергії прийняті за нуль. Першим кроком (B) є дисоціативна адсорбція метанолу шляхом розриву зв'язку O–H метанолу та зв'язку C(4)DV–C(5)DV DV (див. рис. 6.22). Енергетичний ефект реакції - 37,6 кДж/моль. Друга стадія (B) – розрив зв'язків C(5)–H і $C_{94}H_{24}O(4)-CH_3$ з утворенням метану при перегрупуванні атомів реакційного центру та

впровадження атома кисню метанолу в площину ПАУ (див. рис. 6.23). Енергетичний ефект цієї реакції становить $-188,6$ кДж/моль. Остаточним етапом (D) є десорбція CH_4 з енергетичним ефектом реакції $+21,3$ кДж/моль. Загальний енергетичний ефект реакції становить $-204,9$ кДж/моль.

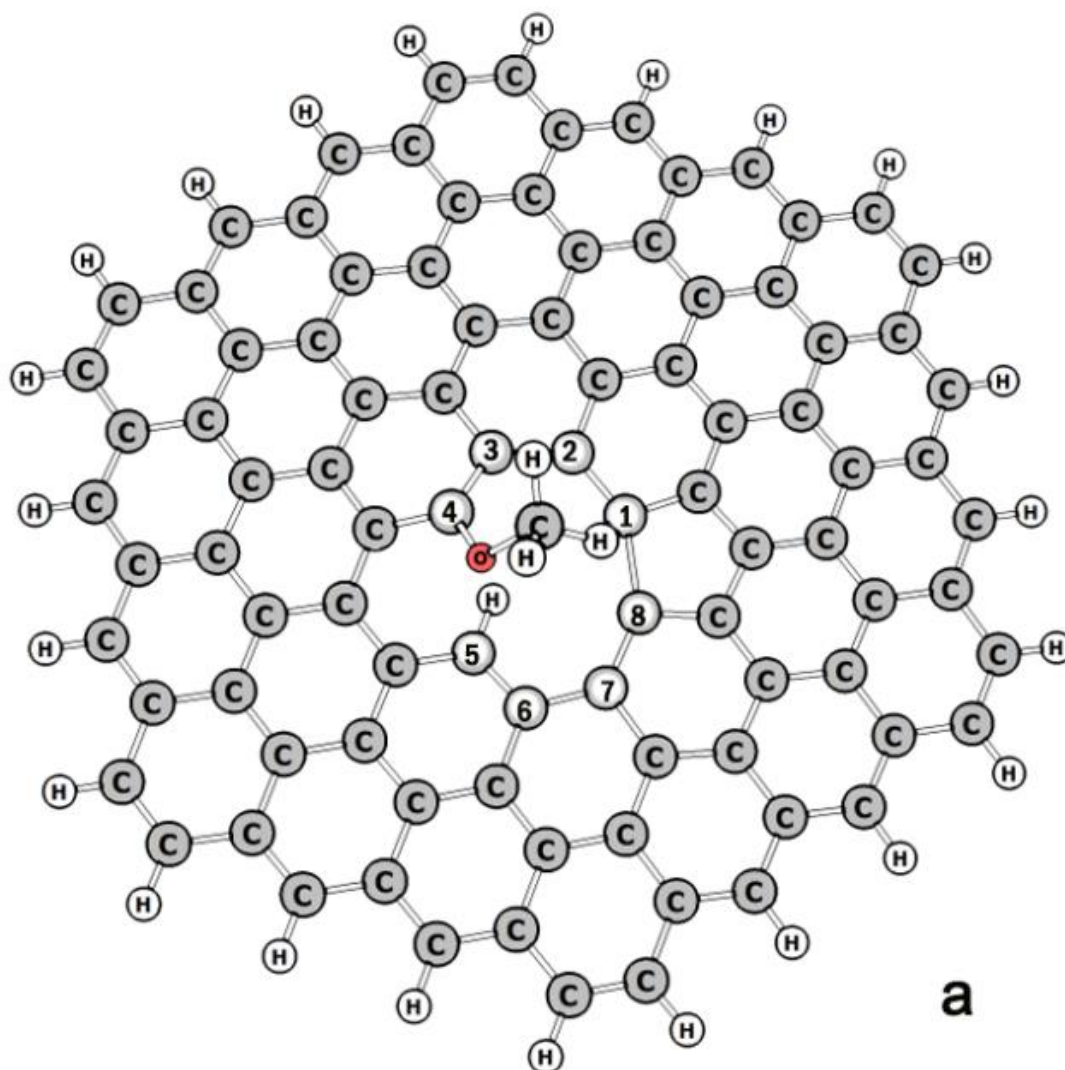


Рис.6.22. Рівноважна структура комплексу, який утворюється на стадії В взаємодії метанолу з DV.

Таким чином, конверсія метанолу на DV відбувається з утворенням молекули метану, тоді як конверсія метанолу на SV передбачає механізм дегідрування з утворенням ФА та молекулярного водню. Утворення міцних зв'язків між киснем і двома атомами вуглецю DV являє собою отруєння активного центру. Слід зазначити, що впровадження кисню в DV подібне до

взаємодії DV з етиленом або ацетиленом, що призводить до відновлення графенової площини. Відповідно, DV, на відміну від SV, не можна вважати активним центром дегідрування метанолу. Отже, для окислювально-відновних перетворень метанолу на вуглецях існує принаймні два активних центри різної природи – карбонільні групи та SV. Прогнозована ШЛС дегідрування метанолу на SV характеризується значно вищим E_a порівняно з визначеним E_a для зразків ВНТ у цьому дослідженні та для окисного дегідрування метанолу ФА, про які повідомляється в літературі. Така відмінність у E_a свідчить про низьку швидкість реакції дегідрування метанолу на SV за низьких температур і швидке зростання швидкості реакції з підвищенням температури. Можна припустити, що в той час як за температур нижче 300 °С дегідрування метанолу відбувається переважно на карбонілах, SV дає основний внесок за температур вище 300 °С. Однак залишається нез'ясованим шлях утворення метану та СО на вуглеці.

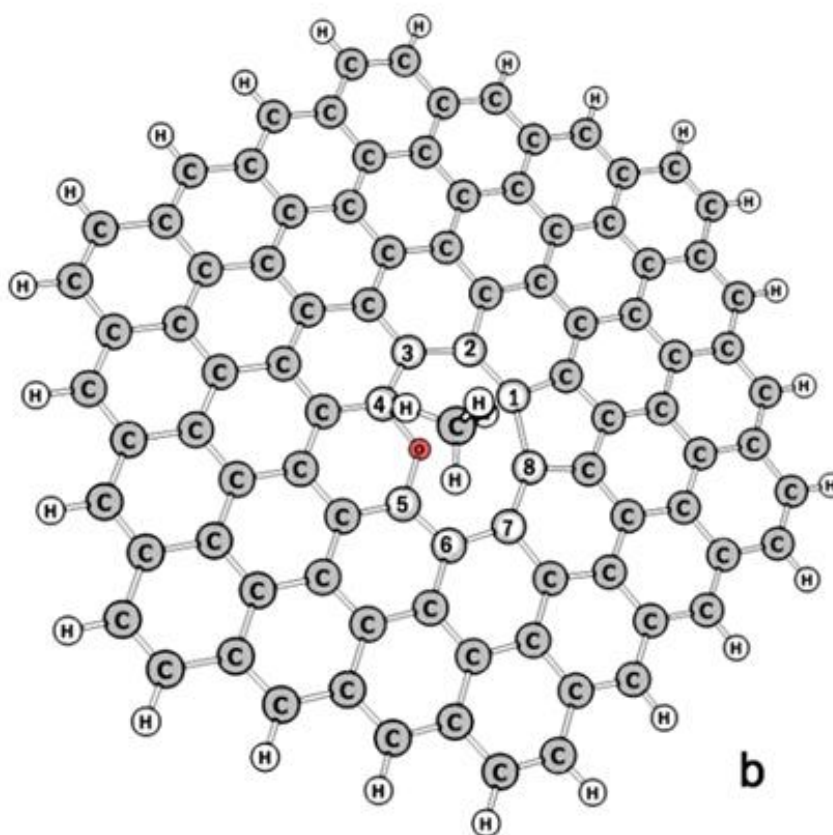
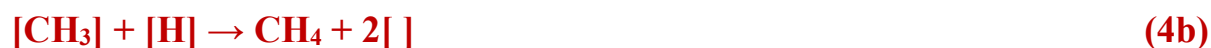
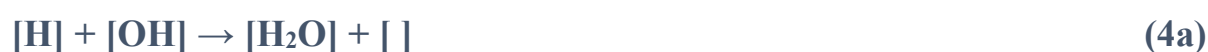


Рис.6.23. Рівноважна структура комплексу, який утворюється на стадії С взаємодії метанолу з DV.

Згідно з отриманими результатами та даними, представленими в літературі, запропоновано наступні механізми перетворення метанолу на вуглецевих матеріалах, де кислотно-основний механізм (а) з наступним утворенням ДМЕ та води (а) представлений 6 стадіями, і окисно-відновний механізм (b) представлений 9 стадіями:



де [] відповідає активним центрам усіх типів.

Активними центрами кислотно-основного механізму перетворення метанолу є поверхневі карбоксильні групи, як було доведено раніше експериментально. Однак, відповідно до низькотемпературної стабільності карбоксилів, можна припустити, що поверхневі гідроксили також впливають на конверсію метанолу, та саме гідроксили є основним активним центром каталітичного перетворення за високих температур. Окислювально-відновний

шлях перетворення метанолу перебігає як на карбонілах, так і на SV, де карбоніли є активними центрами, на яких перетворюється основна частина метанолу за низьких-середніх температурах, а SV забезпечує значний вплив за високих температур. Точний шлях і активні центри для стадій 3b і 4b, які подібні до гідрування алкенів, а також для стадій 2b, 6b і 8b, потребують більш детальних досліджень.

Таблиця 6.4. Термохімічні значення (кДж/моль) для молекули CH₃OH. E_0 (CH₃OH) = -303836.67, E_{ZPE} (CH₃OH) = 134.89, $E_0 + E_{ZPE}$ (CH₃OH) = -303701.78 кДж/моль.

Т, К; (CH ₃ OH)	Термодинамічні поправки			Електронна енергія з термодинамічними поправками		
	E_{tot}	H_{corr}	G_{corr}	$E_0 + E_{tot}$	$E_0 + H_{corr}$	$E_0 + G_{corr}$
273	142.67	144.94	81.14	-303694.00	-303691.73	-303755.53
373	146.51	149.61	57.03	-303690.16	-303687.06	-303779.64
473	151.17	155.10	31.55	-303685.50	-303681.57	-303805.12
573	156.66	161.42	4.82	-303680.01	-303675.25	-303831.85
673	162.90	168.50	-23.08	-303673.77	-303668.17	-303859.75
773	169.81	176.24	-52.09	-303666.86	-303660.43	-303888.76
873	177.30	184.56	-82.14	-303659.37	-303652.11	-303918.81
973	185.31	193.40	-113.17	-303651.36	-303643.27	-303949.84
1073	193.77	202.69	-145.14	-303642.90	-303633.98	-303981.81
1173	202.63	212.38	-177.99	-303634.04	-303624.29	-304014.66

Таким чином, було досліджено різні зразки ВНТ у конверсії метанолу. Основними продуктами є ДМЕ, ФА, а незначна кількість метанолу може розкладатися на СО та Н₂. Каталітичні властивості ВНТ істотно залежать від їх структури, функціональних характеристик дефектності поверхні. Показано, що для ВНТ досягається висока каталітична активність та стабільність. 13-ВНТ, зразок із найвищим вмістом кисню та дефектністю, показує високу стабільність за 550 °С з виходом 36,7% для ФА та низьким E_a 30,5 кДж·моль⁻¹.

Таблиця 6.5. Термохімічні значення (кДж/моль) для молекули CH₂O. E₀ (CH₂O) = -300629.67, E_{ZPE} (CH₂O) = 70.22, E₀+E_{ZPE} = (CH₂O) = -300699.89 кДж/моль.

Т, К; (CH ₂ O)	Термодинамічні поправки			Електронна енергія з термодинамічними поправками		
	E _{tot}	H _{corr}	G _{corr}	E ₀ + E _{tot}	E ₀ + H _{corr}	E ₀ +G _{corr}
273	77.08	79.35	18.94	-300552.60	-300550.33	-300610.73
373	79.84	82.94	-3.77	-300549.83	-300546.73	-300633.44
473	82.98	86.91	-27.49	-300546.70	-300542.76	-300657.17
573	86.55	91.31	-52.11	-300543.13	-300538.36	-300681.78
673	90.54	96.13	-77.53	-300539.14	-300533.54	-300707.20
773	94.92	101.35	-103.70	-300534.76	-300528.32	-300733.37
873	99.65	106.91	-130.56	-300530.02	-300522.76	-300760.24
973	104.70	112.79	-158.09	-300524.97	-300516.88	-300787.76
1073	110.02	118.94	-186.23	-300519.65	-300510.73	-300815.90
1173	115.58	125.33	-214.96	-300514.10	-300504.34	-300844.63

Одержані висновки частково підтверджують попередні результати, які показують, що карбоксильні групи є активними центрами для утворення ДМЕ. Теоретичне моделювання з використанням досліджень DFT на основі участі SV і метанолу дає нове розуміння механізму дегідрування метанолу. DV не забезпечує каталітичного перетворення метанолу внаслідок необоротної реакції з утворенням метану. Отримані результати повністю підтверджують експериментальні висновки, які показали, що за утворення ФА відповідають не тільки карбонільні групи, але й SV.

Таблиця 6.6. Термохімічні значення (кДж/моль) для молекули H₂. E₀ (H₂) = -3094.26, E_{ZPE} (H₂) = 26.72, E₀+E_{ZPE} = (H₂) = -3067.54 кДж/моль.

Т, К; (H ₂)	Термодинамічні поправки			Електронна енергія з термодинамічними поправками		
	E _{tot}	H _{corr}	G _{corr}	E ₀ + E _{tot}	E ₀ + H _{corr}	E ₀ +G _{corr}
273	32.39	34.66	-0.20	-3061.87	-3059.560	-3094.46
373	34.47	37.57	-13.45	-3059.79	-3056.69	-3107.71
473	36.55	40.48	-27.48	-3057.71	-3053.78	-3121.74
573	38.63	43.39	-42.14	-3055.63	-3050.87	-3136.40
673	40.71	46.30	-57.31	-3053.55	-3047.95	-3151.57
773	42.80	49.22	-72.91	-3051.46	-3045.04	-3167.17
873	44.90	52.15	-88.89	-3049.36	-3042.10	-3183.15
973	47.01	55.10	-105.21	-3047.25	-3039.16	-3199.47
1073	49.15	58.08	-121.83	-3045.11	-3036.18	-3216.09
1173	51.32	61.07	-138.74	-3042.94	-3033.18	-3233.00

E₀ – повна електронна енергія.

E_{ZPE} – нульова енергія молекули.

E_{tot} – повна внутрішня енергія (E_t + E_r + E_v + E_e).

E_t – внутрішня енергія за рахунок трансляції.

E_r – внутрішня енергія за рахунок обертального руху.

E_v – внутрішня енергія за рахунок коливального руху.

E_e – внутрішня енергія за рахунок електронного руху.

H_{corr} – поправка до ентальпії за рахунок внутрішньої енергії.

G_{corr} – поправка до вільної енергії Гіббса за рахунок внутрішньої енергії.

ПАУ – поліциклічний ароматичний вуглеводень.

Таблиця 6.7. Термохімічні значення енергії Гіббса (кДж/моль) для молекул CH_3OH , CH_2O , та H_2 залежать від температури та значення енергії Гіббса реакції $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$. $\Delta G_{\text{reac}} = (G(\text{CH}_2\text{O}) + G(\text{H}_2)) - G(\text{CH}_3\text{OH})$. $G(\text{CH}_2\text{O}) = E_0(\text{CH}_2\text{O}) + G_{\text{corr}}(\text{CH}_2\text{O})$. $G(\text{H}_2) = E_0(\text{H}_2) + G_{\text{corr}}(\text{H}_2)$. $G(\text{CH}_3\text{OH}) = E_0(\text{CH}_3\text{OH}) + G_{\text{corr}}(\text{CH}_3\text{OH})$.

Температура (К)	$E_0 + G_{\text{corr}}$ (CH_3OH)	$E_0 + G_{\text{corr}}$ (CH_2O)	$E_0 + G_{\text{corr}}$ (H_2)	ΔG_{reac}	ΔG_{reac}^*
273	-303755.53	-300610.73	-3094.46	50.34	62,38
373	-303779.64	-300633.44	-3107.71	38.49	51,25
473	-303805.12	-300657.17	-3121.74	26.21	39,65
573	-303831.85	-300681.78	-3136.40	13.67	27,76
673	-303859.75	-300707.20	-3151.57	0.98	15,67
773	-303888.76	-300733.37	-3167.17	-11.78	3,46
873	-303918.81	-300760.24	-3183.15	-24.58	-8,84
973	-303949.84	-300787.76	-3199.47	-37.39	-21,19
1073	-303981.81	-300815.90	-3216.09	-50.19	-33,57
1173	-304014.66	-300844.63	-3233.00	-62.97	-45,97

* ΔG_{reac} після корекції. Для корекції розрахункових даних по відношенню до експериментальних даних використовувався метод найменших квадратів.

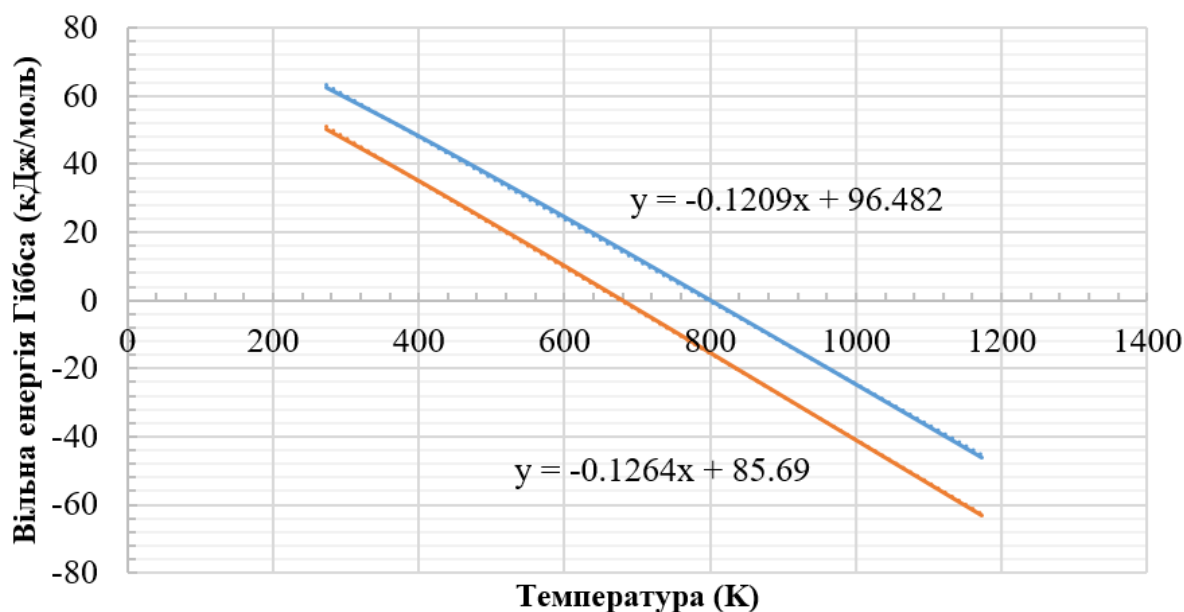


Рис.6.24. Рівняння прямих апроксимують розрахункові та експериментальні дані залежних від температури значень енергії Гіббса для реакції $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$. Для експериментальних даних: $\Delta G_{\text{exp}} = -0,1209T + 96,482$; для розрахункових даних: $\Delta G_{\text{calc}} = -0,1264T + 85,69$.

Заклучення до розділу 6.

Реакції дегідрування є важливими складовими нафтохімічних процесів. Такі процеси реалізуються на металічних каталізаторах, таких як Pt-Sn системи. Досягнення високих показників продуктивності та стабільності є однією з важливих задач при створенні ефективних каталізаторів дегідрування. Дезактивація каталізаторів внаслідок завуглецювання є однією з найважливіших проблем які потребують вирішення. Зважаючи на те що вуглецеві наноматеріали є за своєю природою стійкими до завуглецювання, встановлення впливу структурних та функціональних характеристик таких матеріалів на їх каталітичні властивості представляє як теоретичний, так і прикладний інтерес. В роботі було досліджено дегідрування етану, що є зворотною реакцією до реакції гідрування та перетворення метанолу, процес

який може перебігати як по окисно-відновному та по кислотно-основному маршрутах перетворення.

На прикладі дослідження каталітичних властивостей ВОГ та ВНТ продемонстрована каталітична активність вуглецевих наноматеріалів у реакціях дегідрування етану, що є зворотною реакцією до реакції гідрування етилену. 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 порівнянні з ВОГ. Обидва типи матеріалів стабільні за ≤ 700 °C протягом 72 годин і демонструють селективність за етиленом 80-90%. Етан і водень адсорбуються на одних і тих самих адсорбційних сайтах, 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 суттєву роль однакових активних центрів в обох процесах.

На основі дослідження каталітичних властивостей різних зразків ВНТ у конверсії метанолу. Основними продуктами є ДМЕ, ФА, а незначна кількість метанолу може розкладатися на СО та H_2 . Каталітичні властивості ВНТ істотно залежать від їх структури, функціональних характеристик дефектності поверхні. Показано, що для ВНТ досягається висока каталітична активність та стабільність. 13-ВНТ, зразок із найвищим вмістом кисню та дефектністю, показує високу стабільність за 550 °C з виходом 36,7% для ФА та низьким E_a 30,5 кДж·моль⁻¹. Одержані висновки частково підтверджують попередні результати, які показують, що карбоксильні групи є активними центрами для утворення ДМЕ. Теоретичне моделювання з використанням досліджень методом DFT на основі участі SV і метанолу дає нове розуміння механізму дегідрування метанолу. DV не забезпечує каталітичного перетворення метанолу внаслідок необоротної реакції з утворенням метану. Отримані результати повністю підтверджують експериментальні висновки, які

показали, що за утворення ФА відповідають не тільки карбонільні групи, 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, за всіма ознаками, поверхневі дефекти, зокрема дефекти типу «вакансія». Можна припустити, що при низьких температурах основний внесок у реакцію дегідрування вносять нестабільні карбоніли, тоді як за високих температурах каталітичне перетворення перебігає на поверхневих дефектах. Відповідно, основною причиною високої стабільності вуглецевих наноматеріалів, таких як ВНТ та ВОГ, може бути висока стабільність поверхневих дефектів на яких і відбувається основна кількість каталітичних перетворень.

РОЗДІЛ 7. КАТАЛІТИЧНІ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ.

Каталітичні властивості металовмісних композитів на основі вуглецевих наноматеріалів та поліанілінів було досліджено у реакціях гідрування у газовій та рідкій фазах, дегідрування та у реакції водяного зсуву (РВЗ). Каталітична активність нанокомпозитів 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 нанокомпозитів Ni@ВНТ було досліджено у газофазних процесах гідрування етилену, дегідрування етану, РВЗ та у процесах гідрування 4-нт та α -метилстиролу у рідкій фазі.

7.1. Каталітична активність 3%Fe_yO_x/ВНТ у реакції водяного зсуву

Каталітичні властивості 3%Fe_yO_x/ВНТ досліджували в РВЗ в інтервалі температур 200 – 450 °С. Утворення метану не спостерігалось, що дає 100% селективність щодо РВЗ. Ефект зміни співвідношення вода/СО у РВЗ був забезпечений проведенням експериментів при постійному вмісті пари (22 кПа) та зміні частки СО в реакційній суміші в діапазоні 4-16 кПа. Не використовували як баланс, що забезпечує співвідношення водяної пари до СО в реакційній суміші: 5,50:1, 2,75:1, 1,83:1 і 1,38:1. На рис.7.1 представлена температурна залежність конверсії СО для 3%Fe_yO_x/ВНТ для різних концентрацій СО при підвищенні та зниженні температури. Для концентрації СО 4%, підвищення температури від 340 °С до 400 °С приводить до монотонного збільшення конверсії СО, що досягає 99%. Зниження температури від 400 °С до 340 °С показує стабільну конверсію 99%. Подальше зниження температури призводить до швидкого зниження конверсії до 20% за 300 °С. Таким чином, ширина гістерезису становить 75 °С. 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. Чисті ВНТ не активні за таких умов у РВЗ.

