

УДК 544.47:546.1:544.7

## КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

К.В. Войтко

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,  
вул. Генерала Наумова, 17, 03164, м. Київ-164, kvoitko@gmail.com*

*Висвітлено сучасний стан досліджень щодо каталізу вуглецевими нанотрубками (ВНТ) та їх модифікованими формами. Описані методи підвищення каталітичної здатності ВНТ та використання їх як каталізаторів хімічних реакцій. Проаналізовано зв'язок каталітичної активності ВНТ з їхніми структурними характеристиками та особливостями хімії поверхні. Наведено приклади застосування ВНТ у каталітичних процесах органічного синтезу, очищення стічних вод та атмосферних викидів.*

### Вступ

Каталітичні властивості вуглецевих матеріалів (активне вугілля (АВ), графіт, сажа тощо) здавна є важливим об'єктом фундаментальних та прикладних досліджень. Відкриття нанорозмірних форм вуглецю, зокрема вуглецевих нанотрубок (1991 р. [1]), дало початок сучасному етапу розвитку гетерогенного каталізу та ініціювало постановку теоретичних та експериментальних робіт нового рівня. Дослідження каталітичних властивостей ВНТ знаходяться на початковій стадії, але вже перші отримані результати свідчать про перспективу їх використання як, власне, каталізаторів, так і носіїв каталітичних матеріалів, виготовлених на їх основі. Застосування ВНТ у каталізі має ряд переваг перед “традиційними” вуглецевими матеріалами: 1) розвинена і доступна поверхня та мезопоруватість, що сприяє полегшеному масопереносу реагентів та продуктів реакції; 2) висока хімічна та механічна стійкість; 3) чистота зразків, що перешкоджає отруєнню каталізатора; 4) специфічна взаємодія “метал–носій”, що безпосередньо впливає на каталітичну активність та селективність [2].

Дослідження ВНТ як носіїв каталітичних матеріалів почалося майже відразу з їх відкриттям [3]. Заповнення порожнин ВНТ металами або їх комплексами є перспективним шляхом у цьому напрямі. Такі метали, як Fe, Co, Ni, Rh, Pd та Pt, імпрегновані у ВНТ, широко використовуються в реакціях гідрогенування алкенів та ненасичених альдегідів [4], розкладання вуглеводнів [5], а також як електроди для паливних елементів (окиснення метанолу, відновлення кисню тощо) [6,7]. У перерахованих реакціях ВНТ є активнішими за АВ щонайменше в 2–4 рази. Це пояснюється, в першу чергу, особливостями структури ВНТ, що сприяє наявності однорідної електронної густини, тому метал має змогу повністю вкривати доступну зовнішню та внутрішню поверхню і утворювати з нею міцний зв'язок. До того ж, проникнення реагентів у мезопористу структуру ВНТ відбувається легше, ніж у мікропори АВ. Особливе значення мають і розміри ВНТ. Так, після обробки ВНТ нітратною кислотою їхні розміри зменшуються від 100 до 5 нм, що підвищує каталітичну здатність приблизно на 20 % [2].

Проте, заповнення порожнин ВНТ металами є складною процедурою, що потребує великих затрат. Тому все частіше досліджують каталітичні властивості неімпрегнованих металами (нативних/вихідних) ВНТ. Якщо дія каталізаторів типу

“ВНТ–метал” зумовлена активністю імпрегнату, то механізм дії вихідних ВНТ поки що достеменно не встановлений. Так само, як і не є зрозумілим, чому в одних реакціях спостерігається висока каталітична активність ВНТ, а в інших вони залишаються інертними.

Оскільки більшість дослідників вважає, що зміна швидкості хімічної реакції при каталізі є наслідком проміжної взаємодії реагуючих речовин з каталізатором, то очевидною є умова наявності поверхневих груп, які вступають в реакції поверхневої взаємодії. Зокрема, активність ВНТ визначається кількістю хінонних та карбонільних груп в реакціях дегідрогенування органічних сполук та основних груп при окисненні  $H_2S$ ,  $NO_{(x)}$  та каталітичному озонуванні [8]. З іншого боку, функціональні групи (аналогічні поверхневим), що знаходяться в розчині, не завжди прискорюють реакцію; отже каталітична активність не може пояснюватися лише наявністю певних груп на поверхні. Тому важливу роль також відіграє геометрична відповідність параметрів реагуючих молекул та каталізатора. Огляд літератури свідчить, що каталітична здатність визначається обома факторами – структурою каталізатора та хімією його поверхні.

Важливо зазначити, що взаємодію каталізатора та реакційної системи, зазвичай, розглядають однобічно – як дію каталізатора на систему, тоді як взаємодією системи з каталізатором нехтують. Проте, було доведено, що в системі “ВНТ–реагенти” хімічне перетворення відбувається не лише між реагентами під дією ВНТ, але й поверхні нанотрубок під дією реагентів. В умовах проведення каталітичних реакцій можливе переміщення поверхневих атомів каталізатора, змінюються співвідношення компонентів у результаті взаємодії з реагентами, а також відбуваються хімічні перетворення у приповерхневому шарі. Численні спостереження показують, що такі зміни дійсно мають місце і приводять до суттєвих змін властивостей каталізатора. Найчастіше вплив реакційного середовища на властивості вуглецевих каталізаторів відбувається в Red/Ox-реакціях, в яких поверхнева взаємодія пов’язана із електронними переходами.

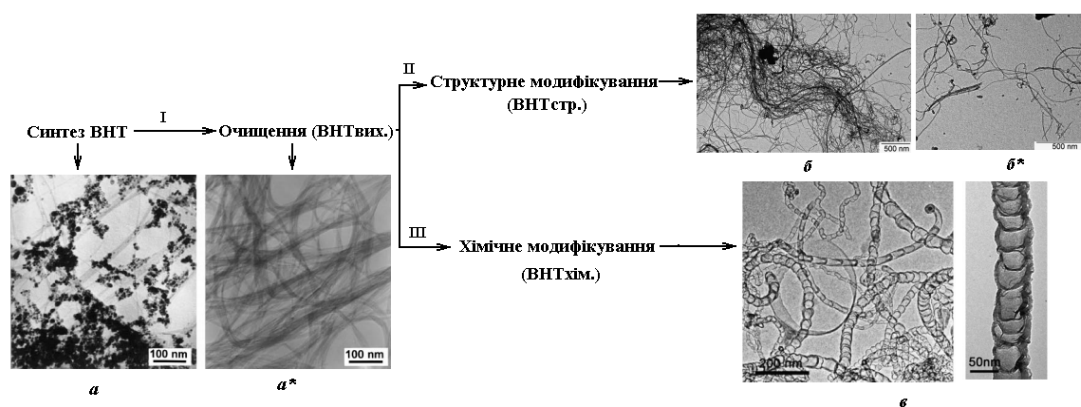
З огляду на зазначене, актуальним є не лише проведення ґрунтового аналізу літературних даних щодо каталітичної здатності ВНТ та їхніх модифікованих форм, але й висвітлення питання кореляції їхньої активності із хімією поверхні та структурними характеристиками, а також впливу реагентів та продуктів реакції на зміну цих параметрів.

## **1. Методи підвищення каталітичної активності вуглецевих нанотрубок**

Синтезовані нанотрубки завжди є сумішшю вуглецевих структур різного типу, що складається із ВНТ, аморфного вуглецю, фулеренів, графітизованих частинок та залишків каталізатора [9] (рис. 1а). Очевидно, що такі зразки без додаткової обробки не придатні для детального дослідження властивостей ВНТ та їх практичного використання у каталізі. Тому першим етапом отримання каталітично активних ВНТ є їх очищення (кондиціювання), в результаті чого утворюються індивідуальні одна/або багаточислові однорідні зразки, що вже не містять у своєму складі домішок (рис. 1а\*).

Встановлено, що вихідні зразки виявляють низьку каталітичну активність, для підвищення якої використовують різноманітні методи їх структурного та/або хімічного модифікування. Під структурним модифікуванням розуміють збільшення дефектності, питомої площі поверхні, поруватості (мікро- та мезопор) зразків, зміну гібридизації карбону з  $sp^2$  на  $sp^3$  та створення великої кількості некомпенсованих зв’язків (видалення “шапок” ВНТ, фрагментація). Такий метод спрямований на зміну геометрично-структурних характеристик ВНТ без зміни їхньої хімії поверхні (рис. 1б та

1б\*). Хімічне модифікування ВНТ – зміна поверхневих властивостей нанотрубок шляхом введення до структури гетероатомів (допування киснем, азотом, бором, фосфором тощо), та приєднання певних хімічних груп. Цей метод ґрунтується на спрямованій взаємодії активних реагентів зі зразками ВНТ як на стадії синтезу, так і після нього з метою зміни якісного та кількісного складу нанотрубок, їхніх структурно-геометричних параметрів та електронної будови (рис.1б). Найчастіше структурні та хімічні методи поєднують між собою (комбіновані методи) з метою отримання каталітично активних ВНТ з високим ступенем очищення для вирішення цільових задач.



**Рис. 1.** Схема отримання каталітично активних ВНТ: ТЕМ-зображення ВНТ, синтезованих методами (а) дугового розпилення графітових електродів в атмосфері  $H_2$  та (а\*) очищених  $HCl$  при дії УЗ-поля [10]; (б) каталітичного розкладання  $C_2H_2$  (каталізатор  $Co-Fe/Al(OH)_3$ ) та (б\*) оброблених в кульовому млині впродовж 120 год [11]; (в) каталітичного розкладання аніліну в атмосфері  $NH_3$  (азотвмісні ВНТ) [12].

