

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
Кафедра фізичної хімії

Кваліфікаційна робота
Стеця Владислава Юрійовича

**Структурні та функціональні характеристики вуглецевих нанотрубок з
модифікованою поверхнею**
на здобуття освітнього ступеня «магістр»
спеціальність 102 «Хімія»
спеціалізація «Фізична хімія»
галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:

Бичко Ігор Богданович, к.х.н.

Олексенко Людмила Петрівна, д.х.н., проф.

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, д.х.н., проф.

Фрицький І.О.

“ _____ ” _____ 2025 р.

Київ – 2025

АНОТАЦІЯ

Упродовж останніх років увагу привертають безметалеві каталізатори, зокрема каталізатори на основі вуглецю, як перспективна альтернатива традиційним металевим системам, які, незважаючи на високу ефективність, мають низку недоліків серед яких обмежена термостійкість, схильність до дезактивації та несприятливий вплив на довкілля. Серед вуглецевих матеріалів все більше уваги приділяється дослідженню вуглецевих нанотрубок (ВНТ), які поєднують малі розміри, розвинену поверхню, високу термічну стабільність і механічну міцність. Проте, каталітичні властивості ВНТ як окремих каталізаторів, а не носіїв, зокрема в реакціях гідрування, залишаються недостатньо вивченими. В цій роботі представлено дослідження структурних та функціональних характеристик вуглецевих нанотрубок з модифікованою поверхнею на прикладі гідрування етилену. Структурні та функціональні характеристики вихідних ВНТ та ВНТ, оброблених за температур 200-700 °С, були досліджені за допомогою різних фізико-хімічних методів, що дозволили всебічно охарактеризувати структуру, функціональні групи та пористість нанотрубок, а також виявити основні фактори, що впливають на їх каталітичні властивості. Результати каталітичних експериментів, що були досліджені на прикладі модельної реакції гідрування етилену, показали, що найбільшу каталітичну активність ВНТ проявляють за температури обробки 300 °С. Важливу роль у процесах гідрування відіграє функціональний склад поверхні ВНТ, зокрема співвідношення карбоксильних, карбонільних та лактонних груп, що можуть як служити центрами сорбції молекул реагентів так і перешкоджати гідруванню. Також важливим фактором є дефектність поверхні ВНТ. Кількість та розташування дефектів у структурі нанотрубок визначає їх здатність взаємодіяти з молекулами етилену та водню. Зміна дефектності за допомогою термічної обробки, зокрема створення дефектів типу вакансія або інших дефектів у графенових шарах, може суттєво збільшити каталітичну активність.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, гідрування, етилен, каталітичні властивості.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	5
ВСТУП	6
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	
РОЗДІЛ 1. СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ	8
1.1 Графен та його похідні	8
1.2 Активоване вугілля	12
1.3 Інший аморфний та структурований вуглець	13
1.4 Вуглецеві нанотрубки	15
1.5 Фотокаталіз / Біокаталіз / Проміжні системи	22
1.6 Теоретичні та механічні дослідження	24
Висновок по огляду літератури	26
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ АНАЛІЗУ, УМОВИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ВИБІР ОБ'ЄКТУ ДОСЛІДЖЕННЯ	28
2.1 Використані реагенти та апаратура	28
2.2 Синтез вуглецевих нанотрубок	32
2.3 Обробка вуглецевих нанотрубок	33
2.4 Умови проведення експерименту	33
2.5 Фізико хімічні методи дослідження	33
2.6 Обробка результатів каталітичного експерименту	35
2.7 Обґрунтування вибору об'єктів дослідження	36
РОЗДІЛ 3. ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ОБРОБЛЕНИХ ЗА РІЗНИХ ТЕМПЕРАТУР ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК ТА ЇХ КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ	37
3.1 Характеризація ВНТ методами трансмісійної та скануючої електронної мікроскопії	37

3.2 Характеризація ВНТ методом рентгенівської дифракції	40
3.3 Характеризація ВНТ методами Раманівської спектроскопії та термопрограмованої десорбції	42
3.4 Характеризація ВНТ методом адсорбції/десорбції азоту	46
3.5 Характеризація ВНТ методом інфрачервоної спектроскопії	48
3.6 Гідрування етилену на ВНТ оброблених за різних температур в атмосфері водню	50
3.7 Аналіз результатів	53
ВИСНОВКИ	55
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	57

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

Позначення	Розшифровка
BHT	Вуглецеві нанотрубки
TEM	Трансмісійна електронна мікроскопія
SEM	Скануюча електронна мікроскопія
РФА	Рентгено фазовий аналіз (рентгенівська дифракція)
FTIR	Інфрачервона спектроскопія Фур'є
ТПД	Темпрограмована десорбція
BET	Метод Бруннера–Емметта–Теллера для визначення площі поверхні
$d_{C(002)}$	Міжплощинна відстань за рефлексом (002)
$L_{C(002)}$	Товщина стінки нанотрубок за рефлексом (002)
$L_{C(100)}$	Середній розмір бездефектної ділянки графенового шару
$L_{Ni(111)}$	Середній розмір кристалітів нікелю
I_D/I_G	Співвідношення інтенсивностей D- і G-смуг у раманівському спектрі
r_{C2}	Швидкість перетворення етилену
E_a	Ефективна енергія активації
A	Передекспоненціальний множник у рівнянні Арреніуса
R	Газова стала ($R = 8,314$ Дж/(моль·К))
T	Температура реакції (К)
p/p_0	Відносний тиск
cm^{-1}	Обернені сантиметри – одиниця хвильового числа у спектроскопії
m^2/g	Питома поверхня (метри квадратні на грам)
$mkmol \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$	Швидкість перетворення на одиницю площі

ВСТУП

Упродовж останніх років спостерігається зростання інтересу до розробки каталізаторів на основі вуглецевих матеріалів, що зумовлено унікальними фізико-хімічними властивостями вуглецю. Особливу увагу привертають безметалеві каталізатори, зокрема каталізатори на основі вуглецю, як перспективна альтернатива традиційним металевим системам, які, незважаючи на високу ефективність, мають низку недоліків [1-3]. До них належать обмежена термостійкість, схильність до дезактивації (зокрема, отруєння активної поверхні газами) та несприятливий вплив на довкілля.

Серед вуглецевих матеріалів значний науковий інтерес викликають графенові структури, зокрема зменшений оксид графену (rGO), які продемонстрували каталітичну активність у кислотно-основних та окисно-відновних реакціях [4]. Разом із тим, все більше уваги приділяється дослідженню вуглецевих нанотрубок (ВНТ) — наноструктур з трубчастою морфологією, які поєднують малі розміри, розвинену поверхню, високу термічну стабільність і механічну міцність. Такі властивості роблять ВНТ перспективними як самостійні каталізатори, так і як носії для нанесення активних фаз.

Модифікована поверхня ВНТ може забезпечити каталітичну активність та покращити їх функціональні характеристики. ВНТ проявляють каталітичну активність у типових кислотно-основних реакціях, таких як дегідратація спиртів, а також в окисно-відновних процесах [5]. Проте, каталітичні властивості вуглецевих нанотрубок у водневих реакціях, зокрема в реакціях гідрування, залишаються недостатньо вивченими.

Гідрування етилену розглядається як модельна реакція для дослідження гідрування алкенів. Цей процес дозволяє оцінити здатність твердого каталізатора до активації молекул водню та розриву π -зв'язку вуглець-вуглець. У літературі широко представлено дослідження каталізаторів, що базуються на металах, нанесених на ВНТ, які

демонструють підвищену активність порівняно з іншими формами вуглецю. Водночас, каталітична активність самих вуглецевих нанотрубок без металевого компонента в реакціях гідрування залишається практично невивченою.

Метою цієї роботи є дослідження структурних та функціональних характеристик вуглецевих нанотрубок з модифікованою поверхнею.

Для виконання поставленої мети необхідним є виконання таких завдань:

- опрацювання наявної на даний момент літератури по ВНТ;
- синтез каталізатора для подальшого синтезу ВНТ;
- синтез ВНТ;
- обробка ВНТ у водні;
- проведення реакції гідрування етилену використовуючи отримані зразки ВНТ як каталізатори;
- характеризація отриманих ВНТ різними фізико-хімічними методами;
- обробка результатів і визначення каталітичної активності для різних зразків;
- порівняння отриманих результатів між собою;

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

РОЗДІЛ 1. СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ

1.1 Графен та його похідні

Вперше представлене гідрування на вуглецевому каталізаторі

У «Graphenes in the absence of metals as carbocatalysts for selective acetylene hydrogenation and alkene hydrogenation» [1] показано пошук ефективних та екологічно безпечних альтернатив традиційним металевим каталізаторам. Автори вперше продемонстрували, що графен може виступати як метало незалежний каталізатор на основі вуглецю у реакціях гідрування кратних зв'язків вуглець-вуглець. У дослідженні показано, що графен ефективно каталізує гідрування алкенів та селективне гідрування ацетилену в присутності надлишку етилену. Це свідчить про високу вибірковість графену як каталізатора, що є критично важливим для промислових застосувань, де необхідно уникати побічних реакцій. Механізм каталізу, запропонований авторами, базується на здатності графену активувати молекулярний водень та сприяти його переносу до субстрату без участі металевих центрів. Це відкриває нові перспективи для розробки каталізаторів на основі вуглецевих матеріалів, які є дешевшими та менш токсичними порівняно з традиційними металевими каталізаторами.

Метод синтезу селективного графенового каталізатору

У «Graphene from Alginate Pyrolysis as a Metal-Free Catalyst for Hydrogenation of Nitro Compounds» [6] представлено дослідження метало незалежного каталізу, спрямованого на розробку екологічно безпечних та економічно вигідних альтернатив традиційним металевим каталізаторам. Автори представили новий підхід до синтезу графену з природного полісахариду альгінату. Дослідження показало, що такий графеновий

каталізатор здатний відновлювати як ароматичні, так і аліфатичні нітрогрупи. Важливо відзначити, що процес відбувається з низькою селективністю щодо гідрування подвійних зв'язків вуглець-вуглець, що є перевагою при синтезі амінів без небажаних побічних реакцій. Це дослідження відкриває нові перспективи для застосування біомаси у виробництві ефективних метало незалежних каталізаторів.

Плазмова обробка відновленого оксиду графену

У галузі метало незалежного каталізу значну увагу привертає дослідження «Engineering active sites in reduced graphene oxide» [4], в якому вперше продемонстровано використання водневої плазмової обробки відновленого оксиду графену (rGO) для створення активних центрів, подібних до функціональних метал/підтримуючих каталізаторів у реакціях гідрування. Автори показали, що обробка rGO водневою плазмою призводить до утворення вуглецевих вакансій, що значно підвищує каталітичну активність у гідруванні подвійних зв'язків C=C. Це відкриття надає нові можливості для розробки ефективних метало незалежних каталізаторів на основі вуглецевих матеріалів, що є дешевшими та менш токсичними порівняно з традиційними металевими каталізаторами.

Синтез тривимірних вуглецевих матеріалів

У роботі "Catalytic Properties of 3D Graphene-Like Microporous Carbons Synthesized in a Zeolite Template" [7] автори дослідили синтез та каталітичні властивості тривимірних графеноподібних мікропористих вуглецевих матеріалів, створених за допомогою шаблонів цеолітів. Автори синтезували два типи вуглецевих матеріалів — β -carbon та γ -carbon — шляхом наноліття з використанням цеолітів типу BEA та FAU відповідно. Отримані матеріали характеризуються тривимірною структурою з високою стабільністю та відкритою пористою системою. Матеріали виявили ефективність у каталізі гідрування алкенів, алкінів та циклоалкенів до відповідних алканів і

циклоалканів. Крім того, вони сприяють каталізу внутрішньо молекулярних перегрупувань, включаючи селективну ізомеризацію подвійних зв'язків та розгалуження лінійних ланцюгів, а також селективну ізомеризацію ненасичених вуглеводнів.

Індивідуальні частоти обертання на графеновому аерогелі

У статті "Active Sites and Their Individual Turnover Frequencies for Ethylene Hydrogenation on Reduced Graphene Aerogel" [8] автори досліджують активні центри та їх індивідуальні частоти обертання (TOF) для гідрування етилену на відновленому графеновому аерогелі (rGA). Автори використовували різні методи, включаючи спектроскопію XPS, EXAFS та атомно-роздільну кориговану скануючу трансмісійну електронну мікроскопію, щоб визначити природу активних центрів та їх ефективність у процесі гідрування. Результати показали, що індивідуальні TOF для різних активних центрів варіюються, що вказує на неоднорідність активних центрів на rGA. Це дослідження сприяє кращому розумінню механізмів гідрування етилену та може допомогти в розробці більш ефективних каталізаторів для цієї реакції.

Перетворення CO₂ у метанол і метан

У статті "Mechanism of CO₂ conversion into methanol and methane at the edge of graphitic carbon nitride sheet: A first-principle study" [9] автори досліджують механізм перетворення CO₂ у метанол і метан на краю графітової вуглецевої нітридної плівки за допомогою методів перших принципів. Автори виявили, що активні центри на краях графітової структури сприяють ефективному поглинанню CO₂ та його подальшому відновленню до органічних сполук. Результати вказують на важливість структурних особливостей та електронної конфігурації активних центрів для оптимізації процесу перетворення CO₂.

Азот-функціоналізований відновлений оксид графену

Дослідження «Nitrogen functionalized reduced graphene oxide as carbocatalysts with enhanced activity for polyaromatic hydrocarbons hydrogenation» [10] у контексті розвитку метало незалежного каталізу для гідрування поліароматичних вуглеводнів представляє значний внесок у розробку ефективних каталізатор на основі вуглецевих наноматеріалів. Автори успішно синтезували азот-функціоналізований відновлений оксид графену (N-rGO) шляхом термічної обробки графенового оксиду в атмосфері аміаку, що призвело до інтеграції азотних атомів у каркас вуглецевого матеріалу.

Отримані N-rGO каталізатори продемонстрували високу активність у гідруванні антрацену, досягаючи майже повної конверсії (99%) та значної селективності до глибоко гідрованих продуктів (~50%). Механістичні дослідження вказують на синергічну дію графітового азоту та sp^2 -гібридизованої структури C=C, яка сприяє активації антрацену через π - π взаємодії. Результати підкреслюють потенціал N-rGO як ефективного метало незалежного каталізатора для гідрування поліароматичних вуглеводнів, відкриваючи нові можливості для застосування в галузях, де традиційно використовуються дорогоцінні метали.