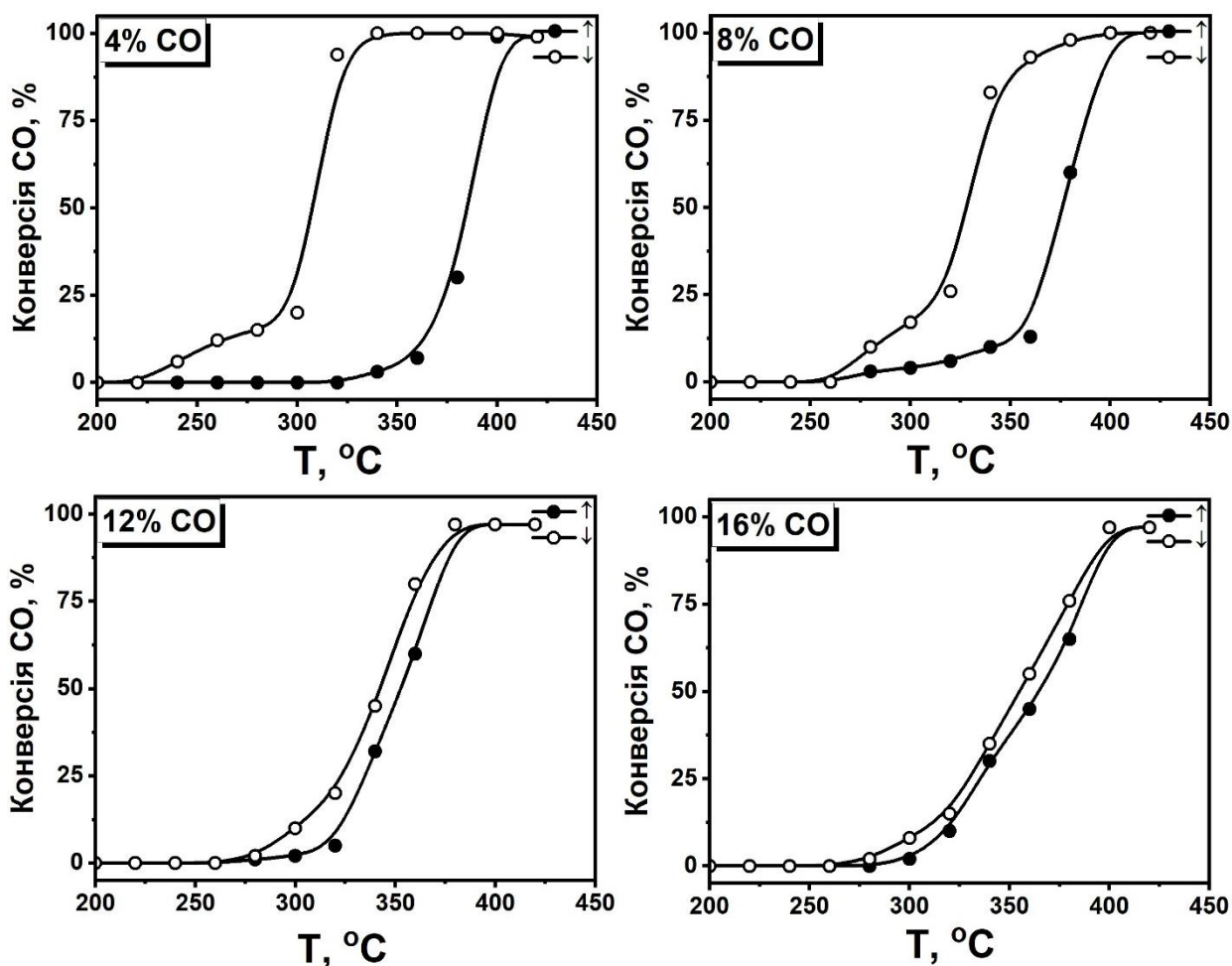


Рис.7.1. Температурні залежності конверсії CO у РВЗ для каталізатора 3% Fe₃O₄/ВНТ при різних складах реакційної суміші: вода 22 кПа, CO - 4-16 кПа, гелій – 62-74 кПа в режимі підвищення (↑) і пониження температури (↓).

На рис. 7.2 представлені результати випробувань стабільності, проведених на 3% Fe₃O₄/ВНТ. Стабільність каталізатора визначали за допомогою трьох різних підходів. Згідно першого підходу температуру реакції підвищили до 400 °C і провели 24-годинний експеримент у потоці. Конверсія CO під час цього експерименту виявилася в діапазоні 97-99%. У другому

варіанті температуру знизили з 400 °С до 370 °С, і конверсія послідовно знизилася до 75% протягом 8 годин, а потім стабілізувалася на рівні 50% через 16 годин. Після проведення реакції за 370 °С протягом 24 годин підвищення температури реакції до 400 °С привело до підвищення конверсії СО до 99%. У третьому тесті температура реакції підтримувалася постійною на рівні 370 °С, а конверсія СО 45-50% була стабільною. Згодом перше випробування було повторено, і конверсія СО виявилася відтворюваною, демонструючи високу стабільність. Усі випробування на стабільність повторювали тричі, і загальна тривалість випробувань становила 24 години, що вказує на високу термічну стабільність каталізатора 3% Fe₃O₄/ВНТ. Такі результати узгоджуються зі спостереженнями ТЕМ, які показали незначні зміни розміру наночастинок Fe₃O₄ на носії.

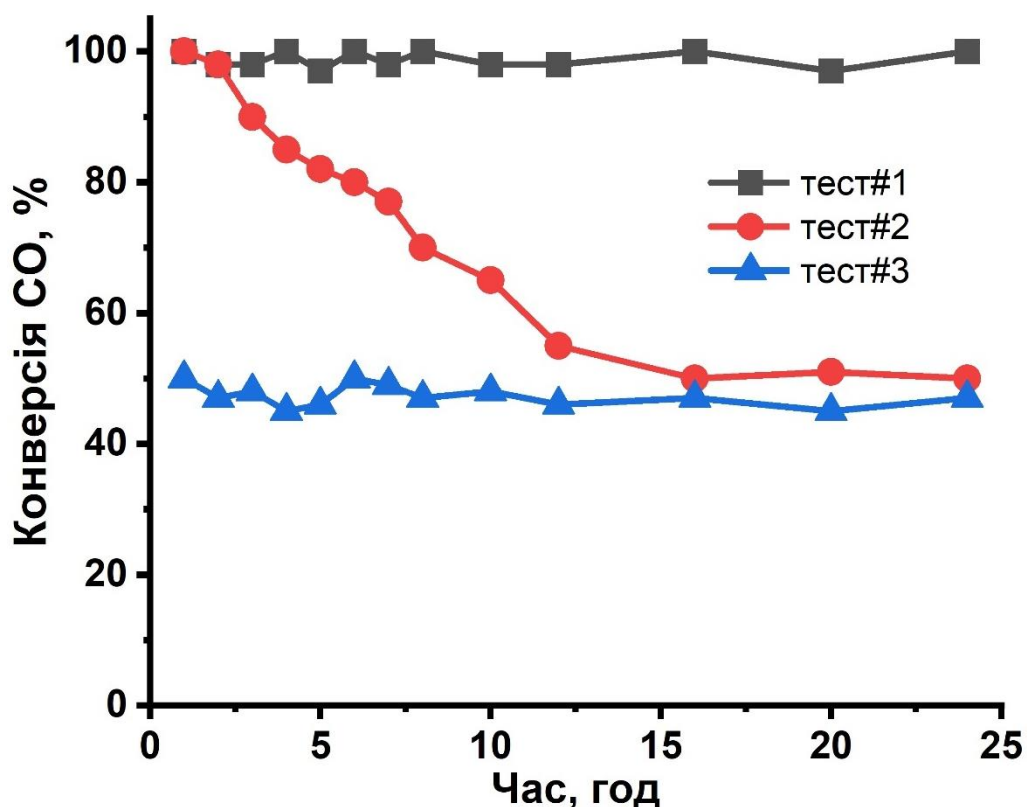


Рис.7.2. Стабільність конверсії СО на 3% Fe₃O₄/ВНТ при різних режимах випробування: №1 – 400°С, 8 год; №2 - температуру підняли до 400 °С, а потім опустили до 370 °С, 8 год; №3 - температуру реакції підтримували на рівні 370 °С протягом 24 год. (Реакційна суміш: пара 22 кПа, СО - 4 кПа, гелій - 74 кПа.)

Крім того, була досліджена стабільність 3%Fe_yO_x/ВНТ за температур вище 450 °С. За цих умов спостерігалось утворення метану. Відповідно до цього досліджено стабільність ВНТ та 3%Fe_yO_x/ВНТ в атмосфері водню та отримані результати показують, що метанування ВНТ починається за 600 °С, тоді як утворення метану на 3%Fe_yO_x/ВНТ спостерігалось за температур вищих за 450 °С. Тому можна припустити, що за температур вищих за 450 °С у присутності водню наночастинки Fe_yO_x відновлюються до Fe з наступною взаємодією з ВНТ з утворенням карбїду залїза. Утворений в процесї РВЗ водень реагує з карбїдом залїза, що призводить до утворення метану.

Явище гістерезису в окислювально-відновних гетерогенних каталітичних процесах було широко досліджено, але його походження залишається суперечливим [281-285]. Було запропоновано кілька факторів, які спричиняють гістерезис, включаючи локальний перегрів активного центру, різні типи взаємодії металу з носієм та фазовий перехід активного компоненту [281-285]. У наших експериментах ми використовували вуглецеві носії, які характеризуються слабкою взаємодією метал-носій, і ентальпія -41,2 кДж/моль для РВЗ є занадто низькою, щоб викликати сильні термічні ефекти, наприклад, перегрів активної фази каталізатора [286]. Відповідно, можна припустити, що петля гістерезису, яка спостерігається у проведених експериментах, пов'язана з кінетикою фазового переходу залізовмісної активної фази, яка залежить від умов процесу, таких як температура та склад газової суміші. Таке припущення підтверджується результатами другого тесту, які припускають, що гістерезис який спостерігався пов'язаний з переходом між високотемпературним і низькотемпературним режимами РВЗ. Таким чином, можна зробити висновок, що петля гістерезису виникає внаслідок окислювально-відновних перетворень оксидів залїза (Fe₂O₃-Fe₃O₄), які включають відновлення Fe³⁺ до Fe²⁺ відновником СО за низьких температур і зворотне окиснення Н₂О за високих температур. Таке припущення підтверджується результатами каталітичної активності каталізаторів Fe_yO_x/ВНТ з різним вмістом залїза в РВЗ. На рис. 7.3

представлені температурні залежності каталізаторів $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{VHT}$, виготовлених тим же методом колоїдного осадження з концентрацією Fe в діапазоні 0,5-3%. Зменшення вмісту заліза в каталізаторі призводить до звуження петлі гістерезису, що вказує на те, що більший вміст заліза збільшує час фазового переходу залізовмісних наночастинок.

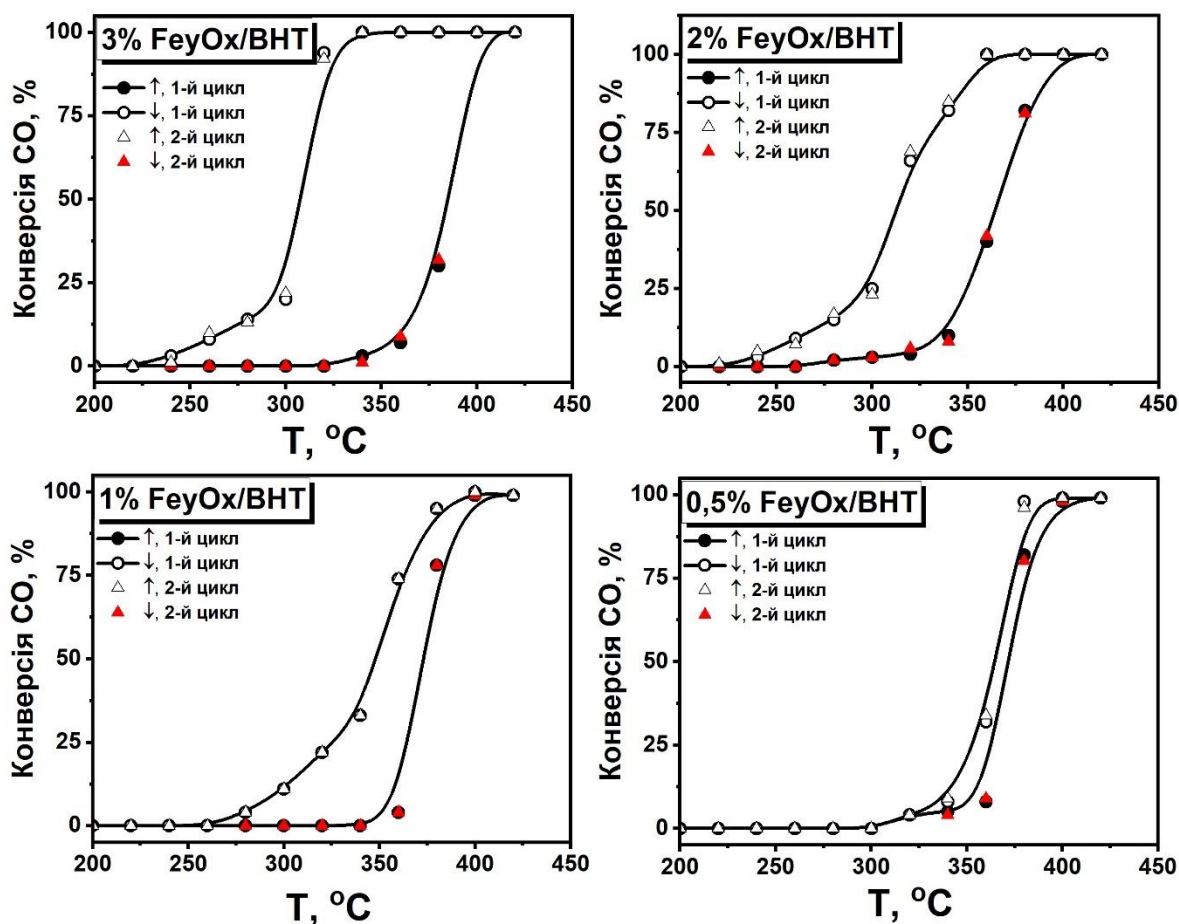


Рис.7.3. Температурні залежності конверсії CO в РВЗ для 0,5% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{VHT}$, 1% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{VHT}$, 2% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{VHT}$ та 3% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{VHT}$ при підвищенні температури (\uparrow) та зниженні температури (\downarrow). Представлені результати для двох циклів експериментів зі збільшенням і зниженням температури. (Реакційна суміш: пара 22 кПа, CO - 4 кПа, гелій - 74 кПа.)

Отримані результати свідчать, що $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{VHT}$ демонструє високу стабільність у РВЗ у широкому діапазоні співвідношень $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$. Така стабільність, ймовірно, пояснюється сильною взаємодією між поверхнею VHT і залізовмісними наночастинками. Адсорбція наночастинок на поверхні VHT

сприяє утворенню зв'язку ковалентного типу, що призводить до зсуву електронної густини від нанотрубки та наночастинки до контактної області. Примітно, що такий ефект додатково посилюється зменшенням діаметра ВНТ, що збільшує кривизну поверхні та зменшує електронну густину зовнішньої поверхні ВНТ порівняно з внутрішньою поверхнею. Зокрема, це призводить до вищої енергії адсорбції металів на поверхні ВНТ порівняно з графеном [287].

Поверхнева функціональність ВНТ є ще одним критичним фактором, що впливає на закріплення наночастинок та їх агломерацію [288]. Присутність кисневмісних груп на поверхні ВНТ дозволяє утворювати додаткові ковалентні зв'язки між поверхневими групами, такими як гідроксили, та наночастинками. Це приводить до значно вищої стабілізації наночастинок порівняно з нефункціоналізованою поверхнею ВНТ [289, 290]. Крім того, збільшення концентрації поверхневих функціональних груп підвищує стійкість до спікання шляхом запобігання поверхневій міграції через утворення центрів адсорбції для мігруючих наночастинок, або адатоми [291]. Отже, можна припустити, що висока стабільність $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ВНТ}$ може бути пояснена обома факторами, кривизною поверхні та функціоналізацією.

У таблиці 7.1. представлено каталітичні характеристики різних каталізаторів, нанесених на ВНТ у РВЗ. Порівняння показує, що монометалічні Pt- та Ni-вмісні каталізатори, нанесені на ВНТ, демонструють нижчу активність у РВЗ порівняно з 3% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ВНТ}$. За 400 °C конверсія CO на таких каталізаторах не перевищує 40% [294, 295]. Варто зазначити, що навіть 0,5% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ВНТ}$ демонструє вищу активність, у порівнянні з 1%Pt/ВНТ або 5%Ni/ВНТ. Проте промотування Pt або Ni-вмісних каталізаторів з нанесеними металами на ВНТ істотно підвищує їх активність. Промотування Pt/ВНТ натрієм забезпечує конверсію CO 99% за 275 °C, тоді як активація Ni/ВНТ за допомогою діоксиду церію або діоксиду церію та цирконію збільшує конверсію CO до 99% за 240-300 °C. Таким чином, продуктивність

каталізаторів Fe_yO_x/ВНТ близька до продуктивності промислових каталізаторів на основі Fe, які містять набагато більшу кількість Fe.

Можна припустити, що висока каталітична продуктивність Fe_yO_x/ВНТ частково зумовлена впливом носія ВНТ на механізм РВЗ. Як правило, каталізатори реакцій із залученням водню на основі ВНТ характеризуються участю поверхні ВНТ за механізмом спіловеру водню. Роль спіловеру водню виражається в міграції атомарного водню з наночастинок Fe_yO_x на поверхню ВНТ з подальшою рекомбінацією і десорбцією молекулярного водню. Такий процес зменшує поверхневу концентрацію адсорбованого водню на Fe_yO_x, що сприяє поверхневій реакції утворення водню шляхом зменшення швидкості зворотної реакції.

Таблиця 7.1. Порівняння каталітичних характеристик каталізаторів на основі ВНТ у РВЗ за атмосферного тиску. (ОШ-об'ємна швидкість)

Каталізатор	Умови експерименту	Результати	Посилання
3%Fe _y O _x /ВНТ	4-16% CO, 22 % H ₂ O, 62-74 об.% He, 0,125 г каталізатору; шв. потоку 100 мл/хв, ОШ=48000 см ³ ·Г ⁻¹ ·Год ⁻¹	конверсія CO – 99%, 400 °С	
1%Pt/ВНТ	2% CO, 10% H ₂ O, 88%He, 0,1–0,2 г каталізатору, шв. потоку 70 мл/хв, ОШ = 21000-42000 см ³ ·Г ⁻¹ ·Год ⁻¹	конверсія CO – 30%, 400 °С	295, 296
5%Ni/ВНТ	1,87% CO, 35,92% H ₂ O, He баланс, 0,15 г каталізатору, шв. потоку 100 мл/хв, ОШ = 40000 см ³ ·Г ⁻¹ ·Год ⁻¹	конверсія CO – 40%, 400 °С	293

1%Pt/0.6%Na- ВНТ	2% CO, 10% H ₂ O, 88%He, 0,1–0,2 г каталізатору, шв. потокy 70 мл/хв, ОШ = 21000- 42000 см ³ ·Г ⁻¹ ·Год ⁻¹	конверсія CO – 99%, 275 °C	256, 296
5%Ni- 20%Ce/ВНТ	1,87% CO, 35,92% H ₂ O, He баланс 0,15 г каталізатору, шв. потокy 100 мл/хв ОШ = 40000 см ³ ·Г ⁻¹ ·Год ⁻¹	конверсія CO – 99%, 240 °C	293
5%Ni- 20%Ce/ВНТ	5% CO, 30% H ₂ O, He баланс, 0,15 г каталізатору, шв. потокy 100 мл/хв ОШ = 40000 см ³ ·Г ⁻¹ ·Год ⁻¹	конверсія CO – 99%, 300 °C	293
5%Ni- 20%Ce/ВНТ	7% CO, 30% H ₂ O, 50% H ₂ , 9% CO ₂ , He баланс, 0,15 г каталізатору, шв. потокy 100 мл/хв, ОШ = 40000 см ³ ·Г ⁻¹ ·Год ⁻¹	конверсія CO – 70%, 300 °C	293
2%Ni- 20%CeZrO ₂ /ВНТ	1.% CO, 2 % H ₂ O, Ar баланс, 0,6 мл каталізатору, шв. потокy 50 мл/хв, ОШ= 5000 год ⁻¹	конверсія CO – 99%, 250-400 °C	294

Таким чином, каталізатор Fe₃O₄/ВНТ з низьким вмістом заліза проявляє високу каталітичну активність в реакції водяного зсуву за високої температури. Каталізатор характеризується 99% конверсією CO за 400 °C, малою площею поверхні та відсутністю мікропор. Наноструктурована морфологія 3%Fe₃O₄/ВНТ з ізольованими наночастинками оксиду заліза на вуглецевих нанотрубках забезпечує високу каталітичну ефективність порівняно з непромотованими каталізаторами на основі ВНТ з нанесеною

платиною або нікелем. Представлені результати вказують на те що системи на основі Fe₃O₄/ВНТ можуть бути перспективними у РВЗ внаслідок високої стабільності і сильної взаємодії між поверхнею ВНТ та залізовмісними наночастинками. Крім того, використання вуглецевих нанотрубок як носія має високий потенціал для розробки стабільних каталізаторів з низьким вмістом металу та високою продуктивністю.

7.2. Каталітична активність вуглецевих нанотрубок з інкапсульованими наночастинками нікелю Ni@ВНТ у реакції водяного зсуву

Каталітичні властивості Ni@ВНТ досліджували в РВЗ в інтервалі температур 200 – 500 °С. В цілому, каталітичні властивості зразків зазначеної серії подібні до каталітичних властивостей Fe₃O₄/ВНТ. Утворення метану не спостерігалось, що дає 100% селективність щодо РВЗ. На рис.7.4 представлена температурна залежність конверсії СО для зразків ВНТ-0.1, ВНТ-0.5, ВНТ-1 та ВНТ-5 за умов підвищення та зниження температури. В усіх випадках підвищення температури приводить до монотонного збільшення конверсії СО, що досягає 99% за температури 450 °С з подальшим зниженням за більш високих температур, що обумовлено термодинамічними обмеженнями.

Зниження температури до 350 °С показує стабільну конверсію >95%. Подальше зниження температури призводить до зниження конверсії, при чому в таких умовах конверсія є більшою у порівнянні зі значенням конверсії за такої ж температури при проведенні експерименту в режимі збільшення температури. Таким чином, аналогічно з системою Fe₃O₄/ВНТ, утворюється гістерезис. Ширина гістерезису збільшується зі зменшенням концентрації Ni та становить 35 °С для ВНТ-5 та 80 °С для ВНТ-0.1. Чисті 13-ВНТ, як і ВНТ-0.05 та ВНТ-0.01 проявляють незначну активність за температур вище 400 °С.

Дослідження стабільності Ni@ВНТ показало, що за температур вище 450 °С, на відміну від систем Fe₃O₄/ВНТ, утворення метану не спостерігалось. Утворення метану у потоці водню фіксується за температур вище 650 °С, а у

випадку зменшення концентрації водню до 5% температура утворення метану зростає до 750 °С. Таким чином, фіксується суттєва відмінність у стійкості до дії водню нанокompозитів Ni@ВНТ у порівнянні з Fe₃O₄/ВНТ. Така відмінність зумовлена відмінністю здатності заліза та нікелю до утворення карбідів.

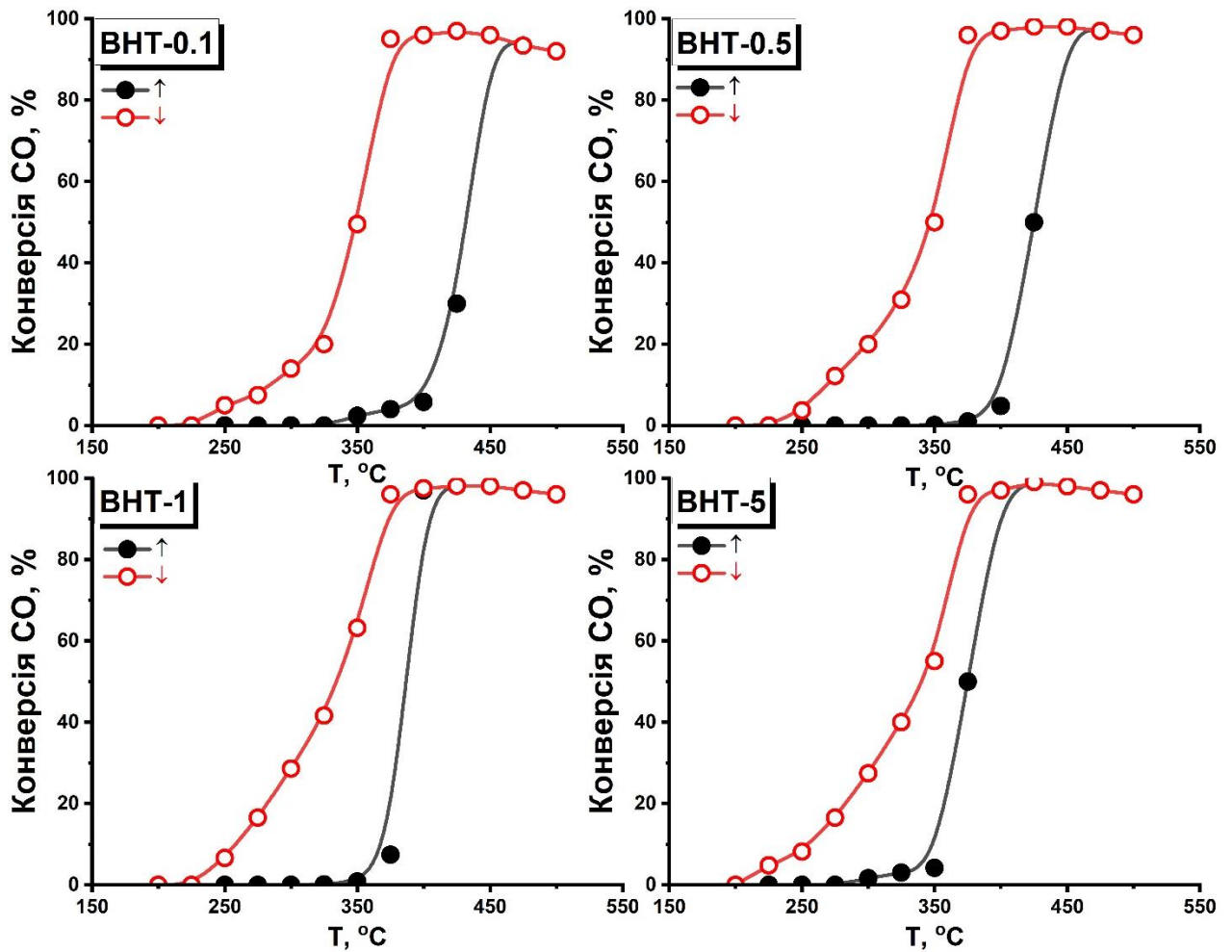


Рис.7.4. Температурні залежності конверсії СО в РВЗ для ВНТ-0.1, ВНТ-0.5, ВНТ-1 та ВНТ-5 за умов підвищення температури (↑) та зниження температури (↓). Умови: наважка 0.1 г, реакційна суміш: пара 22 кПа, СО - 4 кПа, гелій - 74 кПа; витрата суміші 100 мл/хв; 1 бар.