### 1.1. Параметри визначення каталітичної активності вихідних матеріалів

Аналіз робіт, присвячених методам очищення ВНТ [9,10,13,14], вказує на неможливість досягнення абсолютної чистоти зразків, а отже вихідні матеріали (ВНТ<sub>вих.</sub>) завжди мають у своєму складі домішки, що можуть виступати за активні центри каталітичних реакцій. Окрім цього, активність вихідних ВНТ визначається дефектністю їхньої структури, яка на сьогодні добре вивчена і описана в ряді оглядів [9,14–17]. Встановлено, що будь-які вуглецеві нанотрубки містять певну кількість дефектів, які Еббесен і Такада класифікували на три категорії [18]: 1) топологічні; 2) дефекти гібридизації; 3) некомпенсовані зв'язки. Топологічні дефекти зумовлені наявністю в структурі ВНТ<sub>вих.</sub> деякої кількості семи- та п'ятичленних вуглецевих кілець. Такі дефекти приводять до порушення циліндричності та викривлення нанотрубок. Наявність п'ятикутників зумовлює появу випуклого вигину, а семикутників – ввігнутого. Утворення “спіралей” ВНТ<sub>вих.</sub> найімовірніше пов'язане з регулярним розташуванням таких дефектів.

У цілому, вихідні зразки ВНТ містять від 1 до 3% топологічних дефектів [19], серед яких дефекти Стоуна–Велса (Stone–Wales [5-7-7-5]-defects) зустрічаються найчастіше і можуть виступати за активні центри каталітичних реакцій. Теоретично встановлено, що наявність так званих [5-7-7-5]-дефектів суттєво підвищують реакційну здатність ВНТ<sub>вих.</sub> [20-22], а їх кількість залежить від методу синтезу нанотрубок. Так, ТЕМ-дослідження показали, що ВНТ, отримані методом дугового розряду в розчині, на 50% складаються з низькографітизованого вуглецю з високим вмістом дефектів вздовж трубки [23].

Ідеальні одношарові вихідні зразки ВНТ, які не містять функціональних груп, є квазі-1D-циліндричною ароматичною хімічно інертною макромолекулою. Проте, у непланарних кон'югованих органічних молекулах існують два основних джерела локального напруження – “пірамідалізація” кон'югованих вуглецевих атомів, спричинена кривизною структури (дефекти гібридизації), та  $\pi$ -орбітальний зсув суміжних пар кон'югованих вуглецевих атомів [24]. На кінцях нанотрубок концентрація пірамідалізованих атомів вуглецю вища, ніж вздовж стінок, через що “шапки” ВНТ<sub>вих.</sub> завжди більш реакційноздатні [25]. Розрив подвійних вуглецевих зв'язків у трубці, який приводить до трансформації  $sp^2$ -гібризованого карбону в  $sp^3$ -стан і змінює тригональну локальну геометрію на тетрагональну, енергетично вигідніший у “шапках” ВНТ і легше відбувається у багатошарових трубках великого діаметру [26].

Порожнини вихідних ВНТ також можуть містити певні дефекти, а саме циліндричні графітоподібні шари, що утворюються під час синтезу разом із трубками. Загалом, із ростом числа шарів спостерігаються все більші відхилення форми нанотрубки від ідеального циліндра, тому багатошарові нанотрубки набагато дефектніші, ніж одношарові [17].

Таким чином, каталітична активність ВНТ<sub>вих.</sub> визначається присутністю в них домішок та дефектів структури різного походження.

### 1.2. Структурне модифікування ВНТ

Зміна геометрично-структурних параметрів ВНТ суттєво впливає на їхні фізико-хімічні властивості, зокрема електропровідність, механостійкість, адсорбційну та каталітичну здатність. Теоретично встановлено, що адсорбція газів поверхнею нанотрубок залежить від їхньої структури, а саме від кута пірамідальності ( $\theta_p$  – кут між  $\pi$ -орбітальною та  $\sigma$ -зв'язком) [27], а такі параметри ВНТ, як довжина, діаметр та кількість шарів впливають на швидкість електронного переносу всередині вуглецевої матриці, а отже і на швидкість каталітичної реакції [28].

Крім зміни структури нанотрубок, існує проблема отримання їх стійких суспензій, оскільки під час синтезу утворюються пучки та агломерати ВНТ, що мають від 50 до декількох сотень індивідуальних одиниць, поєднаних між собою ван-дер-ваальсовими силами. Доведено, що нанотрубки в агломерованому стані не утворюють бажану 3-х вимірну структуру, погіршуючи їхні транспортні, механічні та електричні властивості [29,30].

Найпоширенішими методами структурного модифікування є механо- та термообробка зразків. Механічний вплив, зазвичай, відбувається із використанням ультразвукових (УЗ) бань та кульових млинів (КМ). Встановлено, що під дією УЗ-поля можна отримати стабільні суспензії нанотрубок із додатковими дефектами на поверхні, кількість яких зростає з тривалістю та інтенсивністю обробки. Зазвичай, в УЗ-баннях використовують рідини із низькою в'язкістю (вода, ацетон, етанол). ТЕМ-аналіз показує, що при тривалій дії ультразвуку утворюються короткі (“порвані”) нанотрубки з гострими краями. При обробці зразків впродовж 2 год зовнішній шар ВНТ “демонтується”, що робить їх тоншими [30,31]. У граничних випадках можливе руйнування графенової площини нанотрубок з наступним утворенням аморфного вуглецю [32]. Використовуючи УЗ-фільтрацію, також можна очищувати ВНТ від домішок [30].

Кульові млини застосовують для зменшення розмірів агломератів ВНТ, зменшення довжини індивідуальних нанотрубок, відкриття “шапок” та підвищення питомої поверхні зразків [33]. Як і у випадку використання УЗ-поля, зміна структурних параметрів ВНТ суттєво залежить від тривалості обробки в КМ: впродовж перших 10 год довжина нанотрубок зменшується у 10 разів. Обробка зразків впродовж 90 год

призводить до руйнування вихідної структури та утворення аморфного вуглецю [34]. Проте при тривалій обробці нанотрубок (до 200 год) із використанням низьковібраційних КМ вихідна структура зразків залишається незмінною [11]. Для підвищення продуктивності процесу в кульових млинах використовують абразивні матеріали. Наприклад, додавання порошку MgO приводить до отримання високодефектних зразків із гострими краями, а при використанні частинок діаманту (наномеханічна обробка) – коротких нанотрубок із високим вмістом пор та їх вузьким розподілом за діаметром [35].

Високотемпературна обробка – метод модифікування, який змінює структуру ВНТ у зворотному напрямку. Під дією температури більше 1400°C можлива реструктуризація дефектів, видалення поверхневих функціональних груп кислотного характеру та збільшення діаметру нанотрубок, а також трансформація одношарових ВНТ у двошарові, або багатошарові [10,36,37]. Внаслідок термообробки знижується питома поверхня зразків та зростає ступінь їх графітизації, оскільки зменшується концентрація  $sp^3$ -карбону [38–40]. Проте при одночасному використанні активуючих газів ( $N_2$  та  $CO_2$ ), які діють на зовнішній шар нанотрубок, можна значно збільшити кількість пор та питому поверхню ВНТ [41]. Високотемпературна обробка є також одним з методів очищення нанотрубок від залишків металевого каталізатора.

Потужним інструментом зміни електронної структури ВНТ є електронний удар, внаслідок дії якого утворюються різні типи метастабільних дефектів: 1) “точкові” (вакансії та міжвузлові атоми) – парамагнітні дефекти, які виникають як результат дії нейтронного удару; 2) дірки у  $\pi$ -зв’язках, що виникають під час захоплення електрону вакансією; 3) коалесценція (злиття) вакансій з утворенням дефектів, витягнутих вздовж трубки [42].

Використовуючи  $\gamma$ -випромінювання, покращують транспортні властивості ВНТ за рахунок дії радіаційно-стимульованих дифузійних процесів, що приводять до впорядкованості дефектів вихідних нанотрубок [43]. При цьому відбувається зменшення діаметру, збільшення питомої поверхні та об’єму пор ВНТ. Абсорбція  $\gamma$ -випромінювання потужністю понад 150 кГр призводить до руйнування вуглецевої наноструктури та утворення значної кількості дефектів [44].

При структурному модифікуванні ВНТ також широко використовують мікрохвильову обробку, за допомогою якої можна проводити очищення та функціоналізацію зразків. Встановлено, що при високотемпературній обробці вихідних ВНТ у мікрохвильовій печі в атмосфері кисню можливе їх очищення від залишків металевого каталізатора без зміни вихідної будови із наступною їх реструктуризацією. Використання мікрохвиль прискорює процеси модифікування, зокрема окиснення, в результаті чого отримують зразки із високою кількістю кисеньвмісних груп [45].

### 1.3. Хімічне модифікування ВНТ

Обробку ВНТ кислотами, лугами та допування їхньої структури гетероатомами відносять до хімічних методів їх модифікування. Зазвичай, кількісний та якісний склад поверхневих функціональних груп визначають рядом аналітичних методів, а саме: потенціометричне і так зване “Бьом”-титрування, термопрограмована десорбція (ТПД) та температурно-програмована десорбційна мас-спектрометрія (ТПД-МС), а також рентгенівська фотоелектронна (РФЕС) та дифузійно-відбиттєва Фур’є-спектроскопія [8].

#### 1.3.1. Окиснення вуглецевих нанотрубок

Одним з найпоширеніших хімічних методів модифікування ВНТ є окиснення, зокрема газозфазне, рідиннофазне й електрохімічне, за допомогою якого поверхню вихідних матеріалів модифікують карбоксильними, гідроксильними, карбонільними, естеровими, сульфо- та нітрогрупами, а також змінюють структуру каталізатора [10,25].