Перетворенні етану в етилен на відновленому оксиді графену

У статті «Ethane Direct Dehydrogenation over Carbon Nanotubes and Reduced Graphene Oxide» [11] досліджено процес прямої дегідрогенізації етану (PDH) з використанням вуглецевих нанотрубок (ВНТ) та відновленого оксиду графену (rGO) як каталізаторів. Метою дослідження було оцінити ефективність цих без металевих вуглецевих матеріалів у перетворенні етану в етилен, що є важливим промисловим процесом для виробництва поліетилену та інших хімічних продуктів. Автори виявили, що ВНТ та rGO демонструють

значну каталітичну активність у реакції PDH. Це пов'язано з високою питомою поверхнею, наявністю активних центрів на поверхні та електронними властивостями цих матеріалів. Зокрема, функціональні групи, присутні на поверхні rGO, сприяють активації C–H зв'язків в етані, полегшуючи процес дегідрогенізації. Результати дослідження свідчать про перспективність використання без металевих вуглецевих матеріалів як ефективних та екологічно чистих каталізаторів у процесі PDH. Це відкриває нові можливості для розробки сталих каталітичних систем у нафтохімічній промисловості.

1.2 Активоване вугілля

Гідрування поліциклічних ароматичних вуглеводнів на активованому вугіллі

У дослідженні «Activated Carbon-Catalyzed Hydrogenation of Polycyclic Arenes» [12] автори вперше продемонстрували використання активованого вугілля як каталізатора для гідрування поліциклічних ароматичних вуглеводнів. Автори дослідили гідрування бензолу та чотирьох поліциклічних ароматичних вуглеводнів (нафталіну, антрацену, фенантрени та хінон-1,4) за температури 300 °C. Результати показали, що активоване вугілля є селективним каталізатором гідрування поліциклічних ароматичних вуглеводнів, причому реактивність аренів до гідрування залежала від їхньої молекулярної структури. Зокрема, антрацен проявляв найвищу реакційність, тоді як хінон-1,4 мав найнижчу. Це дослідження відкриває нові можливості для використання активованого вугілля як ефективного та екологічно чистого каталізатора в процесах гідрування ПАВ, що є важливим для очищення нафтопродуктів та зменшення викидів шкідливих речовин.

Гідрування антрацену на активованому вугіллі

У дослідженні «Selective Hydrogen Transfer to Anthracene and Its Derivatives over an Activated Carbon» [13] автори розглянули процес

селективного гідрування антрацену та його похідних (9-фенілантрацену та 9,10-дифенілантрацену) за участі активованого вугілля як метало незалежного каталізатора. Реакції проводилися за температури 300 °C та початкового тиску водню 5 МПа. Результати показали, що активоване вугілля здатне бути каталізатором відновлення ароматичних кілець. Каталізатор вибірково гідрував антраценове кільце, запобігаючи гідруванню бензольного кільця та розриву С–С зв'язків. Реакційна здатність досліджених сполук до гідрування зменшувалася в порядку: антрацен; 9-фенілантрацен; 9,10-дифенілантрацен, що пояснюється відмінностями в здатності приймати водень та стеричними перешкодами.

1.3 Інший аморфний та структурований вуглець

Синтез вуглецевих наносфер із біомаси

У роботі «Biomass-Derived Carbon Nanospheres with Turbostratic Structure as Metal-Free Catalysts for Selective Hydrogenation of o-Chloronitrobenzene» [14] продемонстровано розвиток метало незалежного каталізу, спрямованого на створення екологічно чистих та економічно вигідних альтернатив традиційним металевим каталізаторам, автори представили дослідження, в якому описано синтез вуглецевих наносфер із біомаси та їх застосування як каталізаторів для селективного гідрування о-хлорнітробензолу. Автори використали глюкозу як вихідну сировину для отримання вуглецевих наносфер з трубчастих структур. Наносфери продемонстрували високу активність та селективність у гідруванні о-хлорнітробензолу до відповідного аміну, зберігаючи при цьому хлорний замісник, що є важливим для подальшого функціонального використання продукту.

Гідрування CO₂ на азот-допованих графенах

Дослідження «Carbon Dioxide Hydrogenation over a Metal-Free Carbon Based Catalyst» [15] спрямоване на зменшення залежності від дорогоцінних

металів, значну увагу привертає дослідження, в якому вперше продемонстровано використання азот-допованих графенових квантових точок (NGQDs) як метало незалежного каталізатора для гідрування вуглекислого газу (CO_2). У цьому дослідженні NGQDs показали здатність ефективно каталізувати гідрування CO_2 , що є важливим кроком у розробці екологічно чистих технологій перетворення парникових газів на корисні хімічні речовини. атоми азоту в графенових квантових точках створюють активні центри, які сприяють активації молекул CO_2 та їх подальшому перетворенню.

Це відкриття відкриває нові перспективи для розробки метало незалежних каталізаторів на основі вуглецевих наноматеріалів, що є дешевшими та менш токсичними порівняно з традиційними металевими каталізаторами.

Фосфорно-допований та дефектний вуглецевий матеріал

Дослідження «Phosphorus-doped and lattice-defective carbon as metal-like» [16] у контексті розвитку метало незалежного каталізу для селективного гідрування нітроароматичних сполук, представляє значний прорив у галузі вуглецевого каталізу. Автори продемонстрували, що фосфор-допований та дефектний вуглецевий матеріал може виступати як каталізатор, подібний до металу, для гідрування нітроароматики. За допомогою розрахунків DFT методом було показано, що комбінація фосфору та дефектів у решітці вуглецю призводить до значної делокалізації електронів і зміни структури зон до металоподібної, що полегшує активацію як молекулярного водню, так і нітрогрупи для селективного гідрування. Це відкриття надає нові можливості для розробки ефективних метало незалежних каталізаторів на основі вуглецю, що є дешевшими та менш токсичними порівняно з традиційними металевими каталізаторами.

1.4 Вуглецеві нанотрубки

Селективне гідрування нітроаренів на N-ВНТ

У статті "Graphitic N-dominated nitrogen-doped carbon nanotubes as efficient metal-free catalysts for hydrogenation of nitroarenes" [17] автори представили дослідження без металевих каталізаторів на основі азотвмісних вуглецевих нанотрубок (NBHT) для селективного гідрування нітроаренів до відповідних амінів. Автори синтезували N-ВНТ шляхом піролізу меланіну або протопорфірину IX у присутності вуглецевих нанотрубок, що забезпечило ефективне легування азотом. Отримані N-ВНТ характеризуються високим вмістом графітного азоту, що сприяє їхній каталітичній активності. Дослідження показало, що ці матеріали демонструють високу селективність у гідруванні нітрогруп навіть у присутності інших функціональних груп, таких як галогени, без їхнього відновлення. Крім того, каталізатори виявили стабільність та можливість багаторазового використання без значної втрати активності. Це дослідження підкреслює потенціал використання без металевих азотвмісних вуглецевих нанотрубок як ефективних та екологічно безпечних каталізаторів у хімічній промисловості, особливо для селективного гідрування нітроаренів.

Гідрування нітробензену до аніліну на N-ВНТ

У статті "Nitrogen-doped carbon nanotubes as a highly active metal-free catalyst for nitrobenzene hydrogenation" [18] автори дослідили ефективність азот-легованих вуглецевих нанотрубок (N-ВНТ) як без металевих каталізаторів для гідрування нітробензену до аніліну. Автори синтезували N-ВНТ з високим вмістом пірольного азоту, що забезпечує активні центри для гідрування. Каталізатори продемонстрували високу активність і селективність у відновленні нітробензену, а також стабільність при багаторазовому використанні. Це дослідження підкреслює потенціал

використання без металевих каталізаторів на основі N-ВНТ у промислових процесах гідрування.

Гідрування нітроароматів на фосфор-легованих вуглецевих нанотрубках

У статті "Metal-Free H₂ Activation for Highly Selective Hydrogenation of Nitroaromatics Using Phosphorus-Doped Carbon Nanotubes" [19] автори дослідили можливості без металевих каталізаторів на основі фосфор-легованих вуглецевих нанотрубок (P-ВНТ) до селективного гідрування нітроароматів. Автори показали, що P-ВНТ, які демонструють металоподібні властивості, ефективно активують молекулярний водень (H₂) за температури 50 °С, забезпечуючи високу селективність до аніліну з нітробензену. Кінетичні дослідження показали, що швидкість реакції гідрування залежить від тиску H₂ та завантаження P-ВНТ, але не від концентрації нітробензену, що вказує на те, що крок активації H₂ є обмежуючим. Енергія активації процесу становить 43 ± 3 кДж/моль, а обертова частота досягає $3,60 \pm 0,12$ год⁻¹ при 50 °С. P-ВНТ також продемонстрували високу стабільність та багаторазову відновлюваність, зберігаючи активність і селективність при восьмикратному циклічному використанні. Це дослідження підкреслює потенціал використання без металевих фосфор-легованих вуглецевих нанотрубок як ефективних каталізаторів для селективного гідрування нітроароматів, що є важливим для розробки екологічно чистих та економічно вигідних процесів у хімічній промисловості.

Селективне гідрування нітроароматів на N-ВНТ

У статті "Metal-Free Chemoselective Hydrogenation of Nitroarenes by N-Doped Carbon Nanotubes" [20] автори дослідили використання без металевих каталізаторів на основі азотвмісних вуглецевих нанотрубок (N-ВНТ) для селективного гідрування нітроароматів. Автори синтезували N-ВНТ шляхом піролізу полімеризованого піролу на вуглецевих нанотрубках, що забезпечило утворення активних центрів для гідрування. Дослідження

показало, що ці каталізатори ефективно відновлюють нітрогрупи до аміногруп, зберігаючи інші функціональні групи, що робить їх перспективними для селективного синтезу органічних сполук.

Синтез N-ВНТ шляхом піролізу композиту хітозан/вуглецеві нанотрубки.

У статті "Chitosan derived N-doped carbon nanotubes for selective hydrogenation of nitroarenes to anilines" [21] автори представили метод синтезу азотвмісних вуглецевих нанотрубок (N-ВНТ) шляхом піролізу композиту хітозан/вуглецеві нанотрубки. Отримані N-ВНТ продемонстрували високу каталітичну активність та селективність у гідруванні нітроаренів до відповідних анілінів. Каталізатор CS/ВНТ-800, що містить 0,33% пірольного азоту та 0,30% графітного азоту, показав високу активність та селективність у гідруванні нітроароматів. Кінетичні дослідження показали, що реакція гідрування є нульового порядку щодо 4-нітрофенолу та першого порядку щодо тиску H_2 , а дисоціація H_2 на активних центрах є обмежувальним етапом. На CS/ВНТ-800 нітрогрупи 12 різних субстратів можуть бути селективно відновлені з захистом інших відновлюваних груп. Було виявлено, що на CS/ВНТ-800 утворюються неполярні Н-радикали, які ефективно сприяють гідруванню. Крім того, каталізатор показав високу стабільність.

Вплив парціального тиску ацетилену на структурні та морфологічні властивості MWВНТ

У статті «Catalytic activity of multi-wall carbon nanotubes in the acetylene hydrogenation» [22] досліджено вплив парціального тиску ацетилену на структурні та морфологічні властивості багат шарових вуглецевих нанотрубок (MWВНТ), синтезованих методом хімічного осадження з газової фази (CVD). Виявлено, що при високих концентраціях ацетилену утворюються аморфні вуглецеві наночастинки, які покривають зовнішню поверхню нанотрубок. Це може призвести до зниження активної поверхні та

ефективності каталізу. Таким чином, контроль за концентрацією ацетилену є критичним для оптимізації властивостей нанотрубок у каталізі.

Ковалентна функціоналізація багат шарових вуглецевих нанотрубок

У статті «Carbon nanotubes catalytic activity in the ethylene hydrogenation» [23] досліджують ковалентну функціоналізацію багат шарових вуглецевих нанотрубок (МWBНТ) за допомогою 5,10,15,20-тетра(4-амінофеніл)порфіринатонікелю(II) (NiTAP). Автори використовували амідне з'єднання для приєднання NiTAP до МWBНТ та характеризували отримані матеріали за допомогою спектроскопічних методів, таких як FT-IR, XPS, RAMAN та TGA. Результати показали, що NiTAP стабільно прикріплюється до МWBНТ, що призводить до змін у спектрах поглинання та емісії, а також покращує електронні властивості матеріалу.

Очищення етиленових потоків у нафтохімічній промисловості

У роботі «Doped Microporous Graphitic Carbons as Metal-Free Catalysts for the Selective Hydrogenation of Alkynes to Alkenes» [24] автори дослідили каталітичну активність багат шарових вуглецевих нанотрубок (МWBНТ) у реакції гідрування ацетилену — важливого процесу для очищення етиленових потоків у нафтохімічній промисловості. У звичайних умовах для цієї реакції застосовуються дорогоцінні метали (наприклад, Pd), однак автори поставили за мету розробити ефективний без металевий каталізатор, що є більш екологічним та економічно вигідним рішенням. Багат шарові вуглецеві нанотрубки були протестовані як самостійні каталітичні матеріали без додавання металів. Результати показали, що МWBНТ демонструють суттєву активність у процесі гідрування ацетилену до етилену, при цьому зберігаючи помітно високу селективність навіть за відсутності традиційних активних центрів, таких як метали. Крім того, електронна структура та поверхнева хімія МWBНТ були визнані важливими факторами, що забезпечують їх каталітичну здатність. Автори підкреслюють, що завдяки

високій стабільності, хімічній інертності та електропровідності, вуглецеві нанотрубки є перспективною основою для розробки нових, ефективних без металевих каталізаторів, які можуть знайти застосування в екологічно чистих технологіях переробки вуглеводнів.

Відновлення нітроаренів на ВНТ

У статті «Carbon nanotubes oxidized by a green method as efficient metal-free catalysts for nitroarene reduction» [5] досліджено застосування окислених вуглецевих нанотрубок (ВНТ), отриманих за допомогою екологічно чистого методу, як ефективних без металевих каталізаторів для відновлення нітроаренів. Автори використовували перекис водню (H_2O_2) для окислення ВНТ, що дозволило уникнути використання агресивних кислот, таких як азотна або сірчана кислоти, які зазвичай застосовуються в традиційних методах функціоналізації. Результати показали, що ВНТ, окислені H_2O_2 , демонструють високу каталітичну активність у реакціях відновлення нітробензолу та інших нітроаренів до відповідних амінів. Зокрема, зразки, оброблені за температури $60\text{ }^\circ\text{C}$ (ВНТ-НР60), забезпечили значно вищу конверсію нітробензолу порівняно з зразками, обробленими при кімнатній температурі. Це свідчить про важливість оптимізації умов окислення для досягнення максимальної каталітичної ефективності. Аналіз поверхневих функціональних груп показав, що присутність карбонільних груп ($\text{C}=\text{O}$) на поверхні ВНТ є ключовим фактором, що сприяє високій каталітичній активності. Натомість карбоксильні групи ($-\text{COOH}$) та ангідридні структури мали негативний вплив на активність каталізаторів. Спостереження узгоджуються з попередніми дослідженнями, які підкреслюють важливість специфічних функціональних груп для каталізу відновлення нітроаренів. Таким чином, дослідження демонструє, що окислені ВНТ, отримані за допомогою H_2O_2 , можуть служити ефективними без металевими каталізаторами для відновлення нітроаренів. Цей підхід не тільки забезпечує

високу каталітичну активність, але й відповідає принципам зеленої хімії, що робить його перспективним для промислового застосування.