Оскільки структурні характеристики та природа металу для Ni@ВНТ та Fe₃O₄/ВНТ принципово відрізняються, причина виникнення петлі гістерезису у температурній залежності також відмінна. Як вже зазначалось, у випадку

Fe₃O₄/ВНТ виникнення петлі гістерезису, ймовірно, пов'язана з кінетикою фазового переходу залізовмісної активної фази. Система Ni@ВНТ, як це буде показано далі, не містить на поверхні фази нікелю у металічному, або іншому станах. Відповідно, причина виникнення петлі гістерезису для Ni@ВНТ залишається нез'ясованою. Можна припустити, що гістерезис виникає внаслідок перебудови поверхневих шарів від дією вологи як окисника, таким чином, що металічний нікель частково декапсулюється та стає доступним для адсорбції СО. Однак, при такому перетворенні активний центр залишається неактивним у гідруванні СО воднем, який є продуктом реакції.

7.3. Каталітичні властивості Ni@ВНТ у реакціях гідрування у рідкій та газовій фазах та у дегідруванні етану

На Рис.7.5. представлено порівняння активності, вираженої як кількість етану, що утворюється на грам зразка за секунду ($r_{\text{етан}}$), початкових 13-ВНТ, Ni@ВНТ, порошку Ni та зразка на основі платини з 0,25% Pt, осаджений на діоксид кремнію в процесі гідрування етилену за 150 °С. Початкові температурні залежності представлені на Рис.7.6. Каталітичні властивості порошку Ni високої чистоти з розміром частинок 4,7 мкм, визначені методом хемосорбції СО, порівнювали з каталітичними властивостями зразків 13-ВНТ та Ni@ВНТ. Експеримент проводився за низьких конверсій, далеких від рівноваги.

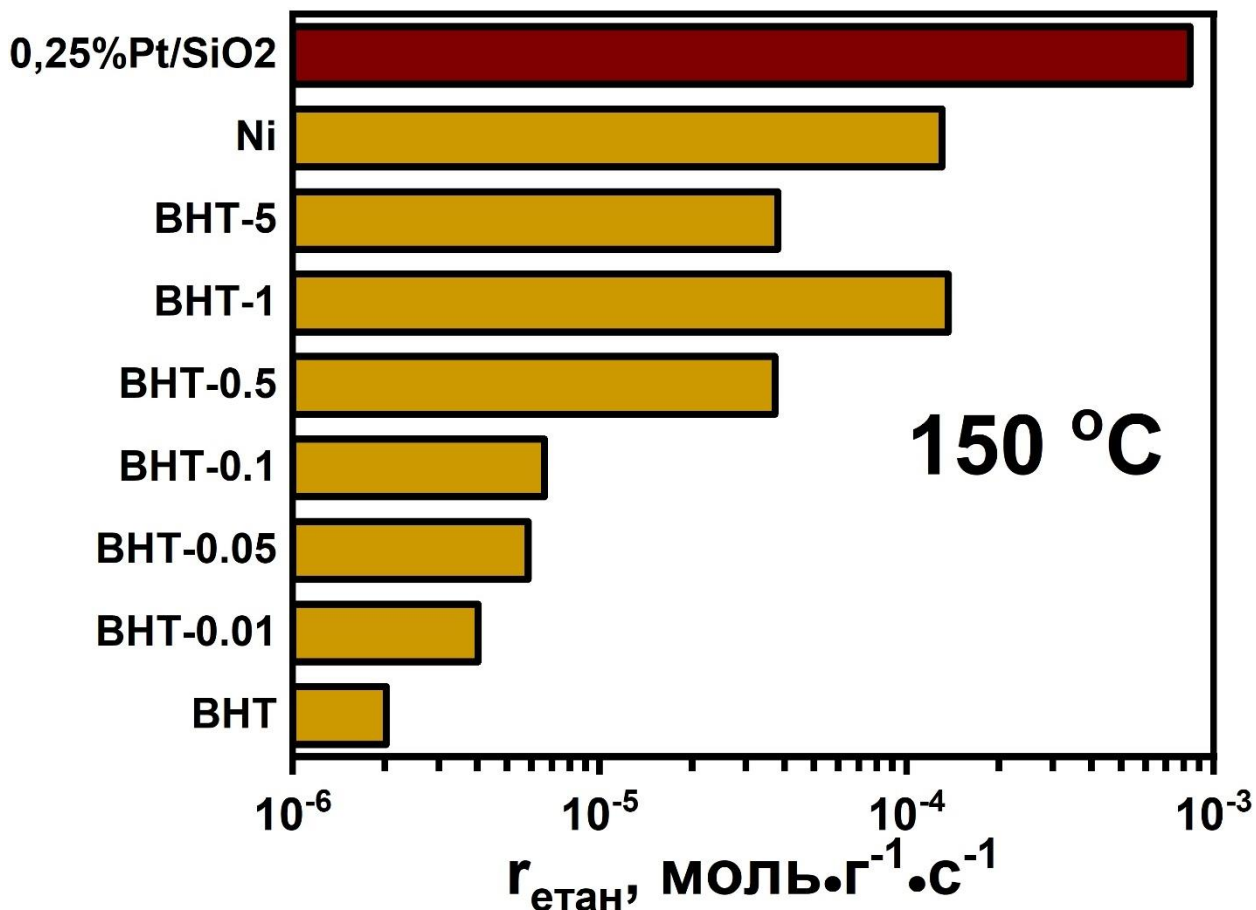


Рис.7.5. Порівняння активності початкових 13-ВНТ, Ni@ВНТ, порошку Ni (4,7 мкм) каталізатору 0,25% Pt/SiO₂ у гідруванні етилену за 150 °С. Умови: тиск – 1 бар; швидкість потоку – 50 мл/хв; 90% Н₂, 10% С₂Н₄.

Аналіз одержаних результатів свідчить, що за 150 °С r_{etan} для 13-ВНТ становить 2·мкмоль·с⁻¹·г⁻¹, тоді як збільшення вмісту інкапсульованого Ni у ВНТ до 1% приводить до значного збільшення r_{etan} до 136 мкмоль·с⁻¹·г⁻¹. Подальше збільшення вмісту Ni призводить до суттєвого зниження r_{etan} до 38 мкмоль·с⁻¹·г⁻¹ для ВНТ-5. Отриманий r_{etan} для порошку металевого Ni з розміром частинок 4,7 мкм становить 130·мкмоль·с⁻¹·г⁻¹ за 150 °С. Екстраполяція r_{etan} на каталізатор, який містить 1% Ni з розміром наночастинок 5 нм, дає r_{etan} 1400 мкмоль·с⁻¹·г⁻¹, що на порядок вище порівняно з ВНТ-1. r_{etan} металевого порошку Ni становить 130·мкмоль·с⁻¹·г⁻¹, тоді як r_{etan} для 0,25% Pt/SiO₂ становить 840 мкмоль·с⁻¹·г⁻¹, що в 6,2 рази активніше порівняно з ВНТ-1. Найвищий r_{etan} для всіх зразків був виявлений при 300 °С.

ВНТ-5 має найвищу активність серед зразків Ni@ВНТ з $217 \text{ мкмоль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ $r_{\text{етан}}$ за $300 \text{ }^\circ\text{C}$, тоді як для порошку Ni визначено значення $296 \text{ мкмоль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$. Отримані зразки Ni@ВНТ є високостабільними, що підтверджено експериментом по визначенню стабільності та експериментом температурної залежності в режимах підвищення-зниження температури, як це представлено на Рис. 7.7. та Рис. 7.8. Висока стабільність Ni@ВНТ може бути спричинена сильною взаємодією між нанесеною фазою та носієм, що може ефективно сприяти дисперсії та довгостроковій стабільності каталізаторів з нанесеними наночастинками або квантовими точками [278].

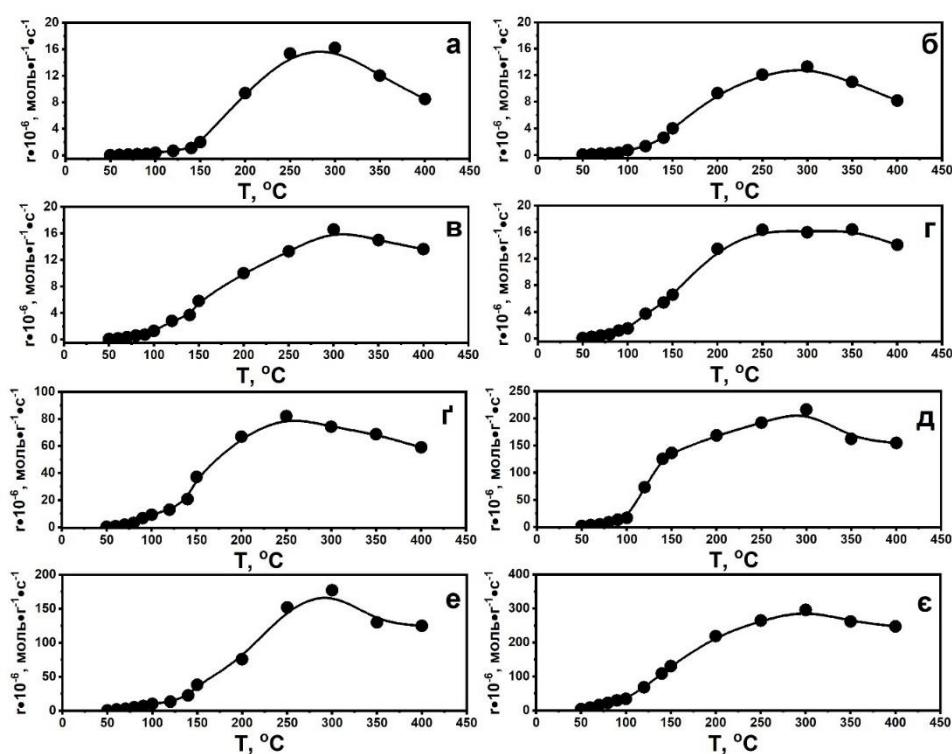


Рис. 7.6. Температурні залежності швидкості гідрування етилену для початкових 13-ВНТ (а), ВНТ-0,01 (б), ВНТ-0,05 (в), ВНТ-0,1 (г), ВНТ-0,5 (г'), ВНТ-1 (д), ВНТ-5 (е) та Ni-порошок (є). Умови: тиск – 1 бар; швидкість потоку – 50 мл/хв; 90% H_2 , 10% C_2H_4 .

Температурну залежність було проаналізовано за допомогою рівняння Арреніуса. Виявлено, що визначена уявна енергія активації для гідрування етилену зростає зі збільшенням навантаження Ni від $43,1 \text{ кДж/моль}$ для 13-ВНТ до $67,5 \text{ кДж/моль}$ для ВНТ-5 та $40,3 \text{ кДж/моль}$ для масивного Ni. На Рис

7.9. представлено кореляцію між передекспоненціальним множником та E_{ef} . Початкові графіки у Арреніусових координатах представлено на Рис 7.10.

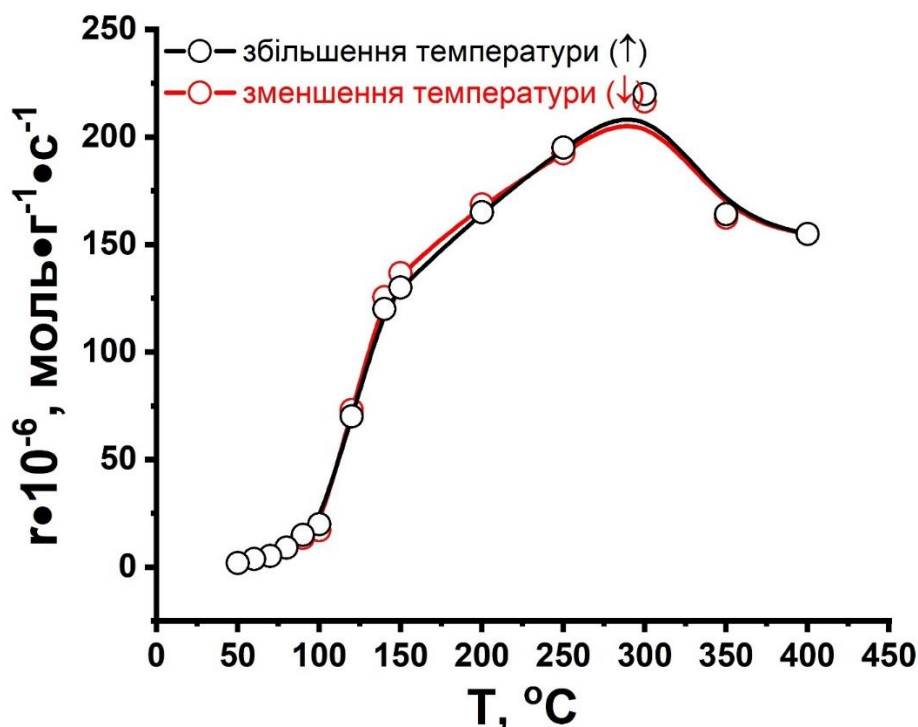


Рис. 7.7. Температурні залежності швидкості гідрування етилену для ВНТ-1 за умов послідовного підняття температури та зниження температура реакції. Умови: тиск – 1 бар; швидкість потоку – 50 мл/хв; 90% H_2 , 10% C_2H_4 .

Лінійна кореляція $\ln A$ та E_{ef} вказує на ефект компенсації, який є фундаментальним явищем для однієї серії пов'язаних хімічних реакцій, зокрема для гідрування окремих органічних сполук на серії подібних каталізаторів. Наданий аналіз показує, що для отриманих серій зразків 13-ВНТ та Ni@ВНТ можна побудувати графік із високим коефіцієнтом кореляції, за винятком зразка ВНТ-1. Наявність компенсаційного ефекту є непрямим підтвердженням однакового механізму реакції в рамках однієї серії каталізаторів [298]. Відхилення ВНТ-1 від кореляції вказує на зміну кінетики гідрування етилену, яка може бути зумовлена зміною ШВС для цього зразка. Визначена ізокінетична температура (T_{iso}) становить 0,28 К, що значно нижче температури (T), яка використовується за умов реакції. Якщо $T_{\text{iso}} < T$, то

підвищення активності пов'язане зі збільшенням енергії активації, що узгоджується з результатом, представленим на Рис. 7.9. [299]. Відповідні дані для Ni, ВНТ-0,5, ВНТ-1 і ВНТ-5 також можуть бути одержані за допомогою лінійної кореляції. Однак аналіз отриманої кореляції дає $r_{\text{iso}}=1,86 \text{ ммоль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{Г}^{-1}$ за $T_{\text{iso}} < 1\text{К}$. Визначений r_{iso} на три порядки перевищує швидкість утворення етану при $150 \text{ }^\circ\text{C}$, що є критерієм того, що одержана кореляція є видимою, а не істинною.

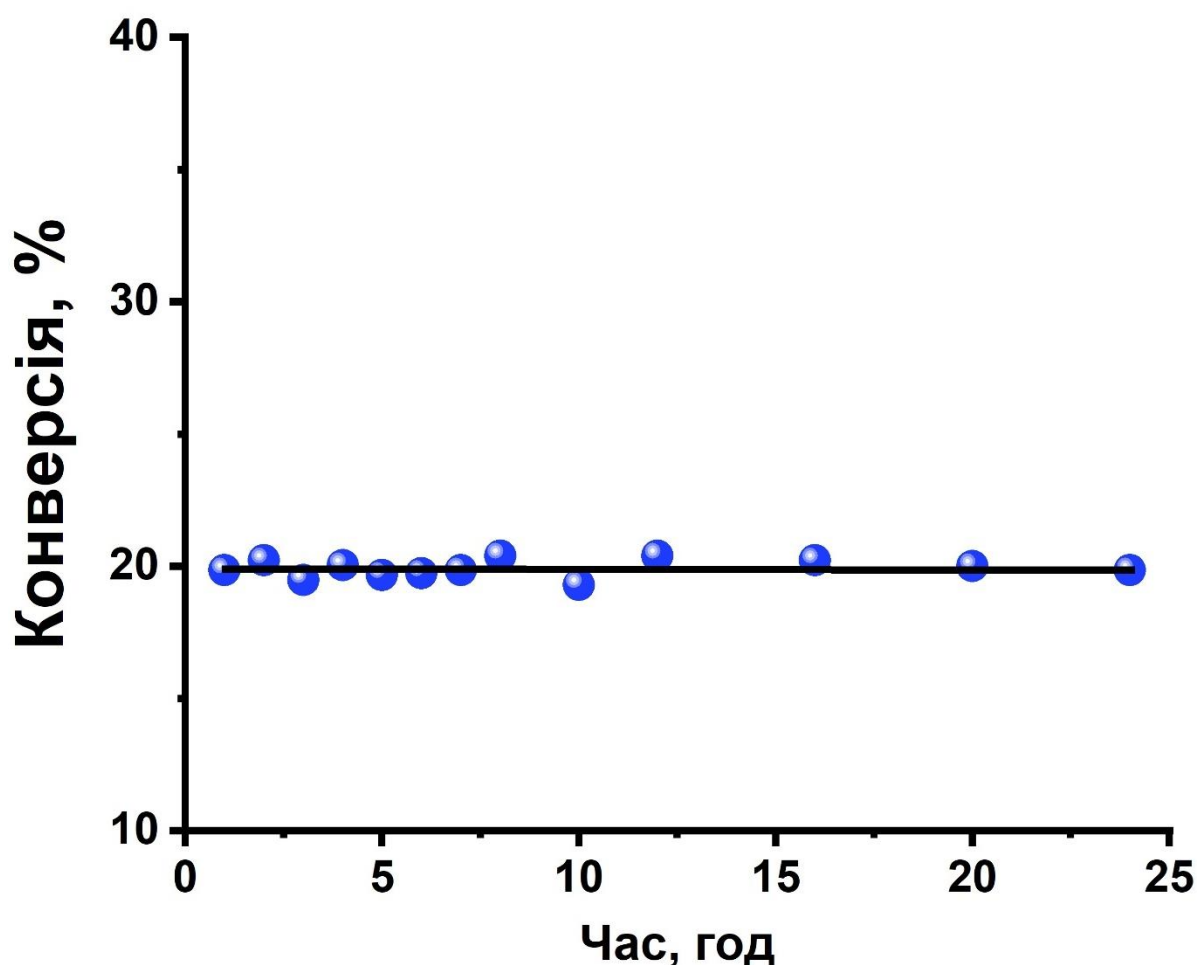


Рис. 7.8. Дослідження стабільності катализатора ВНТ-1 у гідруванні етилену
Умови: наважка ВНТ-1 5 мг; тиск – 1 бар; швидкість потоку – 50 мл/хв; 90% H_2 , 10% C_2H_4 .

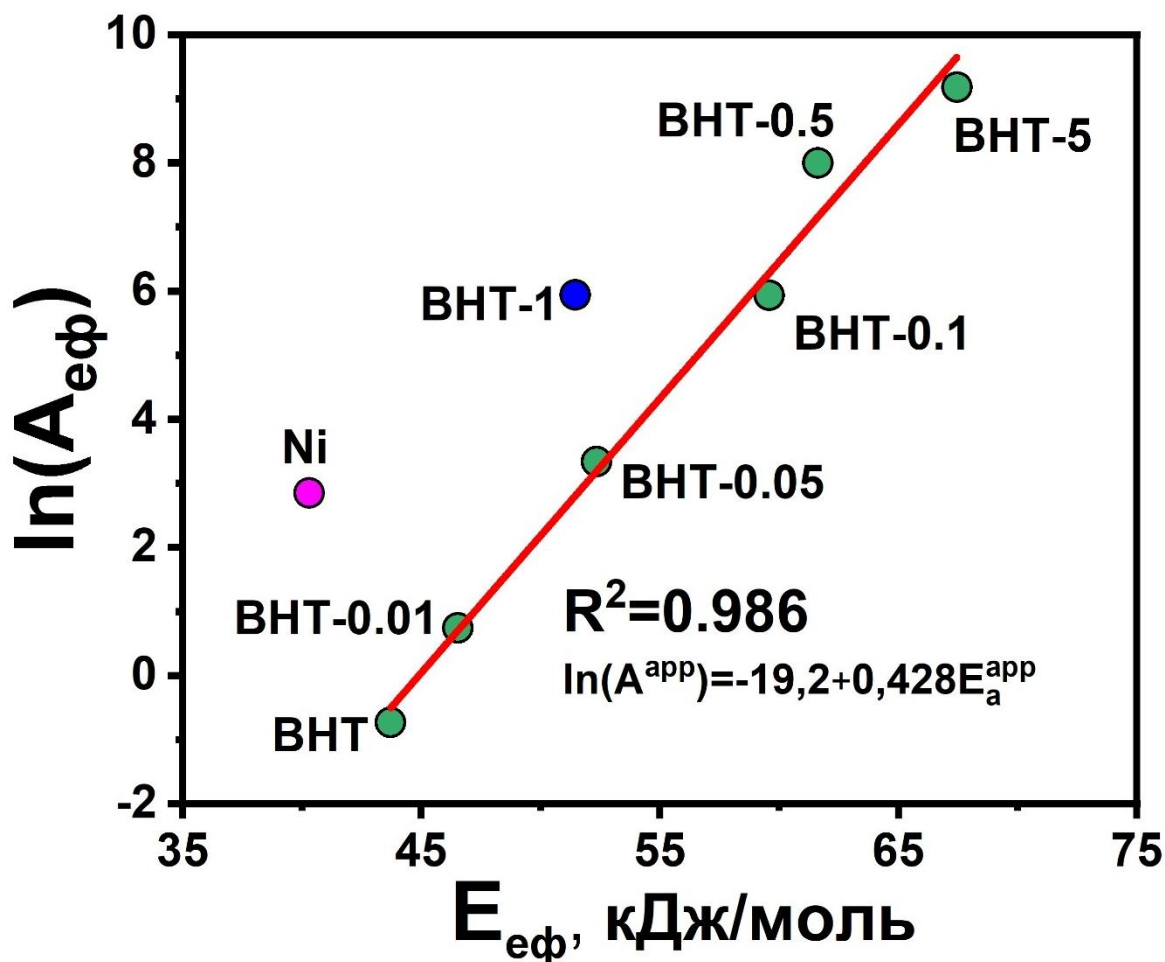


Рис. 7.9. Графік кореляції E_{ef} та $\ln A_{\text{ef}}$ для Ni@ВНТ та металічного Ni.

У Таблиці 7.2. представлено результати гідрування п-нітротолуолу до п-толуїдину та α -метилстиролу до кумолу у рідкій фазі для 13-ВНТ та Ni@ВНТ. Усі тверді речовини виявляють каталітичну активність у зазначених реакціях. Збільшення вмісту Ni приводить до підвищення каталітичної активності обох субстратів. Швидкості гідрування п-нітротолуолу та α -метилстиролу близькі. Невелика конверсія α -метилстиролу в холостому експерименті може бути пов'язана з реакцією парів α -метилстиролу на стінках реактора з нержавіючої сталі. Визначення швидкості реакції проводилося для конверсій $\leq 20\%$. Швидкості гідрування становлять $0,2 \text{ мкмоль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ для п-нітротолуолу та $0,134 \text{ мкмоль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ для α -метилстиролу на 13-ВНТ. ВНТ-5 демонструє найвищу каталітичну активність $5,8 \text{ мкмоль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ при гідруванні п-нітротолуолу, швидкість гідрування α -метилстиролу для УНТ-1 становить

10,3 мкмоль·с⁻¹·г⁻¹. Отримані швидкості гідрування в рідкій фазі такого ж порядку, що і швидкості гідрування етилену. Наведені експерименти показують, що ВНТ-1 забезпечує найвищу каталітичну активність у ряду α-метилстиролів, а також є найбільш активним для гідрування етилену, тоді як ВНТ-5 має найвищу активність у гідруванні п-нітротолуолу. Такі результати свідчать про суттєву різницю між механізмом реакції гідрування зв'язку С=С та нітрогрупи, що обумовлено різницею у хімічних властивостях двох різних центрів адсорбції таких субстратів.