При газофазному окисненні зразки піддають високотемпературній обробці (від 225 до 760°C) в атмосфері окисника. З цією метою найчастіше використовують повітря [13,46], кисень [47,48], озон [49–51], суміші Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O та HCl [52], Ar, O<sub>2</sub> та H<sub>2</sub>O [53], O<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub> та C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub> [54], H<sub>2</sub>S та O<sub>2</sub> [55] і водяну пару [56]. Газофазне окиснення – відносно простий метод, що відкриває “шапки”, проте не збільшує дефектність стінок ВНТ. При газофазній обробці окиснюються вуглецеві домішки невеликого розміру, проте частинки металевого каталізатора залишаються в структурі ВНТ; саме тому даний метод найчастіше використовують для зразків нанотрубок, отриманих у дуговому розряді. Важливо зазначити, що агломерати ВНТ перешкоджають контакту газу зі зразком, тому цей метод використовують при обробці невеликих кількостей нанотрубок (від 10 до 100 мг).

Рідиннофазне окиснення залишається найпоширенішим серед методів хімічного модифікування. Цей метод передбачає обробку зразків ВНТ окисниками, які легко дисоціюють у реакційному середовищі та атакують сітку вихідних нанотрубок. Для модифікування матеріалів використовують кислоти, солі та луги, а саме: HNO<sub>3</sub> [48,57–59] і H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [60] та їх суміші [61,62]; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> або комбінацію H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> з HCl [49,59,63–65]; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (“піранья”) [59,62,66]; KMnO<sub>4</sub> [49,67] та суміш KMnO<sub>4</sub> і NaOH [67,68], а також HClO<sub>4</sub> [49].

При рідиннофазному окисненні існує баланс між видаленням частинок каталізатора, загальною втратою маси зразку, його фрагментацією та кількістю утворених поверхневих кисеньвмісних груп, який залежить від властивостей природи вихідних зразків, типу та “сили” окисника, часу та температури обробки [65]. Встановлено, що серед окисників (азотна кислота, пероксид водню та “піранья”) найбільший вплив має HNO<sub>3</sub>, обробка якою приводить до фрагментації ВНТ та суттєво збільшує кількість поверхневих функціональних груп і дефектів структури [59].

Дослідження показують, що тривалість обробки нанотрубок азотною кислотою також впливає на результат окиснення – впродовж перших 6–9 год суттєвих змін в структурі ВНТ не відбувається, тоді як після 12 год можна отримати фрагментовані зразки, що модифіковані кисеньвмісними групами. Тривалість обробки більше 24 год призводить до руйнування зразків і значного зростання кількості вуглецевих домішок [58]. Використовуючи HNO<sub>3</sub>, можна модифікувати і внутрішні стінки нанотрубок. З цією метою поверхню ВНТ вкривають алюмінієвою плівкою і, окиснюючи, отримують гідрофільну внутрішню та гідрофобну зовнішню поверхні [69].

Пероксид водню є слабким окисником, що “атакує” переважно зовнішню поверхню ВНТ. Усі аналітичні та статистичні результати беззаперечно вказують, що м’які умови окиснення (15% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 100°C, 3 год) приводять до фрагментації нанотрубок та відкриття “шапок” без руйнування вихідної структури ВНТ [65]. Недоліком такої обробки є неможливість видалення металевого каталізатора, тому H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> використовують у поєднанні із кислотами [25]. Зазвичай, суміш пероксиду водню та сірчаної кислоти (“піранья”) нагрівають в інтервалі температур 70–150°C, створюючи при цьому агресивне середовище, в якому відбувається фрагментація і руйнування нанотрубок. “Піранья” не підвищує дефектність зразків, а діє на вже існуючі дефекти, фрагментуючи та руйнуючи ВНТ із найменшими діаметрами.

Окрім перерахованих реагентів широко використовують суміш концентрованих H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>, обробка якою приводить до зростання некомпенсованих зв’язків при фрагментуванні ВНТ та формує на кінцях велику кількість карбоксильних груп [10]. Експериментально встановлено, що оптимальними умовами для даного методу є температура 90–110°C при об’ємному співвідношенні концентрованих азотної та сірчаної кислоти 1:3...1:30 [61]. Використання сульфатної кислоти високої концентрації (98%) при температурах 250–300°C в атмосфері азоту впродовж 18 год

приводить до сульфування зразків – утворення великої кількості (до 20%) ковалентно зв'язаних SO<sub>2</sub>OH-груп на поверхні ВНТ. Отримані таким методом зразки є фрагментованими та мають здатність утворювати стабільні суспензії в полярних розчинниках [70,71]. Для ефективного видалення домішок ВНТ, зокрема аморфного вуглецю, широко використовують також KMnO<sub>4</sub>. У поєднанні з лугами KMnO<sub>4</sub> діє як м'який окисник, підвищуючи дефектність стінок та модифікуючи поверхню нанотрубок кисеньвмісними групами.

Серед хімічних методів рідиннофазне окиснення має найбільший вплив на поверхню та структуру ВНТ, який завжди приводить до поверхневого модифікування зразків, підвищуючи їхню хімічну та каталітичну активність. Наявність карбоксильних груп забезпечує появу ван-дер-ваальсових взаємодій між окремими нанотрубками, утворюючи дисперговану електростатично стабілізовану (поверхня ВНТ заряджена негативно через іонізацію поверхневих кислотних груп) водну суспензію, в'язкість якої є функцією концентрації нанотрубок і зростає з її підвищенням [26,72,73]. Метод рідиннофазного окиснення може бути застосований у промислових масштабах, оскільки дає можливість одночасно обробляти великі кількості ВНТ.

Електрохімічне окиснення використовують переважно для очищення ВНТ. Обробка зразків в лужних (KOH), або кислих (5% HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> або CH<sub>3</sub>COOH, суміш 25%-вих HNO<sub>3</sub> та H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) середовищах приводить до їх незначного поверхневого модифікування та видалення домішок. Особливістю цього методу є його використання для обробки вертикально-орієнтованих (vertically aligned, VA-CNT) ВНТ без порушення їх впорядкованої структури [74,75].

### 1.3.2. Допування структури ВНТ гетероатомами

Допування структури ВНТ гетероатомами, зокрема азотом, бором та фосфором, викликає особливий інтерес, оскільки дає можливість впливати на конфігурацію атомної та електронної підсистем нанотрубок, значно покращуючи їх механічні та електричні властивості. Найпоширенішими допантами є бор та азот, оскільки вони, межуючи із атомом карбону в періодичній таблиці, легко заміщують його в гексагональній вуглецевій сітці ВНТ та забезпечують появу провідності р- та n-типів відповідно [76]. Відомо, що введення до матриці ВНТ азоту приводить до появи електронних донорних станів у зоні провідності поблизу рівня Фермі, в результаті чого істотно змінюється морфологія, міцність, електропровідність, хімічна та каталітична активність нанотрубок [77,78]. Теоретично встановлено, що азот також сприяє активності поверхні до електрофільних та радикальних атак [79, 80]. Атом фосфору відрізняється від інших допантів за електронною будовою (його валентні електрони знаходяться на третій валентній орбіталі) та розміром, тому при введенні фосфору у матрицю ВНТ зростає “безлад” у гексагональній вуглецевій сітці, в результаті чого суттєво змінюються вихідна електронна будова та властивості нанотрубок [81].

Існує два основні шляхи введення гетероатомів у матрицю ВНТ – на стадії їх синтезу та обробка вже отриманих зразків (так зване постдопування) [82]. Перший метод поділяють на 2 типи: високотемпературний (понад 1300 К), а саме лазерна абляція [76,83 –86] та дуговий розряд [87–89], та низькотемпературний (900–1100 К) – піроліз металорганічних сполук [80,90,91] і розкладання органічних речовин на поверхні металічного каталізатора (CVD-метод) [76,81,92–96]. При використанні високотемпературних методів отримують зразки з вмістом азоту до 33%, а низькотемпературних – до 20%.

Серед зазначених найчастіше використовують CVD-метод, оскільки він дає можливість варіювати типи та концентрацію гетероатомів шляхом вибору прекурсора. Найпоширенішими прекурсорами у CVD-методі є суміші: C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>, піридин/фероцен/NH<sub>3</sub>, піридин/фероцен/меламін/H<sub>2</sub>, ацетилен/BF<sub>3</sub>,

тетрагідрофуран/триізопропілборат, етанол/фероцен/трифенілфосфін тощо. Як каталізатори використовують оксиди заліза, алюмінію, кобальту та нікелю [82].

При постдопуванні проводять високотемпературне заміщення атому карбону базальної площини нанотрубок на атом допantu [78,84]. Основні недоліки методу – багатостадійність процесу, зовнішня функціоналізація, часткова деструкція ВНТ та утворення великої кількості побічних продуктів [82,83].

Зразки ВНТ, доповані гетероатомами, суттєво відрізняються за структурою та електронною будовою від вихідних матеріалів. Так, типовою для азотвмісних вуглецевих нанотрубок (N-ВНТ) є “бамбукоподібна” або “наноконусна” структура, виникнення якої пов’язують з утворенням пірольних кілець; стінки зразків, зазвичай, більш покручені, з великою кількістю дефектів [6] (рис. 1є).

Встановлено, що питома поверхня азотвмісних нанотрубок залежить від умов їх отримання. Наприклад, синтез у присутності  $C_6H_6/NH_3$  в атмосфері аргону приводить до утворення зразків із вдвічі більшим значенням питомої площі поверхні, ніж зразки, отримані в  $H_2$  [82,97]. Нанотрубки, доповані азотом, окиснюються при нижчих за  $VNT_{вих}$  температурах [98], їх поверхня стає хімічно активною, що підвищує розчинність у водних та органічних розчинниках. Введення до графенового шару ВНТ азоту збільшує адсорбційну здатність нанотрубок щодо інших гетероатомів та впливає на їх механічні та електричні властивості. Незалежно від хіральності, N-ВНТ виявляють металічні властивості, що особливо цікаво при їхньому використанні в каталізі [80,99].