Огляд останніх досягнень у синтезі, характеристиці та застосуванні ВНТ

У статті «Carbon Nanotube Catalysts: Recent Advances in Synthesis, Characterization and Applications» [3] представлено огляд останніх досягнень у синтезі, характеристиці та застосуванні вуглецевих нанотрубок (ВНТ) як каталізаторів. ВНТ привернули значну увагу завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям, включаючи високу питомою поверхню, електропровідність та хімічну стабільність, що робить їх перспективними матеріалами для каталізу. Розглянуто різні методи синтезу ВНТ, такі як хімічне осадження з парової фази (CVD), дуговий розряд та лазерне випаровування. Особлива увага приділяється контролю над структурними характеристиками ВНТ, такими як діаметр, довжина та кількість стінок, що є критичними для їх каталітичних властивостей. Описано сучасні методи характеристика ВНТ, включаючи Раманівську спектроскопію, електронну мікроскопію та термогравіметричний аналіз. Наведені методи дозволяють детально вивчити морфологію, структуру та хімічний склад ВНТ, що є важливим для розуміння їх каталітичної активності. Застосування: ВНТ знаходять широке застосування як каталізатори або носії для металевих наночастинок у різних хімічних реакціях, таких як гідрування, окиснення та дегідрування. Зокрема, ВНТ підтримують металеві наночастинок, такі як Pd, Pt та Co, покращуючи їх дисперсію та стабільність, що призводить до підвищення каталітичної активності та селективності. У статті також обговорюються перспективи використання ВНТ у нових галузях, таких як електрохімічні каталізатори для паливних елементів та сенсори. Наголошується на необхідності подальших досліджень для оптимізації синтезу та функціоналізації ВНТ з метою покращення їх каталітичних властивостей та розширення сфер застосування.

Азотне легування та збільшення кількості поверхневих кетонних груп

У статті «Increased active sites and their accessibility of a N-doped carbon nanotube carbocatalyst with remarkably enhanced catalytic performance in direct dehydrogenation of ethylbenzene» [25] представлено ефективну та економну одностадійну стратегію для одночасного азотного легування, збільшення кількості поверхневих кетонних C=O груп та структурних дефектів в азот-легованих вуглецевих нанотрубках (HN-ВНТ) шляхом вибухового розкладу нітрату гексаметилентетраміну (НТА), недорогого органічного з'єднання, що містить N та O. Синтезовані HN-ВНТ демонструють у 1,64 та 2,19 рази вищу стабільну швидкість утворення стиролу з селективністю 98,5% у реакції прямої дегідрування етилбензолу (DDH) порівняно з вихідними ВНТ та Н-ВНТ, підготовленими за аналогічною процедурою піролізу, але з використанням НТА замість його нітрату. Покращена каталітична активність HN-ВНТ пояснюється збільшенням кількості активних центрів та їх доступністю, що досягається завдяки одночасному азотному легуванню та утворенню поверхневих кетонних груп. Представлені структурні модифікації сприяють ефективнішому адсорбуванню та активації молекул етилбензолу, що призводить до підвищення швидкості реакції та селективності до стиролу. Таким чином, дослідження демонструє потенціал використання азот-легованих вуглецевих нанотрубок, отриманих за допомогою простої та економічної методики, як ефективних без металевих каталізаторів для прямої дегідрування етилбензолу до стиролу. Цей підхід відкриває нові можливості для розробки сталих та ефективних каталітичних систем у нафтохімічній промисловості.

1.5 Фотокаталіз / Біокаталіз / Проміжні системи

Виявлення та характеристики нового набору імінредуктаз

У статті "Sequence-Based In-silico Discovery, Characterisation, and Biocatalytic Application of a Set of Imine Reductases" [26] автори представили підхід до виявлення та характеристики нового набору імінредуктаз (IREDs) на основі аналізу послідовностей. Автори використали інформатику для ідентифікації потенційних IREDs, які були експресовані та протестовані на активність у відновленні імінів. Дослідження показало, що деякі з нових ферментів мають високу активність та селективність, що робить їх перспективними для біокаталітичних застосувань у синтезі хіральних амінів. Це дослідження демонструє ефективність використання розрахункових методів для розширення набору біокаталізаторів, що може значно прискорити розробку нових ферментів для хімічної промисловості.

Вуглецеві точки як безметалеві фоторедокс-каталізатори

У статті "Design of Carbon Dots for Metal-free Photoredox Catalysis" [27] автори досліджують розробку вуглецевих точок (CDs) як без металевих фоторедокс-каталізаторів для органічних перетворень. Автори синтезували CDs з різними функціональними групами та вивчили їхні оптичні та електронні властивості, а також ефективність у фотокаталітичних реакціях, таких як відновлення нітроароматів. Дослідження показало, що CDs з різними функціональними групами демонструють різну активність у фотокаталітичних реакціях, що дозволяє оптимізувати їхні властивості для конкретних застосувань. Це відкриває нові можливості для розробки без металевих фотокаталізаторів, що є важливим кроком у напрямку сталого розвитку хімічних процесів.

Ефективність оксидно-нітридних каталізаторів на основі кобальту

У статті "Sulfide interlayered cobalt-based oxynitrides for efficient oxygen evolution reaction in neutral pH water and seawater" [28] автори досліджують ефективність оксидно-нітридних каталізаторів на основі кобальту з сульфідним міжшаровим інтерфейсом для реакції OER у нейтральному рН. Автори синтезували каталізатори Co-(NiFe) оксид/нітрид з NiS_x міжшаровим інтерфейсом на підкладці з нікелевої піни. Дослідження OER у синтетичній морській воді з нейтральним рН показала, що стабільні катіонні [Co-(NiFe)]^{δ+} та аніонні [O-N]^{δ-} поверхневі види, в поєднанні з NiS_x міжшаровим інтерфейсом, прискорюють дисоціацію H₂O, тим самим підвищуючи активність та кінетику. Електрокаталізатори демонструють стабільну роботу при 100 мА/см² протягом 50 годин у лужному та нейтральному рН синтетичній морській воді з перенапругою 350 та 425 мВ відповідно. Фарадеева ефективність каталізаторів з NiS_x міжшаровим інтерфейсом підвищена на 10,3% та 8,5%, досягаючи 94,5% та 87,4% відповідно, під час хрономперометричних тестів при високій прикладеній напрузі 1,75 В (відносно RHE).

Металургійне з'єднання поліматеріальних деталей виготовлених методом лазерного сплавлення порошкового шару.

У статті «Interfacial microstructure, element diffusion, mechanical properties and metallurgical bonding mechanism of 316L-ALSi10Mg multi-material parts fabricated by laser powder bed fusion» [29] досліджено мікроструктуру інтерфейсу, дифузію елементів, механічні властивості та механізм металургійного з'єднання поліматеріальних деталей, виготовлених методом лазерного сплавлення порошкового шару (LPBF), з використанням матеріалів 316L нержавіючої сталі та алюмінієвого сплаву AlSi10Mg. Автори виявили, що недостатня об'ємна енергетична щільність (VED) лазера призводить до пористості через неповне сплавлення в зоні переходу між матеріалами, тоді як надмірна VED спричиняє дефекти у вигляді порожнин,

утворених ключовими отворами. Оптимізація параметрів процесу дозволила отримати поліматеріальні деталі з хорошим металургійним з'єднанням без значних дефектів. У зоні переходу між 316L і AlSi10Mg виявлено утворення інтерметалевих сполук Al_3Fe_2 та $AlFe$, а також icosahedral квазікристалів Al-Fe з п'ятикратною симетрією на межі розплавленої зони, що обумовлено надзвичайно високою швидкістю охолодження. Описані фази впливають на механічні властивості з'єднання, зокрема на твердість та міцність. Механічні випробування показали, що міцність на розтяг зразків 316L-AlSi10Mg перевищує показники AlSi10Mg, але поступається 316L. Механізм руйнування в зоні з'єднання характеризується квазі-розщепленим типом, відмінним від поведінки окремих матеріалів. Мікротвердість інтерфейсної зони Al-Fe була вищою, ніж у 316L (235,57 HV0.2) та AlSi10Mg (124,59 HV0.2), досягаючи максимального значення 526,68 HV0.2, що обумовлено наявністю твердих інтерметалевих сполук. Механізм металургійного з'єднання поліматеріальних деталей пояснюється змішуванням та ін-ситу легуванням різнорідних металів у розплавленій ванні під час процесу LPBF, спричиненим сильною круговою течією. Це дослідження демонструє потенціал LPBF для виготовлення поліматеріальних компонентів з покращеними механічними властивостями та відкриває нові можливості для застосування в аерокосмічній, автомобільній та біомедичній галузях.

1.6 Теоретичні та механічні дослідження

Вперше продемонстроване гідрування на фулерені

У дослідженні «A Nonmetal Catalyst for Molecular Hydrogen Activation with Comparable» [30] автори вели пошук альтернатив традиційним металевим каталізаторам, що використовуються для активації молекулярного водню, особливу увагу дослідження привертає через вперше продемонстровану здатність неметалевого матеріалу – фулерену (C_{60}) – каталізувати реакції гідрування. У роботі висвітлено, що фулерени можуть ефективно активувати молекулярний водень, забезпечуючи високу конверсію

та селективність у гідруванні ароматичних нітросполук до відповідних амінів.

Суттєвим досягненням цього дослідження є доведення того, що вуглецеві наноструктури можуть виступати як активні каталізатори без потреби у використанні дорогоцінних металів, таких як платина, паладій чи родій. Експериментально встановлено, що реакція може відбуватися як при кімнатній температурі в присутності ультрафіолетового випромінювання, так і в умовах підвищеної температури (до 160 °C) та тиску водню (до 5 МПа) без додаткового освітлення. З огляду на високу ефективність і стабільність каталізатора на основі фулерену, автори висловлюють припущення про можливість широкого застосування подібних систем у промисловості, зокрема в органічному синтезі та в процесах очистки викидів. Окрім того, вказано на потенціал розробки нових неметалевих каталізаторів на основі інших вуглецевих матеріалів, таких як нанотрубки чи графен.

Гідрування фенілацетилену на нітриді карбону

У статті "Kinetics of phenylacetylene selective hydrogenation to styrene over metal-free polymeric carbon nitrides" [2] автори дослідили кінетику селективного гідрування фенілацетилену до стиrolу з використанням безметалевих полімерних карбонових нітридів як каталізаторів. Автори виявили, що мезопористий карбоний нітрид демонструє високу каталітичну активність у реакції часткового гідрування фенілацетилену до стиrolу, забезпечуючи високу селективність до цільового продукту. Дослідження показало, що активні центри каталізатора пов'язані з наявністю азотвмісних функціональних груп, які сприяють адсорбції та активації субстрату. Кінетичний аналіз реакції дозволив встановити механізм гідрування та визначити вплив різних параметрів на швидкість та селективність процесу. Це дослідження підкреслює потенціал використання безметалевих каталізаторів на основі карбонових нітридів у селективному гідруванні

алкінів, що є важливим кроком у розробці екологічно чистих та економічно вигідних каталізаторів для хімічної промисловості.

Селективне відновлення заміщених нітрогруп за допомогою водню

У статті "Selective Hydrogenation by Carbocatalyst: The Role of Radicals" [31] автори дослідили можливість селективного гідрування нітрогруп у присутності інших відновлюваних функціональних груп, таких як алкени чи алкіни, використовуючи без металеві вуглецеві каталізатори. Автори показали, що вуглецеві матеріали можуть ефективно каталізувати селективне відновлення заміщених нітрогруп за допомогою водню (H_2) як відновника, що відкриває перспективи для заміни дорогоцінних металевих каталізаторів, сприяючи розробці простіших та екологічно чистіших стратегій в органічному синтезі. Представлене дослідження підкреслює потенціал використання без металевих вуглецевих каталізаторів у селективному гідруванні, що є важливим кроком у розвитку зелених технологій у хімічній промисловості.

Висновок по огляду літератури

У сучасному каталізі спостерігається зростаючий інтерес до використання метало незалежних вуглецевих матеріалів як ефективних та екологічно безпечних альтернатив традиційним металевим каталізаторам. Вуглецеві матеріали, зокрема графен, вуглецеві нанотрубки, активоване вугілля та вуглецеві точки, демонструють високу каталітичну активність у реакціях гідрування, окиснення та інших органічних трансформаціях.

Одним із ключових факторів підвищення активності вуглецевих каталізаторів є допування гетероатомами, такими як азот, фосфор, сірка та бор. Це дозволяє модифікувати електронну структуру матеріалів, створюючи активні центри, здатні ефективно активувати молекули водню та субстрати. Наприклад, азот-доповані графени та вуглецеві нанотрубки показали високу ефективність у гідруванні нітросполук до відповідних амінів.

Крім того, структура та морфологія вуглецевих матеріалів, такі як пористість, площа поверхні та наявність дефектів, відіграють важливу роль у їхній каталітичній активності. Матеріали з високою пористістю та великою площею поверхні забезпечують кращу доступність активних центрів та сприяють ефективному масообміну під час реакцій.

Важливо зазначити, що метало незалежні вуглецеві каталізатори мають низьку вартість, високу стабільність та екологічну безпечність, що робить їх привабливими для промислового застосування. Однак, для широкого впровадження цих матеріалів необхідно подолати певні виклики, такі як масштабування синтезу, контроль над структурою та активними центрами, а також довготривала стабільність у різних умовах реакцій.

ЕКСПЕРИМЕНТІЛЬНА ЧАСТИНА

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ АНАЛІЗУ, УМОВИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ВИБІР ОБ'ЄКТУ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Використані реагенти та апаратура

Основним об'єктом дослідження є багатошарові вуглецеві нанотрубки (ВНТ). Для їх отримання в роботі було використано каталізатор Ni/CaO, що каталізатор представлений світло-сірими пластівцями, що утворюються шляхом випаровування суміші нітратів нікелю та кальцію разом з лимонною кислотою.

Кристалогідрат нітрату нікелю ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4$) являє собою сіль нітратної кислоти і зовні має вигляд темно-зелених кристалів.

Кристалогідрат нітрату кальцію ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6$) являє собою сіль нітратної кислоти зовні має вигляд білих кристалів.

Лимонна кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)- органічна кислота, кристалічна біла речовина, що добре розчинна у воді.

Азотна Кислота (HNO_3)- сильна неорганічна кислота. Вкрай отруйна для людини. У водних розчинах майже повністю дисоціює.

Етилен (C_2H_4)- це перший алкен у гомологічному ряду. Має найнижчу хімічну активність серед усього гомологічного ряду. Характерними реакціями є реакції розриву подвійного зв'язку з подальшим приєднанням радикалів, водню, галогенів, тощо, а також реакція полімеризації.

Водень (H_2)- це двоатомний газ без смаку, запаху та кольору. Погано розчиняється у воді однак добре розчиняється у багатьох металах. Найкраще розчиняється у паладію.