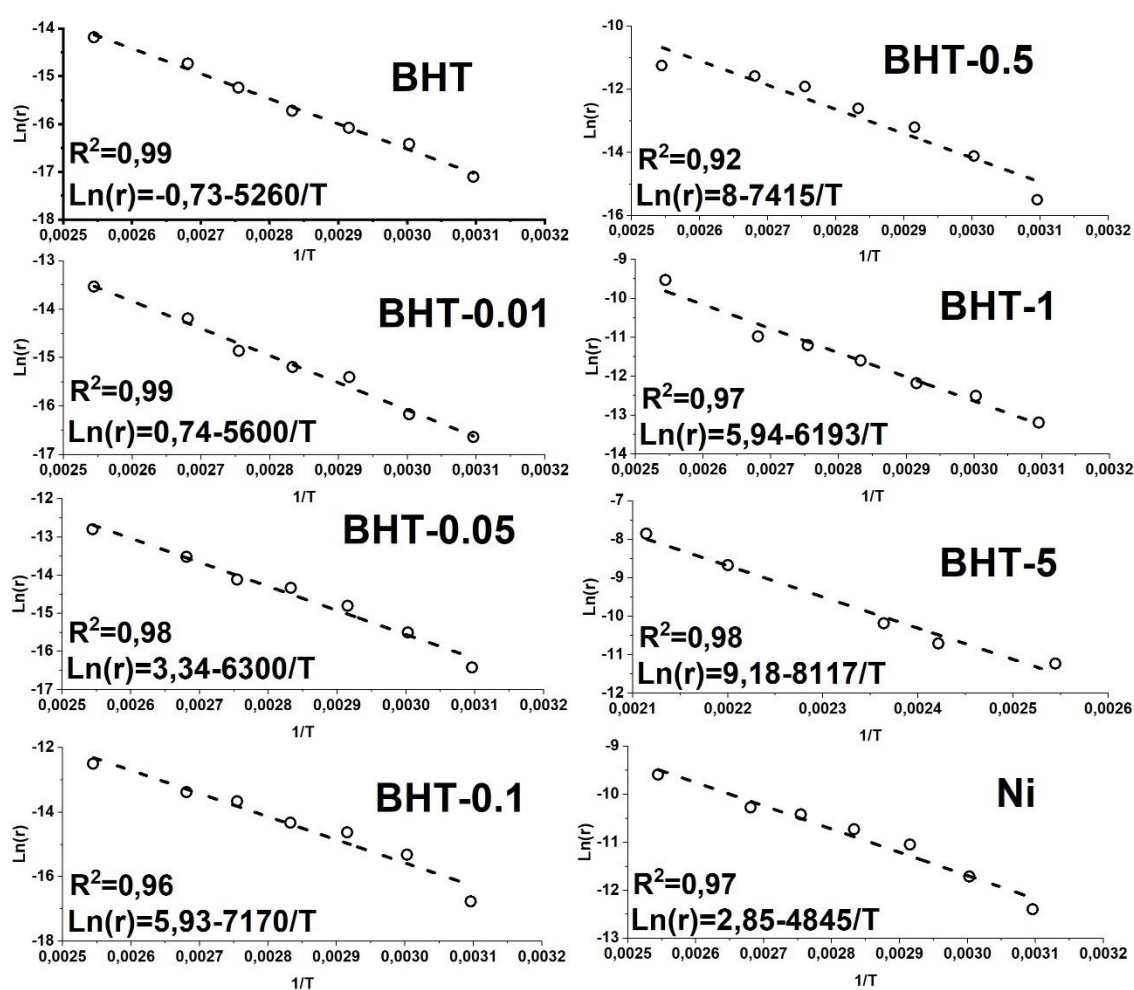


Рис. 7.10. Температурні залежності логарифму швидкості гідрування в Арреніусових координатах. Залежності було одержано для температурного діапазону 50-120 °С.

Таблиця 7.2. Перетворення п-нітротолуолу в п-толуїдин і α -метилстиролу в кумол на 13-ВНТ і Ni@ВНТ.*

	Конверсія, %	
	п-нітротолуол	α -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
\ddagger ВНТ-1	18.7	88.8
\ddagger ВНТ-5	66.2	21

*1,5 ммоль п-нітротолуолу, або 1 ммоль α -метилстиролу, 10 мг каталізатору, 10 мл гексану, 40 бар H_2 , 150 °С, час реакції 24 години;

\ddagger 7,5 ммоль п-нітротолуолу, або 10 ммоль α -метилстиролу, 10 мг каталізаторів, 10 мл гексану, 40 бар H_2 , 150 °С, час реакції 24 години.

Каталітичну активність і селективність 13-ВНТ і Ni@ВНТ було додатково досліджено у реакції прямого дегідрування етану. Реакцію досліджували в інтервалі температур до 700°C, оскільки за вищих температур на стінках реактора спостерігається піроліз етану, що призводить до утворення вуглецевих відкладень. Реакція починається за 550°C з утворенням етилену, метану та водню. На рис.7.11. та рис.7.12. представлено конверсію етану та селективність по етилену в дегідруванні етану за 700 °С. Збільшення вмісту Ni у ВНТ приводить 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 мкмоль \cdot с $^{-1}\cdot$ г $^{-1}$ і 0,93 мкмоль \cdot с $^{-1}\cdot$ 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 не активний у дегідруванні етану, що є наслідком швидкої дезактивації поверхні Ni внаслідок завуглецювання.

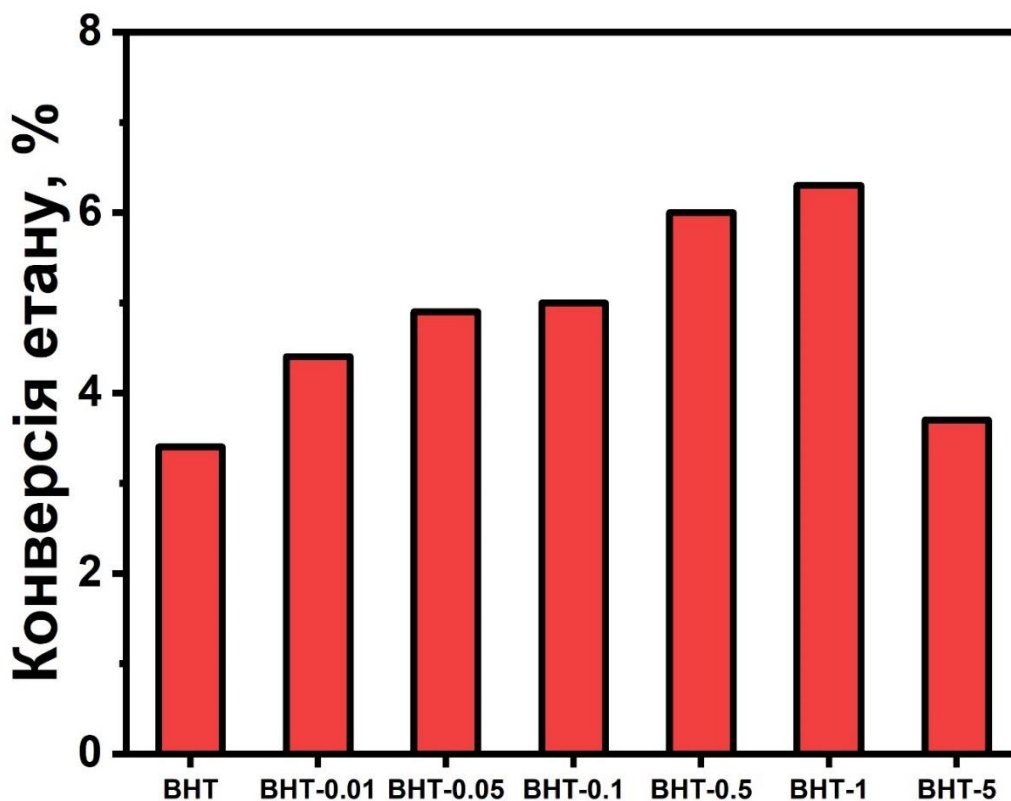


Рис. 7.11. Вплив вмісту Ni на конверсію у прямому дегідруванні етану. Умови: Маса наважки 250 мг, швидкість потоку Ar/C₂H₆ (1:1) 10 мл/хв, температура 700 °С, 1 бар.

Каталітичну активність Ni@ВНТ було додатково досліджено у процесах гідрування СО та СО₂ за тисків до 50 атм та температур до 300 °С. Проведені експерименти не дозволили зафіксувати перетворення СО та СО₂, що є додатковим свідченням відсутності на поверхні ВНТ металічного Ni.

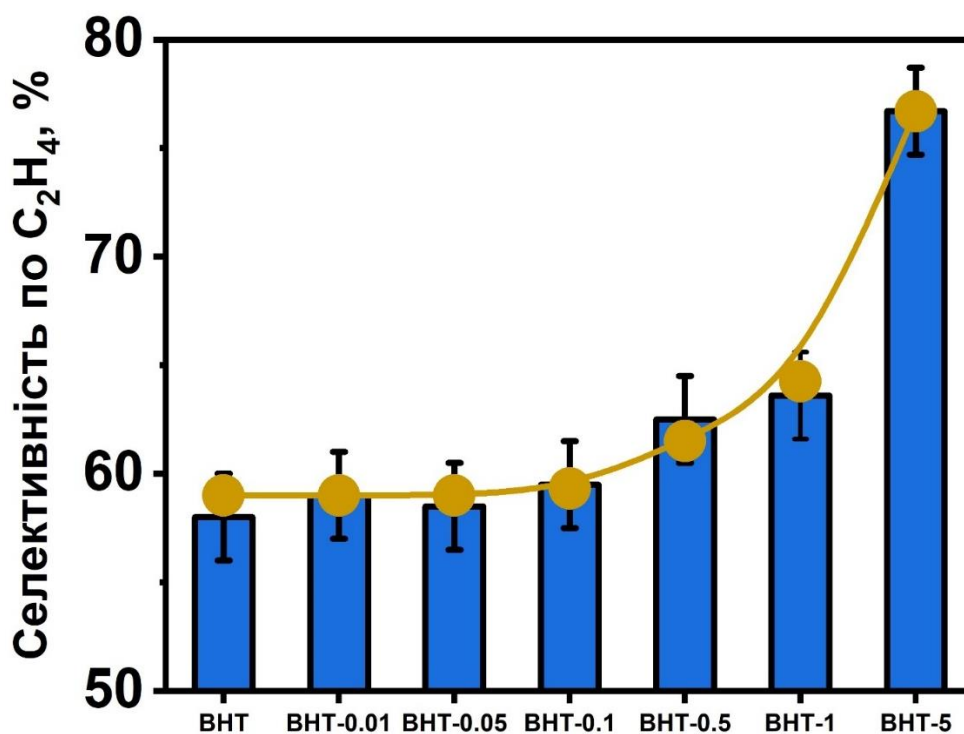


Рис. 7.12. Вплив вмісту Ni на селективність по етилену у прямому дегідруванні етану. Умови: Маса наважки 250 мг, швидкість потоку Ar/C₂H₆ (1:1) 10 мл/хв, температура 700 °С, 1 бар.

Таким чином, комбінація експериментальних результатів хемосорбції CO та каталітичних властивостей Ni@VNT у різних реакціях, показують, що, порівняно з 13-VNT, інкапсуляція наночастинок Ni не призводить до створення нових типів активних центрів, зокрема які можна віднести до поверхні наночастинок металічного Ni. Однак збільшення вмісту Ni значно впливає як на активність, так і на селективність Ni@VNT в окисно-відновних реакціях, зокрема в реакціях гідрування/дегідрування. Відповідно, вплив Ni в Ni@VNT пов'язаний із модифікацією електронних характеристик поверхні VNT, яка змінюється залежно від структури і морфології Ni та VNT. Така модифікація є результатом переносу та перерозподілу електронної густини, що призводить до зміни каталітичної активності VNT. Такий тип взаємодії залежить від міжфазного переносу заряду, який впливає на електронну взаємодію між поверхнею VNT та інкапсульованими частинками.

Одержані результати показують, що існує симбатна кореляція між каталітичною активністю та вмістом Ni та d_{Ni} в отриманій серії Ni@ВНТ, та спостерігається антибатна кореляція з параметром La. В той же час відсутня помітна кореляція між каталітичними властивостями та функціональними характеристиками поверхні чи іншими структурними параметрами. Крім того, експериментальні дані демонструють відсутність металічного Ni на поверхні Ni@ВНТ. Такі результати дають уявлення про вплив Ni на енергетику активних центрів, розташованих на поверхні ВНТ, який можна описати за допомогою ефекту Шваба. Представлений ефект проявляється у зміні електронних властивостей, що визначається переносом заряду від напівпровідникових носіїв до нанесених наночастинок металів, що в кінцевому підсумку впливає на активність і селективність нанесених каталізаторів [300, 301].

Згідно ефекту Шваба перенесення заряду від наночастинок Ni до ВНТ призводить до збільшення заряду на поверхні ВНТ, що згодом впливає на ентальпію адсорбції реагенту і, як наслідок, збільшення швидкості поверхневої реакції. Одночасно результати, представлені на рис. 7.8., показують, що збільшення вмісту Ni призводить до збільшення A, що опосередковано вказує на збільшення кількості активних центрів. Ефект збільшення A для Ni@ВНТ з концентрацією нанесеного Ni 0,01-1% переважає над збільшенням $E^{сф}$, що призводить до того, що найбільш каталітично активним є ВНТ-1.

Аналіз результатів DFT-розрахунків гідрування етилену на кластерах Ni, нанесених на напівпровідники, дає більш глибоке розуміння представленого ефекту, показуючи, що збільшення заряду на Ni призводить до збільшення переносу заряду від Ni до адсорбованого етилену, що приводить до вищої швидкості гідрування етилену через збільшення енергії адсорбції етилену [302]. Теоретичні та експериментальні дослідження гідрування етилену на наночастинках Pt показують, що збільшення поверхневого заряду частинок Pt приводить до вищої швидкості гідрування етилену, що пояснюється

зменшенням енергії адсорбції адсорбованих π -етилену та етилідину [303]. Таке збільшення швидкості реакції пояснюється вищою реакційною здатністю етилідину, який міцно зв'язується з поверхнею Pt і діє як каталітична отрута. Тому є деякі суперечливі результати щодо впливу переносу заряду на енергію адсорбції. Для нанесеної Pt перенесення заряду призводить до зменшення енергії адсорбції поверхневих частинок, тоді як для нанесеного Ni перенесення заряду має протилежний ефект. Проте результати обох досліджень підтверджують концепцію про те, що збільшення перенесення заряду до активної фази посилює каталітичну активність гідрування етилену, що узгоджується з отриманими результатами для зразків Ni@ВНТ.

Контакт пари провідника або напівпровідника, таких як пара Ni та ВНТ, утворює гетероструктуру Мотта-Шотткі, яка змінює електронну густину зовнішніх шарів ВНТ, викликану переносом електронів. Напрямок переносу заряду пари провідних або напівпровідникових матеріалів можна визначити шляхом порівняння рівня Фермі (EF), а також роботи виходу (ϕ), де заряд переноситься від матеріалу з вищим EF або з нижчим ϕ . Чіткі значення EF і ϕ для ВНТ не визначені та залежать від широкого спектру властивостей ВНТ, що призводить до розбіжності повідомлених значень EF і ϕ . EF для Ni становить 0,63 eV, тоді як для ВНТ було повідомлено близько 3,7 eV [304, 305]. У випадку ВНТ експериментальні дослідження та розрахунки ab-initio показують, що ϕ може змінюватися в діапазоні 4,70-5,05 eV [306, 307]. Металічний Ni характеризується значенням ϕ 5,05-5,35 eV, що вище порівняно з ВНТ. У результаті наночастинка Ni з вищими EF і ϕ повинна приймати електрони від ВНТ [308]. Однак більш детальний аналіз показав, що у всіх випадках напрямок переносу заряду від Ni до вуглецю [305, 309, 310]. Відповідно, можна з високим ступенем достовірності вважати, що заряд передається від наночастинок Ni до ВНТ. Таке перенесення електронної густини призводить до зміни густини станів (DOS) в ВНТ. Зв'язок між Ni та ВНТ сприяє перенесенню вільних електронів від наночастинок Ni до ВНТ та збагачує поверхню ВНТ електронами, що призводить до підвищення

електронної DOS для вуглецю на рівні Фермі, а також до зменшення ϕ для шару вуглецю, що покриває наночастинки Ni [311, 312].

Величина переносу електронів від Ni до ВНТ істотно впливає на електронну густину поверхні ВНТ і, як наслідок, на каталітичну активність в окисно-відновних реакціях, що підтверджується впливом кількості допованого Ni на активність отриманих зразків Ni@ВНТ. Величина переносу заряду від окремого атома Ni оцінюється як $0,21-0,73e$ для ВНТ [312]. Аналіз атомного заряду Маллікена в системі ВНТ-Ni показує, що заряд на допованому атомі Ni є позитивним ($+0,215e$), а загальний негативний заряд на вуглецевих нанотрубках становить $-0,704e$, який передається від атома Ni до ВНТ [312]. Крім того, слід зазначити, що в тріаді заліза Ni має найвищий ϕ і, як наслідок, кількість електронів, що передаються від Ni, вища за Co та Fe. Було експериментально та теоретично продемонстровано, що густина переносу електронів від покритої металевої наночастинки до зовнішнього вуглецевого шару зменшується зі збільшенням кількості вуглецевих шарів, які покривають металеву наночастинку [313].

Відповідно, можна запропонувати наступне пояснення зміни каталітичних властивостей для Ni@ВНТ з різним вмістом Ni у реакціях гідрування/дегідрування. Інкапсуляція наночастинок Ni у стінках ВНТ утворює контакт Ni-ВНТ, що призводить до міжфазного переносу електронів від Ni до ВНТ із зміною DOS ВНТ. Такий перенос приводить до збільшення швидкості перетворення адсорбованих молекул під час каталітичної реакції за рахунок збільшення електронної густини на активних і адсорбційних центрах. Збільшення вмісту Ni приводить до збільшення ефективної електронної густини на зовнішній поверхні ВНТ за рахунок збільшення величини перенесених електронів від Ni до ВНТ та зменшення кількості вуглецевих стінок, які покривають наночастинки Ni. Проте описаний ефект спостерігається переважно для Ni@ВНТ з низьким вмістом Ni, тоді як синтез нанокompозиту з високим вмістом Ni призводить до значної деформації

поверхні ВНТ і, як наслідок, до появи додаткових ефектів з наступним впливом на каталітичні властивості поверхні ВНТ.

Визначення механізму гідрування зв'язку C=C або нітрогрупи молекулярним воднем на вуглецевих наноматеріалах, зокрема на ВНТ, знаходиться на ранній стадії [95, 109]. Однак, виходячи з обмеженої кількості експериментальних результатів і досліджень DFT, процеси що перебігають на поверхні ВНТ можна представити наступним чином. Місця адсорбції водню пов'язані зі структурними дефектами типу «вакансія» [167]. Крім того, дуже обмежена частина H_2 активується недефектною стінкою ВНТ з високою енергією активації адсорбції [314]. Слід зазначити, що дослідження методом DFT показали вище значення енергії адсорбції водню на випуклій поверхні ВНТ порівняно з атомарно плоским графеном, тобто адсорбція водню є більш сприятливою на ВНТ [314]. Поверхнева реакція перебігає шляхом поверхневої міграції адсорбованого водню до адсорбованих органічних частинок з подальшим приєднанням. Центрами адсорбції етилену, α -метилстиролу і, загалом, алкенів, можна вважати графенову π -спряжену систему. Активація зв'язку C=C на таких центрах досягається за рахунок стекінгу π - π .

Такі міркування також підтверджуються впливом функціональних груп на поверхні ВНТ на їх каталітичні характеристики. Збільшення концентрації кисневмісних груп на поверхні ВНТ призводить як до збільшення ϕ , так і до зменшення енергій адсорбції водню та алкену. Такий ефект зумовлений перенесенням електронної густини від вуглецевого наноматеріалу до кисневмісних груп через більшу електронегативність кисню порівняно з вуглецем, що призводить до порушення π -спряження та введення поверхневих дипольних моментів. Таку концепцію було підтверджено та показано, що ϕ зростає від 4,3 eV для низькоокислених ВНТ до 5,1 eV для ВНТ з високим вмістом кисню [315]. Таким чином, збільшення концентрації кисневмісних груп на поверхні нановуглецевого матеріалу знижує здатність каталізатора активувати водень, що відповідає нижчій каталітичній продуктивності ВНТ-5 порівняно з ВНТ-1. Проте пропонується що кисневмісні групи є місцями

адсорбції нітрогрупи, оскільки раніше отримані результати підтвердили, що сильна взаємодія між кисневмісними групами на поверхні вуглецю та нітрогрупи приводить до підвищеної активності гідрування для нанесених каталізаторів на вуглецеві носії [316]. Таке припущення пояснює вищу каталітичну активність ВНТ-5 порівняно з ВНТ-1 у гідруванні *p*-нітротолуолу.

На основі принципу мікроскопічної оборотності, механізм реакції дегідрування етану є дзеркальним відображенням механізму гідрування етилену. В той же час, внаслідок значно вищих температур основна дискусія щодо природи активних центрів реакцій дегідрування стосується карбонільних груп [317-319]. Такий механізм передбачає взаємодію алканів і карбонілів з утворенням алкенів і гідроксилів з подальшим дегідруванням гідроксилів до вихідних карбонілів. Проте вплив вмісту дефектів на каталітичну активність вуглецевих наноматеріалів можна порівняти з впливом вмісту карбонілів [279]. Таке спостереження узгоджується з результатами, представленими на рис. 7.5. і рис. 7.11., які демонструють кореляцію між каталітичною активністю Ni@ВНТ у гідруванні етилену та дегідруванні етану. Найвища селективність для ВНТ-5 при дегідруванні етану дозволяє припустити, що збільшення електронної густини на дефектах забезпечує вищу селективність по етилену. Таким чином, представлені результати підтверджують ідею, що достатню роль в обох процесах гідрування/дегідрування може відігравати один тип активного центру. І навпаки, низька конверсія для ВНТ-5 показує, що комбінація високої дефектності та високого вмісту кисню не є остаточним критерієм для отримання вуглецевого наноматеріалу з високою продуктивністю в дегідруванні етану.

Таким чином, продемонстровано синтез наноконкомпозитів Ni@ВНТ з використанням простої техніки імпрегування, що призводить до утворення наночастинок Ni, інкапсульованих у зовнішніх стінках ВНТ повністю покритих вуглецем, запобігаючи їхньому контакту з реакційним середовищем. Дослідження каталітичних властивостей наноконкомпозитів Ni@ВНТ показує,

що збільшення вмісту Ni підвищує їх каталітичну активність як у газофазних, так і в рідкофазних реакціях гідрування за участю молекулярного водню, а також у дегідруванні етану. Перерозподіл заряду з 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. Таким чином, можна підкреслити потенціал представленого способу для одержання вуглецевих каталізаторів для реакцій гідрування. Зокрема, одержані результати вказують на те що перспективним шляхом є створення каталізаторів з наночастинками металів покритих графітизованим вуглецем та такий підхід дозволить створити каталізатори які по ефективності співставних з каталізаторами на основі дорогоцінних металів та є стійкими до завуглецювання.

7.4. Каталітична активність Rh-вмісних композитів з вуглецевими точками у реакції водяного зсуву

Структура та фізико-хімічні властивості. На Рис. 7.13 представлено ПЕМ-мікрофотографію зразка ВТ, аналіз якої показує, що синтезовані ВТ є наночастинками шаруватої структури формою близькою до сферичної з розміром 15-20 нм, які характеризуються міжшаровою відстанню 0.34–0.36 нм.

Виходячи з того що отримані зразки досліджували у РВЗ за температур до 500 °С, важливою характеристикою каталізаторів є їх термостабільність. Зокрема, важливою є стійкість ВТ до окиснення, зважаючи на можливість окиснення ВТ у реакційному середовищі під дією окисників, таких, як вода та вуглекислий газ. На Рис.7.13.б. представлені дані термічного аналізу ВТ методом дериватографії. На кривій ДТГ в інтервалі температур 120–350 °С наявні декілька піків які, можна віднести до послідовної втрати води,

відщеплення та перетворення ряду функціональних груп. Зокрема, втрата маси у температурному діапазоні до 200 °С слід віднести до втрати води, яка в графенових структурах знаходиться в двох основних станах: адсорбована на поверхні зовнішнього шару графену та інтеркальована в міжшаровий простір [320,321]. Адсорбція води на поверхні обумовлена дією ван-дер-ваальсових або електростатичних сил, а інтеркаляція відбувається за рахунок хемосорбційних сил. Температура видалення адсорбованої та інтеркальованої води становить 50–80 °С і 250–400 °С, відповідно. Таким чином, втрата маси у діапазоні 200–400 °С зумовлена як видаленням інтеркальованої води, так і елімінацією карбксильних та амінних груп. Відщеплення карбксильних груп супроводжується виділенням CO₂, а амінні групи частково відщеплюються з виділенням NH₃, а частково перетворюються на інші азотовмісні функціональні групи, такі як пірольні, піридинові, імідні фрагменти. Встановлено, що після видалення води зі структури ВТ деградація матеріалу сповільнюється або припиняється [322]. Аналіз отриманих даних показує, що маса зразка частково стабілізується при досягненні ~ температури ~400 °С; подальше збільшення температури призводить до повного окиснення ВТ, що узгоджується з даними щодо термічної стабільності зразків [323].