Введення гетероатома азоту змінює електронний стан ВНТ. Під час синтезу N-ВНТ формується щонайменше три типи атомів азоту: піридиновий, пірольний та четвертинний [94,100]. Піридиновий – це  $sp^2$ -гібридизований атом азоту, локалізований на кінцях та дефектах графенової площини ВНТ, або ж інкорпорований у гомогенну структуру нанотрубок [80]. Такий тип має неподілену пару електронів, що є важливим при використанні у каталізі. Пірольний –  $sp^2$ -гібридизований атом азоту у складі п’ятичленного кільця. Четвертинний ( $N^+$ ) – заміщений атом вуглецю у графеновій площині ВНТ. Існує також четвертий тип, що умовно позначають N-X, який, найімовірніше, утворюється при окисненні піридинового азоту.

Встановлено, що вибраний метод та параметри синтезу (температура, каталізатор, прекурсор) суттєво впливають на фізико-хімічні властивості отриманих зразків, їхню морфологію, вміст та тип азоту. Наприклад, при низьких температурах синтезу (823 K) утворюється піридиновий азот, тоді як при високих – переважно четвертинний. Синтезуючи N-ВНТ шляхом піролізу, отримують зразки з вузьким розподілом пор та вмістом азоту до 8% [90], тоді як використовуючи CVD-метод – із діаметром 10–80 нм та вмістом азоту від 10 до 20% [101,102]. Крім цього, при використанні каталізаторів на основі заліза формується “бамбукоподібна” структура, а нікелю та кобальту – відкритоканальна [103].

Уведення до матриці ВНТ гетероатомів фосфору та бору майже не змінює морфологію вихідних зразків, проте впливає на їхні механічні та електричні властивості. Встановлено, що ці елементи, блокуючи активні центри, підвищують стабільність вуглецевої сітки до високотемпературних реакцій та процесів окиснення [104,105]. Дані ТЕМ-аналізу показують, що за рахунок великого атомного радіуса фосфору, модифіковані ним ВНТ (P-ВНТ) мають більший діаметр у порівнянні із вихідними зразками; стінки таких нанотрубок тонші та частково вкриті аморфним вуглецем. РФЕС-аналіз вказує на присутність трьох типів фосфору: атомарного, оксидного та сольового; для борвмісних зразків (B-ВНТ) –  $BC_4$ ,  $BC_3$ , та оксидів бору [12].

Загальновідомо, що бор є електронодефіцитним атомом, тому його введення до структури ВНТ приводить до утворення акцепторного місця поблизу краю валентної



зони [80,106] і появи у таких зразків провідності металевого типу [107]. Фосфорвмісні ВНТ виявляють напівпровідникові властивості. Теоретичні розрахунки свідчать, що заміщення атому карбону на атом фосфору суттєво змінює хімічні властивості ВНТ, утворюючи локалізовані місця зі специфічною спорідненістю до молекул акцепторів [81,91].

### 1.3.3. Хімічне модифікування ВНТ лугами

Підвищення каталітичної активності ВНТ можливе також після їх обробки лугами [108]. Найчастіше використовують КОН і NaOH [109–111], а також суміш NH<sub>4</sub>OH і H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [59]. Хімічне модифікування лугами складається з високотемпературної обробки поверхні ВНТ лугами в твердому (або рідкому) стані за реакцією:  $6\text{MOH} + \text{C} \rightarrow 2\text{M} + 3\text{H}_2 + 2\text{M}_2\text{CO}_3$ , де М = К або Na. При цьому значно зростає поруватість та питома поверхня нанотрубок. Донедавна вважалося, що така реакція не залежить від вибору типу лугу, проте експериментально встановлено, що лише КОН може збільшувати поруватість ВНТ до 0,5 см<sup>3</sup>/г та питому поверхню до 1000 м<sup>2</sup>/г. При обробці нанотрубок розчином КОН формуються переважно мезопори, відкриваються “шапки” ВНТ та зростає кількість дефектів на поверхні. Процес модифікування із використанням NaOH (або суміші NH<sub>4</sub>OH і H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) приводить лише до очищення вихідних ВНТ від вуглецевих домішок.

### 1.4. Комбіновані методи підвищення каталітичної здатності ВНТ

Поєднуючи методи структурного та хімічного модифікування, можна підвищувати ефективність їхнього впливу на будову та зміну хімії поверхні нанотрубок. Широке використання в цьому напрямку набули механохімічні методи модифікування, зокрема окиснення ВНТ в ультразвуковому полі (УЗ-окиснення). Результат такої обробки залежить, головним чином, від вибору окисника та тривалості дії УЗ-поля. Одночасне використання УЗ-поля низької потужності та азотної кислоти протягом 2 год проводять з метою диспергування пучків та агломератів ВНТ, їх “шліфування”, додаткової фрагментації та очищення без зміни їхніх електронних та хімічних властивостей [10,112]. Дослідження показали, що додаткове використання УЗ-поля при окисненні ВНТ також знижує вплив кислот на їх структуру [73]. Комбінування УЗ-поля високої потужності та суміші азотної та сірчаної кислот приводить до відкриття “шапок” ВНТ, формування “дірок” у стінках нанотрубок з наступним утворенням функціональних груп. Кінцевий продукт такої обробки має довжину 100–300 нм, стінки та кінці якого декоровані високою кількістю різноманітних кисеньвмісних груп (переважно карбоксильних) [26,113].

Іншим поширеним механохімічним методом модифікування є обробка ВНТ у кульових млинах в присутності хімічних реагентів, що не лише посилює процес їх диспергування, але й функціоналізує поверхню. Результати досліджень показують, що зразки, перемелені в розчині NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, є суттєво фрагментовані, із вищим вмістом поверхневих аміно- та амідогруп, ніж ті, що були аміновані без використання кульового млина. При цьому довжину ВНТ можна регулювати тривалістю перемелювання [30].

Термохімічну обробку ВНТ використовують для видалення залишків металевго каталізатора, аморфного вуглецю та зростання відносного вмісту впорядкованої вуглецевої фази. При цьому важливим є вибір послідовності етапів термохімічної обробки. Для вихідних зразків, що містять більшу частку аморфного вуглецю, необхідно застосовувати метод модифікування у послідовності: кислотна, а потім термічна обробка; для матеріалу з високим відносним вмістом впорядкованої фази – зворотна послідовність [114].

Поєднання кислотної обробки та  $\gamma$ -випромінювання використовують для отримання окисненої поверхні, фрагментації (середня довжина індивідуальної

нанотрубки становить 200 нм), відкриття “шапок” та створення додаткових дефектів структури ВНТ. Для цього використовують м’які умови окиснення розведеною  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та  $\text{H}_2\text{O}_2$  [115,116].

Для підвищення ефективності очищення зразків ВНТ та збільшення їх питомої поверхні використовують метод кислотного травлення під дією мікрохвильового опромінення. Модифікування нанотрубок реалізується за рахунок відкриття їх “шапок”, оскільки під час обробки відбувається видалення залишків металевго каталізатора [113]. Мікрохвильова обробка суспензій нанотрубок у суміші 70%  $\text{HNO}_3$  та 97%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  значно підвищує вміст карбоксильних та сульфогруп на поверхні ВНТ. Елементним аналізом встановлено, що кожен третій та десятий атом карбону є ковалентно зв’язаний з карбоксильною та сульфогрупою відповідно, що суттєво підвищує гідрофілізацію поверхні зразків. Одночасно проходять також процеси фрагментації, часткового руйнування стінок, та видалення металевго каталізатора зі структури нанотрубок [117].

Для отримання зразків із більш тонкою (“щербатою”) поверхнею застосовують метод модифікування ВНТ у присутності кисневої плазми. Встановлено, що під час плазмового окиснення в структурі нанотрубок зростає кількість  $sp^3$ -карбону за рахунок руйнування  $\pi$ -кон’югованої системи та утворення аморфного вуглецю. На поверхні таких зразків утворюються гідроксильні та карбонільні функціональні групи [118].

Загалом, для отримання зразків із наперед заданими властивостями використовують багатостадійні схеми, що можуть мати 3 і більше етапів, а саме: обробка в УЗ-полі, екстракція, газофазне та рідиннофазне окиснення [119]. Такі процеси є досить тривалими, але набагато ефективнішими. Модифіковані таким чином зразки мають чистоту близько 99% та велику кількість кисеньвмісних функціональних груп і дефектів структури. Введення до структури ВНТ гетероатомів також є тривалим багатостадійним процесом, що складається з окиснення, адсорбції сполук, що містять конкретний гетероатом, та високотемпературної обробки [120].

Отже, однією з умов використання ВНТ в каталізі є підвищення їхньої каталітичної здатності шляхом їх очищення, структурного та/або хімічного модифікування. Хімічний метод має найбільший вплив на геометрично-структурні параметри та зміну хімії поверхні нанотрубок. Проте на практиці найчастіше використовують комбіновані методи модифікування, які дають можливість варіювати параметри обробки ВНТ для створення зразків із наперед заданими, конкретними властивостями.

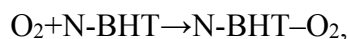
## **2. Каталіз у присутності ВНТ та їхніх модифікованих форм**

Експериментально встановлено, що вихідні та модифіковані ВНТ можуть бути використані як каталізатори ряду органічних та неорганічних реакцій. Усі відомі на сьогодні органічні процеси, що прискорюються ВНТ, можна умовно класифікувати на дві категорії: а) гідро- та дегідрогенування аліфатичних та ароматичних вуглеводнів; б) окиснення органічних сполук. До неорганічних реакцій належать газофазні та рідиннофазні процеси розкладання (або окиснення) неорганічних сполук, зокрема  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_x$  та  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Окрім цього, каталіз в присутності ВНТ є предметом численних теоретичних робіт. Зокрема, з використанням квантовохімічних методів аналізу було досліджено реакцію окиснення  $\text{CO}$  на поверхні N-ВНТ [121,122] і встановлено, що такий процес проходить у три стадії: 1) адсорбція молекули  $\text{O}_2$  поверхнею з утворенням активної форми кисню, електронна конфігурація якого подібна до активного оксоаніону, що є каталітичним центром реакції; 2) взаємодія  $\text{CO}$  та  $\text{O}$  на поверхні нанотрубки із утворенням молекули  $\text{CO}_2$ ; 3) десорбція продукту реакції. Доведено, що така реакція відбувається значно швидше за пряме окиснення ( $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ). При цьому активність N-ВНТ залежить не

лише від вмісту поверхневих азотвмісних груп, але й від довжини (швидкість реакції спадає при зростанні довжини) та діаметра (швидкість реакції зростає при збільшенні діаметра) нанотрубки.