Аргон (Ar)- це одноатомний інертний газ без смаку, запаху та кольору.

Гелій (He)- це одноатомний інертний газ без смаку, запаху та кольору.

Трубчаста піч- це пічка трубчастої форми призначена для термічної обробки або синтезу матеріалів.

Кварцовий човник- це виріб з кварцу необхідний для утримання каталізатору в середині пічки.

Кварцова трубка- це кварцовий виріб, необхідний для пропускання суміші газів через човник з каталізатором.

Реактор проточного типу- це металева трубка в середину якої розміщується каталізатор.

Хроматограф - це прилад для розділення суміші газів методом адсорбції/десорбції.

Структурні та функціональні характеристики багат шарових вуглецевих нанотрубок (ВНТ) були досліджені за допомогою комплексу аналітичних методів.

Структуру ВНТ досліджували методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) на мікроскопі «JEM-1200EX», що дозволяє отримувати зображення високої роздільної здатності. Аналіз зразків методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) проводили з використанням приладу «JSM-6060 LA», що забезпечує детальну візуалізацію поверхні з високою глибиною різкості.

Кристалічну будову нанотрубок визначали методом рентгенівської дифрактометрії (XRD) на дифрактометрі «D8 ADVANCE», застосовуючи фільтроване $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання ($\lambda = 0,154$ нм). Діапазон вимірювання рефлексів $20-60$ 2θ з кроком виміру $0,03$ 2θ . Час вимірювання одного кроку 10 с. Дифрактограми дозволили ідентифікувати фазовий склад та ступінь кристалічності матеріалів. Розрахунок товщини стінки, розміру бездефектної

ділянки та розміру частинок нікелю проводили з використанням рівняння Дебая-Шеррера:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.1)$$

де, L - середній розмір частинок, нм; K - константа Уорена, 0,89; λ - довжина рентгенівського випромінювання, 0,154 нм; β - значення ширини рефлексу на середині висоти по Лауе, рад; θ - кут під яким на зразок падає випромінювання, рад.

Міжплощинну відстань розраховали за рівнянням Вульфа-Брегга:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.2)$$

де, d - міжплощинна відстань, нм; θ - кут під яким на зразок падає випромінювання, рад; n - порядок відбиття; λ - довжина рентгенівського випромінювання, 0,154 нм.

Структурні характеристики ВНТ досліджували методом Раманівської спектроскопії в діапазоні 1000-3500 cm^{-1} . Аналіз проводили на спектрометрі «Renishaw invia», обладнаному CCD-камерою фірми Andor та твердотільним лазером з довжиною хвилі 488 нм. Спектри дозволили визначити ступінь дефектності графітоподібної структури.

Хімічний склад функціональних груп на поверхні зразків досліджували методом інфрачервоної спектроскопії (ІЧ) на ІЧ-Фур'є-спектрометрі «SPECTRUM ONE (Perkin Elmer)». Підготовлений зразок, а саме суміш ВНТ близько 0,1 мл з KBr 10 мл спресовували у таблетку для спектроскопічного аналізу у діапазоні 500-4000 cm^{-1} .

Питому площу поверхні та об'єм пор визначали методом адсорбції/десорбції азоту на аналізаторі пористих матеріалів «Sorptomatic 1990 (Thermo-Electron Corporation)».

Термостійкість функціональних груп при нагріванні досліджували методом Термопрограмованої десорбції (ТПД) на приладі «ChemBET Pulsar», що дозволяє реєструвати зміну маси матеріалу в залежності від температури. Дослідження проводилось за температур 0-1000 °С зі збільшенням температури 10 °С на хв.

Схема установки, що використовувалась для обробки ВНТ та проведення експерименту наведена на рис.1.1. Установка складається з газових балонів, очисних колонок, формувача потоку, магнітних клапанів, газових кранів, хроматографа, пічки для нагріву реактора, реактора, фільтру, випаровувача для введення газової проби, регуляторів температур та газових ліній.

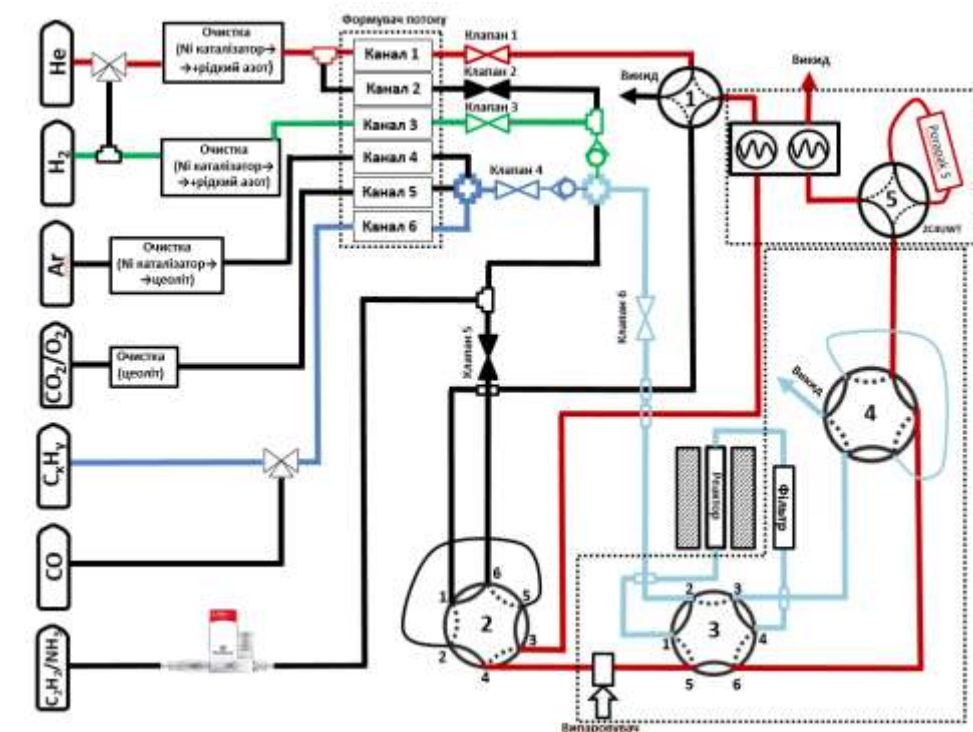


Рис.1.1. Схема установки для обробки та хроматографічного дослідження каталізаторів. 1- перемикач потоку гелію через хроматограф; 2- перемикач

поток гелію через петлю; 3- перемикач потоку газової суміші водню та етилену через реактор; 4- перемикач потоку газової суміші водню та етилену через петлю; 5- перемикач потоку газів через адсорбційний блок.

2.2 Синтез вуглецевих нанотрубок

Синтез Ni/CaO каталізатору

Ni/CaO каталізатор отримували за методикою описаною в літературі [32]. У дистильованій воді об'ємом 200 мл розчиняють 24,6 г кристалогідрату нітрату кальцію, 19,4 г кристалогідрату нітрату нікелю, 20 г лимонної кислоти. Отриману суміш зеленого кольору спочатку висушують за температури 120°C до утворення сиропу зеленого кольору. Потім сироп прожарюють за температури 700°C протягом 5 годин. На виході отримується ~ 11 грам Ni/CaO каталізатору.

Синтез багат шарових ВНТ на Ni/CaO каталізаторі

ВНТ синтезували шляхом розкладу етилену на Ni/CaO каталізаторі. Синтез проводили в трубчастому реакторі, в який поміщають кварцовий човник з 0,7 г каталізатора. Реактор нагрівали до температури 700°C в потоці водню та аргону (150мл/хв H₂; 625мл/хв Ar). Після досягнення заданої температури в газову суміш подавали етилен. Синтез проводили протягом 30 хвилин після чого реактор охолоджували до кімнатної температури в потоці аргону.

Для обробки 1 грама зразка брали суміш 50мл HNO₃ (70%) та 50 мл H₂O. Суміш кип'ятили протягом години після чого зразки ретельно промивали дистильованою водою до нейтрального рН та висушували за температури 140°C протягом 2 годин.

2.3 Обробка вуглецевих нанотрубок

Гелій та водень пропускали через очисні колонки, підігріті до температури 250 °С, з подальшим охолодженням у рідкому азоті, що забезпечувало ступінь очищення газів до 99,9999%. Після цього очищені гази спрямовували у формувач потоку, де встановлювали задану швидкість потоку.

Вуглецеві нанотрубки піддавали обробці в атмосфері водню при температурах у межах 200–700 °С протягом двох годин, після чого здійснювали каталітичне гідрування етилену на їх поверхні.

2.4 Умови проведення експерименту

Реакцію гідрування здійснювали у реакторі проточного типу з хроматографічним контролем складу продуктів реакції. Попередню обробку каталізатора проводили в атмосфері водню при температурах 200–700 °С з інтервалом 100 °С. Швидкість потоку газової суміші змінювали в межах 20–100 мл/хв. Об'ємне співвідношення компонентів газової суміші становило 10% C₂H₄ і 90% H₂.

Гідрування етилену проводили за температур 400–150 °С з інтервалом 50 °С, окремо при 140 °С, а також у діапазоні 120–50 °С з кроком 10 °С. Після проходження реакційної зони газова суміш надходила до хроматографа для аналізу кінцевого складу, після чого виводилась з системи.

2.5 Фізико хімічні методи дослідження

Трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ) – метод, який дозволяє отримувати зображення зразків на атомному рівні шляхом пропускання електронів через тонкий зразок. ТЕМ використовується для вивчення мікроструктури матеріалів, зокрема їхніх кристалічних дефектів та морфології.

Скануюча електронна мікроскопія (SEM) – метод, що дозволяє досліджувати поверхню матеріалів, отримуючи детальні зображення завдяки скануванню поверхні електронами. SEM застосовується для аналізу морфології, текстури та складу матеріалів на мікроскопічному рівні.

Рентгенівська дифрактометрія (XRD) – метод, призначений для дослідження кристалічних структур матеріалів за допомогою рентгенівського випромінювання. Принцип роботи заснований на вимірюванні кута дифракції рентгенівських променів, які взаємодіють з атомами в кристалічній решітці. XRD дозволяє визначити фази, що присутні в зразку, а також отримати інформацію про їхній кристалічний порядок, структуру, розміри частинок і ступінь кристалічності.

Раманівська спектроскопія – метод, що призначений для вивчення молекулярних структур матеріалів шляхом аналізу розсіяння світла. Раманівський спектрометр застосовується для дослідження органічних і неорганічних матеріалів, дозволяючи виявляти зміни в їхній структурі та вивчати взаємодії молекул.

Інфрачервона спектроскопія (ІЧ) – метод, що використовує інфрачервоне випромінювання для аналізу молекул та їхніх функціональних груп. ІЧ-спектрометри застосовуються для визначення хімічного складу органічних та неорганічних зразків.

Термопрограмована десорбція (ТПД) — метод для визначення складу функціональних груп та адсорбованих на поверхні речовин шляхом їх десорбції при контрольованому підвищенні температури.

Визначення пористості методом адсорбції/десорбції азоту – це метод аналізу пористих матеріалів, який базується на вивченні ізотерм адсорбції і десорбції газу. Прилад для такого аналізу включає спеціалізовані системи для вимірювання об'єму газу за різних умов.

2.6 Обробка результатів каталітичного експерименту

Після проведення каталітичного гідрування етилену на поверхні вуглецевих нанотрубок було отримано хроматограму для кожного зі зразків.

Для кожного зразка було визначено конверсію етилену (X, %).

$$X = \frac{C(C_2H_6)}{C(C_2H_6) + C(C_2H_4)} \quad (2.3)$$

де, $C(C_2H_6)$ концентрація етану; $C(C_2H_4)$ концентрація етилену;

Результатом дослідження каталітичної активності було встановлення швидкості перетворення етилену віднесеної до одиниці площі ВНТ (r_{c2} , $\mu\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$). Швидкість перетворення етилену визначали за формулою

$$r_{c2} = \frac{r_m}{150 \cdot 10^6} \quad (2.4)$$

де, r_m - швидкість перетворення етилену на одиницю маси за одиницю часу, $\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$;

Швидкість перетворення етилену на одиницю маси за одиницю часу в свою чергу визначали за формулою:

$$r_m = \frac{M \cdot V \cdot 10}{m} \quad (2.5)$$

де, M-мольна доля етану на виході, моль; V-швидкість потоку етилену, моль/с; m-маса наважки ВНТ, г.

Мольну долю етану M визначали за формулою:

$$M = \frac{2,24 \cdot X/100}{22,4 - (2,24 \cdot X/100)} \quad (2.6)$$

M-мольна доля етану на виході, моль.

Температура обробки, маса наважки та швидкість потоку для кожного зразка відомі.

2.7 Обґрунтування вибору об'єктів дослідження

Вуглецеві нанотрубки є об'єктом значного наукового інтересу завдяки своїм унікальним властивостям і широкому потенціалу застосування. Існує низка аргументів, які пояснюють доцільність вибору ВНТ для проведення досліджень. Нанотрубки мають характерну циліндричну форму, що утворюється внаслідок згортання одного або кількох шарів графену. ВНТ вирізняються високим співвідношенням довжини до діаметра, що робить їх зручними моделями для аналізу фізико-хімічних властивостей на нано-рівні. Крім того, вони демонструють виняткову термічну стабільність та механічну міцність, що відкриває можливості їхнього застосування у високотемпературних каталітичних процесах.

Завдяки цим властивостям вуглецеві нанотрубки розглядаються як перспективний матеріал для використання в якості каталізаторів у різних типах реакцій, зокрема окисно-відновних і кислотно-основних. Загалом, ВНТ залишаються в центрі уваги дослідників через поєднання виняткових фізичних, хімічних та механічних характеристик, а також завдяки широкому спектру потенційних сфер застосування.

У рамках дослідження реакція гідрування етилену була обрана як модельна реакція гідрування алкенів. Такий вибір зумовлений тим, що основні закономірності, характерні для сполук з подвійним зв'язком, такі як константа адсорбції водню та механізм реакції, зберігаються для усіх алкенів. Варто зазначити, що гідрування на поверхні вуглецевих нанотрубок досі залишається недостатньо дослідженим. Зокрема, невідомо, які саме поверхневі структури ВНТ виконують роль активних центрів у таких реакціях. У зв'язку з цим каталітична активність визначалась шляхом вимірювання швидкості перетворення етилену на одиницю площі ВНТ.

РОЗДІЛ 3. ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ОБРОБЛЕНИХ ЗА РІЗНИХ ТЕМПЕРАТУР ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК ТА ЇХ КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

3.1 Характеризація ВНТ методами трансмісійної та скануючої електронної мікроскопії

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ), отримані хімічним осадженням з газової фази, характеризуються наявністю як відкритих, так і закритих кінців. Закриті кінці, згідно з даними трансмісійної електронної мікроскопії високої роздільної здатності (рис. 3.1а, б), містять залишки металевого нікелю — каталізатора, що використовувався під час синтезу ВНТ. Незважаючи на проведену процедуру очищення, незначна кількість нікелю все ще локалізується в області закритих кінців, що є типовим для даного класу матеріалів [22].