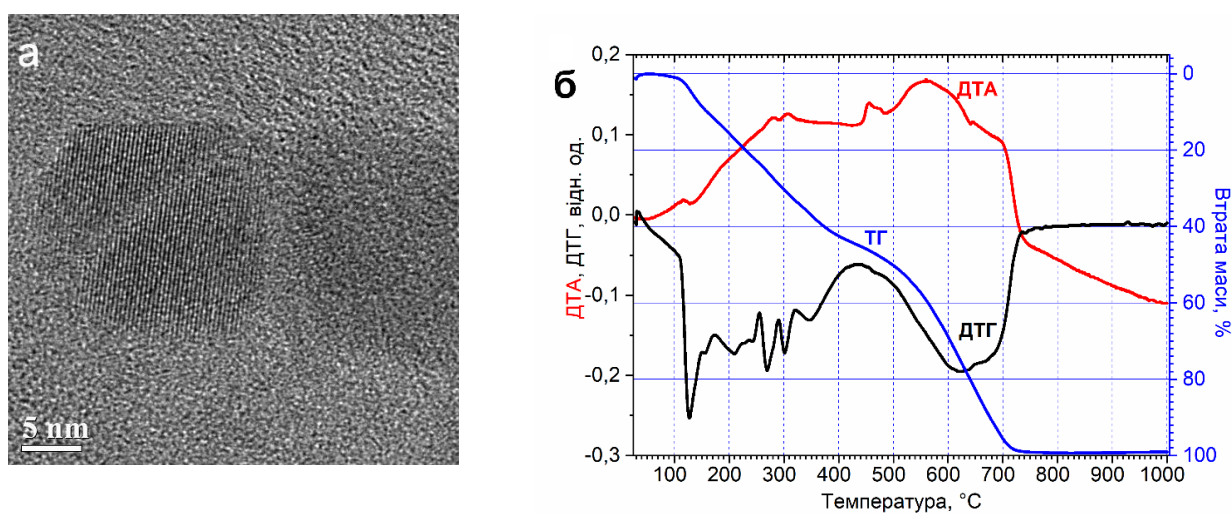


Рис. 7.13. Мікрофотографія (а) та термограма (б) синтезованого зразка ВТ.

У таблиці 7.3. наведено дані щодо питомої поверхні та елементного складу вихідних ВТ та отриманих нанокompatитів. Присутність у складі ВТ азоту та кисню свідчить про наявність на поверхні ВТ функціональних груп: амінних, гідроксильних, карбоксильних та фенольних [324]. Вміст родію в нанокompatитах становить 0,46–0,55%. Відмінність концентрацій кремнію, алюмінію та цирконію у складі нанокompatитів пояснюється їх різним вмістом у відповідних оксидах. Питома поверхня вихідних ВТ становить 1 м²/г, що узгоджується з результатами роботи [325], в якій показано, що питома поверхня ВТ, отриманих гідротермальним способом з лимонної кислоти невелика, і може становити від 0,067 м²/г до 2,5 м²/г, а об'єм пор досягає 0,006 см³/г.

Таблиця 7.3. Елементний склад та питома поверхня ВТ і нанокompatитів на їх основі.

Зразок	Вміст елементів, % мас.				Питома поверхня, м ² /г	Поверхнева концентрація Rh, г/м ²
	Rh	C	N	H		
SiO ₂	–	–	–	–	300	–
Al ₂ O ₃	–	–	–	–	215	–
ZrO ₂	–	–	–	–	16	–
ВТ*	–	60,92	21,86	5,00	1,0	–
Rh-ВТ-SiO ₂	0,55	16,03	7,69	1,23	335	1,64·10 ⁻⁵
Rh-ВТ-Al ₂ O ₃	0,46	20,79	9,98	1,48	180	2,55·10 ⁻⁵
Rh-ВТ-ZrO ₂	0,48	12,08	5,97	1,17	32	15,00·10 ⁻⁵

*Вміст кисню у ВТ – 12.22% мас.

Каталітичні властивості. Дослідження отриманих зразків у РВЗ показали, що продуктами каталітичного перетворення були тільки водень та вуглекислий газ. Утворення метану чи інших продуктів реакції не спостерігалось. На Рис. 7.14 представлено температурні залежності швидкості перетворення СО на зразках з нанесеними ВТ, а також з нанесеними ВТ та Rh. Чисті 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 ZrO₂.

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 СО на два порядки вища, ніж у випадку індивідуальних оксидів з нанесеними ВТ.

За низьких температур найбільш активним є зразок на основі силікагелю, однак за температур 350–420 °С значно переважає в активності зразок на основі оксиду цирконію. За температури ≥ 450 °С каталітична активність Rh-ВТ-ZrO₂ різко 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 послідовність зростання питомої каталітичної активності корелює з послідовністю збільшення поверхневої концентрації родію:



Згідно даних, наведених у таблиці 7.3, для Rh-ВТ-ZrO₂ така величина на фактично порядок вища, у порівнянні з рештою досліджених каталізаторів. Відповідно, в такій же послідовності змінюється і каталітична активність зразків Rh-ВТ-M_xO_y, що впливає з аналізу температурних залежностей

швидкості перетворення CO в перерахунку на 1 м^2 поверхні каталізатора (Рис. 7.14В).

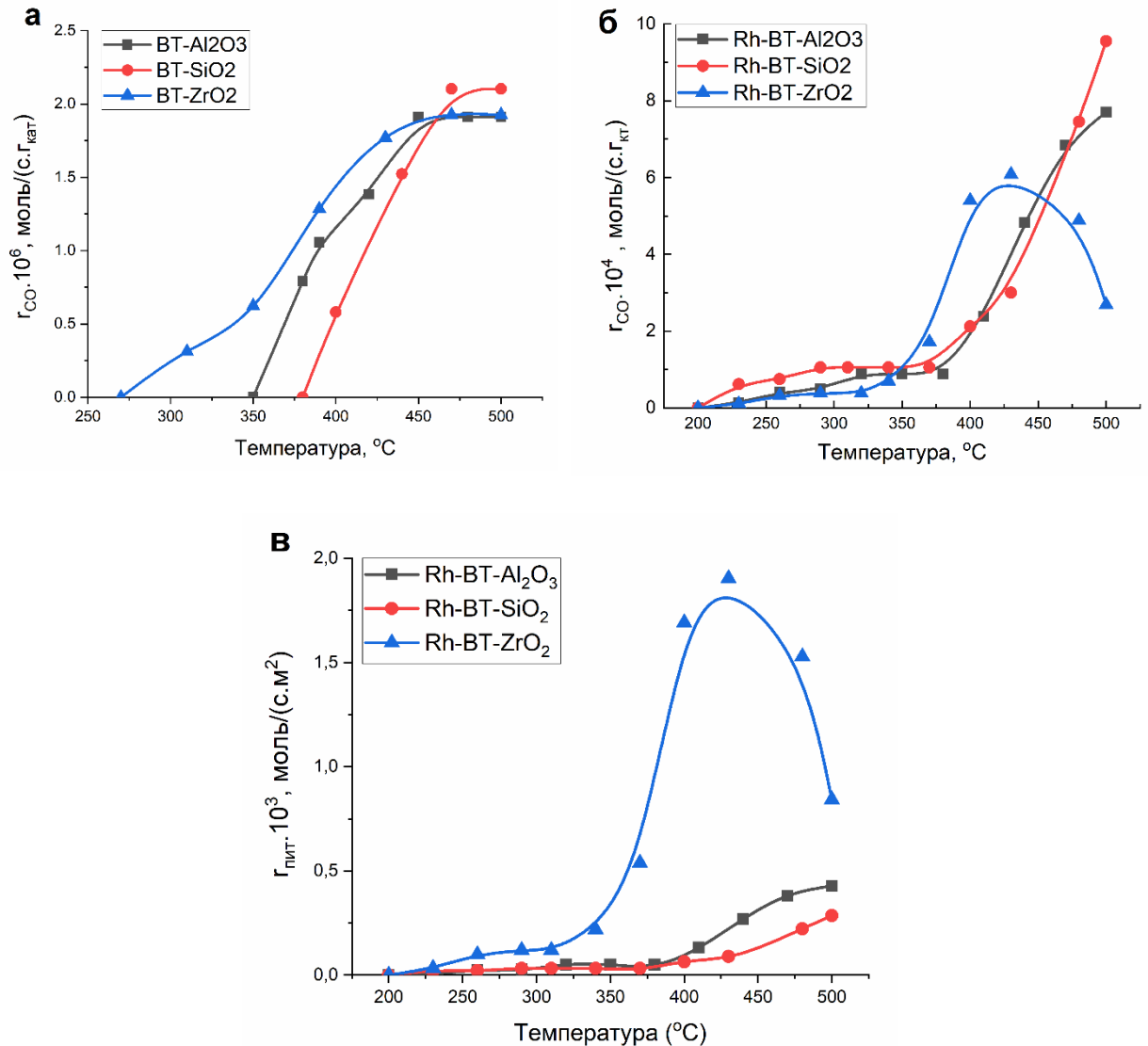


Рис. 7.14. Температурні залежності масової швидкості РВЗ в присутності оксидів Al, Si та Zr з нанесеними ВТ (а) і нанокмпозитів Rh-ВТ- M_xO_y (б) та питомої швидкості РВЗ в присутності нанокмпозитів Rh-ВТ- M_xO_y (в)

У вихідних Rh-вмісних зразках Rh знаходиться у формі $RhCl_3$. Незважаючи на те що $RhCl_3$ є термічно стійкою сполукою, відновлення $RhCl_3$ до металічного Rh воднем спостерігається за температур 100-200 °C [326]. В той же час спостерігається брак інформації щодо відновлення $RhCl_3$

монооксидом вуглецю, відновна здатність якого є меншою, у порівнянні з воднем. Відповідно, зважаючи на умови проведення реакції, можна припустити, що температура початку реакції є також і температурою відновлення RhCl_3 до металічного Rh спочатку монооксидом вуглецю, а потім воднем, як продуктом РВЗ.

Аналіз літератури показує, що каталітична активність як нанесених ВТ, так і інших вуглецевих наноматеріалів у РВЗ наразі не досліджено. Відповідно, механізм реакції та природа активного центру є невідомими. В той же час існує невелика кількість робіт, присвячених каталітичній активності ВТ та азот-допованого графенового матеріалу у зворотній реакції, а саме реакції гідрування CO_2 [327, 328]. Гідрування CO_2 перебігає шляхом адсорбції CO_2 на азоті піридинового фрагменту, наявному в структурі вуглецевого наноматеріалу. На основі такого підходу можна припустити, що структура активного центру РВЗ у ВТ визначається поверхневими азотвмісними функціональними групами, однак природа центру активації СО залишається невстановленою.

Порівняння каталітичних та структурних характеристик показує, що однією з причин вищої каталітичної активності Rh-ВТ- ZrO_2 є вища поверхнева концентрація Rh, у порівнянні зі зразками, нанесеними на SiO_2 та Al_2O_3 . Висока поверхнева концентрація металу вказує на меншу відстань між нанесеними частинками Rh, що є важливим для перебігу реакцій, які супроводжуються поверхневою міграцією проміжних субстратів. Зокрема це проявляється у міграції водню, який є продуктом РВЗ, по поверхні носія, що реалізується за рахунок спіловеру водню. Перебіг такого процесу є більш ефективним на вуглецевій компоненті, такій як ВТ, у порівнянні з оксидними носіями, що відображає одну з функціональних ролей ВТ у отриманих наноконкомпозитах Rh-ВТ- M_xO_y . Подібне явище підвищеної активності зразків з невисокою питомою поверхнею спостерігалось раніше при дослідженні зразків Rh-ВТ- M_xO_y у процесі перетворення гліцерину [329], а також при дослідженні мідь-церій-цирконій оксидної системи в процесі PROX

(preferential CO oxidation) [330], що пояснювалося більшою кількістю активних центрів на міжфазній границі компонентів каталізатора при використанні носія з низькою питомою поверхнею.

Також, дослідження систем Rh/ZrO₂ у РВЗ показало, що реакція головним чином реалізується на межі розділу фаз, тобто у місці контакту нанесеного Rh та носія, ZrO₂ [331]. Така локалізація забезпечується за рахунок наявності адсорбційних центрів води на поверхні ZrO₂ та CO, який адсорбується на Rh. В свою чергу, адсорбція одного з продуктів реакції, а саме вуглекислого газу, на Al₂O₃ є сильнішою, у порівнянні з ZrO₂, що частково спричиняє блокування активних центрів за рахунок сильної адсорбції продукту реакції [332]. В той же час SiO₂ не містить сильних центрів адсорбції води, що також є фактором нижчої каталітичної активності Rh-ВТ-SiO₂ у порівнянні з Rh-ВТ-ZrO₂.

Заклучення до розділу 7.

Одержані в роботі результати розширюють межі застосування металовмісних вуглецевих наноконкомпозитів та наноматеріалів з нанесеними вуглецевими точками у гетерогенно-каталітичних окисно-відновних процесах. Продемонстровано перспективність застосування вуглецевих наноматеріалів з великим вмістом графітизованої фази з метою створення нових високоефективних каталізаторів та показано загальну стратегію створення вуглецевих каталізаторів з продуктивністю співставною з продуктивністю каталізаторів на основі благородних металів.

На основі дослідження каталітичної активності наноконкомпозитів з нанесеними залізовмісними наночастинками показана висока каталітична активність таких каталізаторів у РВЗ за високої температури. Каталізатор характеризується малою площею поверхні та відсутністю мікропор та дозволяє досягнути 99% конверсії CO за 400 °C. На основі порівняльного аналізу показано, що наноструктурована морфологія 3%FeOx/ВНТ з

ізолюваними наночастинками оксиду заліза на вуглецевих нанотрубках дозволяє одержати більш висококофективний каталізатор порівняно з непромотованими каталізаторами на основі ВНТ з нанесеною платиною або нікелем. Відповідно, системи на основі Fe_yO_x /ВНТ можуть бути перспективними у РВЗ внаслідок високої стабільності і сильної взаємодії між поверхнею ВНТ та залізовмісними наночастинками. Крім того, підтверджено, що використання вуглецевих нанотрубок як носія має високий потенціал для розробки стабільних каталізаторів з низьким вмістом металу та високою продуктивністю.

На основі дослідження каталітичних властивостей нікельвмісних систем, продемонстровано можливість синтезу наноконкомпозитів $Ni@ВНТ$ з використанням простої 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 наноконкомпозитів $Ni@ВНТ$ показує, 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. Одержані результати показують, що перенесення заряду відіграє ключову роль у регулюванні каталітичної активності $Ni@ВНТ$, хоча такий ефект може компенсуватися високим вмістом кисню та дефектів у ВНТ. Інкапсуляція наночастинок Ni не призводить до виникнення нових активних центрів і механізм реакції гідрування для конкомпозитів $Ni@ВНТ$ ідентичний механізму для ВНТ. Таким чином, представлений клас матеріалів є перспективним з точки зору одержання нановуглецевих каталізаторів для реакцій гідрування.

На прикладі систем $ВТ-M_xO_y$ ($M = Si, Al$ та Zr) вперше показано, що вуглецьвмісні матеріали, що не містять метал, проявляють каталітичну активність у РВЗ. Додаткове нанесення Rh зумовлює збільшення каталітичної активності отриманих конкомпозитів на два порядки. Використання носія з низькою поверхнею, а саме ZrO_2 , дозволяє підвищити каталітичну активність

за рахунок високої поверхневої концентрації активної фази. Найбільша швидкість РВЗ, яка становить $1,9 \text{ ммоль}/(\text{с} \cdot \text{м}^2)$, виявлена для каталізатора Rh-VT-ZrO₂, і досягається за температури 430 °С.

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 α -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 °С 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-BOG 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 π -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_2 , Al_2O_3 та ZrO_2 , вперше показано, що вуглецевмісні 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 нанокмпозитів 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 графітизованої фази висунуто припущення, що каталітична активність вуглецевих наноматеріалів головним чином зумовлена наявністю поверхневих π -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, f 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Sanchez, E.; Yang, Y.; Find, J.; et al. Elemental carbon as catalytic material: Recent trends and perspectives. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1999**, *121*, 317–326. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(99\)80086-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(99)80086-X)
2. Davy, J. VI. On a gaseous compound of carbonic oxide and chlorine. *Philos. Trans. R. Soc.* **1812**, *102*, 144–151. <https://doi.org/10.1098/rstl.1812.0008>
3. Potter, C.; Baron, S. Carbon—Its Use in Catalysis. *Chem. Eng. Prog.* **1951**, *47*, 473–480.
4. Gerber, I. C.; Serp, P. A Theory/Experience Description of Support Effects in Carbon-Supported Catalysts. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (2), 1250–1349. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00209>
5. Lam, E.; Luong, J. H. T. Carbon Materials as Catalyst Supports and Catalysts in the Transformation of Biomass to Fuels and Chemicals. *ACS Catal.* **2014**, *4* (10), 3393–3410. <https://doi.org/10.1021/cs5008393>
6. Julkapli, N. M.; Bagheri, S. Graphene Supported Heterogeneous Catalysts: An Overview. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40* (2), 948–979. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.129>
7. Rode, A. V.; Gamaly, E. G.; Christy, A. G.; et al. Strong paramagnetism and possible ferromagnetism in pure carbon nanofoam produced by laser ablation. *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, *290–291*, Part 1, 298–301. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.213>
8. Esquinazi, P.; Höhne, R. Magnetism in carbon structures. *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, *290–291*, Part 1, 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.154>
9. Jüntgen, H. Activated carbon as catalyst support: A review of new research results. *Fuel* **1986**, *65* (10), 1436–1446. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(86\)90120-1](https://doi.org/10.1016/0016-2361(86)90120-1)
10. McEnaney, B. Adsorption and structure in microporous carbons. *Carbon* **1988**, *26* (3), 267–274. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(88\)90215-1](https://doi.org/10.1016/0008-6223(88)90215-1)

11. Abrahamson, J. The surface energies of graphite. *Carbon* **1973**, *11* (4), 337–362. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(73\)90075-4](https://doi.org/10.1016/0008-6223(73)90075-4)
12. Mechler, Á.; Kokavecz, J.; Heszler, P.; Lal, R. Surface energy maps of nanostructures: Atomic force microscopy and numerical simulation study. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82* (21), 3740–3742. <https://doi.org/10.1063/1.1577392>
13. Ferguson, A.; Caffrey, I. T.; Backes, C.; et al. Differentiating Defect and Basal Plane Contributions to the Surface Energy of Graphite Using Inverse Gas Chromatography. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (17), 6355–6366. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02721>
14. McCarroll, B.; McKee, D. W. The reactivity of graphite surfaces with atoms and molecules of hydrogen, oxygen and nitrogen. *Carbon* **1971**, *9* (3), 301–304. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(71\)90049-2](https://doi.org/10.1016/0008-6223(71)90049-2)
15. Bellunato, A.; Arjmandi Tash, H.; Cesa, Y.; Schneider, G. F. Chemistry at the Edge of Graphene. *ChemPhysChem* **2016**, *17* (6), 785–801. <https://doi.org/10.1002/cphc.201500926>
16. Tarasevich, Yu. I. Energetics of the interaction of water and other liquids with the surface of hydrophilic and hydrophobic sorbents according to data on the heats of wetting. *Theor. Exp. Chem.* **2008**, *44* (1), 1–25. <https://doi.org/10.1007/s11237-008-9006-0>
17. Ooi, N.; Rairkar, A.; Adams, J. B. Density functional study of graphite bulk and surface properties. *Carbon* **2006**, *44* (2), 231–242. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.07.036>
18. Machado, B. F.; Serp, P. Graphene-Based Materials for Catalysis. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2* (1), 54–75. <https://doi.org/10.1039/C1CY00361E>
19. Navalon, S.; Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Garcia, H. Carbocatalysis by Graphene-Based Materials. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (12), 6179–6212. <https://doi.org/10.1021/cr4007347>

20. Kodomari, M.; Suzuki, Y.; Yoshida, K. Graphite as an effective catalyst for Friedel–Crafts acylation. *Chem. Commun.* **1997**, (16), 1567–1568. <https://doi.org/10.1039/A703947F>
21. Sereda, G. A.; Rajpara, V. B.; Slaba, R. L. The synthetic potential of graphite-catalyzed alkylation. *Tetrahedron* **2007**, *63* (34), 8351–8357. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2007.05.005>
22. Jafari, M.; Botte, G. G. Sustainable Green Route for Activated Carbon Synthesis from Biomass Waste for High-Performance Supercapacitors. *ACS Omega* **2024**, *9* (11), 13134–13147. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c09438>
23. Blaser, H.-U. Catalysis without Precious Metals. *ChemCatChem* **2011**, *3* (4), 780–780. <https://doi.org/10.1002/cctc.201000430>
24. Das, A.; Mondal, S.; Hansda, K. M.; et al. A critical review on the role of carbon supports of metal catalysts for selective catalytic hydrogenation of chloronitrobenzenes. *Appl. Catal. A: Gen.* **2023**, *649*, 118955. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118955>
25. Chatzopoulou, M.; Madden, K. S.; Bromhead, L. J.; et al. Pilot Study to Quantify Palladium Impurities in Lead-like Compounds Following Commonly Used Purification Techniques. *ACS Med. Chem. Lett.* **2022**, *13* (2), 262–270. <https://doi.org/10.1021/acsmchemlett.1c00638>
26. Welch, G. C.; San Juan, R. R.; Masuda, J. D.; Stephan, D. W. Reversible Metal-Free Hydrogen Activation. *Science* **2006**, *314* (5802), 1124–1126. <https://doi.org/10.1126/science.1134230>
27. Stephan, D. W. “Frustrated Lewis pairs”: a concept for new reactivity and catalysis. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6* (9), 1535–1539. <https://doi.org/10.1039/B802575B>
28. Kim, T. W.; Kim, D.; Kim, S. H.; Suh, Y.-W. Heterolytic H₂ Activation in Heterogeneous Hydrogenation/Hydroprocessing Catalysis. *ChemCatChem* **2024**, *16* (8), e202301581. <https://doi.org/10.1002/cctc.202301581>

29. Yang, C.; Ma, S.; Liu, Y.; et al. Homolytic H₂ dissociation for enhanced hydrogenation catalysis on oxides. *Nat. Commun.* **2024**, *15*, 540. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-44711-7>
30. Yan, Y.; Miao, J.; Yang, Z.; et al. Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (10), 3295–3346. <https://doi.org/10.1039/C4CS00492B>
31. Zhang, L.-H.; Shi, Y.; Wang, Y.; Shiju, N. R. Nanocarbon Catalysts: Recent Understanding Regarding the Active Sites. *Adv. Sci.* **2020**, *7* (5), 1902126. <https://doi.org/10.1002/advs.201902126>
32. Yan, Y.; Shin, W. I.; Chen, H.; et al. A recent trend: application of graphene in catalysis. *Carbon Lett.* **2021**, *31* (2), 177–199. <https://doi.org/10.1007/s42823-020-00200-7>
33. Sheng, J.; Yan, B.; Lu, W.-D.; et al. Oxidative dehydrogenation of light alkanes to olefins on metal-free catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50* (2), 1438–1468. <https://doi.org/10.1039/D0CS01174F>
34. Zeynizadeh, B.; Setamdideh, D. NaBH₄/Charcoal: A New Synthetic Method for Mild and Convenient Reduction of Nitroarenes. *Synth. Commun.* **2006**, *36* (18), 2699–2704. <https://doi.org/10.1080/00397910600764709>
35. Kong, X.-K.; Sun, Z.-Y.; Chen, M.; et al. Metal-free catalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol by N-doped graphene. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (11), 3260–3266. <https://doi.org/10.1039/C3EE40918J>
36. Hu, H.; Wang, X.; Miao, D.; et al. A pH-mediated enhancement of the graphene carbocatalyst activity for the reduction of 4-nitrophenol. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (93), 16699–16702. <https://doi.org/10.1039/C5CC05826K>
37. Hu, H.; Xin, J. H.; Hu, H.; Wang, X. Structural and mechanistic understanding of an active and durable graphene carbocatalyst for reduction of 4-nitrophenol at room temperature. *Nano Res.* **2015**, *8* (12), 3992–4006. <https://doi.org/10.1007/s12274-015-0902-z>
38. Yang, Y.; Zhang, W.; Ma, X.; et al. Facile Construction of Mesoporous N-Doped Carbons as Highly Efficient 4-Nitrophenol Reduction Catalysts.