Азотвмісні ВНТ також прискорюють процес окиснення метану ( $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) за рахунок активування С–Н-зв'язку молекули  $\text{CH}_4$ , а їх активність більша, ніж для нанотрубок, допованих металами. Квантовохімічні розрахунки показують, що реакція проходить через стадію утворення проміжних комплексів  $[\text{N-VHT-O}_{\text{адс}} \cdots \text{H-CH}_3]$  і відбувається із значно нижчою енергією активації, ніж за їх відсутності [123]:



Переважає більшість каталітичних процесів у присутності ВНТ проходить через стадію утворення стійких у часі поверхневих інтермедіатів. Тому каталітична активність ВНТ визначається їхньою здатністю хемосорбувати реагенти на “енергетично вигідних” каталітичних центрах із утворенням проміжних комплексів, які суттєво прискорюють реакцію, знижуючи її енергетичний бар'єр. У цьому контексті допування ВНТ гетероатомами та кисеньвмісними функціональними групами грає чи не найважливішу роль.

#### 2.1. Гідро- та дегідрогенування аліфатичних та ароматичних вуглеводнів

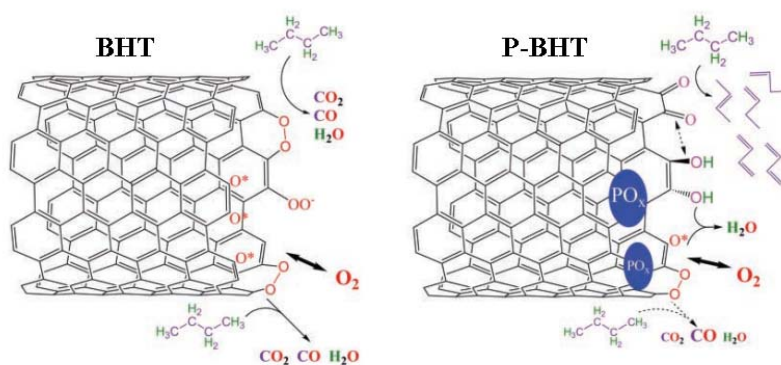
Реакція окиснювального дегідрогенування (елімінування) (ОД) вуглеводнів широко використовується для отримання аліфатичних та ароматичних алкенів та алкадієнів. У промисловості реакцію ОД аліфатичних вуглеводнів, зокрема пропану та бутану, проводять при температурі 600–700°C у присутності металевих каталізаторів, сумарний вихід та селективність якої не перевищує 60%. Такі недоліки промислового виробництва, як отруєння каталізатора, низька продуктивність та селективність процесу спонукають до пошуку нових каталітичних матеріалів, стійких до окиснення та здатних підвищувати вихід цільового продукту. Тривалий період часу, як альтернативу металевим каталізаторам, розглядали активоване вугілля. Проте, встановлено, що його структура швидко руйнується (озолюється) за умов проведення реакції.

Нещодавно були розпочаті дослідження каталітичної активності ВНТ в реакціях ОД вуглеводнів. Зокрема, у роботі [105] було вивчено реакцію окиснювального дегідрогенування пропану в присутності нанотрубок. Показано, що активність вихідних, окиснених (О-ВНТ), бор та фосфорвмісних форм нанотрубок зростає в ряду:  $\text{P-VHT} > \text{B-VHT} > \text{O-VHT} > \text{VHT}_{\text{вих.}}$ . Допування структури ВНТ оксидами фосфору підвищує їхню каталітичну здатність і в реакції ОД бутану [124]. Експериментально доведено, що сумарний вихід реакції при використанні вихідних зразків становить 1,5–4%. Окиснення приводить до зростання виходу від 7 до 18%, а введення фосфору – від 15 до 35%. Селективність реакції щодо бутену при використанні Р-ВНТ перевищує селективність для традиційних металевих каталізаторів на основі V/MgO майже у два рази і сягає 53%.

Каталітична здатність ВНТ у реакціях ОД аліфатичних та ароматичних вуглеводнів визначається вмістом хінонних та карбонільних поверхневих груп. Для встановлення механізму реакції авторами роботи [124] було введено умовну класифікацію поверхневих кисневих фрагментів на електрофільний (супероксиди  $\text{O}_2^-$ , пероксиди  $\text{O}_2^{2-}$ ) та нуклеофільний ( $\text{O}^{2-}$ ) типи. Структурні дефекти вихідних ВНТ трансформують молекулу  $\text{O}_2$  на електрофільний кисневий фрагмент, що атакує переважно С=C-зв'язки, зменшуючи селективність ВНТ щодо алкенів. Попередньо окиснені зразки нанотрубок

мають на поверхні кисневі фрагменти нуклеофільного типу (C=O) з високою електронною густиною, що атакують електронodefіцитні насичені C–H-зв'язки. При підвищенні температури відбувається десорбція нестабільних кисеньвмісних функціональних груп з подальшим формуванням нових дефектів. Обробка ВНТ фосфатами приводить до блокування нових дефектів та пригнічення процесу утворення на них електрофільних кисневих частинок (рис.2).

Таким чином, зростання каталітичної здатності нанотрубок, модифікованих гетероатомами, зумовлено підвищенням хімічної стабільності зразків щодо окиснення, блокуванням гетероатомами активних центрів реакції та зниженням швидкості згоряння алкану та алкену до CO та CO<sub>2</sub>, підвищуючи сумарний вихід реакції до 90%. Стабільно високу каталітичну здатність P-ВНТ виявляють впродовж ~100 год, структура зразків не змінюється, а зовнішні та внутрішні стінки вкриваються тонкою плівкою оксиду фосфору.



**Рис. 2.** Схема реакції окиснювального дегідрогенування бутану на поверхні ВНТ [124].

Багато робіт присвячено дослідженню реакції ОД етилбензену до стирену в присутності ВНТ<sub>вих</sub> та їх похідних. У промисловості стирен синтезують шляхом окиснювального дегідрогенування етилбензену (560–650°C, каталізатор – оксид заліза), тоді як використання ВНТ<sub>вих</sub> та О-ВНТ дає можливість знизити температуру до 350–550°C [7878] та підвищити сумарний вихід реакції до 55–65% [125–127]. Особливістю реакції ОД етилбензену в присутності ВНТ<sub>вих</sub> є підвищення їхньої каталітичної активності в часі на 20%, що пов'язують із поступовим окисненням (концентрація кисеньвмісних груп зростає вдвічі [40]) та зростанням їх питомої поверхні [125,128]. Зі збільшенням кристалічності ВНТ їхня каталітична здатність спадає, але значно підвищується селективність зразків щодо стирену. Основною перевагою нанотрубок перед металевими каталізаторами та активованим вугіллям, як і у випадку ОД аліфатичних вуглеводнів, є висока стабільність їхньої каталітичної активності в часі, що становить 150–200 год.

Каталітичне гідрогенування аліфатичних вуглеводнів досліджували на прикладі реакції газофазного перетворення 1,5-циклооктадієну на циклооктен та циклооктан, а також 1,3-циклооктадієн, як продукт ізомеризації [129]. Активність досліджуваних зразків можна розташувати в ряд: N-ВНТ>O-ВНТ~ВНТ<sub>вих</sub>. Каталітична здатність ВНТ<sub>вих</sub> та O-ВНТ визначається наявністю дефектів структури, на яких відбувається локалізація (адсорбція) реагентів, прискорюючи, таким чином, каталітичний процес гідрогенування. При цьому сумарний вихід реакції становить 50%. Введення до структури нанотрубок азоту підвищує вихід реакції до 70%, оскільки азотвмісні каталітичні центри активують молекулу Н<sub>2</sub> з наступним її розпадом на радикали і адсорбцією на поверхні. Встановлено, що при використанні ВНТ<sub>вих</sub> та O-ВНТ реакція проходить переважно з утворенням ізомеру, а селективність щодо циклооктану не

перевищує 5–7%, проте у присутності N-VHT значно підвищується селективність реакції щодо циклооктену.

## 2.2. Окиснення органічних сполук

Окиснення органічних речовин проводять переважно з метою синтезу їх кисеньвмісних похідних, або окисної деструкції. Останнє широко використовують у процесах очищення стічних вод від органічних забруднювачів шляхом озонування, або окиснення вологим повітрям в присутності гетерогенного каталізатора.