На TEM знімках рис. 3.1в–д наведено зображення зовнішніх стінок ВНТ, які зазнали попередньої термічної обробки в атмосфері водню за температур 300 °С, 600 °С і 700 °С відповідно. На виділених ділянках помітно, що на відміну від внутрішніх стінок, які зберігають високий ступінь впорядкованості та кристалічності, зовнішні шари неупорядковані, що вказує на їх деформацію. Такі зміни можуть бути зумовлені попередньою обробкою ВНТ у розчині азотної кислоти, яка призводить до часткового руйнування зовнішніх графенових шарів. Аморфний вуглець, що залишився на стінках ВНТ після обробки зразків у суміші азотної кислоти з водою, створює розмиті ділянки на TEM зображеннях.

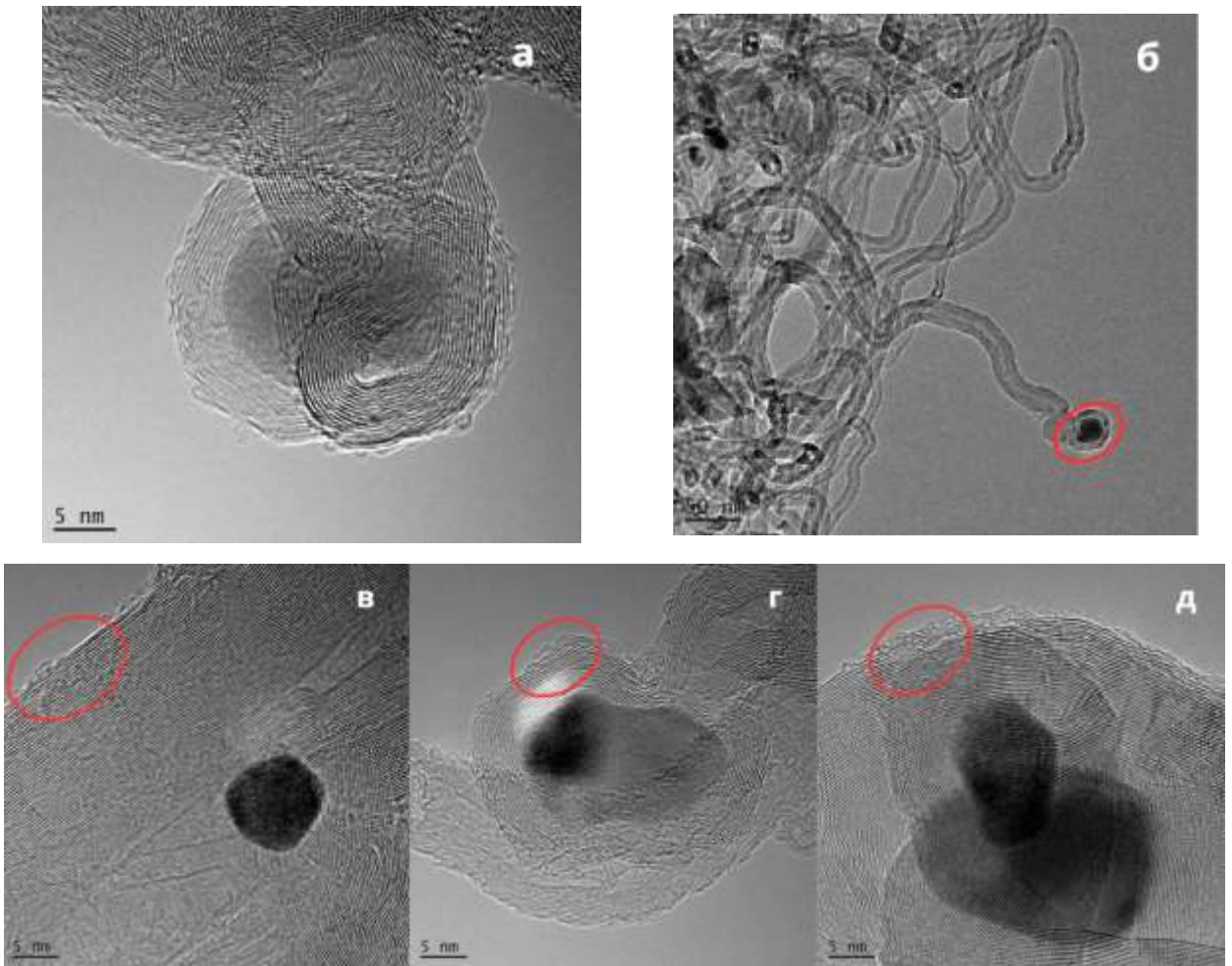


Рисунок 3.1: ТЕМ знімки високої роздільної здатності для ВНТ оброблених в атмосфері водню за температур 300, 600 та 700 °С.

Варто зазначити, що незалежно від температури обробки, структурні характеристики нанотрубок залишаються загалом незмінними. Зокрема, середній внутрішній діаметр ВНТ становить 5,3 нм, середній зовнішній діаметр — 21,7 нм, а середня товщина стінки — 8,2 нм. Розраховані параметри відповідають характеристикам багат шарових ВНТ [22] та підтверджують збереження базової морфології трубок після хімічної та термічної обробки.

Результати скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), представлені на рис. 3.2, підтверджують, що морфологія, характерна для вихідних, необроблених ВНТ, в цілому зберігається і після термічної модифікації за різних

температур, що є важливою передумовою для подальшого їх використання як носіїв каталітичної фази.

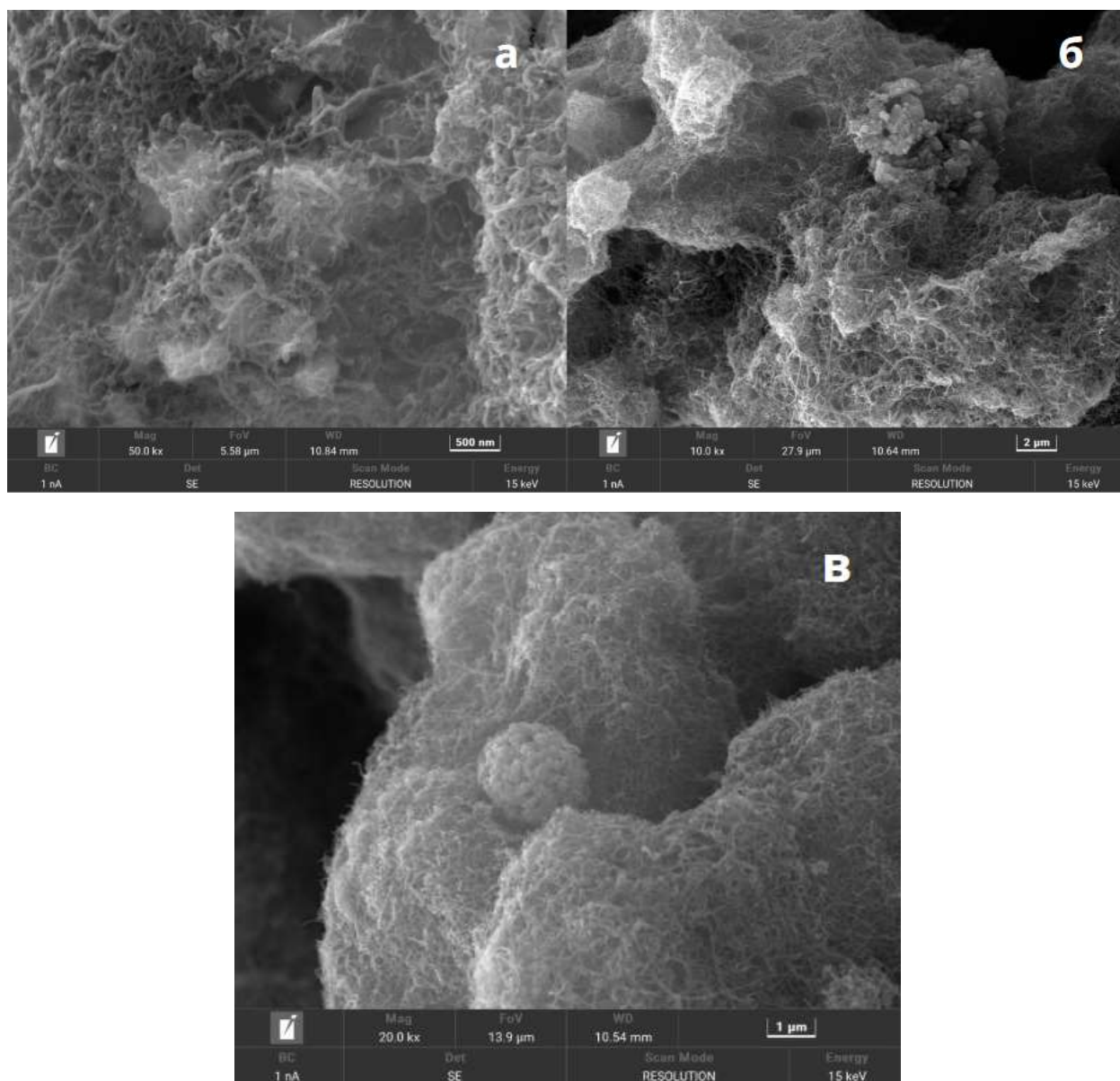


Рисунок 3.2 СЕМ знімки ВНТ оброблених в атмосфері водню за температур 300, 600 та 700 °С; збільшення мікроскопу 500-2000 нм.

3.2 Характеризація ВНТ методом рентгенівської дифракції

Структурні характеристики вуглецевих нанотрубок (ВНТ), а також вплив температурної обробки на їх кристалічну будову, було встановлено за допомогою рентгенівської дифракції (РФА) та раманівської спектроскопії. Наведені методи дозволяють всебічно охарактеризувати ступінь впорядкованості вуглецевих структур, наявність домішкових фаз, дефектність та розмір кристалітів. Отримані рентгенівські дифрактограми представлені на рис. 3.3.

На дифрактограмах зразків чітко ідентифіковано основні дифракційні максимуми, що відповідають рефлексам від графеноподібної структури: $C(002)$, $C(100)$ та $C(004)$, а також металевої фази $Ni(111)$, залишкової після синтезу ВНТ на нікелевому каталізаторі. Найбільш інтенсивний рефлекс $C(002)$, розташований поблизу $2\theta \approx 26^\circ$, пов'язаний із міжплощинним відбиттям від графенових шарів, орієнтованих перпендикулярно до осі нанотрубки.

На основі аналізу ширини та положення піка $C(002)$ було розраховано середню міжплощинну відстань $d_{C(002)}$ за рівнянням Вульфа-Брега та товщину впорядкованої графенової стінки $L_{C(002)}$, що є характеристикою розміру кристалічної області в радіальному напрямку, за рівнянням Дебая-Шерера. Знаючи значення $L_{C(002)}$ та $d_{C(002)}$, було визначено середню кількість графенових шарів у стінці нанотрубки шляхом ділення товщини кристалічної області на міжшарову відстань [33].

У діапазоні кутів $2\theta \approx 42\text{--}45^\circ$ спостерігається перекриття двох піків — $C(100)$, який відповідає середньому розміру бездефектних ділянок у площині графенових шарів, та $Ni(111)$, що відповідає кристалічному нікелю. Для визначення внеску кожної фази було проведено деконволюцію комплексного піка з подальшим розділенням компонентів, що дозволило розрахувати середній розмір бездефектних доменів у площині графенових шарів $L_{C(100)}$, а

також середній розмір нікелевих наночастинок $L_{C(111)}$ за відповідними співвідношеннями [33].

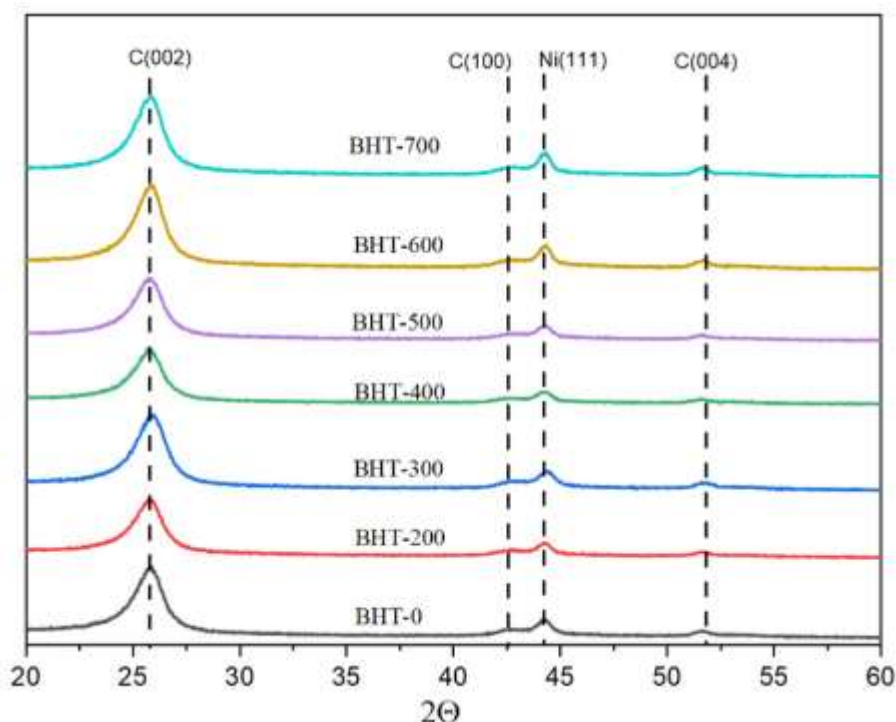


Рисунок 3.3: Дифрактограми ВНТ оброблених в атмосфері водню за температур 200-700 °С; Діапазон вимірювання 20-60 2θ ; крок виміру 0,03 2θ ; час виміру одного кроку 10 с.

Аналіз отриманих результатів, узагальнений у таблиці 3.1, свідчить про те, що структурні параметри зразків ВНТ, оброблених у широкому температурному діапазоні, залишаються близькими до вихідного матеріалу. Виявлені відмінності є несуттєвими та лежать у межах експериментальної похибки ($\Delta L=0,3$ нм). Це свідчить про термічну стабільність графеноподібної структури нанотрубок, а також про збереження кристалічної впорядкованості навіть після обробки у водневій атмосфері.

Варто звернути увагу на певну розбіжність між значеннями товщини стінки ВНТ, визначеної методом рентгенівської дифракції, та результатами, отриманими за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ). Зокрема, значення, отримані з дифрактограм, є помітно нижчими, що

пояснюється принциповими відмінностями методів: РФА фіксує лише високоорганізовані, кристалічні ділянки, тоді як ТЕМ забезпечує візуалізацію як кристалічних, так і дефектних або частково аморфних графенових шарів. Таким чином, у результатах ТЕМ обрахунок включає додаткові неупорядковані області, що призводить до завищення розрахованої товщини стінки порівняно з дифракційним методом. Така розбіжність є типовою для аналізу наноструктурованих вуглецевих матеріалів і повинна враховуватись при порівнянні даних, отриманих різними методами.