- ChemCatChem* **2015**, *7* (21), 3454–3459.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201500807>
39. Yang, F.; Chi, C.; Wang, C.; et al. High graphite N content in nitrogen-doped graphene as an efficient metal-free catalyst for reduction of nitroarenes in water. *Green Chem.* **2016**, *18* (15), 4254–4262.
<https://doi.org/10.1039/C6GC00222F>
40. Liu, J.; Yan, X.; Wang, L.; et al. Three-dimensional nitrogen-doped graphene foam as metal-free catalyst for the hydrogenation reduction of p-nitrophenol. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *497*, 102–107.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.02.065>
41. Xi, J.; Wang, Q.; Liu, J.; et al. N,P-dual-doped multilayer graphene as an efficient carbocatalyst for nitroarene reduction: A mechanistic study of metal-free catalysis. *J. Catal.* **2018**, *359*, 233–241.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.01.003>
42. Dai, Y.; Zhou, J.; Huang, C.; et al. Selective Etching of N-Doped Graphene Meshes as Metal-Free Catalyst with Tunable Kinetics, High Activity and the Origin of New Catalytic Behaviors. *Part. Part. Syst. Charact.* **2018**, *35* (4), 1700395. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201700395>
43. Wang, Z.; Chen, Q. Metal-Free Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by MOFs-Derived N-Doped Carbon. *ChemistrySelect* **2018**, *3* (4), 1108–1112.
<https://doi.org/10.1002/slct.201702721>
44. He, Z.; Liu, J.; Wang, Q.; et al. Metal-free carbocatalyst for catalytic hydrogenation of N-containing unsaturated compounds. *J. Catal.* **2019**, *377*, 199–208. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.07.017>
45. Murugesan, B.; Pandiyan, N.; Arumugam, M.; et al. Two dimensional graphene oxides converted to three dimensional P, N, F and B, N, F tri-doped graphene by ionic liquid for efficient catalytic performance. *Carbon* **2019**, *151*, 53–67.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.05.060>

46. Huang, T.; Fu, Y.; Peng, Q.; et al. Catalytic hydrogenation of p-nitrophenol using a metal-free catalyst of porous crimped graphitic carbon nitride. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *480*, 888–895. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.035>
47. Van Nguyen, C.; Lee, S.; Chung, Y. G.; et al. Synergistic effect of metal-organic framework-derived boron and nitrogen heteroatom-doped three-dimensional porous carbons for precious-metal-free catalytic reduction of nitroarenes. *Appl. Catal. B: Environ.* **2019**, *257*, 117888. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117888>
48. Wang, Z.; Zhao, Z.; Baucom, J.; et al. Nitrogen-Doped Graphene Foam as a Metal-Free Catalyst for Reduction Reactions under a High Gravity Field. *Engineering* **2020**, *6* (6), 680–687. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.12.018>
49. Xie, X.; Shi, J.; Pu, Y.; et al. Cellulose derived nitrogen and phosphorus co-doped carbon-based catalysts for catalytic reduction of p-nitrophenol. *J. Colloid Interface Sci.* **2020**, *571*, 100–108. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.03.035>
50. Liu, J.; Li, J.; Ye, R.; et al. Versatile bifunctional nitrogen-doped porous carbon derived from biomass in catalytic reduction of 4-nitrophenol and oxidation of styrene. *Chin. J. Catal.* **2020**, *41* (8), 1217–1229. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63534-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63534-3)
51. Liu, Y.; Xu, H.; Yu, H.; et al. Synthesis of lignin-derived nitrogen-doped carbon as a novel catalyst for 4-NP reduction evaluation. *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 20075. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-76039-9>
52. Chen, D.; Wu, L.; Nie, S.; Zhang, P. Solvent-free synthesis of N-doped carbon-based catalyst for high-efficient reduction of 4-nitrophenol. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9* (4), 105649. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105649>
53. Liu, W.; Li, S.-Q.; Liu, W.-X.; et al. MOF-derived B, N co-doped porous carbons as metal-free catalysts for highly efficient nitro aromatics reduction. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9* (4), 105689. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105689>

54. Ren, X.; Tang, L.; Wang, J.; et al. Highly efficient catalytic hydrogenation of nitrophenols by sewage sludge derived biochar. *Water Res.* **2021**, *201*, 117360. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117360>
55. Zhang, Y.; Xiao, X.; Chen, B. Facile nitrogen doping in fungal hyphae-derived biochars via cooperation of microbial culture and pyrolysis for efficient catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Chemosphere* **2022**, *300*, 134526. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134526>
56. Zhang, J.; Geng, W.; Shi, L.; et al. One-pot synthesis of boron and nitrogen co-doped nanocarbons for efficient catalytic reduction of nitrophenols. *Chem. Eng. J.* **2022**, *439*, 135733. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135733>
57. Zhang, L.; Feng, G.; Liu, Z.; et al. Metal-Free Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol by sp³@sp²-Hybridized Bucky Nanodiamond. *Adv. Energy Sustain. Res.* **2023**, *4* (3), 2200190. <https://doi.org/10.1002/aesr.202200190>
58. Qi, M.-Y.; Zhang, Y.; Li, Q.; et al. Experimental and theoretical insights into metal-free catalytic reduction of nitrophenols over porous nitrogen-doped reduced graphene oxide. *Chem. Eng. J.* **2023**, *474*, 145823. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145823>
59. Huishan, S.; Kecheng, P.; Lu, Z.; et al. Enhanced Activity of Supported Ni Catalysts Promoted by Pt for Rapid Reduction of Aromatic Nitro Compounds. *Nanomaterials* **2016**, *6* (6), 103. <https://doi.org/10.3390/nano6060103>
60. Yao, S.; Xiao-Liang, Z.; Gang, F.; et al. Ag-SiO₂ nanocomposites with plum-pudding structure as catalyst for hydrogenation of 4-nitrophenol. *Ceram. Int.* **2015**, *41* (10), 14660–14667. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.188>
61. Han, B. H.; Shin, D. H.; Cho, S. Y. Graphite catalyzed reduction of aromatic and aliphatic nitro compounds with hydrazine hydrate. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26* (50), 6233–6234. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)95060-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)95060-3)

62. Medina, F. A.; Larsen, J. W.; Schobert, H. H.; Stuart, J. Coals catalyze the reduction of nitroaromatics by hydrazine and the decomposition of hydrazine. *Fuel* **2005**, *84* (1), 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.08.005>
63. Gao, Y.; Ma, D.; Wang, C.; et al. Reduced graphene oxide as a catalyst for hydrogenation of nitrobenzene at room temperature. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (8), 2432–2434. <https://doi.org/10.1039/C0CC04420B>
64. Zhou, H.; Shi, L.; Sun, Q. Reduction of Nitrobenzene with Hydrazine Hydrate Catalyzed by Acid-Treated Activated Carbon. *Chin. J. Catal.* **2012**, *33* (9–10), 1463–1469. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(11\)60426-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(11)60426-9)
65. Wang, H.-C.; Li, B.-L.; Zheng, Y.-J.; Wang, W.-Y. Mesoporous Carbon as a Metal-Free Catalyst for the Reduction of Nitroaromatics with Hydrazine Hydrate. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2012**, *33* (9), 2961–2965. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.9.2961>
66. Wu, S.; Wen, G.; Zhong, B.; et al. Reduction of nitrobenzene catalyzed by carbon materials. *Chin. J. Catal.* **2014**, *35* (6), 914–921. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60102-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60102-9)
67. Fujita, S.-I.; Watanabe, H.; Katagiri, A.; et al. Nitrogen and oxygen-doped metal-free carbon catalysts for chemoselective transfer hydrogenation of nitrobenzene, styrene, and 3-nitrostyrene with hydrazine. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2014**, *393*, 257–262. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.06.021>
68. Wu, S.; Wen, G.; Liu, X.; et al. Model Molecules with Oxygenated Groups Catalyze the Reduction of Nitrobenzene: Insight into Carbocatalysis. *ChemCatChem* **2014**, *6* (6), 1558–1561. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402070>
69. Wu, S.; Wen, G.; Wang, J.; et al. Nitrobenzene reduction catalyzed by carbon: does the reaction really belong to carbocatalysis?. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4* (12), 4183–4187. <https://doi.org/10.1039/C4CY00811A>
70. Wu, S.; Wen, G.; Schlögl, R.; Su, D. S. Carbon nanotubes oxidized by a green method as efficient metal-free catalysts for nitroarene reduction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (3), 1567–1571. <https://doi.org/10.1039/C4CP04658G>

71. Guo, X.; Qi, W.; Liu, W.; et al. Conjugated polymers with defined chemical structure as model carbon catalysts for nitro reduction. *RSC Adv.* **2016**, *6* (101), 99570–99576. <https://doi.org/10.1039/C6RA18201A>
72. Liu, S.; Cui, L.; Peng, Z.; et al. Eco-friendly synthesis of N,S co-doped hierarchical nanocarbon as a highly efficient metal-free catalyst for the reduction of nitroarenes. *Nanoscale* **2018**, *10* (46), 21764–21771. <https://doi.org/10.1039/C8NR07083K>
73. Murray, A. T.; Surendranath, Y. Reversing the Native Aerobic Oxidation Reactivity of Graphitic Carbon: Heterogeneous Metal-Free Alkene Hydrogenation. *ACS Catal.* **2017**, *7* (5), 3307–3312. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00395>
74. Wei, Q.; Qin, F.; Ma, Q.; Shen, W. Coal tar- and residual oil-derived porous carbon as metal-free catalyst for nitroarene reduction to aminoarene. *Carbon* **2019**, *141*, 542–552. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.09.087>
75. Espinosa, J. C.; Navalon, S.; Alvaro, M.; et al. Reduction of C=C Double Bonds by Hydrazine Using Active Carbons as Metal-Free Catalysts. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6* (4), 5607–5614. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00638>
76. Dhakshinamoorthy, A.; He, J.; Franconetti, A.; et al. Defective graphene as a metal-free catalyst for chemoselective olefin hydrogenation by hydrazine. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8* (6), 1589–1598. <https://doi.org/10.1039/C7CY02404E>
77. Yang, F.; Cao, Y.; Chen, Z.; et al. Large-scale preparation of B/N co-doped graphene-like carbon as an efficient metal-free catalyst for the reduction of nitroarenes. *New J. Chem.* **2018**, *42* (4), 2718–2725. <https://doi.org/10.1039/C7NJ04187J>
78. Wang, H.; Li, X.; Cui, Z.; et al. Tobacco stem-derived N-enriched active carbon: efficient metal free catalyst for reduction of nitroarene. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **2020**, *130* (1), 331–346. <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01777-w>

79. Lepre, E.; Rat, S.; Cavedon, C.; et al. Catalytic Properties of High Nitrogen Content Carbonaceous Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62* (2), e202211663. <https://doi.org/10.1002/anie.202211663>
80. Ma, Z.; Chen, J.; Chen, M.; et al. An unconventional direct path for the chemoselective hydrogenation of nitroarenes over a metal-free catalyst. *Mol. Catal.* **2023**, *547*, 113372. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113372>
81. Gao, W.; Gao, Y.; Liu, B.; et al. Nitrogen-doped carbon material NCM-T heterogeneously catalyzed liquid-phase hydrogenation of nitrobenzene to aniline. *RSC Adv.* **2024**, *14* (8), 5055–5060. <https://doi.org/10.1039/D4RA00078A>
82. Wang, X.; Zhao, H.; Zhou, Y.; et al. Yeast-derived N, P co-doped porous green carbon materials as metal-free catalysts for selective hydrogenation of chloronitrobenzene. *Green Chem.* **2024**, *26* (13), 7958–7970. <https://doi.org/10.1039/D4GC00993B>
83. Duran-Urbe, E. S.; Sepúlveda-Escribano, A.; Ramos-Fernandez, E. V. Catalytic synergy: N,P modification of activated carbon for improved 1-chloro-4-nitrobenzene reduction. *Carbon* **2024**, *227*, 119262. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2024.119262>
84. Yu, X.; Gong, W.; Liu, X.; et al. The use of carbon black to catalyze the reduction of nitrobenzenes by sulfides. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *198*, 340–346. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.052>
85. Oh, S.-Y.; Son, J.-G.; Hur, S. H.; et al. Black Carbon–Mediated Reduction of 2,4-Dinitrotoluene by Dithiothreitol. *J. Environ. Qual.* **2013**, *42* (3), 815–821. <https://doi.org/10.2134/jeq2012.0411>
86. Fu, H.; Zhu, D. Graphene Oxide-Facilitated Reduction of Nitrobenzene in Sulfide-Containing Aqueous Solutions. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47* (9), 4204–4210. <https://doi.org/10.1021/es304872k>
87. Liu, N.; Ding, L.; Li, H.; et al. N-doped nanoporous carbon as efficient catalyst for nitrobenzene reduction in sulfide-containing aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *490*, 677–684. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.099>

88. Wu, L.; Zhang, H.; Xu, Z.; et al. Biochar-mediated reduction of m-nitrotoluene: Interaction between reduction of m-nitrotoluene and sequestration of contaminants. *Sci. Total Environ.* **2021**, *773*, 145662. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145662>
89. Li, J.; Wang, B.; Fang, W.; et al. N, B dual-doped carbons as metal-free catalysts for hydrogenation of quinoline with formic acid. *Mol. Catal.* **2023**, *540*, 113040. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113040>
90. Xia, Z.; Wang, B.; Li, J.; et al. Metal-free hydrogenation with formic acid over N-doped carbon. *New J. Chem.* **2023**, *47* (12), 5621–5624. <https://doi.org/10.1039/D3NJ00100H>
91. Sun, L.-B.; Zong, Z.-M.; Kou, J.-H.; et al. Activated Carbon-Catalyzed Hydrogenation of Polycyclic Arenes. *Energy Fuels* **2004**, *18* (5), 1500–1504. <https://doi.org/10.1021/ef049946a>
92. Sun, L.-B.; Wei, X.-Y.; Liu, X.-Q.; et al. Selective Hydrogen Transfer to Anthracene and Its Derivatives over an Activated Carbon. *Energy Fuels* **2009**, *23* (10), 4877–4882. <https://doi.org/10.1021/ef900398g>
93. Li, B.; Xu, Z. A Nonmetal Catalyst for Molecular Hydrogen Activation with Comparable Catalytic Hydrogenation Capability to Noble Metal Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (45), 16380–16382. <https://doi.org/10.1021/ja9061097>
94. Primo, A.; Neatu, F.; Florea, M.; et al. Graphenes in the absence of metals as carbocatalysts for selective acetylene hydrogenation and alkene hydrogenation. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5291. <https://doi.org/10.1038/ncomms6291>
95. Trandafir, M.-M.; Florea, M.; Neațu, F.; et al. Graphene from Alginate Pyrolysis as a Metal-Free Catalyst for Hydrogenation of Nitro Compounds. *ChemSusChem* **2016**, *9* (13), 1565–1569. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600197>
96. Zhang, P.; Song, X.; Yu, C.; et al. Biomass-Derived Carbon Nanospheres with Turbostratic Structure as Metal-Free Catalysts for Selective Hydrogenation of

- o-Chloronitrobenzene. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5* (9), 7481–7485. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01280>
97. Wu, J.; Wen, C.; Zou, X.; et al. Carbon Dioxide Hydrogenation over a Metal-Free Carbon-Based Catalyst. *ACS Catal.* **2017**, *7* (7), 4497–4503. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00729>
98. Liu, R.; Li, F.; Chen, C.; et al. Nitrogen-functionalized reduced graphene oxide as carbocatalysts with enhanced activity for polyaromatic hydrocarbon hydrogenation. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7* (5), 1217–1226. <https://doi.org/10.1039/C7CY00058H>
99. Gao, R.; Pan, L.; Lu, J.; et al. Phosphorus-Doped and Lattice-Defective Carbon as Metal-like Catalyst for the Selective Hydrogenation of Nitroarenes. *ChemCatChem* **2017**, *9* (22), 4287–4294. <https://doi.org/10.1002/cctc.201700904>
100. Primo, A.; Franconetti, A.; Magureanu, M.; et al. Engineering active sites on reduced graphene oxide by hydrogen plasma irradiation: mimicking bifunctional metal/supported catalysts in hydrogenation reactions. *Green Chem.* **2018**, *20* (11), 2611–2623. <https://doi.org/10.1039/C7GC03397D>
101. Jurca, B.; Bucur, C.; Primo, A.; et al. N-Doped Defective Graphene from Biomass as Catalyst for CO₂ Hydrogenation to Methane. *ChemCatChem* **2019**, *11* (3), 985–990. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801984>
102. Sazama, P.; Pastvova, J.; Rizescu, C.; et al. Catalytic Properties of 3D Graphene-Like Microporous Carbons Synthesized in a Zeolite Template. *ACS Catal.* **2018**, *8* (3), 1779–1789. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04086>
103. Akhmedov, V.; Aliyev, A.; Bahmanov, M.; et al. Kinetics of phenylacetylene selective hydrogenation to styrene over metal-free polymeric carbon nitrides. *Appl. Catal. A: Gen.* **2018**, *565*, 13–19. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.07.033>
104. Xiong, W.; Wang, Z.; He, S.; et al. Nitrogen-doped carbon nanotubes as a highly active metal-free catalyst for nitrobenzene hydrogenation. *Appl. Catal. B: Environ.* **2020**, *260*, 118105. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118105>

105. Ahmad, M. S.; He, H.; Nishina, Y. Selective Hydrogenation by Carbocatalyst: The Role of Radicals. *Org. Lett.* **2019**, *21* (20), 8164–8168. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b02432>
106. Chen, X.; Shen, Q.; Li, Z.; et al. Metal-Free H₂ Activation for Highly Selective Hydrogenation of Nitroaromatics Using Phosphorus-Doped Carbon Nanotubes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (1), 654–666. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b17582>.
107. Shan, J.; Sun, X.; Zheng, S.; et al. Graphitic N-dominated nitrogen-doped carbon nanotubes as efficient metal-free catalysts for hydrogenation of nitroarenes. *Carbon* **2019**, *146*, 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.01.103>.
108. Li, G.; Zheng, S.; Wang, L.; Zhang, X. Metal-Free Chemoselective Hydrogenation of Nitroarenes by N-Doped Carbon Nanotubes via In Situ Polymerization of Pyrrole. *ACS Omega* **2020**, *5* (13), 7519–7528. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00328>.
109. Chi, Y.; Zheng, S.; Zhang, X.; Li, G. Chitosan derived N-doped carbon nanotubes for selective hydrogenation of nitroarenes to anilines. *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46* (73), 36124–36136. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.08.136>.
110. Primo, A.; Rendón-Patiño, A.; Bucur, C.; et al. Doped microporous graphitic carbons as metal-free catalysts for the selective hydrogenation of alkynes to alkenes. *J. Catal.* **2022**, *405*, 355–362. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.11.034>.
111. Han, D.; Liu, Y.; Lv, Y.; et al. In situ oxygen-induced zigzag graphene as metal-free catalyst for hydrogen activation in nitroarenes hydrogenation. *Carbon* **2023**, *203*, 347–356. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.11.071>.
112. Liu, Y.; Han, D.; Hao, F.; et al. 2D-COFs-derived heteroatom-doped carbon nanosheets as high-efficiency all-solid frustrated lewis pair metal-free hydrogenation catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.* **2024**, *341*, 123338. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123338>.

113. Yalcin, K.; Kurtoğlu-Öztulum, S. F.; Sarac Oztuna, F. E.; et al. Active Sites and Their Individual Turnover Frequencies for Ethylene Hydrogenation on Reduced Graphene Aerogel. *Langmuir* **2024**, *40* (8), 4044–4053. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c02848>.
114. Sastre, G.; Forneli, A.; Almasan, V.; et al. Isotopic H/D exchange on graphenes. A combined experimental and theoretical study. *Appl. Catal. A: Gen.* **2017**, *547*, 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.08.018>.
115. Sun, P. Z.; Xiong, W. Q.; Bera, A.; et al. Unexpected catalytic activity of nanorippled graphene. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2023**, *120* (12), e2300481120. <https://doi.org/10.1073/pnas.2300481120>.
116. Lebeda, R.; Turov, V. V.; Tomaszewski, W.; et al. Effect of adsorption of nitroaromatic compounds on the characteristics of bound water layers in aqueous suspensions of activated carbons. *Carbon* **2002**, *40* (3), 389–396. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00132-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00132-4).
117. Tomaszewski, W.; Gun'ko, V. M.; Skubiszewska-Zięba, J.; Lebeda, R. Structural characteristics of modified activated carbons and adsorption of explosives. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *266* (2), 388–402. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00633-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00633-7).
118. Lebeda, R.; Gun'ko, V. M.; Tomaszewski, W.; Trznadel, B. J. Relationship between Structural Characteristics of Activated Carbons and Their Concentrating Efficiency with Respect to Nitroorganics. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *239* (2), 489–500. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7573>.
119. Prins R. Hydrogen Spillover. Facts and Fiction. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2714–2738. <https://doi.org/10.1021/cr200346z>.
120. Yang, F.; Hu, Bin.; Xia, Wei; et al. On the nature of spillover hydrogen species on platinum/nitrogen-doped mesoporous carbon composites: A temperature-programmed nitrobenzene desorption study. *J. Catal.* **2018**, *365*, 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.06.020>.
121. Pyle, D. S.; Gray, E. M. A.; Webb, C. J. Hydrogen storage in carbon nanostructures via spillover. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41* (42), 19098–

19113. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.061>.
122. Xiong M.; Gao, Z; Qin, Y. Spillover in Heterogeneous Catalysis: New Insights and Opportunities. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 3159–3172. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c05567>.
123. Karim, W.; Spreafico, C.; Kleibert, A.; et al. Catalyst Support Effects on Hydrogen Spillover. *Nature* **2017**, *541*, 68–71. <https://doi.org/10.1038/nature20782>.
124. Wang, L.; Yang, R.T. Molecular hydrogen and spiltover hydrogen storage on high surface area carbon sorbents. *Carbon* **2012**, *50* (9), 3134–3140. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.09.049>.
125. Im, J.; Shin, H.; Jang, H.; et al. Maximizing the catalytic function of hydrogen spillover in platinum-encapsulated aluminosilicates with controlled nanostructures. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3370. <https://doi.org/10.1038/ncomms4370>.
126. Lueking, A. D.; Psfogiannakis, G.; Froudakis, G. E. Atomic Hydrogen Diffusion on Doped and Chemically Modified Graphene. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (12), 6312–6319. <https://doi.org/10.1021/jp4007763>.
127. Navarro-Ruiz, J.; Audevard, J.; Vidal, M.; et al. Mechanism of Hydrogen Spillover on Metal-Doped Carbon Materials: Surface Carboxylic Groups Are Key. *ACS Catal.* **2024**, *14* (9), 7111–7126. <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c00293>.
128. Psfogiannakis, G. M.; Froudakis, G. E. Fundamental studies and perceptions on the spillover mechanism for hydrogen storage. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (28), 7933–7943. <https://doi.org/10.1039/C1CC11389E>.
129. Lemesh, N. V.; Strizhak, P. E. Synthesis of Multi-Walled Carbon Nanotubes with Controlled Inner and Outer Diameters by Ethylene Decomposition over Ni/MgO and Co/MgO Catalysts. *Mater. Sci. Poland* **2018**, *36*, 739–747. <https://doi.org/10.2478/msp-2018-0089>.
130. Marcano, D. C.; Kosynkin, D. V.; Berlin, J. M.; et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano* **2010**, *4*, 4806–4814.

- <https://doi.org/10.1021/nn1006368>.
131. Hummers, W. S., Jr.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.
132. Bychko, I.; Kalishyn, Y.; Strizhak, P. TPR Study of Core-Shell Fe@Fe₃O₄ Nanoparticles Supported on Activated Carbon and Carbon Nanotubes. *Adv. Mater. Phys. Chem.* **2012**, *2* (1), 17–22. <https://doi.org/10.4236/ampc.2012.21003>
133. Trchová, M.; Stejskal, J. Polyaniline: The Infrared Spectroscopy of Conducting Polymer Nanostructures. *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1803–1817. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-10-02-01>.
134. Bragg, W. H.; Bragg, W. L. The Reflection of X-rays by Crystals. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1913**, *88*, 428–438. <https://doi.org/10.1098/rspa.1913.0040>.
135. Patterson, A. L. The Scherrer Formula for X-ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* **1939**, *56*, 978–982. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
136. Feret, F. R. Determination of the Crystallinity of Calcined and Graphitic Cokes by X-ray Diffraction. *Analyst* **1998**, *123* (4), 595–600. <https://doi.org/10.1039/A707845E>.
137. Claramunt, S.; Varea, A.; López-Díaz, D.; Velázquez, M. M.; Cornet, A.; Cirera, A. The Importance of Interbands on the Interpretation of the Raman Spectrum of Graphene Oxide. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (18), 10123–10129. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01590>.
138. Cançado, L. G.; Takai, K.; Enoki, T.; Endo, M.; Kim, Y. A.; Mizusaki, H.; et al. Measuring the Degree of Stacking Order in Graphite by Raman Spectroscopy. *Carbon* **2008**, *46* (2), 272–275. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.11.015>.
139. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60* (2), 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.