### 2.2.1. Селективне окиснення органічних сполук

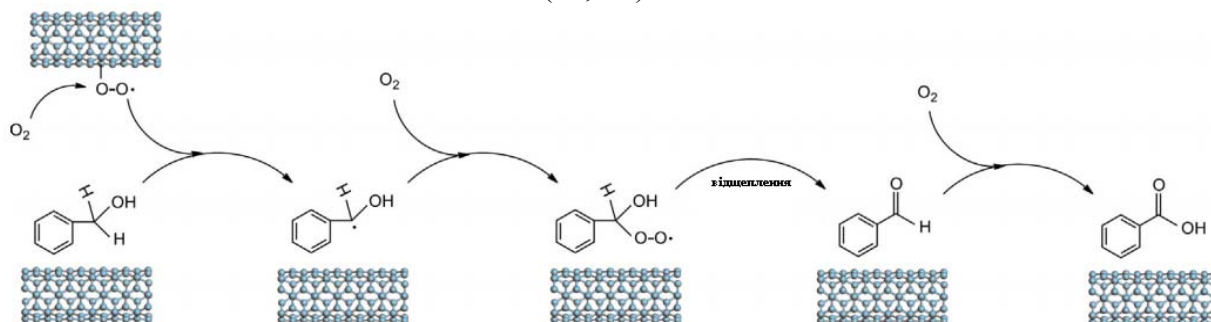
Селективне окиснення органічних сполук до відповідних кисеньвмісних похідних (спиртів, альдегідів, кетонів, епоксидів та карбонових кислот) є однією із найважливіших реакцій органічного синтезу. Наразі вже отримані позитивні результати використання VHT у реакціях селективного рідиннофазного окиснення циклогексану та бензилового спирту.

Каталітична здатність  $VHT_{вих}$  та їх азот-, фосфор- та борвмісних форм у реакції окиснення молекулярним  $O_2$  (або розчином  $H_2O_2$ ) циклогексану до адипінової кислоти та КА-масла (суміш циклогексанону та циклогексанолу) була предметом дослідження в роботах [12,130,131]. У промисловості реакцію проводять в присутності гомо- (на основі Co або Mg) та гетерогенних (цеоліти з нанесеними наночастинками золота) каталізаторів, сумарний вихід та селективність якої не перевищує 5%. При використанні N-VHT ці показники становлять 10–40% (вихід реакції) та селективність щодо адипінової кислоти – 60%. У цілому активність нанотрубок та їх похідних у реакції окиснення циклогексану зростає в ряду: N-VHT > P-VHT >  $VHT_{вих}$  > B-VHT.

Механізм селективного окиснення циклогексану – вільнорадикальний. Каталітична дія VHT полягає в слабкій взаємодії делокалізованих електронів  $\pi$ -кон'югованої системи графенової площини та радикалів, стабілізуючи та концентруючи їх на поверхні і утворюючи так звану “клітку” [131]. Концентрація радикалів в “клітці” набагато вища, ніж у розчині. Окрім “вловлення” радикалів, відбувається процес переносу електронів із поверхні VHT на пероксид-радикали, який значно прискорює утворення вихідних продуктів. Введення до структури нанотрубок гетероатомів p-типу (N, P) приводить до посилення переносу електронів (швидкість реакції зростає в 2–2,5 рази), тоді як електронодефіцитний гетероатом r-типу (бор) призводить до зниження швидкості реакції в 10–12 разів. В результаті дослідження було виявлено, що концентрація азоту та конкретних азотвмісних груп на поверхні VHT не впливає на сумарний вихід та селективність реакції.

За аналогічним механізмом відбувається реакція селективного окиснення бензилового спирту до бензальдегіду та бензойної кислоти [132] (рис. 3). Першою стадією процесу є адсорбція спирту на поверхні VHT із наступним його активуванням за рахунок слабкої  $\pi$ - $\pi$ -взаємодії між графеновою площиною та бензеновим кільцем. Одночасно проходить активування молекули  $O_2$  поверхнею VHT із утворенням радикала на атомі кисню, що не є ковалентно зв'язаним з атомом карбону вуглецевої матриці ( $VHT-O-O^*$ ). За допомогою адсорбованої молекули  $O_2$  відбувається відщеплення  $\alpha$ -H-атому активованої молекули бензилового спирту з утворенням радикалів  $HO_2^*$  та  $C_6H_5-HC^*-OH$ , оскільки енергія дисоціації  $\alpha$ -C-H-зв'язку бензилового спирту нижча (84 ккал/моль), ніж для O-H-зв'язку (103 ккал/моль). На другій стадії утворюється пероксид-радикал  $C_6H_5-NSOO^*-OH$ , як результат взаємодії молекули кисню, що знаходиться в розчині, та радикала  $C_6H_5-HC^*-OH$ . Третя стадія супроводжується переходом електрону з поверхні VHT на пероксид-радикал із відщепленням  $HO_2^*$  та формуванням бензальдегіду, молекула якого окиснюється розчиненим киснем до бензойної кислоти.

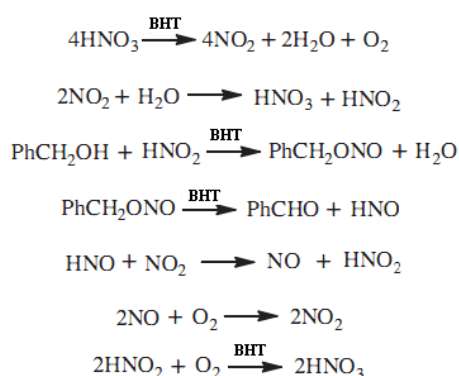
Авторами роботи [132] були встановлені оптимальні умови проведення реакції селективного окиснення бензилового спирту з використанням ВНТ<sub>вих</sub> як катализатора ( $t = 130^\circ\text{C}$ ,  $P(\text{O}_2) = 1,5 \text{ МПа}$ ,  $m(\text{ВНТ}_{\text{вих}}) = 100 \text{ мг}$ ); тривалість реакції 8 год у розчиннику з високою діелектричною проникністю (наприклад, у  $N,N$ -диметилформаміді). Сумарний вихід реакції за таких умов становить 24,2%, а селективність щодо бензальдегіду – 97%. Введення до структури ВНТ гетероатома азоту, як і у випадку із окисненням циклогексану, приводить до зростання виходу реакції майже вдвічі (44,7%) із незначним зменшенням селективності (94,1%).



**Рис. 3.** Схема окиснення бензилового спирту в присутності ВНТ [132].

Бензальдегід та бензойну кислоту можна також отримати шляхом рідиннофазного селективного окиснення етилбензену в присутності ВНТ<sub>вих</sub> [133]. Встановлено, що реакція відбувається за аналогічним вільнорадикальним механізмом із утворенням ацетофенону на першій стадії з виходом 40,3%, тоді як традиційні катализатори на основі ацетату кобальту демонструють активність в  $\sim 7$  разів меншу (вихід реакції становить 5,5%). Оптимальні умови проведення реакції ( $t = 155^\circ\text{C}$ ,  $P(\text{O}_2) = 1,5 \text{ МПа}$ ,  $m(\text{ВНТ}_{\text{вих}}) = 100 \text{ мг}$ ), тривалість процесу 4 год.

Авторами робіт [97,134] був запропонований альтернативний варіант селективного окиснення бензилового спирту з використанням  $\text{HNO}_3$  як промотора та ВНТ як катализатора реакції (система “ВНТ– $\text{HNO}_3$ ”). Каталітична дія нанотрубок полягає у розкладанні адсорбованої молекули азотної кислоти, в результаті чого утворюється реакційна суміш “ $\text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$ ”. Молекула нітритної кислоти, взаємодіючи зі спиртом, формує бензилнітрит, який адсорбується на поверхні ВНТ. Процес розкладання бензилнітриту зумовлений взаємодією делокалізованих електронів графенової площини з  $\text{N}=\text{O}$ -зв'язком, в результаті чого останній розривається, утворюючи бензальдегід (рис.4).



**Рис. 4.** Послідовність реакцій окиснення бензилового спирту системою “ВНТ– $\text{HNO}_3$ ” [134].

Активність нанотрубок у реакції, що проходить згідно з таким механізмом, можна розташувати в послідовності: N-ВНТ>О-ВНТ~ВНТ<sub>вих</sub>. Швидкість реакції зростає при підвищенні концентрації азотної кислоти (але спадає селективність, оскільки альдегід окиснюється до кислоти), температури реакції (оптимальною температурою є 90°C), та наважки ВНТ. Азотвмісні зразки перевищують активність вихідних та окиснених аналогів в 2,2 рази. Однак кількість та тип азотвмісних груп, окиснення зразків, та зміна їхніх структурно-сорбційних характеристик (зокрема, питомої поверхні) не впливають на перебіг реакції. Сумарний вихід реакції із використанням ВНТ<sub>вих</sub> та їх активованих форм становить 90–97% із селективністю щодо бензальдегіду 86–95%. Зразки зберігають стабільність каталітичної активності протягом 6–8 циклів без зміни вихідної структури.

Реакції селективного окиснення ароматичних вуглеводнів, зокрема бензену, толуену, хлорбензену та нітробензену, в присутності Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> як окисника досліджували в роботі [135]. Гідроксилування (присєднання ОН-групи) ароматичних сполук в присутності ВНТ<sub>вих</sub> відбувається із високою селективністю (98% щодо фенолу, 85% щодо суміші крезолів) без зміни геометрично-структурних параметрів каталізатора протягом 10 циклів використання. Модифікування зразків кисеньвмісними групами не впливає на селективність та сумарний вихід реакції, а отже, вони не є каталітичними центрами процесу. Авторами зроблено припущення, що активним центром реакції виступає *sp*<sup>2</sup>-гібридизований карбон ВНТ<sub>вих</sub>, на якому утворюються активні кисневі фрагменти оксинового типу як наслідок розпаду молекули Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> на поверхні нанотрубок. Такий кисень має електрофільну природу і здатен атакувати бензенове кільце з утворенням гідроксильної групи.