Таблиця 3.1

Структурні характеристики ВНТ відновлених за різних температур. $d_{C(002)}$ - міжплощинна відстань, Å; $L_{C(002)}$ - товщина стінки, нм; $L_{C(100)}$ - розмір бездефектних ділянок, нм; $L_{Ni(111)}$ - розмір частинок нікелю, нм; n - кількість шарів.

Каталізатор	$d_{C(002)}$, Å	$L_{C(002)}$, нм	$L_{C(100)}$, нм	$L_{Ni(111)}$, нм	n
ВНТ	3,68	4,7	14,9	12,5	13
ВНТ-200	3,56	4,6	15	13,2	13
ВНТ-300	3,54	4,5	16	11,3	13
ВНТ-400	3,56	4,5	15	12,3	13
ВНТ-500	3,55	4,5	15,1	12,7	13
ВНТ-600	3,55	4,6	13,4	13,9	13
ВНТ-700	3,55	4,6	12,9	15	13

3.3 Характеризація ВНТ методами Раманівської спектроскопії та термопрограмованої десорбції

Раманівська спектроскопія, як високочутливий метод дослідження вуглецевих матеріалів, була використана для визначення ступеня дефектності структури вуглецевих нанотрубок (ВНТ), оброблених у водневій атмосфері в діапазоні температур від 200 до 700 °С. На рисунку 3.4(а) наведено раманівські спектри зразків після термічної обробки. У спектрах чітко спостерігаються характерні спектральні D та G-смуги у межах 1000–2000

cm^{-1} , а також вищі гармоніки та комбінаційні смуги 2D, 2G та D+G у діапазоні $2500\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$.

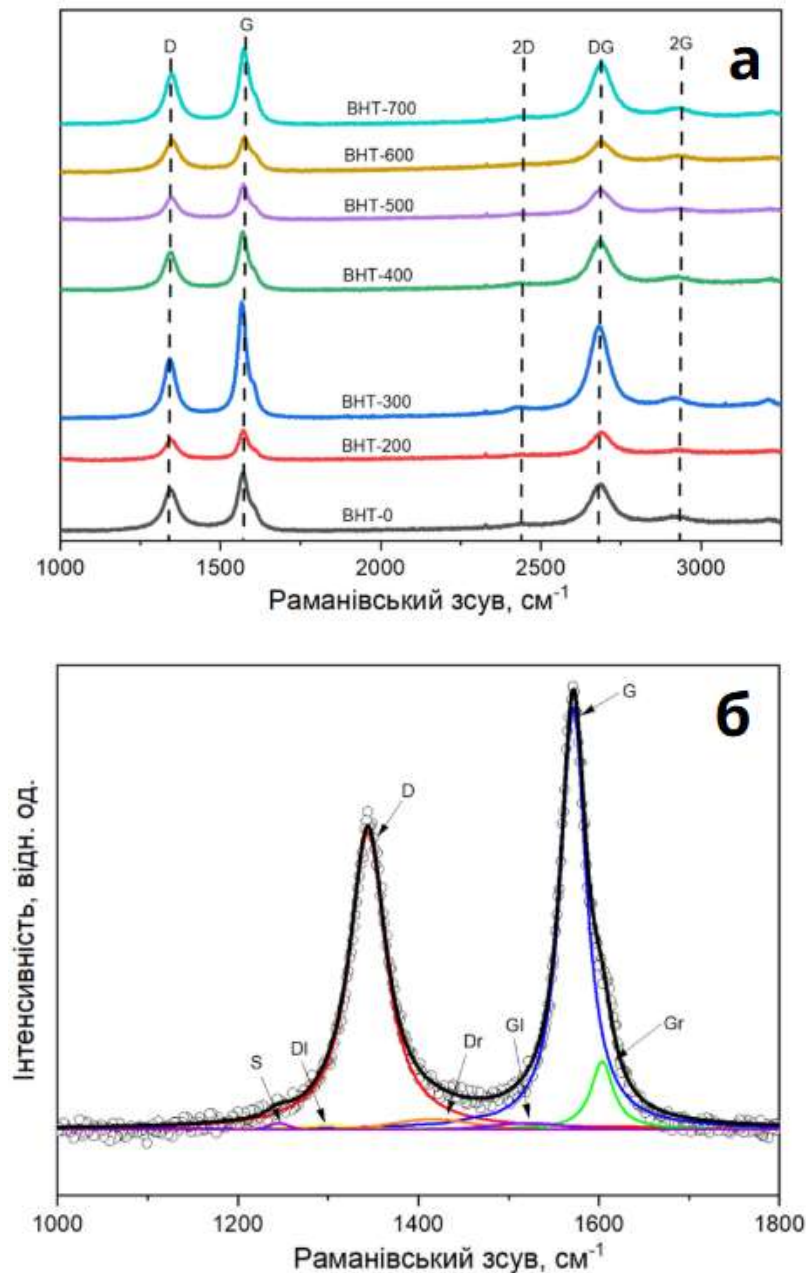


Рисунок 3.4: Раманівські спектри ВНТ оброблених в атмосфері водню за температур $200\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а); Деконволюція D- та G- спектральних ліній (б); Діапазон вимірювання $1000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$; довжина хвилі лазера 488 nm .

Основний аналіз було зосереджено на D- та G-смугах, які є маркерами ступеня кристалічної впорядкованості та дефектності вуглецевої структури. G-смуга (приблизно на 1595 cm^{-1}) відповідає коливанням в площині sp^2 -

зв'язаних атомів вуглецю в ідеальних графенових ділянках. Натомість D-смука (поблизу 1377 см^{-1}) відповідає порушенням симетрії кристалічної решітки та виникає через наявність дефектів — таких як функціональні групи, крайові атоми, структурні розриви тощо.

З метою підвищення точності аналізу спектри були деконволювані згідно з методом, описаним у літературі [34], що передбачає розділення кожної з D- та G-смуг на три складові: D_l, D, D_r та G_l, G, G_r відповідно. Такий підхід дозволяє розрізнити дефекти різної природи та локалізації (наприклад, валентні розриви, крайові дефекти, домішкові атоми тощо) рис.3.4 (б).

Одним із найпоширеніших і найбільш інформативних параметрів, який використовується для оцінки дефектності наноматеріалів, є співвідношення інтенсивностей D- до G-смуг (I_D/I_G). Це співвідношення є зворотно пропорційним до ступеня кристалічності: для ідеально впорядкованих нанотрубок значення I_D/I_G зазвичай не перевищує $\sim 0,1$ [35]. Для зразків, представлених у даній роботі, оброблених в атмосфері водню за температур 200–700 °С, спостерігаються значно вищі значення I_D/I_G , наведені в таблиці 3.2, що свідчить про суттєву дефектність структури навіть після термічної обробки.

Таблиця 3.2

Залежність співвідношення D- до G- ліній (I_D/I_G) від температури обробки ВНТ у відновній атмосфері.

	ВНТ-0	ВНТ-200	ВНТ-300	ВНТ-400	ВНТ-500	ВНТ-600	ВНТ-700
I_D/I_G	1,14	0,98	0,70	0,87	0,90	1,36	0,92

Температурна залежність I_D/I_G має складну природу, що пов'язана із одночасними процесами десорбції функціональних груп із поверхні ВНТ та

частковою кристалізацією. За результатами термічного аналізу методом програмованої температурної десорбції (рис. 3.5), встановлено, що в температурному діапазоні до 300 °С переважно десорбуються карбоксильні групи, локалізовані на краях нанотрубок. Карбоксильні групи не роблять суттєвого внеску у загальну кількість дефектів, що пояснює відносну стабільність I_D/I_G на початковому етапі нагрівання.

При підвищенні температури до 300–600 °С відбувається десорбція більш стабільних гідроксильних та лактонних груп. Їх видалення спричиняє порушення sp^2 -гібридизації та генерацію валентних дефектів, що зумовлює зростання інтенсивності D-смуги та, відповідно, збільшення I_D/I_G .

У діапазоні 600–1000 °С продовжується десорбція залишкових карбоксильних фрагментів, а за температур 700 °С і вище починають домінувати процеси кристалізації вуглецевої структури, що супроводжується зменшенням кількості дефектів. Це підтверджується зменшенням інтенсивності D-смуги відносно G-смуги та, відповідно, зниженням I_D/I_G при високотемпературній обробці.

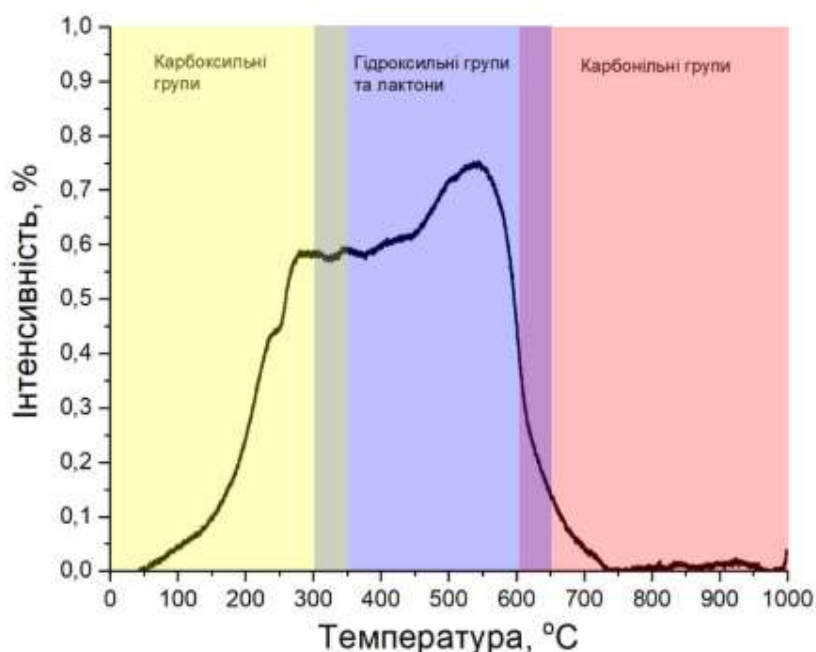


Рисунок 3.5: Термопрограмована десорбція вихідних ВНТ.

Таким чином, зміна співвідношення I_D/I_G із підвищенням температури обробки ВНТ відображає вплив багатьох процесів, зокрема дефектоутворенням через втрату функціональних груп та термічною рекристалізацією структури. Результати узгоджуються з даними рентгенівської дифракції табл. 3.1.

3.4 Характеризація ВНТ методом адсорбції/десорбції азоту

Ізотерми адсорбції/десорбції азоту для зразків вуглецевих нанотрубок (ВНТ), представлених на рисунку 3.6, відповідають ізотермам IV типу згідно з класифікацією Міжнародного союзу теоретичної та прикладної хімії (IUPAC), що є типовим для мезопористих матеріалів [36]. Такий тип ізотерми вказує на наявність розвинутої пористої структури з діаметром пор у межах 2–50 нм, що відповідає критеріям мезопористості.

На початковій ділянці ізотерми, при дуже низьких значеннях відносного тиску ($p/p_0 < 0,01$), спостерігається різке зростання об'єму адсорбованого азоту, що свідчить про незначну кількість мікропор у структурі матеріалу, які, ймовірно, локалізуються між шарами нанотрубок або у дефектних ділянках. Далі, у проміжку відносного тиску $0,01 < p/p_0 < 0,9$, криві адсорбції зростають більш плавно, що відповідає поступовому заповненню мезопор.

Наявність чітко вираженої петлі гістерезису у діапазоні відносного тиску $0,45 < p/p_0 < 1$, характерна для мезопористих структур, і свідчить про капілярну конденсацію азоту в порожнинах трубчастої або щілинної геометрії. Така поведінка також може бути пов'язана з пористістю, створеною в результаті попередньої хімічної функціоналізації ВНТ, що викликала розширення міжтрубкових зазорів та збільшення внутрішнього об'єму.

На ділянці ізотерми $p/p_0 > 0,9$, де об'єм адсорбованого азоту різко зростає, відзначається наявність макропористих елементів у структурі зразка.

Це можуть бути міжагрегатні простори або залишкові порожнечі внаслідок нерівномірного упакування нанотрубок.

Кількісна оцінка питомої поверхні проводилась із використанням класичного рівняння БЕТ у відповідному лінійному діапазоні ізотерми. Розрахована питома площа поверхні склала $117 \text{ м}^2/\text{г}$, що є типовим значенням для функціоналізованих багатошарових ВНТ і вказує на розвинену поверхню.

Таким чином, результати адсорбції/десорбції азоту підтверджують, що оброблені ВНТ мають розвинену мезо- та макропористу структуру із незначним внеском мікропор, що є сприятливим фактором для використання таких матеріалів у якості каталізаторів.

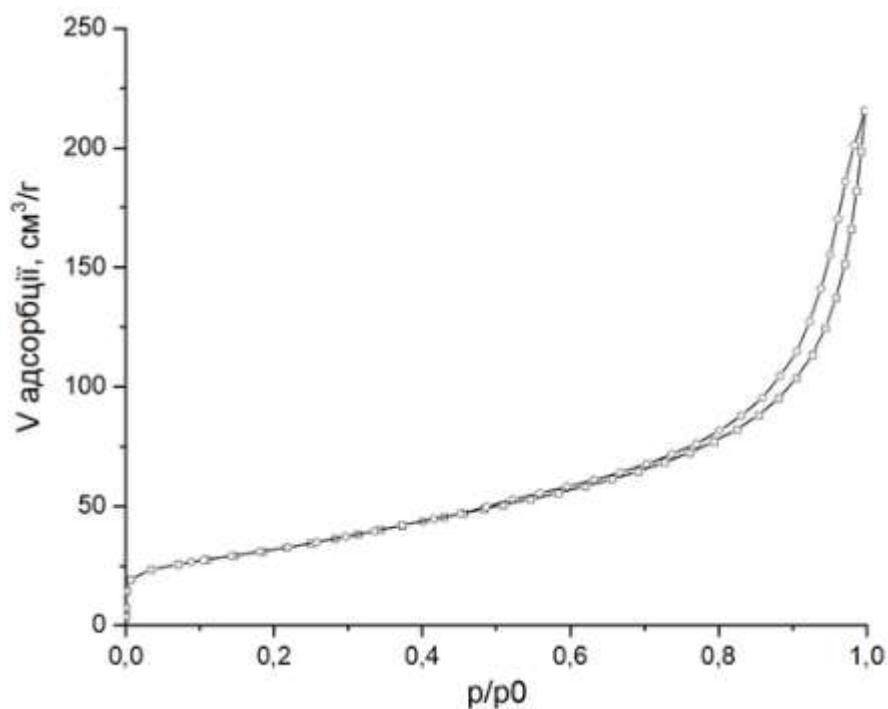


Рисунок 3.6: Адсорбція/десорбція азоту на вихідних ВНТ; наважка зразка 176 мг.