140. Gurvich, L. Cited in Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press: London, 1982; p 124. *J. Phys. Chem. Soc. Russ.* **1915**, *47* (1), 49–56.
141. Lippens, B. C.; de Boer, J. H. Studies on Pore Systems in Catalysts V. The t Method. *J. Catal.* **1965**, *4* (3), 319–323. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(65\)90307-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(65)90307-6).
142. Lotya, M.; Rakovich, A.; Donegan, J. F.; Coleman, J. N. Measuring the Lateral Size of Liquid-Exfoliated Nanosheets with Dynamic Light Scattering. *Nanotechnology* **2013**, *24* (26), 265703. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/26/265703>.
143. Tyborski, C.; Vierck, A.; Narula, R.; Popov, V. N.; Maultzsch, J. Double-resonant Raman scattering with optical and acoustic phonons in carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **2018**, *97*, 214306. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.214306>
144. Rebelo, S. L. H.; Guedes, A.; Lipińska, M. E.; Pereira, A. M.; Araujo, J. P.; Freire, C. Progress in the Raman spectra analysis of covalently functionalized multiwalled carbon nanotubes: unraveling disorder in graphitic materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 12784–12796. <https://doi.org/10.1039/C5CP06519D>
145. Lee, D. K.; Kim, Y. H.; Zhang, X.-L.; Kang, Y. S. Preparation of monodisperse Co and Fe nanoparticles using precursors of M^{2+} -oleate₂ (M = Co, Fe). *Curr. Appl. Phys.* **2006**, *6*, 786–790. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2005.04.040>.
146. Baker, R. Catalytic growth of carbon filaments. *Carbon* **1989**, *27*, 315–323. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(89\)90062-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(89)90062-6).
147. Kundu, S.; Nagaiah, T. C.; Xia, W.; Wang, Y.; Bron, M.; Schuhmann, W.; Muhler, M. Electrocatalytic activity and stability of nitrogen-containing carbon nanotubes in the oxygen reduction reaction. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14302–14310. <https://doi.org/10.1021/jp811320d>.

148. Zhao, X.; Ando, Y.; Qin, L.-C.; Iijima, S. Radial breathing modes of multiwalled carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *361*, 169–174. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)00955-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00955-7).
149. Amelinckx, S.; Zhang, X. B.; Bernaerts, D.; Zhang, X. F.; Ivanov, V.; Nagy, J. P.; Lucas, A. A.; Van Tendeloo, G. A Formation Mechanism for Catalytically Grown Helix-Shaped Graphite Nanotubes. *Science* **1994**, *265*, 635–639. <https://doi.org/10.1126/science.265.5172.635>
150. Yuan, J. M.; Chen, X. H.; Chen, X. H.; et.al. An easy method for purifying multi-walled carbon nanotubes by chlorine oxidation. *Carbon* **2008**, *46*, 1266–1269. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.05.003>
151. Ewels, C. P.; Glerup, M. Nitrogen doping in carbon nanotubes. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2005**, *5*, 1345–1363. <https://doi.org/10.1166/jnn.2005.304>.
152. Modi, A.; Singh, S.; Verma, N. In situ nitrogen-doping of nickel nanoparticle-dispersed carbon nanofiber-based electrodes: Its positive effects on the performance of a microbial fuel cell. *Electrochim. Acta* **2016**, *190*, 620–627. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.191>.
153. Nalage, S. R.; Chougale, M. A.; Shashwati, S. et.al. Sol–gel synthesis of nickel oxide thin films and their characterization. *Thin. Solid Films.* **2012**, *520*, 4835–4840. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.02.072>.
154. Bulusheva, L. G.; Okotrub, A. V.; Kudashov, A. G.; Chuvilin, A. L.; Asanov, I. P.; Osipov, V. Y.; Yudanov, N. F.; Shubin, Y. V.; Pichugin, V. F.; Kuznetsov, V. L. Effect of Fe/Ni catalyst composition on nitrogen doping and field emission properties of carbon nanotubes. *Carbon* **2008**, *46*, 864–869. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.02.009>.
155. Shviro, M.; Zitoun, D. Nickel nanocrystals: fast synthesis of cubes, pyramids and tetrapods. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 1380–1387. <https://doi.org/10.1039/C2RA22024E>.
156. Silva, R. M.; Bastos, A. C.; Oliveira, F. J.; Conte, D. E.; Fan, Y.; Pinna, N.; Silva, R. F. Catalyst-free growth of carbon nanotube arrays directly on

- Inconel® substrates for electrochemical carbon-based electrodes. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 17804–17810. <https://doi.org/10.1039/C5TA03734D>.
157. Abdulrazzak, F. H.; Alkiam, A. F.; Hussein, F. H. Behavior of X-Ray Analysis of Carbon Nanotubes. In *Perspective of Carbon Nanotubes*; IntechOpen: 2019. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.85156>.
158. Herziger, F.; Tyborski, C.; Ochedowski, O.; Schleberger, M.; Maultzsch, J. Double-resonant LA phonon scattering in defective graphene and carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **2014**, *90*, 245431. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.245431>
159. Nichio, N. N.; Casella, M. L.; Ponzi, E. N.; Ferretti, O. A. Study of the decomposition of supported nickel acetylacetonate by thermal techniques. *Thermochim. Acta* **2003**, *400*, 101–107. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00476-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00476-7)
160. Hoene, J. V.; Charles, R. G.; Hickam, W. M. Thermal Decomposition of Metal Acetylacetonates: Mass Spectrometer Studies. *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 1098–1101. <https://doi.org/10.1021/j150567a019>.
161. Das, S.; Jangam, A.; Du, Y.; Hidajata, K.; Kawi, S. Highly dispersed nickel catalysts via a facile pyrolysis generated protective carbon layer. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6074–6077. <https://doi.org/10.1039/C9CC00783K>.
162. Nguyen, T. T.; Serp, P. Confinement of Metal Nanoparticles in Carbon Nanotubes. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 3595–3603. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300527>.
163. Li, X.; Hungria, T.; Marcelot, C. G.; Axet, M. R.; Fazzini, P.-F.; Tan, R. P.; Serp, P.; Soulantica, K. Confinement effects on the shape and composition of bimetallic nano-objects in carbon nanotubes. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2362–2365. <https://doi.org/10.1039/C5CC09037G>.
164. Castillejos, E.; Debouttière, P.-J.; Roiban, L.; Solhy, A.; Martinez, V.; Kihn, Y.; Ersen, O.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Serp, P. An Efficient Strategy to Drive Nanoparticles into Carbon Nanotubes and the Remarkable Effect of

- Confinement on Their Catalytic Performance. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2529–2533. <https://doi.org/10.1002/anie.200805273>.
165. Ghogia, A. C.; Machado, B. F.; Cayez, S.; Nzihou, A.; Serp, P.; Soulantica, K.; Minh, D. P. Beyond confinement effects in Fischer-Tropsch Co/CNT catalysts. *J. Catal.* **2021**, *397*, 156–171. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.03.027>.
166. Zhao, W.; Xia, B.; Lin, L.; Xiao, X.; Liu, P.; Lin, X.; et al. Low-energy transmission electron diffraction and imaging of large-area graphene. *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1603231. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1603231>
167. Lucas, A. A.; Bruyninckx, V.; Lambin, Ph.; Bernaerts, D.; Amelinckx, S.; Van Landuyt, J.; Van Tendeloo, G. Electron diffraction by carbon nanotubes. *Micron* **1998**, *29*, 145–160.
168. Matassa, R.; Orlanducci, S.; Tamburri, E.; Guglielmotti, V.; Sordi, D.; Terranova, M. L.; et al. Characterization of carbon structures produced by graphene self-assembly. *J. Appl. Crystallogr.* **2014**, *47*, 222–227. <https://doi.org/10.1107/S1600576713029488>.
169. Bailey, A. M. Structural and Dynamic Investigations of Graphite Based Materials. Ph.D. Thesis, University of Salford, 2014.
170. Zhang, S.; Liu, Q.; Zhang, H.; Ma, R.; Li, K.; Wu, Y.; Teppen, B. J. Structural order evaluation and structural evolution of coal derived natural graphite during graphitization. *Carbon* **2020**, *157*, 714–723. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.10.104>.
171. Dresselhaus, M. S.; Jorio, A.; Souza Filho, A. G.; Saito, R. Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using Raman spectroscopy. *Philos. Trans. R. Soc. A* **2010**, *368*, 5355–5377. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0213>.
172. Wilhelm, H.; Lelaurain, M.; McRae, E. Raman spectroscopic studies on well-defined carbonaceous materials of strong two-dimensional character. *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 6552–6558. <https://doi.org/10.1063/1.369027>.

173. Zhao, X. L.; Ando, Y. Raman spectra and X-ray diffraction patterns of carbon nanotubes prepared by hydrogen arc discharge. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1998**, *37*, 4846–4849. <https://doi.org/10.1143/JJAP.37.4846>.
174. Kudin, K. N.; Ozbas, B.; Schniepp, H. C.; Prud'homme, R. K.; Aksay, I. A.; Car, R. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 36–41. <https://doi.org/10.1021/nl071822y>.
175. Broadbent, K. A.; Dollimore, D.; Dollimore, J. The surface area of graphite calculated from adsorption isotherms and heats of wetting experiments. *Carbon* **1966**, *4*, 281–287. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(66\)90090-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(66)90090-X).
176. Fouda, A. N.; Duraia, E. S. M.; Almaqwashi, A. A. Facile and scalable green synthesis of N-doped graphene/CNTs nanocomposites via ball milling. *Ain Shams Eng. J.* **2021**, *12*, 1017–1024. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2020.04.011>.
177. Fierro, V.; Muñiz, G.; Basta, A. H.; El-Saied, H.; Celzard, A. Rice straw as precursor of activated carbons: activation with ortho-phosphoric acid. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *181*, 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.062>.
178. Heras, F.; Alonso-Morales, N.; Jimenez-Cordero, D.; Gilarranz, M. A.; Rodriguez, J. J. Granular mesoporous activated carbons from waste tires by cyclic oxygen chemisorption–desorption. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 2609–2614. <https://doi.org/10.1021/ie201499h>.
179. Ortega, K. F.; Arrigo, R.; Frank, B.; Schlögl, R.; Trunschke, A. Acid–base properties of N-doped carbon nanotubes: a combined temperature-programmed desorption, X-ray photoelectron spectroscopy, and 2-propanol reaction investigation. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 6826–6839. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01594>.
180. Li, Z.; Wang, K.; Song, J.; Xu, Q.; Kobayashi, N. Preparation of activated carbons from polycarbonate with chemical activation using response surface methodology. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **2014**, *16*, 359–366. <https://doi.org/10.1007/s10163-013-0196-8>.

181. Lin, L.-Y.; Kim, D.-E. Surface characteristics of carbon nanotube films deposited on aluminum substrates. *Surf. Coat. Technol.* **2011**, *205*, 4864–4869. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.04.092>.
182. Chen, C. Preparation and properties of polyaniline/polyurethane composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 2142–2148. <https://doi.org/10.1002/app.12361>.
183. Wei, Y.; Hsueh, K. F.; Jang, G.-W. Monitoring the chemical polymerization of aniline by open-circuit-potential measurements. *Polymer* **1994**, *35*, 3572–3575. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90927-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90927-X).
184. Conklin, J. A.; Huang, S.-C.; Huang, S.-M.; Wen, T.; Kaner, R. B. Thermal properties of polyaniline and poly(aniline-co-o-ethylaniline). *Macromolecules* **1995**, *28*, 6522–6527. <https://doi.org/10.1021/ma00123a019>.
185. Łuzny, W.; Śniechowski, M.; Laska, J. Structural properties of emeraldine base and the role of water contents: X-ray diffraction and computer modelling study. *Synth. Met.* **2002**, *126*, 27–35. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(01\)00556-9](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00556-9).
186. Chandrakanthi, N.; Careem, M. Thermal stability of polyaniline. *Polym. Bull.* **2000**, *44*, 101–108. <https://doi.org/10.1007/s002890050579>.
187. Scherr, E.; MacDiarmid, A.; Manohar, S.; Masters, J.; Sun, Y.; Tang, X.; Druy, M.; Glatkowski, P.; Cajipe, V.; Fischer, J. Polyaniline: Oriented films and fibers. *Synth. Met.* **1991**, *41*, 735–738. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(91\)91173-8](https://doi.org/10.1016/0379-6779(91)91173-8).
188. Mathew, R.; Mattes, B. R.; Espe, M. P. A solid state NMR characterization of cross-linked polyaniline powder. *Synth. Met.* **2002**, *131*, 141–147. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(02\)00177-7](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(02)00177-7).
189. Rozlivkova, Z.; Trchova, M.; Exnerova, M.; Stejskal, J. The carbonization of granular polyaniline to produce nitrogen-containing carbon. *Synth. Met.* **2011**, *161*, 1122–1129. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.03.034>.
190. Quillard, S.; Louarn, G.; Lefrant, S.; MacDiarmid, A. Vibrational analysis of polyaniline: A comparative study of leucoemeraldine, emeraldine, and

- pernigraniline bases. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 12496. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.12496>.
191. Boyer, M.-I.; Quillard, S.; Rebourt, E.; Louarn, G.; Buisson, J.; Monkman, A.; Lefrant, S. Vibrational Analysis of Polyaniline: A Model Compound Approach. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7382–7392. <https://doi.org/10.1021/jp972652o>.
192. Trchova, M.; Matějka, P.; Brodinova, J.; Kalendova, A.; Prokeš, J.; Stejskal, J. Polymer Degradation and Stability. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91*, 114–121. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.022>.
193. Zeng, X.-R.; Ko, T.-M. Structures and properties of chemically reduced polyanilines. *Polymer* **1998**, *39*, 1187–1195. DOI: [10.1016/S0032-3861\(97\)00381-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00381-9).
194. Ding, L.; Wang, X.; Gregory, R. Thermal properties of chemically synthesized polyaniline (EB) powder. *Synth. Met.* **1999**, *104*, 73–78. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00035-1](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00035-1).
195. Ćirić-Marjanović, G.; Trchová, M.; Stejskal, J. The chemical oxidative polymerization of aniline in water: Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* **2008**, *39*, 1375–1387. <https://doi.org/10.1002/jrs.2007>.
196. Huang, W.; MacDiarmid, A. Optical properties of polyaniline. *Polymer* **1993**, *34*, 1833–1845. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90424-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90424-9).
197. Zhang, C.; Li, G.; Peng, H. Large-scale synthesis of self-doped polyaniline nanofibers. *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 592–594. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.11.041>.
198. Tian, S.; Baba, A.; Liu, J.; Wang, Z.; Knoll, W.; Park, M.; Advincula, R. Electroactivity of Polyaniline Multilayer Films in Neutral Solution and Their Electrocatalyzed Oxidation of β -Nicotinamide Adenine Dinucleotide. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 473–479. <https://doi.org/10.1002/adfm.200304320>.
199. Chen, W.-C.; Wen, T.-C.; Gopalan, A. Negative capacitance for polyaniline: an analysis via electrochemical impedance spectroscopy. *Synth. Met.* **2002**, *128*, 179–189. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(01\)00667-1](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00667-1).

200. Tan, H.; Neoh, K.; Liu, F.; Kocherginsky, N.; Kang, E. Crosslinking and its effects on polyaniline films. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80*, 1–9. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010404\)80:1<1::AID-APP1067>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010404)80:1<1::AID-APP1067>3.0.CO;2-Z).
201. Kang, E.; Neoh, K.; Tan, K.; Kuok, M.; Tan, B. X-ray Photoelectron Spectroscopy Studies of Some Polyaniline-Halogen Complexes. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlinear Opt.* **1990**, *178*, 219–230. <https://doi.org/10.1080/00268949008042720>.
202. Rannou, P.; Rouchon, D.; Nicolau, Y.; Nechtschein, M.; Ermolieff, A. Chemical degradation of aged CSA-protonated PANI films analyzed by XPS. *Synth. Met.* **1999**, *101*, 823–824. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(98\)01186-2](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)01186-2).
203. Mahmood, J.; Lee, E. K.; Jung, M.; Shin, D.; Choi, H.-J.; Seo, J.-M.; Jung, S.-M.; Kim, D.; Li, F.; Lah, M. S. Two-dimensional polyaniline (C₃N) from carbonized organic single crystals in solid state. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2016**, *113*, 7414–7419. <https://doi.org/10.1073/pnas.1605318113>.
204. Demaret, X.; Cristallo, G.; Snauwaert, P.; Riga, J.; Verbist, J. XPS study of polyaniline treated in pH decreasing solutions: Charges distribution along polymer chains. *Synth. Met.* **1993**, *55*, 1051–1056. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(93\)90198-6](https://doi.org/10.1016/0379-6779(93)90198-6).
205. Gómez B. S.; E. I. F. Pyrolysis-HRGC-MS study of polyaniline. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2000**, *55*, 247–253. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00073-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00073-5).
206. Lei, Z. B.; Zhao, M. Y.; Dang, L. Q.; et al. Structural evolution and electrocatalytic application of nitrogen-doped carbon shells synthesized by pyrolysis of near-monodisperse polyaniline nanospheres. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5985–5995. <https://doi.org/10.1039/B908223A>.
207. Ćirić-Marjanović, G.; Pašti, I.; Gavrilov, N.; Janošević, A.; Mentus, S. Carbonised polyaniline and polypyrrole: towards advanced nitrogen-

- containing carbon materials. *Chem. Pap.* **2013**, *67*, 781–813. <https://doi.org/10.2478/s11696-013-0312-1>.
208. Robertson, J. Diamond-like amorphous carbon. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2002**, *37*, 129–281. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0).
209. Langer, J. J.; Golczak, S. Highly carbonized polyaniline micro- and nanotubes. *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, *92*, 330–334. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.07.018>.
210. Mentus, S.; Ćirić-Marjanović, G.; Trchová, M.; Stejskal, J. Conducting carbonized polyaniline nanotubes. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 245601. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/24/245601>.
211. Pariiska, O.; Mazur, D.; Kurys, Y.; et al. Poly-5-aminoindole and graphene-like materials derived bifunctional Co–N–C electrocatalysts for oxygen reduction and hydrogen evolution. *J. Solid State Electrochem.* **2021**, *25*, 2309–2319. <https://doi.org/10.1007/s10008-021-05009-6>.
212. Nagaiah, T. C.; Bordoloi, A.; Sánchez, M. D.; et al. Mesoporous Nitrogen-Rich Carbon Materials as Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Solution. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 637–641. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100284>.
213. Pels, J. R.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A.; et al. Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis. *Carbon* **1995**, *33*, 1641–1653. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00154-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00154-6).
214. Arrigo, R.; Hävecker, M.; Schlögl, R.; Su, D. S. Dynamic surface rearrangement and thermal stability of nitrogen functional groups on carbon nanotubes. *Chem. Commun.* **2008**, 4891–4893. <https://doi.org/10.1039/B812769G>.
215. Pérez-Cadenas, M.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marín, F.; Pérez-Cadenas, A. F. Surface chemistry, porous texture, and morphology of N-doped carbon xerogels. *Langmuir* **2009**, *25*, 466–470. <https://doi.org/10.1021/la8027786>.
216. Horiuti, J.; Miyahara, K. Title unavailable. *NSRDS-NBS* **1968**, *13*.

217. Laidler, K. J.; Townshend, R. E. Kinetics of the Ethylene Hydrogenation on Evaporated Nickel and Iron Films. *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *57*, 1590–1602. <https://doi.org/10.1039/TF9615701590>.
218. Song, H.; Rioux, R. M.; Hoefelmeyer, J. D.; Komor, R.; Niesz, K.; Grass, M.; Yang, P.; Somorjai, G. A. Hydrothermal Growth of Mesoporous SBA-15 Silica in the Presence of PVP-Stabilized Pt Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3027–3037. <https://doi.org/10.1021/ja057383r>.
219. Sinfelt, J. H. Kinetics of Ethylene Hydrogenation over a Platinum—Silica Catalyst. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 856–860. <https://doi.org/10.1021/j100786a026>.
220. Flores, A. F.; Burwell Jr, R. L.; Butt, J. B. Structure Sensitivity of Benzene Hydrogenation on Supported Pt Catalysts. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 1191–1196. <https://doi.org/10.1039/FT9928801191>.
221. Koh, H.-P.; Hughes, R. Kinetics of Ethylene Hydrogenation over a Supported Nickel Catalyst. *J. Catal.* **1974**, *33*, 7–16. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(74\)90238-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(74)90238-3).
222. Sato, S.; Miyahara, K. Hydrogenation of Ethylene on Metallic Catalysts: Part 4—Pressure Dependence of Optimum Temperature on Evaporated Nickel Film. *J. Res. Inst. Catal. (Hokkaido Univ.)* **1965**, *13*, 10–19.
223. Chou, P.; Vannice, M. A. Benzene Hydrogenation over Supported and Unsupported Palladium: I. Kinetic Behavior. *J. Catal.* **1987**, *107*, 129–139. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(87\)90278-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90278-8).
224. Bratlie, K. M.; Flores, L. D.; Somorjai, G. A. Hydrogenation and Dehydrogenation of Cyclohexene on Pt(100): A Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopic and Kinetic Study. *Surf. Sci.* **2005**, *599*, 93–106. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.09.051>.

225. Yoon, K. J.; Vannice, M. A. Benzene Hydrogenation over Iron: II. Reaction Model over Unsupported and Supported Catalysts. *J. Catal.* **1983**, *82*, 457–468. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90211-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90211-7).
226. Montoya, J. A.; Rodríguez, J. C.; Schifter, I.; Monzón, A.; Viveros, T. Effect of preparation method and support on the deactivation of nickel catalysts by carbon deposition. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *88*, 531–536. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)62783-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)62783-4).
227. Peña, J. A.; Rodríguez, J. C.; Herguido, J.; Santamaría, J.; Monzón, A. Influence of the catalyst pretreatment on the relative rates of the main and coking reactions during acetylene hydrogenation on a NiO/NiAl₂O₄ catalyst. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *88*, 555–560. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)62787-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)62787-1).
228. Tada, S.; Yokoyama, M.; Kikuchi, R.; Haneda, T.; Kameyama, H. N₂O Pulse Titration of Ni/ α -Al₂O₃ Catalysts: A New Technique Applicable to Nickel Surface-Area Determination of Nickel-Based Catalysts. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 14652–14658. <https://doi.org/10.1021/jp404291k>.
229. Wang, D.; Xu, R.; Wang, X.; Li, Y. NiO nanorings and their unexpected catalytic property for CO oxidation. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 979–983. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/4/023>.
230. Alihosseinzadeh, A.; Nematollahi, B.; Rezaei, M.; Lay, E. N. CO methanation over Ni catalysts supported on high surface area mesoporous nanocrystalline γ -Al₂O₃ for CO removal in H₂-rich stream. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 1809–1819. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.138>.
231. Angel, F. F.; Robert, L. B. J.; John, B. B. Structure sensitivity of benzene hydrogenation on supported Pt catalysts. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 1191–1196. DOI <https://doi.org/10.1039/FT9928801191>.
232. Bos, A. N. R.; Westerterp, K. R. Mechanism and kinetics of the selective hydrogenation of ethyne and ethene. *Chem. Eng. Process.* **1993**, *32*, 1–7. [https://doi.org/10.1016/0255-2701\(93\)87001-B](https://doi.org/10.1016/0255-2701(93)87001-B).