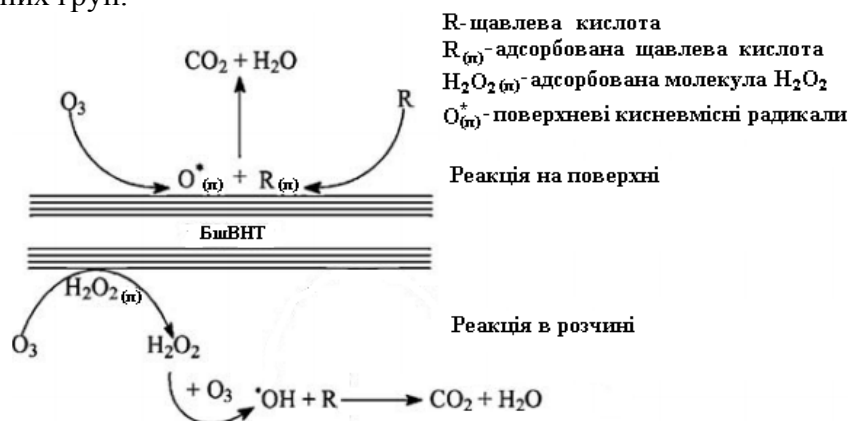
У цілому, введення до структури ВНТ кисеньвмісних функціональних груп суттєво погіршує активність зразків в реакціях селективного окиснення органічних речовин. Цей факт пов'язують із: 1) локалізацією електронів графенової площини на існуючих та новостворених поверхневих кисеньвмісних групах та дефектах структури; 2) зниженням адсорбційної здатності пероксид-радикалів на поверхні ВНТ; 3) зменшенням провідності зразків та, як наслідок, імовірності переходу електрона з їхньої поверхні на радикал; 4) підвищенням дифузійного опору, що призводить до зниження доступності поверхні ВНТ для органічних молекул через наявність великої кількості кисеньвмісних функціональних груп.

### 2.2.2. Озонування органічних забруднювачів у присутності ВНТ

Озонування – технологія очищення стічних вод від органічних забруднювачів (ОЗ), яка ґрунтується на використанні молекули О<sub>3</sub>, як активної частинки, що “атакує” переважно подвійні зв'язки з утворенням насичених органічних сполук (кетони, альдегіди, карбонові кислоти). Встановлено, що процес озонування без каталізатора призводить до формування великої кількості органічних інтермедіатів, сумарна токсичність яких перевищує токсичність початкового субстрату реакції. Крім того, відносно низька розчинність та стабільність молекул озону у воді знижує ефективність його застосування в каталітичних реакціях. Тому для досягнення повної мінералізації ОЗ необхідною умовою є використання каталізаторів, основною функцією яких є трансформування молекули озону в активні кисеньвмісні частинки.

Побічним продуктом розкладання органічних речовин і типовим субстратом для дослідження активності каталізаторів у реакціях озонування є щавлева (оксалатна) кислота, реакція розкладання якої із використанням ВНТ вивчалась в роботах [36,3736,136,137]. Показано, що озонування щавлевої кислоти в присутності нанотрубок проходить за радикальним механізмом (рис. 5) із участю активних кисеньвмісних частинок О<sup>•</sup><sub>(п)</sub> (переважно ОН<sup>•</sup>), які утворюються при: 1) трансформації молекули О<sub>3</sub> поверхнею ВНТ (поверхнева реакція); 2) взаємодії молекули Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> із О<sub>3</sub>

(реакція в розчині). Доведено, що пероксид водню, який утворюється при взаємодії озону із поверхневими групами ВНТ, є важливим інтермедіатом реакції, наявність якого значно підвищує швидкість мінералізації оксалатної кислоти. При цьому було встановлено, що О-ВНТ виявляють нижчу каталітичну активність, оскільки на їхній поверхні ускладнюється утворення  $O^*_{(n)}$  та зменшується величина адсорбції аніонів субстрату. Винятком можна вважати зразки ВНТ, окиснені пероксидом водню, які мають більш доступну поверхню із низькою концентрацією кисеньвмісних функціональних груп.



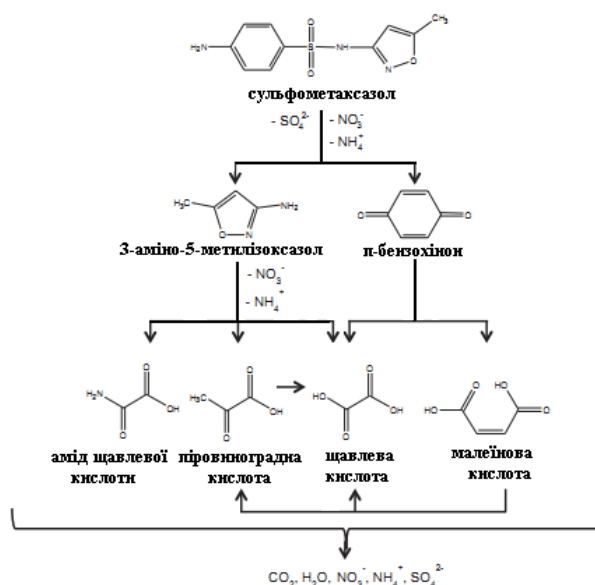
**Рис. 5.** Схема каталітичного озонування щавлевої кислоти в присутності ВНТ [136].

Важливо зазначити, що перебіг реакції залежить також від рН. Встановлено, що при нейтральних значеннях рН без каталізатора конверсія (відсоток розкладання/перетворення) щавлевої кислоти становить 3,5%, тоді як із використанням ВНТ<sub>вих</sub>: 17–23% (рН 3,0–6,1) та 75–79% (рН 1,0–3,0). Підвищення каталітичної активності при кислих значеннях рН пояснюють різким зростанням швидкості розкладання  $O_3$  поверхнею ВНТ та дисоціацією субстрату при збільшенні рН від 1,0 до 3,0. Часткове окиснення ВНТ<sub>вих</sub> у процесі озонування (вміст кисню по масі зростає з 1,28 до 6,51%) призводить до падіння швидкості реакції. Кисеньвмісні групи відтягують на себе електронну густину, знижуючи адсорбцію молекули озону, оскільки вона відбувається за рахунок взаємодії поверхневих делокалізованих електронів та молекули  $O_3$ . Крім того, поверхня ВНТ є джерелом електронів для відновлення озону. Підвищити конверсію щавлевої кислоти (до 95%) можна із використанням зразків ВНТ<sub>акт</sub>, що були термічно оброблені при температурі 500–900°C. Такі зразки мають високі значення питомої поверхні та густини її заряду, прискорюючи утворення кисеньвмісних радикалів.

На сьогодні актуальним залишається питання вилучення антибіотиків та гербіцидів/пестицидів зі стічних вод. У роботі [138] ВНТ були використані як каталізатор процесу озонування сульфометаксазолу – антибіотику класу сульфамідів. Для зменшення його концентрації до значень ГДК, або ж перетворення на менш токсичні та біосумісні інтермедіати, використовують новітні окиснювальні процеси із застосуванням ферратів, або ж фотокаталітичне розкладання в присутності реактиву Фентона,  $TiO_2$ , УФ-фотоліз тощо. Озонування є дієвим альтернативним методом, продуктивність якого становить ~100% за 30 хв. Висока активність зумовлена селективною “атакою” молекул озону на ароматичне кільце. До того ж, присутня в структурі електронодонорна  $NH_2$ -група активує бензенове кільце, підвищуючи його електронну густину. Однак в результаті дії молекули  $O_3$  на субстрат утворюються токсичні інтермедіати (рис. 6), кількість яких значно знижується при застосуванні каталізатора. Мінералізація сульфометаксазолу при використанні ВНТ<sub>вих</sub> зростає вдвічі



та становить 25%. Процес розкладання відбувається за вільнорадикальним механізмом, в якому поверхня ВНТ ініціює активування молекули  $O_3$  з утворенням радикалів ( $O^{\bullet(n)}$ ).



**Рис. 6.** Схема реакції розкладання сульфометаксазолу [138].

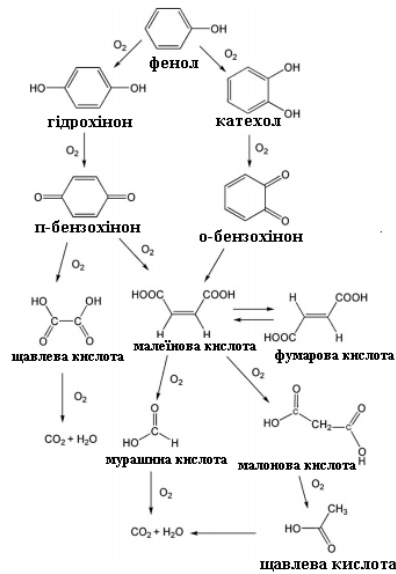
За аналогічним механізмом проходить реакція каталітичного озонування поширеного гербіциду – атразину [139]. Дослідження показали, що швидкість реакції зростає при збільшенні наважки ВНТ<sub>вих</sub>, рН розчину (константа швидкості збільшується в 6 разів при зміні рН від 3 до 9), концентрації озону, температури (швидкість зростає в 2–3 рази на кожні 10 К). Загалом, при озонуванні атразину швидкість реакції в присутності ВНТ<sub>вих</sub> спадає майже вдвічі, тоді як ступінь мінералізації значно підвищується.

### 2.2.3. Окиснення органічних забруднювачів вологим повітрям

Метод окиснення вологим повітрям (wet air oxidation) – ефективний технологічний процес зменшення концентрації токсичних органічних речовин у стічних водах промислових підприємств. Кисень повітря використовується для утворення активних кисеньвмісних частинок (наприклад  $HO^{\bullet}$  та  $HO_2^{\bullet}$ ), які здатні взаємодіяти з органічною молекулою, розкладаючи її на  $CO_2$  та  $H_2O$ , або ж утворювати біосумісні та біодеградаційні побічні продукти. Зазвичай, процес окиснення відбувається при  $t = 200\text{--}320^{\circ}C$  та  $P = 20\text{--}200$  бар. При цьому використання каталізатора дає можливість значно збільшити ефективність процесу при нижчих показниках температури ( $t = 130\text{--}250^{\circ}C$ ) та тиску ( $P = 5\text{--}50$  бар) [140].