3.5 Характеризація ВНТ методом інфрачервоної спектроскопії

На рисунку 3.7 зображено Фур'є-спектри інфрачервоного випромінювання (FTIR) для вихідних вуглецевих нанотрубок та нанотрубок, оброблених в атмосфері водню. Спектри FTIR дозволяють вивчити функціональні групи, що присутні на поверхні ВНТ, а також забезпечують інформацію про їх хімічну структуру та взаємодії.

У спектрі ВНТ спостерігається широка смуга, що знаходиться на 3435 см^{-1} , яка відповідає валентним та деформаційним коливанням гідроксильних груп (-OH), що утримують воду на поверхні нанотрубок. Ця смуга є характерною ознакою гідрофільних поверхневих груп, які можуть утворювати водневі зв'язки з молекулами води [37,38].

Смуга при 1630 см^{-1} вказує на валентні коливання карбонільних груп (C=O), що є типовими для органічних функціональних груп [37,38], таких як альдегіди, кетони або естерні з'єднання, які можуть бути присутніми на поверхні нанотрубок після їх попередньої обробки.

Смуга на 2956 см^{-1} відповідає валентним коливанням метильних груп (-CH₃), що є частиною різних органічних функціональних груп, зокрема, естерів або алкілгруп, які можуть бути прикріплені до поверхні нанотрубок під час їх обробки або функціоналізації [37,38].

Дві смуги при 2923 см^{-1} і 2853 см^{-1} вказують на валентні коливання метиленових груп (-CH₂-), що належать до асиметричних та симетричних коливань C-H зв'язків у вуглецевих ланцюгах [37,38]. Вони свідчать про наявність ланцюгів вуглецю з насиченими зв'язками, характерними для органічних функціональних груп.

Деформаційні коливання метиленових груп спостерігаються при 1384 см^{-1} і 1450 см^{-1} відповідно, що також є характерним для вуглецевих матеріалів з наявністю органічних груп на поверхні [37,38].

Множинні смуги в діапазоні 1830–1460 cm^{-1} відносяться до валентних коливань зв'язків С-С у sp^2 -гібридизованих вуглецевих атомах, що характерно для структури графітоподібних матеріалів та нанотрубок [37,38], а також смуги можуть бути результатом валентних коливань зв'язків в карбоксильних, карбонільних та естерних групах, які можуть виникати після хімічної функціоналізації або окиснення нанотрубок.

Смуги при 1235 cm^{-1} та 1046 cm^{-1} вказують на валентні коливання О-Н та С-О зв'язків, що є характерними для гідроксильних та етерних груп на поверхні ВНТ [37,38].

Крім того, смуги в діапазоні 1000-500 cm^{-1} належать коливанням С=C зв'язків, які утворюються в аморфному вуглеці[37,38]. Піки вказують на наявність дефектних ділянок на поверхні нанотрубок, де спостерігається відсутність чіткої організованої структури.

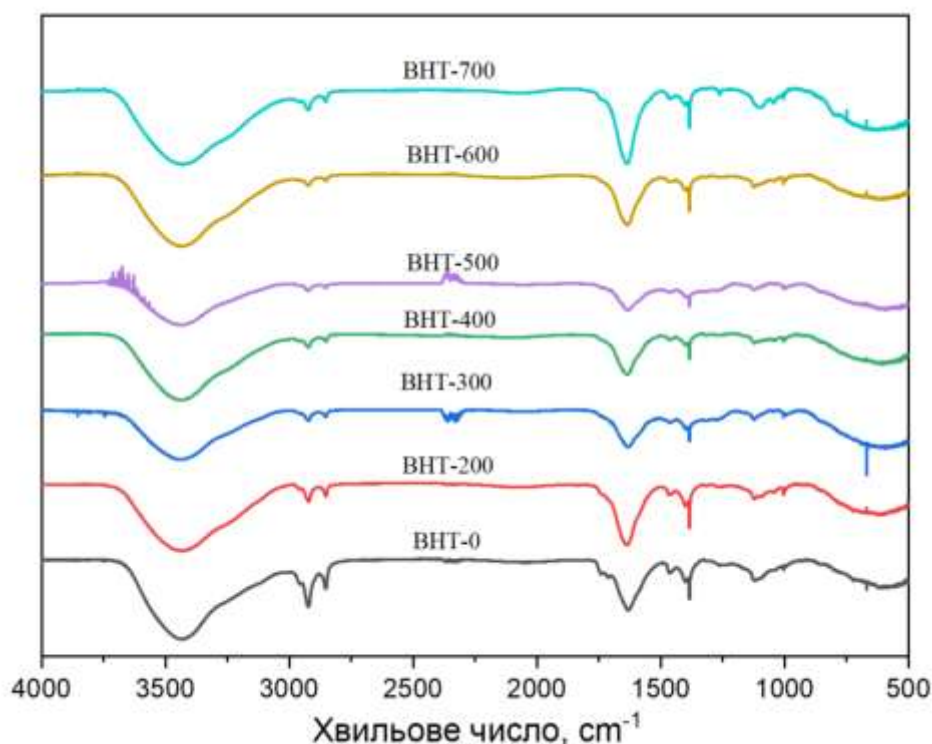


Рисунок 3.7: Фур'є-спектри інфрачервоного випромінювання вихідних ВНТ та ВНТ відновлених у водню.

3.6 Гідрування етилену на ВНТ оброблених за різних температур в атмосфері водню

В ході дослідження каталітичної активності вуглецевих нанотрубок було встановлено, що неактивовані ВНТ не проявляють каталітичної активності у реакції гідрування етилену. Обробка ВНТ в атмосфері водню призводить до появи каталітичної активності. Дані, представлені в таблиці 3.3, підтверджують, що вуглецеві нанотрубки без попередньої активації не здатні ініціювати перетворення етилену на інші сполуки [39].

Таблиця 3.3

Швидкість перетворення етилену від температури активації в атмосфері водню. Швидкість перетворення етилену визначалась за температури 150 °С.

T, °C	r, (μмоль*с ⁻¹ *м ⁻²)	m, (г)
необроблені ВНТ	0	0,198
ВНТ-200	0	0,201
ВНТ-300	1,52	0,0067
ВНТ-400	0,24	0,0102
ВНТ-500	0,14	0,0297
ВНТ-600	0,27	0,0302
ВНТ-700	0,21	0,0253

На рисунку 3.8 продемонстровано вплив температури активації вуглецевих нанотрубок в атмосфері водню (H₂) на швидкість перетворення етилену (rC₂). Каталітична активність ВНТ проявляється лише після їх активації воднем за температури 300 °С. У цьому випадку швидкість перетворення етилену для відповідного зразка становить 1,52 μмоль/с·м². Збільшення температури активації до 700 °С спричиняє суттєве зменшення швидкості реакції до 0,21 μмоль/с·м². Це вказує на те, що з підвищенням температури обробки каталізатора вуглецеві нанотрубки зазнають структурних та функціональних змін, що призводить до зниження їх ефективності у процесі гідрування етилену.

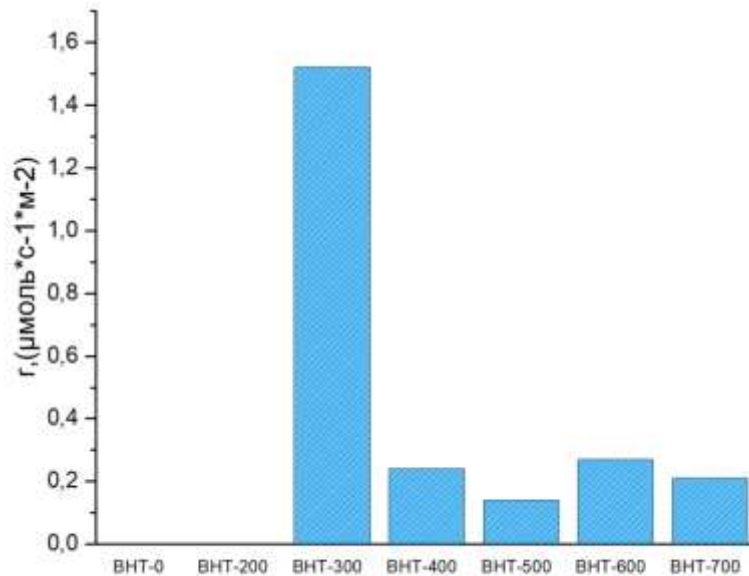


Рисунок 3.8: Залежність швидкості перетворення етилену за температури 150 °С від температури активації в атмосфері водню; склад газової суміші 0.1 бар C₂H₄, 0.9 бар H₂ за швидкості потоку 20-100 мл/хв;

Побудований графік оберненої залежності логарифму швидкості перетворення ($\ln(r)$) від температури реакції ($1000/T$) для кожного зразка, що зображено на рис. 3.9(a), надає змогу детальніше проаналізувати механізм реакції. Одержана лінійна залежність дозволяє застосувати похідну рівняння Ареніуса, яке описує температурну залежність швидкості хімічних реакцій:

$$\ln(r) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (3.1)$$

де, r - швидкість каталітичної реакції, мкмоль/(с·м²); A - передекспоненціальний множник; E_a - ефективна енергія активації, Дж/моль; R -універсальна газова стала, 8,31 Дж/(моль·К); T - температура реакції, К.

Це рівняння дозволяє визначити ефективну енергію активації (E_a) та передекспоненціальний множник (A), які є важливими характеристиками для опису кінетики хімічної реакції.

На рисунку 3.9(б) показано графік, на якому спостерігається відсутність компенсаційного ефекту, притаманного системам з одним механізмом реакції.

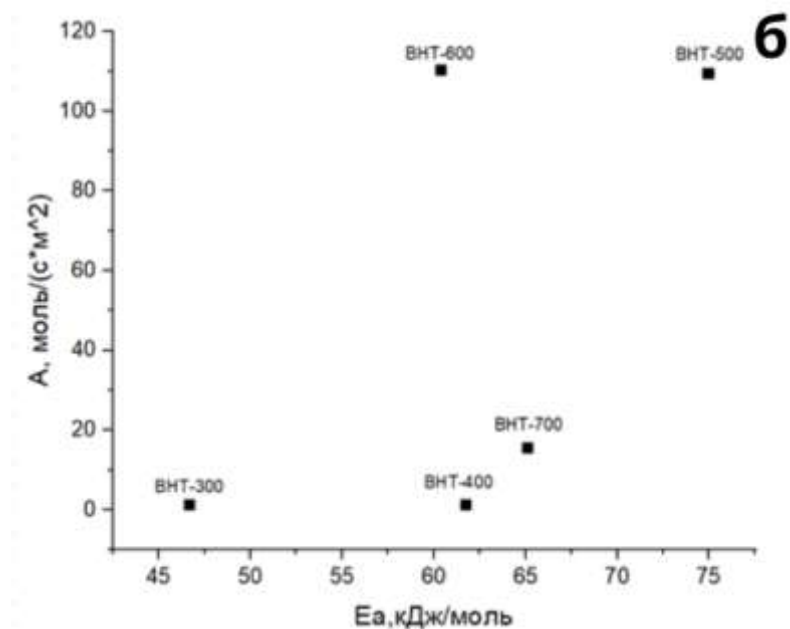
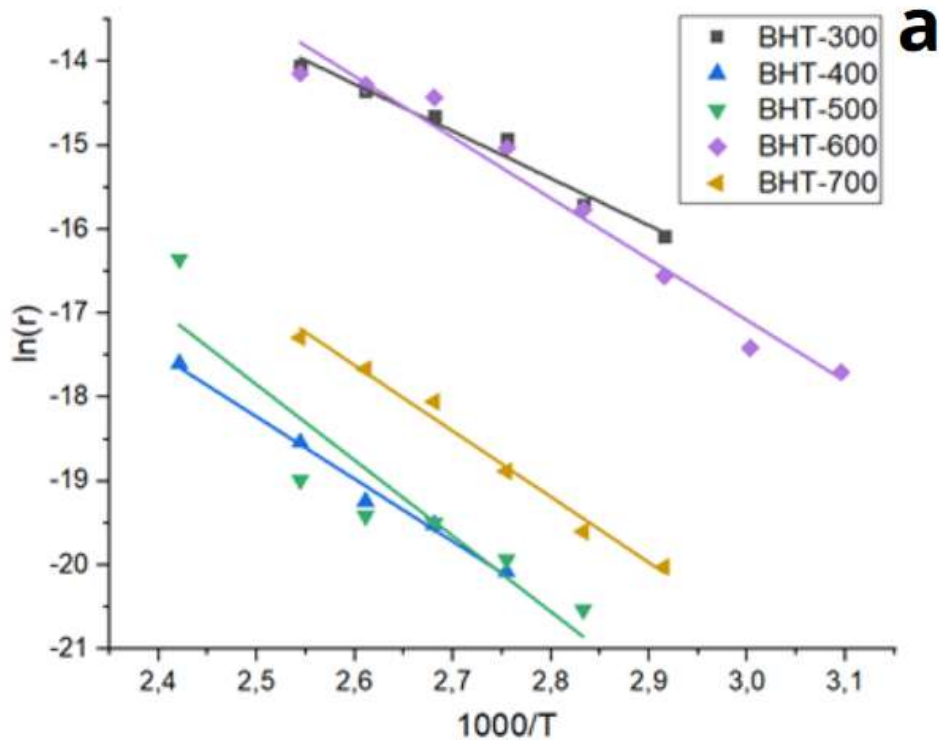


Рисунок 3.9. Залежність логарифму швидкості перетворення від температури реакції (а); співвідношення ефективної енергії активації та предекспоненціального множника (б).

Компенсаційний ефект зазвичай з'являється у випадку, коли зміни температури реакції впливають на швидкість реакції через один механізм, і для таких систем можна побудувати лінійну залежність між логарифмом передекспоненціального множника та ефективної енергії активації. Однак у нашому випадку наявність кількох факторів, які змінюються залежно від температури обробки каталізатора, вказує на складність механізму реакції. Це може бути результатом зміни структурних характеристик нанотрубок та впливу функціональних груп, що утворюються або відщеплюються в процесі активації.

3.7 Аналіз результатів

Каталітична активність вуглецевих нанотрубок (ВНТ) залежить від кількох факторів, зокрема від температури термічної обробки, яка має істотний вплив на фізико-хімічні характеристики матеріалу. Встановлено, що термічна обробка ВНТ в відновлювальній атмосфері суттєво активує їх, при цьому найбільша швидкість перетворення етилену спостерігається для зразків, що були оброблені за температури 300 °С. Це свідчить про оптимальну активність каталізаторів при цій температурі, що може бути пов'язано з оптимальним співвідношенням між кількістю активних центрів і стабільністю структури ВНТ.