233. Molero, H.; Bartlett, B. F.; Tysoe, W. T. The Hydrogenation of Acetylene Catalyzed by Palladium: Hydrogen Pressure Dependence. *J. Catal.* **1999**, *181*, 49–56. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2294>.
234. Kinetics of Catalytic Reactions. ISBN-13: 978-0-387-24649-9.
235. McCue, A. J.; McKenna, F. M.; Anderson, J. A. Triphenylphosphine: A Ligand for Heterogeneous Catalysis Too? Selectivity Enhancement in Acetylene Hydrogenation over Modified Pd/TiO₂ Catalyst. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 2449–2459. DOI <https://doi.org/10.1039/C5CY00065C>.
236. Gluhoi, A. C.; Bakker, J. W.; Nieuwenhuys, B. E. Gold, Still a Surprising Catalyst: Selective Hydrogenation of Acetylene to Ethylene over Au Nanoparticles. *Catal. Today* **2010**, *154*, 13–20. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.021>.
237. Dimiev, A. M.; Tour, J. M. Mechanism of Graphene Oxide Formation. *ACS Nano* **2014**, *8*, 3060–3068. <https://doi.org/10.1021/nn500606a>.
238. Shao, G.; Lu, Y.; Wu, F.; Changling, Y.; Fanlong, Z.; Qilin, W. Graphene Oxide: The Mechanisms of Oxidation and Exfoliation. *J. Mater. Sci.* **2012**, *47*, 4400–4409. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6294-5>.
239. Abd-Elhamid, A. I.; Aly, H. F.; Soliman, H. A. M.; El-Shanshory, A. A. Graphene Oxide: Follow the Oxidation Mechanism and Its Application in Water Treatment. *J. Mol. Liq.* **2018**, *265*, 226–237. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.127>.
240. Li, C.; Chen, X.; Shen, L.; Bao, N. Revisiting the Oxidation of Graphite: Reaction Mechanism, Chemical Stability, and Structure Self-Regulation. *ACS Omega* **2020**, *5*, 3397–3404. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03633>.
241. Skákalová, V.; Kotrusz, P.; Jergel, M.; Susi, T.; Mittelberger, A.; Vretenár, V.; et al. Chemical Oxidation of Graphite: Evolution of the Structure and Properties. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 929–935. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10912>.
242. Jiao, X.; Qiu, Y.; Zhang, L.; Zhang, X. Comparison of the Characteristic Properties of Reduced Graphene Oxides Synthesized from Natural Graphites

- with Different Graphitization Degrees. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 52337–52344. <https://doi.org/10.1039/C7RA10809E>.
243. Dimiev, A. M.; Kosynkin, D. V.; Alemany, L. B.; Chaguine, P.; Tour, J. M. Pristine Graphite Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (5), 2815–2822. <https://doi.org/10.1021/ja211531y>.
244. Lee, D. W.; De Los Santos, L. V.; Seo, J. W.; Felix, L. L.; Bustamante, A. D.; Cole, J. M.; Barnes, C. H. W. The Structure of Graphite Oxide: Investigation of Its Surface Chemical Groups. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114* (17), 5723–5728. <https://doi.org/10.1021/jp1002275>.
245. Nakajima, T.; Matsuo, Y. Formation Process and Structure of Graphite Oxide. *Carbon* **1994**, *32* (3), 469–475. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90168-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90168-6).
246. Hontoria-Lucas, C.; López-Peinado, A. J.; López-González, J. de D.; Rojas-Cervantes, M. L.; Martín-Aranda, R. M. Study of Oxygen-Containing Groups in a Series of Graphite Oxides: Physical and Chemical Characterization. *Carbon* **1995**, *33* (11), 1585–1592. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00120-3](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00120-3).
247. He, H.; Riedl, T.; Lerf, A.; Klinowski, J. Solid-State NMR Studies of the Structure of Graphite Oxide. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (51), 19954–19958. <https://doi.org/10.1021/jp961563t>.
248. Liu, Z.; Duan, X.; Zhou, X.; Qian, G.; Zhou, J.; Yuan, W. Controlling and Formation Mechanism of Oxygen-Containing Groups on Graphite Oxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53* (1), 253–258. <https://doi.org/10.1021/ie403088t>.
249. Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. The Chemistry of Graphene Oxide. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (1), 228–240. <https://doi.org/10.1039/B917103G>.
250. Pieper, H.; Chercheja, S.; Eigler, S.; Halbig, C. E.; Filipovic, M. R.; Mokhir, A. Endoperoxides Revealed as Origin of the Toxicity of Graphene Oxide.

- Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (2), 405–407. <https://doi.org/10.1002/anie.201507070>.
251. Cheng, C. M.; Zhang, Q.; Yang, M. G.; Huang, C. H.; Yang, Y. G.; Wang, M. Z. Structural Evolution during Annealing of Thermally Reduced Graphene Nanosheets for Application in Supercapacitors. *Carbon* **2012**, *50* (10), 3572–3584. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.03.029>.
252. Boehm, H. P. Some Aspects of the Surface Chemistry of Carbon Black and Other Carbons. *Carbon* **1994**, *32* (5), 759–769. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0).
253. Jeong, H. K.; Lee, Y. P.; Jin, M. H.; Kim, E. S.; Bae, J. J.; Lee, Y. H. Thermal Stability of Graphite Oxide. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *470* (4–6), 255–258. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.01.050>.
254. Figueiredo, J. L.; Pereira, M. F. R.; Freitas, M. M. A.; Órfão, J. J. M. Modification of the Surface Chemistry of Activated Carbons. *Carbon* **1999**, *37* (9), 1379–1389. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00333-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00333-9).
255. Acik, M.; Lee, G.; Mattevi, C.; Pirkle, A.; Wallace, R. M.; Chhowalla, M.; Cho, K.; Chabal, Y. The Role of Oxygen during Thermal Reduction of Graphene Oxide Studied by Infrared Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (40), 19761–19781. <https://doi.org/10.1021/jp2052618>.
256. Zielke, U.; Hüttinger, K. J.; Hoffmann, W. P. Surface-Oxidized Carbon Fibers: I. Surface Structure and Chemistry. *Carbon* **1996**, *34* (8), 983–998. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(96\)00032-2](https://doi.org/10.1016/0008-6223(96)00032-2).
257. Marchon, B.; Carrazza, J.; Heinemann, H.; Somorjai, G. A. TPD and XPS Studies of O₂, CO₂, and H₂O Adsorption on Clean Polycrystalline Graphite. *Carbon* **1988**, *26* (4), 507–514. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(88\)90149-2](https://doi.org/10.1016/0008-6223(88)90149-2).
258. Gao, X.; Jang, J.; Nagase, S. Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (2), 832–842. <https://doi.org/10.1021/jp909284g>.

259. Kundu, S.; Wang, Y.; Xia, W.; Muhler, M. Thermal Stability and Reducibility of Oxygen-Containing Functional Groups on Multiwalled Carbon Nanotube Surfaces: A Quantitative High-Resolution XPS and TPD/TPR Study. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (43), 16869–16878. <https://doi.org/10.1021/jp804413a>.
260. Larciprete, R.; Fabris, S.; Sun, T.; Lacovig, P.; Baraldi, A.; Lizzit, S. Dual Path Mechanism in the Thermal Reduction of Graphene Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (43), 17315–17321. <https://doi.org/10.1021/ja205168x>.
261. Tung, V. C.; Allen, M. J.; Yang, Y.; Kaner, R. B. High-Throughput Solution Processing of Large-Scale Graphene. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4* (1), 25–29. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.329>.
262. Stöhr, B.; Boehm, H. P.; Schlögl, R. Enhancement of the Catalytic Activity of Activated Carbons in Oxidation Reactions by Thermal Treatment with Ammonia or Hydrogen Cyanide and Observation of a Superoxide Species as a Possible Intermediate. *Carbon* **1991**, *29* (6), 707–720. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(91\)90006-5](https://doi.org/10.1016/0008-6223(91)90006-5).
263. Thomas, H. R.; Day, S. P.; Woodruff, W. E.; Vallés, C.; Young, R. J.; Kinloch, I. A.; Morley, G. W.; Hanna, J. V.; Wilson, N. R.; Rourke, J. P. Deoxygenation of Graphene Oxide: Reduction or Cleaning? *Chem. Mater.* **2013**, *25* (18), 3580–3588. <https://doi.org/10.1021/cm401922e>.
264. Eigler, S.; Dotzer, C.; Hof, F.; Bauer, W.; Hirsch, A. Sulfur Species in Graphene Oxide. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (29), 9490–9496. <https://doi.org/10.1002/chem.201300387>.
265. Jain, V.; Kandasubramanian, B. Functionalized Graphene Materials for Hydrogen Storage. *J. Mater. Sci.* **2020**, *55* (5), 1865–1903. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04150-y>.
266. Yadav, S.; Zhu, Z.; Singh, C. V. Defect Engineering of Graphene for Effective Hydrogen Storage. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39* (10), 4981–4995. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.051>.
267. Sunnardianto, G. K.; Bokas, G.; Hussein, A. H. A.; Walters, C. L.; Moulto, O. A.; Dey, P. Efficient Hydrogen Storage in Defective Graphene and Its

- Mechanical Stability: A Combined Density Functional Theory and Molecular Dynamics Simulation Study. *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46* (7), 5485–5494. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.068>.
268. Lueking, A. D.; Psfogiannakis, G.; Froudakis, G. E. Atomic Hydrogen Diffusion on Doped and Chemically Modified Graphene. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (12), 6312–6319. <https://doi.org/10.1021/jp4007763>.
269. Hosseini, S. Development of a Reliable Empirical Correlation to Calculate Hydrogen Solubility in Seventeen Alcoholic Media. *Sci. Rep.* **2022**, *12*, 9615. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-13720-1>.
270. Kudchadker, A. P.; Ambrose, D.; Tsonopoulos, C. Vapor–Liquid Critical Properties of Elements and Compounds. 7. Oxygen Compounds Other Than Alkanols and Cycloalkanols. *J. Chem. Eng. Data* **2001**, *46* (3), 457–479. <https://doi.org/10.1021/je0001680>.
271. S. Pevzner, I. Pri-Bar, I. Lutzky, E. Ben-Yehuda, E. Ruse, O. Regev, "Influence of the Graphene Oxide Surface Chemistry on the Adsorption of Aromatic Molecules," *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 27164–27169. <https://doi.org/10.1021/jp507350m>.
272. Tsuji, T.; Shinya, Y.; Hiaki, T.; Itoh, N. Hydrogen Solubility in a Chemical Hydrogen Storage Medium, Aromatic Hydrocarbon, Cyclic Hydrocarbon, and Their Mixture for Fuel Cell Systems. *Fluid Phase Equilib.* **2005**, *228–229*, 499–503. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.07.013>.
273. Pevzner, S.; Pri-Bar, I.; Lutzky, I.; Ben-Yehuda, E.; Ruse, E.; Regev, O. Carbon Allotropes Accelerate Hydrogenation via Spillover Mechanism. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (48), 27164–27169. <https://doi.org/10.1021/jp5087448>.
274. Hu, Z.-P.; Chen, C.; Ren, J.-T.; Yuan, Z.-Y. Direct Dehydrogenation of Propane to Propylene on Surface-Oxidized Multiwall Carbon Nanotubes. *Applied Catalysis A: General* **2018**, *559*, 85–93. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.04.017>.
275. Han, J. T.; Xue, Z. H.; Zhang, K.; Wang, H. H.; Li, X. H.; Chen, J. S. Atomically Dispersed Ni-Based Anti-Coking Catalysts for Methanol

- Dehydrogenation in a Fixed-Bed Reactor. *ACS Catal.* **2020**, *10* (21), 12569–12574. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03328>.
276. Matsumura, Y.; Tode, N. A kinetic study of catalytic methanol decomposition over nickel supported on silica. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1284–1288. <https://doi.org/10.1039/B008854O>.
277. Wei, Y.; Li, S.; Jing, J.; Yang, M.; Jiang, C.; Chu, W. Synthesis of Cu–Co Catalysts for Methanol Decomposition to Hydrogen Production via Deposition–Precipitation with Urea Method. *Catal. Lett.* **2019**, *149*, 2671–2682. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02731-9>.
278. García-Mateos, F. J., Moulefera, I., Rosas, J. M., Benyoucef, A., Rodríguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2017). Alcohol Dehydrogenation on Kraft Lignin-Derived Chars with Surface Basicity. *Catalysts*, *7*(10), 308. <https://doi.org/10.3390/catal7100308>.
279. Brooks, A.; Jenkins, S. J.; Wrabetz, S.; McGregor, J.; Sacchi, M. The dehydrogenation of butane on metal-free graphene. *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, *619*, 377–387. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.03.128>
280. Yan, P.; Zhang, X.; Herold, F.; Li, F.; Dai, X.; Cao, T.; Etzold, B. J. M.; Qi, W. Methanol oxidative dehydrogenation and dehydration on carbon nanotubes: active sites and basic reaction kinetics. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 3644–3652. <https://doi.org/10.1039/D0CY00619J>
281. Subbotin, A. N.; Gudkov, B. S.; Yakerson, V. I. Temperature hysteresis phenomena in heterogeneous catalysis. *Russ. Chem. Bull.* **2000**, *49*, 1373–1379. <https://doi.org/10.1007/BF02495080>.
282. Ishchenko, E. V.; Yatsimirskii, V. K.; Gaidai, S. V. Temperature Hysteresis in Oxidation of CO on Complex Oxide Catalysts. *Theor. Exp. Chem.* **2005**, *41*, 340–345. <https://doi.org/10.1007/s11237-005-0062-4>.
283. Hlaváček, V.; Votruba, J. Hysteresis and Periodic Activity Behavior in Catalytic Chemical Reaction Systems. In *Advances in Catalysis*; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 1979; pp 59–96. [https://doi.org/10.1016/s0360-0564\(08\)60054-1](https://doi.org/10.1016/s0360-0564(08)60054-1).

284. Casapu, M.; Fischer, A.; Gänzler, A. M.; Popescu, R.; Crone, M.; Gerthsen, D.; Türk, M.; Grunwaldt, J.-D. Origin of the Normal and Inverse Hysteresis Behavior during CO Oxidation over Pt/Al₂O₃. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 343–355. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02709>
285. Kipnis, M. Exothermic reactions on the heterogeneous catalysts: Features of research and implementation. *Chem. Eng. Res. Des.* **2021**, *174*, 79–95. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.07.021>.
286. Jia, J.; Veksha, A.; Lim, T. T.; Lisak, G. In situ grown metallic nickel from X–Ni (X=La, Mg, Sr) oxides for converting plastics into carbon nanotubes: Influence of metal–support interaction. *J. Clean. Prod.* **2020**, *258*, 120633. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120633>
287. Staykov, A.; Ooishi, Y.; Ishihara, T. Immobilizing Metal Nanoparticles on Single Wall Nanotubes. Effect of Surface Curvature. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 8907–8916. <https://doi.org/10.1021/jp410775n>.
288. Xin, L.; Yang, F.; Rasouli, S.; Qiu, Y.; Li, Z. F.; Uzunoglu, A.; Sun, C.-J.; Liu, Y.; Ferreira, P.; Li, W.; Ren, Y.; Stanciu, L. A.; Xie, J. Understanding Pt Nanoparticle Anchoring on Graphene Supports through Surface Functionalization. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2642–2653. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02722>.
289. Zhang, Z.; Zhang, J.; Wang, X.; Si, R.; Xu, J.; Han, Y. F. Promotional effects of multiwalled carbon nanotubes on iron catalysts for Fischer-Tropsch to olefins. *J. Catal.* **2018**, *365*, 71–85. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.05.021>.
290. Sun, B.; Xu, K.; Nguyen, L.; Qiao, M.; Tao, F. Platinum–Copper Rhombic Dodecahedral Nanoframes with Tunable Channels as Efficient Bifunctional Electrocatalysts for Fuel-Cell Reactions. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 931–935. <https://doi.org/10.1002/cctc.201701768>.
291. Xia, W. Interactions between metal species and nitrogen-functionalized carbon nanotubes. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 630–644. <https://doi.org/10.1039/C5CY01694K>.

292. Mignoli, T. R.; Hower, T. L.; Alves, R. M.; Schmal, M. Reduced graphene oxide (rGO) as new support of cobalt/lanthanum oxide for the water gas shift reaction (WGS). *Appl. Catal. A Gen.* **2022**, *635*, 118553. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118553>
293. Dongil, A. B.; Pastor-Pérez, L.; Escalona, N.; Sepúlveda-Escribano, A. Carbon nanotube-supported Ni–CeO₂ catalysts. Effect of the support on the catalytic performance in the low-temperature WGS reaction. *Carbon* **2016**, *101*, 296–304. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.01.103>.
294. Łamacz, A.; Matus, K.; Liszka, B.; Silvestre-Albero, J.; Lafjah, M.; Dintzer, T.; Janowska, I. The impact of synthesis method of CNT supported CeZrO₂ and Ni-CeZrO₂ on catalytic activity in WGS reaction. *Catal. Today* **2018**, *301*, 172–182. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.03.035>.
295. Zugic, B.; Zhang, S.; Bell, D. C.; Tao, F.; Flytzani-Stephanopoulos, M. Probing the Low-Temperature Water–Gas Shift Activity of Alkali-Promoted Platinum Catalysts Stabilized on Carbon Supports. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3238–3245. <https://doi.org/10.1021/ja4123889>.
296. Zugic, B.; Bell, D. C.; Flytzani-Stephanopoulos, M. Cobalt-doped zincblende–wurtzite mixed-phase ZnO photocatalyst nanoparticles with high activity in visible spectrum. *Appl. Catal. B* **2014**, *144*, 243–251. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.048>
297. Liu, Y.; Zhang, X.; Zhang, W.; Ge, X.; Wang, Y.; Zou, X.; Zhou, X.; Zheng, W. MXene-Based Quantum Dots Optimize Hydrogen Production via Spontaneous Evolution of Cl[−] to O-Terminated Surface Groups. *Energy Environ. Mater.* **2022**, e12438. <https://doi.org/10.1002/eem2.12438>
298. Rooney, J. J. The Extended Eyring Kinetic Equation and the Compensation Effect in Catalysis. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1998**, *129*, 131–134. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(97\)00194-5](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(97)00194-5).
299. Ma, H.; Na, C. Isokinetic Temperature and Size-Controlled Activation of Ruthenium-Catalyzed Ammonia Borane Hydrolysis. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1726–1735. <https://doi.org/10.1021/cs5019524>.

300. Schwab, G.-M.; Block, J.; Schultze, D. Kontaktkatalytische Verstärkung durch dotierte Träger. *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 101–104. <https://doi.org/10.1002/ange.19590710303>.
301. Schwab, G.-M. Catalytic Effects on the Surface of Semiconductors Supported by Metals. *Surf. Sci.* **1969**, *13*, 198–200. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(69\)90249-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(69)90249-0).
302. Han, B.; Yu, B.; Wang, J.; Liu, M.; Gao, G.; Xia, K.; Gao, Q.; Zhou, C. Understanding the Electronic Metal–Support Interactions of the Supported Ni Cluster for the Catalytic Hydrogenation of Ethylene. *Mol. Catal.* **2021**, *511*, 111731. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111731>.
303. Gunasooriya, G. T. K. K.; Seebauer, E. G.; Saeys, M. Ethylene Hydrogenation over Pt/TiO₂: A Charge-Sensitive Reaction. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1966–1970. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02906>.
304. Kwon, Y.-K.; Tománek, D. Electronic and Structural Properties of Multiwall Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, R16001(R). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.R16001>.
305. Chen, T.; Xu, Y.; Guo, S.; Wei, D.; Peng, L.; Guo, X.; Xue, N.; Zhu, Y.; Chen, Z.; Zhao, B.; Ding, W. Ternary Heterostructural Pt/CN_x/Ni as a Supercatalyst for Oxygen Reduction. *iScience* **2019**, *11*, 388–397. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2018.12.029>.
306. Shiraishi, M.; Ata, M. Work Function of Carbon Nanotubes. *Carbon* **2001**, *39*, 1913–1917. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00322-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00322-5).
307. Liu, P.; Sun, Q.; Zhu, F.; Liu, K.; Jiang, K.; Liu, L.; Li, Q.; Fan, S. Measuring the Work Function of Carbon Nanotubes with Thermionic Method. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 647–651. <https://doi.org/10.1021/nl072808s>.
308. Wei, Z.; Guo, D.; Hou, Y.; Xu, H.; Liu, Y. Progress on the Graphene-Involved Catalytic Hydrogenation Reactions. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2016**, *67*, 126–139. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.08.020>.

309. Johll, H.; Kang, H. C.; Tok, E. S. Density Functional Theory Study of Fe, Co, and Ni Adatoms and Dimers Adsorbed on Graphene. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 245416. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.245416>.
310. Seenithurai, S.; Pandyan, R. K.; Kumar, S. V.; Mahendran, M. H₂ Adsorption in Ni and Passivated Ni Doped 4 Å Single-Walled Carbon Nanotube. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 7376–7381. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.085>.
311. Deng, D.; Yu, L.; Chen, X.; Wang, G.; Jin, L.; Pan, X.; Deng, J.; Sun, G.; Bao, X. Iron Encapsulated within Pod-like Carbon Nanotubes for Oxygen Reduction Reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 371–375. <https://doi.org/10.1002/anie.201204958>.
312. Chen, X.; Xiao, J.; Wang, J.; Deng, D.; Hu, Y.; Zhou, J.; Yu, L.; Heine, T.; Pan, X.; Bao, X. Work Function Regulation of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes Triggered by Metal Nanoparticles for Efficient Electrocatalytic Nitrogen Fixation. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 26066–26074. <https://doi.org/10.1039/C4SC03617A>.
313. Deng, J.; Yu, L.; Deng, D.; Chen, X.; Yang, F.; Bao, X. Highly Active Reduction of Oxygen on a FeCo Alloy Catalyst Encapsulated in Pod-like Carbon Nanotubes with Fewer Walls. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 14868–14873. <https://doi.org/10.1039/C3TA13759G>.
314. Juarez-Mosqueda, R.; Mavrandonakis, A.; Kuc, A. B.; Pettersson, L. G. M.; Heine, T. Theoretical Analysis of Hydrogen Spillover Mechanism on Carbon Nanotubes. *Front. Chem.* **2015**, *3*, 2. <https://doi.org/10.3389/fchem.2015.00002>.
315. Ago, H.; Kugler, T.; Cacialli, F.; Salaneck, W. R.; Shaffer, M. S. P.; Windle, A. H.; Friend, R. H. Work Functions and Surface Functional Groups of Multiwall Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8116–8121. <https://doi.org/10.1021/jp991659y>.
316. Song, J.; Huang, Z.-F.; Pan, L.; Li, K.; Zhang, X.; Wang, L.; Zou, J.-J. Review on Selective Hydrogenation of Nitroarene by Catalytic,

- Photocatalytic and Electrocatalytic Reactions. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *227*, 386–408. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.012>.
317. Hu, Z.-P.; Chen, C.; Ren, J.-T.; Yuan, Z.-Y. Direct Dehydrogenation of Propane to Propylene on Surface-Oxidized Multiwall Carbon Nanotubes. *Appl. Catal. A* **2018**, *559*, 85–93. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.04.017>.
318. Qi, W.; Su, D. Metal-Free Carbon Catalysts for Oxidative Dehydrogenation Reactions. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3212–3218. <https://doi.org/10.1021/cs500723v>.
319. Zhao, Z.; Dai, Y.; Ge, G.; Guo, X.; Wang, G. Increased Active Sites and Their Accessibility of a N-Doped Carbon Nanotube Carbocatalyst with Remarkably Enhanced Catalytic Performance in Direct Dehydrogenation of Ethylbenzene. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 53095–53100. <https://doi.org/10.1039/C5RA08754F>.
320. Wehling, T. O.; Lichtenstein, A. I.; Katsnelson, M. I. First-Principles Studies of the Interaction and Charge Transfer between Graphene and Metals. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 202110. <https://doi.org/10.1063/1.3033202>.
321. Burnett, T. L.; Patten, J.; Kazakova, O. Water Desorption and Re-Adsorption on Epitaxial Graphene. *arXiv* **2012**, arXiv:1204.3323. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1204.3323>.
322. Dua, S.; Kumar, P.; Pani, B.; Kaur, A.; Khanna, M.; Bhatt, G. Stability of Carbon Quantum Dots: A Critical Review. *RSC Adv.* **2023**, *13*, 13845–13861. <https://doi.org/10.1039/D2RA07180K>.
323. Rimal, V.; Srivastava, P. K. Thermodynamic study of high thermal stability Carbon Dots. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2022**, *1219*, 012018. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1219/1/012018>.
324. Kumar, P.; Dua, S.; Kaur, R.; Kumar, M.; Bhatt, G. A Review on Advancements in Carbon Quantum Dots and Their Application in

- Photovoltaics. *RSC Adv.* **2022**, *12*, 4714–4759. <https://doi.org/10.1039/D1RA08452F>.
325. Mehrdad-Vahdati, B.; Pourhashem, S.; Sedghi, M.; Vaezi, Z.; Shojaedin-Givi, B.; Rashidi, A. A Novel Aspect of Functionalized Graphene Quantum Dots in Cytotoxicity and Cellular Uptake. *Toxicol. In Vitro* **2019**, *61*, 104649. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2019.104649>.
326. Iordan, A.; Zaki, M. I.; Kappenstein, C.; Geron, C. XPS and in Situ IR Spectroscopic Studies of CO/Rh/Al₂O₃ and CO/Rh/K/Al₂O₃ Catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1708–1715. <https://doi.org/10.1039/B300962A>.
327. Jurca, B.; Bucur, C.; Primo, A.; Concepción, P.; Parvulescu, V. I.; García, H. N-Doped Defective Graphene from Biomass as Catalyst for CO₂ Hydrogenation to Methane. *ChemCatChem* **2019**, *11*, 985–990. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801984>.
328. Wu, J.; Wen, C.; Zou, X.; Liu, Y.; Hu, J.; Wang, Y.; Wang, S. Carbon Dioxide Hydrogenation over a Metal-Free Carbon-Based Catalyst. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4497–4503. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00729>.
329. Kosmambetova, G.R., Vlasenko, N.V., Kharkova, L.B. et al. Catalytic Properties of Rh-Containing Carbon Dots on SiO₂, Al₂O₃, and ZrO₂ Oxide Supports in the Glycerol Conversion. *Theor Exp Chem* **59**, 200–206 (2023). <https://doi.org/10.1007/s11237-023-09779-0>.
330. Gural'skii, A. V.; Pakharukova, V. P.; Kosmambetova, G. R.; Vlasenko, N. V. Effect of ZrO₂ morphology in copper–cerium–zirconium oxide systems on their catalytic properties in the reaction of CO oxidation in hydrogen-rich mixtures. *Theor. Exp. Chem.* **2009**, *45*, 125–130. <https://doi.org/10.1007/s11237-009-9074-9>.
331. Kauppinen, M. M.; Melander, M. M.; Bazhenov, A. S.; Honkala, K. Unraveling the Role of the Rh–ZrO₂ Interface in the Water–Gas-Shift Reaction via a First-Principles Microkinetic Study. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 11633–11647. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b02596>.

332. Tao, N.; Liu, J.; Xu, Y.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Zhang, S. Highly selective and stable ZrO₂–Al₂O₃ for synthesis of dimethyl carbonate in reactive distillation. *Chem. Pap.* **2020**, *74*, 3503–3515. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01185-3>.