Аналіз змін у структурних та функціональних характеристиках нанотрубок, проведений за допомогою фізико-хімічних методів (включаючи рентгенівську дифракцію, раманівську спектроскопію, FTIR-аналіз), показав, що присутність карбоксильних груп на поверхні нанотрубок інгібує реакцію гідрування етилену. Це можна пояснити тим, що ці функціональні групи перешкоджають утворенню активних центрів, які необхідні для ефективної сорбції молекул етилену та водню. Виявлено, що карбоксильні групи відщеплюються вже за температури до 300 °С, що частково пояснює відсутність каталітичної активності у зразків, не оброблених при вищих температурах.

Подальші дослідження показали, що активними центрами для сорбції етилену та водню є дефекти в структурі ВНТ, зокрема валентні дефекти, які розташовані поруч з карбонільними та гідроксильними групами. Це співпадає з результатами, отриманими в літературних джерелах [39], де також вказується, що наявність дефектів у структурі вуглецевих наноматеріалів є важливим чинником, який впливає на їх каталітичні властивості. Дефекти графенових шарів, створюють активні центри, які здатні взаємодіяти з молекулами газу, що сприяє каталізу.

Збільшення температури активації ВНТ вище за 300 °C призводить до суттєвих змін у структурі матеріалу. Під впливом високої температури відбувається зменшення кількості гідроксильних та карбонільних функціональних груп. Подальше збільшення температури також веде до кристалізації графенових шарів, що може спричинити зниження активності вуглецевих нанотрубок. Кристалізація графенових шарів за високих температур, хоча й покращує структуру матеріалу в плані механічної міцності, однак знижує кількість доступних активних центрів для взаємодії з молекулами реагентів.

Таким чином, оптимізація температури термічної обробки є критично важливою для досягнення максимальної каталітичної активності ВНТ. Температура активації 300 °C виявляється оптимальною для підтримання необхідної кількості дефектів та наявності достатньої кількості функціональних груп, що дозволяють забезпечити високу швидкість перетворення етилену. Подальше підвищення температури знижує активність через деградацію функціональних груп та структурні зміни в графенових шарах.

ВИСНОВКИ

Структурні та функціональні характеристики вихідних вуглецевих нанотрубок (ВНТ) та зразків, оброблених за температур 200-700 °С, були досліджені за допомогою таких методів, як трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ), скануюча електронна мікроскопія (СЕМ), рентгенівська дифракція (РФА), раманівська спектроскопія, адсорбція/десорбція азоту, термопрограмована десорбція та інфрачервона спектроскопія (ІЧ). Ці методи дозволили всебічно охарактеризувати структуру, функціональні групи та пористість нанотрубок, а також виявити основні фактори, що впливають на їх каталітичні властивості.

Каталітичні властивості ВНТ були досліджені на модельній реакції гідрування етилену. Результати показали, що каталітична активність ВНТ значно залежить від умов активації, зокрема від температури обробки. Найвищу швидкість перетворення етилену ($1,52 \mu\text{моль/с}\cdot\text{м}^2$) було досягнуто за температури 300 °С, що кратно вище за швидкість перетворення для зразків, оброблених за інших температур. Цей ефект можна пояснити змінами в структурі та функціональних властивостях ВНТ, які впливають на доступність активних центрів для реагентів.

Важливу роль у цьому процесі відіграє функціональний склад поверхні ВНТ, зокрема співвідношення карбоксильних, карбонільних та лактонних груп. Ці групи є важливими для визначення активності нанотрубок, оскільки вони можуть служити як центри для сорбції молекул реагентів. У той час як карбоксильні групи інгібують реакцію гідрування, відщеплення цих груп за температури до 300 °С сприяє зменшенню бар'єру для активних центрів і підвищенню каталітичної активності.

Також важливим фактором є дефектність поверхні ВНТ. Кількість та розташування дефектів у структурі нанотрубок визначає їх здатність взаємодіяти з молекулами етилену та водню. Зміна дефектності за

допомогою термічної обробки, зокрема створення вуглецевих вакансій або інших дефектів у графенових шарах, може суттєво збільшити каталітичну активність.

Подальші дослідження дозволять краще зрозуміти вплив умов термічної обробки на каталітичні властивості ВНТ, а також створити ефективніші методи їх активації для досягнення ще вищої каталітичної активності. Вивчення різних температур обробки та їх впливу на фізико-хімічні характеристики відкриває можливості для використання вуглецевих нанотрубок як альтернативи металічним каталізаторам у реакціях гідрування, що має важливе значення для розвитку більш екологічних і ефективних технологій у хімічній промисловості.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Primo, A.; Neatu, F.; Florea, M.; Parvulescu, V.; Garcia, H. *Graphenes in the Absence of Metals as Carbocatalysts for Selective Acetylene Hydrogenation and Alkene Hydrogenation*. Nat. Commun. **2014**, *5*, 1–7.
2. Akhmedov, V.; Aliyev, A.; Bahmanov, M.; Ahmadov, V.; Tagiyev, D. *Kinetics of Phenylacetylene Selective Hydrogenation to Styrene over Metal-Free Polymeric Carbon Nitrides*. Appl. Cat. A: General **2018**, *565*, 13-19.
3. Yan, Y.; Miao, J.; Yang, Z.; Xiao, F.; Yang, H. B.; Liu, B.; Yang, Y. *Carbon Nanotube Catalysts: Recent Advances in Synthesis, Characterization and Applications*. Chem. Soc. Rev. **2015**, *44*, 3295–3346.
4. Espinosa C. J.; Álvaro M.; Dhakshinamoorthy A.; Navalón S.; García H. *Engineering Active Sites in Reduced Graphene Oxide*. ACS Sustainable Chem. Eng. **2019**, *7*, 15948-15956.
5. 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*, 1567-1571.
6. Trandafir, M. M.; Florea, M.; Neatu, F.; Primo, A.; Parvulescu, V.; Garcia, H. *Graphene from Alginate Pyrolysis as a Metal-Free Catalyst for Hydrogenation of Nitro Compounds*. ChemSusChem **2016**, *9*, 839–844.
7. Sazama, P.; Pastvova, J.; Rizescu, C.; Tirsoaga, A.; Parvulescu, I. V.; Garcia, H.; Kobera, L.; Seidel, J.; Rathousky, J.; Klein, P.; Jirka, I.; Moravkova, J.; Blechta, V. *Catalytic Properties of 3D Graphene-Like Microporous Carbons Synthesized in a Zeolite Template*. ACS Catal. **2018**, *8*, 1779–1789.
8. Yalcin, K.; Kurtoğlu-Öztulum, S. F.; Oztuna, F. E. S.; Kanat, G. H.; Unal, U.; Uzun A.; *Active Sites and Their Individual Turnover Frequencies for Ethylene Hydrogenation on Reduced Graphene Aerogel*. Langmuir **2024**, *40*, 4044-4053.

9. Wu, H.; Bandaru, S.; Liu, J.; Li, L.; Jin L. *Mechanism of CO₂ Conversion into Methanol and Methane at the Edge of Graphitic Carbon Nitride Sheet: A First-Principle Study*. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *169*, 73-81.
10. Liu, R.; Zhao, N.; Li, F.; Chen, C.; Xiao, F.; Song Q. *Nitrogen-Functionalized Reduced Graphene Oxide as Carbocatalysts with Enhanced Activity for Polyaromatic Hydrocarbon Hydrogenation*. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 1217–1226.
11. Bychko, I. B.; Abakumov, A. A.; Nikolenko, A.; Selyshchev, O. V.; Zahn, D. R. T.; Khavrus, V. O.; Tang, J.; Strizhak, P. E. *Ethane Direct Dehydrogenation over Carbon Nanotubes and Reduced Graphene Oxide*. *J. Catal.* **2021**, *6(34)*, 8981-8984.
12. Sun, L.; Zong, Z.; Kou, J.; Zhang, L.; Ni, Z.; Yu, G.; Chen, H.; Wei, X.; Lee C. *Activated Carbon-Catalyzed Hydrogenation of Polycyclic Arenes*. *Energy Fuels* **2004**, *18*, 1500–1504.
13. Sun, L.; Wei, X.; Liu, X.; Zong, Z.; Li, W.; Kou, J. *Selective Hydrogen Transfer to Anthracene and Its Derivatives over an Activated Carbon*. *Energy Fuels* **2009**, *23*, 4877–4882.
14. Zhang, P.; Song, X.; Yu, C.; Gus, J.; Qiu, J. *Biomass-Derived Carbon Nanospheres with Turbostratic Structure as Metal-Free Catalysts for Selective Hydrogenation of o-Chloronitrobenzene*. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5*, 7481-7485.
15. Wu, J.; Wen, C.; Zou, X.; Jimenez, J.; Sun, J.; Xia, Y.; Rodrigues, M. F.; Vinod, S.; Zhong, J.; Chopra, N.; Odeh, I.; Ding, G.; Lauterbach, A. J.; Ajayan, M. P. *Carbon Dioxide Hydrogenation over a Metal-Free Carbon-Based Catalyst*. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4497-4503.
16. Gao, R.; Pan, L.; Lu, J.; Xu, J.; Zhang, X.; Wang, L.; Zou J. *Phosphorus-Doped and Lattice-Defective Carbon as Metal-Like Catalyst for Selective Hydrogenation of Nitroarenes*. *ChemCatChem* **2017**, *9*, 4287-4294.

17. Shan, J.; Sun, X.; Zheng, S.; Wang, T.; Zhang, X.; Li G. *Graphitic N-Dominated Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as Efficient Metal-Free Catalysts for Hydrogenation of Nitroarenes*. *Carbon* **2019**, *146*, 60-69.
18. Xiong, W.; Wang, Z.; He, S.; Hao, F.; Yang, Y.; Lv, Y.; Zhang, W.; Liu, P.; Luo, H. *Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as a Highly Active Metal-Free Catalyst for Nitrobenzene Hydrogenation*. *Applied Catalysis B: Environment and Energy* **2020**, *260*, 118105.
19. Chen, X.; Shen, Q.; Li, Z.; Wan, W.; Chen, J.; Zhang, J. *Metal-Free H₂ Activation for Highly Selective Hydrogenation of Nitroaromatics Using Phosphorus-Doped Carbon Nanotubes*. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 654–666.
20. Li, G.; Zheng, S.; Wang, L.; Zhang, X. *Metal-Free Chemoselective Hydrogenation of Nitroarenes by N-Doped Carbon Nanotubes*. *ACL Omega* **2020**, *5*, 7519–7528.
21. Chi, Y.; Zheng, S.; Zhang, X.; Li, G.; *Chitosan Derived N-Doped Carbon Nanotubes for Selective Hydrogenation of Nitroarenes to Anilines*. *Int. J. of Hydrogen Energy*. **2021**, *46*, 36124–36136.
22. Bychko, I. B.; Abakumov, A. A.; Lemesh, N. V.; Strizhak, P. E. *Catalytic Activity of Multi-Wall Carbon Nanotubes in the Acetylene Hydrogenation*. *ChemCatChem* **2017**, *9*, 4470-4474.
23. Bychko, I. B.; Strizhak, P. E. *Carbon Nanotubes Catalytic Activity in the Ethylene Hydrogenation*. *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* **2018**, *26*, 804–809.
24. Primo, A.; Rendón-Patiño, A.; Bucur, C.; Jurca, A.; Cojocar, B.; Parvulescu, I. V.; Garcia, H. *Doped Microporous Graphitic Carbons as Metal-Free Catalysts for the Selective Hydrogenation of Alkynes to Alkenes*. *J. of Cat.* **2022**, *405*, 355-362.
25. 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*, 53095-53099.
26. Velikogne, S.; Resch, V.; Dertnig, C.; Schrittwieser, J. H.; Kroutil W. *Sequence-Based In-Silico Discovery, Characterisation, and Biocatalytic Application of a Set of Imine Reductases*. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 3236–3246.

27. Cailotto, S.; Mazzaro, R.; Enrichi, F.; Vomiero, A.; Selva, M.; Cattaruzza, E.; Cristofori, D.; Amadio, E.; Perosa, A. *Design of Carbon Dots for Metal-Free Photoredox Catalysis*. ACS Appl. Mater. Interfaces **2018**, *10*, 40560–40567.
28. Badreldin, A.; Abed, J.; Hassan, N.; El-Ghenymy, A.; Suwaileh, W.; Wubulikasimu, Y.; Ghouri, Z. K.; Youssef, K.; Kumar, D.; Elsaid, K.; Sargent, E. H.; Abdel-Wahab A. *Sulfide Interlayered Cobalt-Based Oxynitrides for Efficient Oxygen Evolution Reaction in Neutral pH Water and Seawater*. Appl. Cat. B Envir **2023**, *330*, 122599.
29. Miao, H.; Yusof, F.; Karim, M. S. Ab; Wu, B.; Sufian, R.; Ibrahim, M.Z.; Aziz, I.; Chen, D. *Interfacial Microstructure, Element Diffusion, Mechanical Properties and Metallurgical Bonding Mechanism of 316L-ALSi10Mg Multi-Material Parts Fabricated by Laser Powder Bed Fusion*. J Mater Res Technol A **2023**, *26*, 8351-8365.
30. 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*, 16380–16382.
31. Ahmad, M. S.; He, H.; Nishina, Y. *Selective Hydrogenation by Carbocatalyst: The Role of Radicals*. Org. Lett. **2019**, *21*, 8164–8168.
32. Lemesh, N.V.; Strizhak, P.E.; Tripolsky, A.I. *Effect of the Support of Nickel-Containing Catalysts for the Synthesis of Carbon Nanotubes on Their Internal and External Diameters*. Theor. Exp. Chem., **2013**, *49* (2), 121–125.
33. Bychko, I.; Abakumov, A.; Didenko, O.; Chen, M.; Tang, J.; Strizhak, P. *Differences in the structure and functionalities of graphene oxide and reduced graphene oxide obtained from graphite with various degrees of graphitization* J. Phys. and Chem. of Solids **2022**, *164*, 110614.
34. Rebelo, S. L. H.; Guedes, A.; Szeftczyk, M. E.; Pereira, A. M.; Araújo, J. P.; Freire C. *Progresses on the Raman spectra analysis of covalently functionalized multiwall carbon nanotubes: unraveling disorder on graphitic materials* Phys. Chem. Chem. Phys. **2016**, *18*, 12784-12796.

35. Tsai, J. T. H.; Tseng, A. A. *Defect reduction of multi-walled carbon nanotubes by rapid vacuum arc annealing*, *Journal of Experimental Nanoscience J. of Exper. Nano.* **2009**, *4*, 87-93.
36. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.
37. *Infrared Spectroscopy Analytical Chemistry Laboratory, ICT Prague*. Inst. Chem. Technol. Prague, **2007**.
38. *Infrared Spectroscopy Absorption Table // LibreTexts Chemistry* [Электронний ресурс]. – Режим доступу: <https://chem.libretexts.org/@go/page/22645> – Дата звернення: 4 травня 2025.
39. Bychko, I.B.; Strizhak, P.E. *Carbon nanotubes catalytic activity in the ethylene hydrogenation*, *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures* **2018**, *26* (12), 804-809.