Тривалий час для підвищення ефективності процесу каталітичного окиснення вологим повітрям (КОВП) використовували гетерогенні каталізатори на основі металів (Cu, Zn, Fe, Ru, Pd, Pt тощо), або їх оксидів. Проте, встановлено, що в умовах проведення реакції такі каталізатори швидко випадають в осад і дезактивуються. Тому використання вуглецевих матеріалів, стійких до змін рН, температури та тиску є перспективним у цьому напрямку.

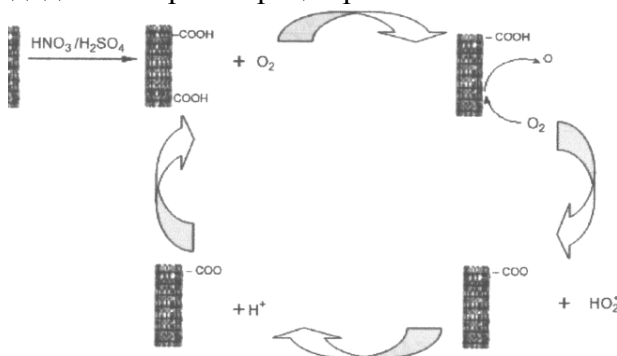
Фенол та нітрофенол є найбільш поширеними ОЗ у стічних водах нафтохімічних, хімічних та фармацевтичних підприємств. Ці сполуки не є біодеградаційними, а продукти їх окиснення (гідрохінон, бензохінон, катехол тощо (рис.7)) за токсичністю перевищують вихідні продукти. Більше того, нітрофенол пригнічує дію мікроорганізмів, які широко використовуються в традиційних методах очищення стічних вод.



**Рис. 7.** Схема окиснення фенолу киснем повітря [141].

Дія ВНТ у реакції КОВП фенолу та його похідних полягає в утворенні активних кисневих радикалів, які здатні швидко окиснювати органічні сполуки до  $\text{CO}_2$  та  $\text{H}_2\text{O}$ , або ж до нетоксичних біосумісних інтермедіатів. У роботах [142–144] встановлено, що важлива роль в цьому процесі належить  $\text{COOH}$ -групам, які дисоціюють у водних середовищах з відщепленням протона та наступною взаємодією його з молекулою кисню (рис.8). Механізм реакції КОВП фенолу – вільнорадикальний. Молекула кисню адсорбується на поверхні О-ВНТ, дисоціює на атоми кисню та, взаємодіючи із  $\text{COOH}$ -групами модифікованих нанотрубок, утворює радикали типу  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $\text{HO}_2^{\cdot}$ ,  $\text{OH}^{\cdot}$  та  $\text{OR}^{\cdot}$ . Згідно з механізмом реакції очевидним є зростання каталітичної активності ВНТ з підвищенням вмісту  $\text{COOH}$ -груп на їхній поверхні. Тому активність матеріалів збільшується в послідовності:  $\text{SO}_3\text{H}$ -ВНТ (конверсія фенолу 100%; ступінь мінералізації 57%) > О-ВНТ (40–100%; 76%) > ВНТ<sub>вих</sub> (20%; 10%) > окиснення без каталізатора (10–15%, <5%).

У першому циклі активність зразків  $\text{SO}_3\text{H}$ -ВНТ перевищує активність О-ВНТ, оскільки  $\text{SO}_3\text{H}$ -групи при взаємодії з “активним” киснем утворюють додаткові сульфат-радикали  $\text{HSO}_3^{\cdot}$ . Проте, вже на другому циклі каталітична здатність сульфурвмісних ВНТ спадає, тоді як стабільність каталітичної активності О-ВНТ сягає 4-х циклів без додаткової регенерації зразків.



**Рис. 8.** Схема утворення радикала  $\text{HO}_2^{\cdot}$  в реакції окиснення фенолу в присутності ВНТ [142].

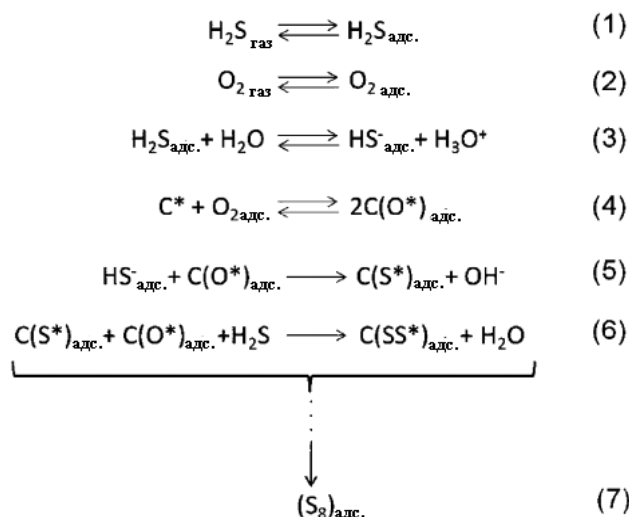
Дослідження процесу КОВП р-кумарової кислоти, яка є найпростішим представником поліфенольних сполук, проводили в роботах [39,145]. Показано, що конверсія субстрату в присутності ВНТ<sub>вих</sub> становить 100% за 5 год з високим ступенем мінералізації (85–87%). Таку активність вихідних нанотрубок пояснюють присутністю

$sp^3$ -гібридизованого карбону (дефекти структури), на якому локалізується електронна густина, формуючи область із низькою енергією іонізації, що є “привабливим” для електрофільних атак. Окиснення та температурна обробка зразків призводить до зменшення їх каталітичної здатності, яка не перевищує 60%. Аналогічно із реакцією розкладання фенолу, сульфурвмісні зразки є активнішими за вихідні ВНТ, але лише протягом 1 циклу.

### 2.3. Каталіз неорганічних реакцій

Вуглецеві нанотрубки мають здатність прискорювати процеси розкладання (або окиснення) ряду неорганічних сполук, зокрема окиснення сірководню, розкладання оксидів азоту та пероксиду водню. Вивченню реакції розкладання  $H_2O_2$  вуглецевими матеріалами присвячено найбільше робіт, оскільки вона є простою до виконання та зручною для дослідження механізму дії вуглецевої поверхні на її перебіг. Після проведення ряду досліджень було встановлено, що каталітична здатність ВНТ та їх похідних змінюється в ряду  $N\text{-ВНТ} > O\text{-ВНТ} > \text{ВНТ}_{\text{вих.}}$ . Активність нанотрубок значно зростає при лужних значеннях рН, але не перевищує 15% за 30 хв [146]. Проте, особливістю використання ВНТ як каталізатора є їхня довготривала дія, оскільки одночасно із процесом розкладання пероксиду водню відбувається окиснення (модифікування) поверхні ВНТ, що сприяє каталітичному акту. Із використанням квантовохімічних розрахунків було встановлено, що каталітична дія ВНТ визначається їхньою електронодонорною здатністю [147].

Вилучення сірководню та оксидів азоту ( $NO_x$ ) із промислових атмосферних викидів є актуальною проблемою, оскільки ці сполуки є екотоксичними і спричиняють появу кислотних дощів та зменшення озонового шару. Головним процесом селективної трансформації сірководню на елементарний сульфур є процес Клауса, продуктивність якого становить 96–97%. Для вилучення залишкового сірководню було розроблено одностадійний метод каталітичного селективного окиснення  $H_2S$  до елементарного сульфору із використанням кисню та “традиційних” каталізаторів на основі оксидів металу. Нещодавно було встановлено, що ВНТ також прискорюють реакцію десульфуризації [103] (рис.9).



**Рис. 9.** Десульфуризація поверхнею ВНТ залишкового сірководню атмосферних викидів [103].

Показано, що вихідні ВНТ виявляють низьку каталітичну здатність; конверсія залишкового сірководню становить 2%. Доведено, що введення азоту до структури ВНТ приводить до зростання швидкості реакції та конверсії сірководню на 99,8%, а гетероатом азоту (переважно піридинового типу) є центром формування активних

кисеньвмісних частинок. Із використанням N-ВНТ зростає селективність процесу щодо сульфуру (80% при температурі <math><180^{\circ}\text{C}</math>).

Для зменшення концентрації оксидів азоту використовують методи селективного каталітичного відновлення  $\text{NO}_x$  аміаком,  $\text{CO}$  та/або  $\text{H}_2$ , або розкладання  $\text{NO}_x$ . Авторами роботи [148] встановлено, що конверсія  $\text{NO}$  в присутності зразків ВНТ становить 8% при  $300^{\circ}\text{C}$  та зростає при збільшенні температури (100% при  $600^{\circ}\text{C}$ ). При цьому спостерігається утворення молекул  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  та  $\text{CO}_2$ . Наявність молекул диоксиду карбону свідчить про часткове окиснення поверхні ВНТ. Тому при температурі нижче  $500^{\circ}\text{C}$  ВНТ діє як каталізатор, а при збільшенні до  $600^{\circ}\text{C}$  – виступає відновником реакції. Термічно оброблені в атмосфері водню зразки нанотрубок виявляють вищу каталітичну активність ( $\sim 100\%$  конверсії  $\text{NO}$  при  $300^{\circ}\text{C}$ ) впродовж 1 год.

Отже, вуглецеві нанотрубки виявляють каталітичну активність в реакціях гідро- та дегідрогенування та окиснення (розкладання) органічних речовин і в деяких неорганічних процесах. Підсумовуючи, варто зазначити, що ВНТ також каталізують ряд специфічних реакцій: 1) естерифікації оцтової кислоти та етанолу, в яких O-ВНТ, зокрема їх  $\text{SO}_3\text{H}$ -форми, використовують як протонні каталізатори [70,71,149]; 2) реакцію Кневенагеля (конденсація карбонільних сполук з речовинами, які містять активну метиленову групу), в яких N-ВНТ застосовують як основний каталізатор, активність якого перевищує активність “традиційних”  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{KOH}$  [150]; 3) синтезу азосполук на основі аніліну та п-толуїдину, в якій O-ВНТ прискорює процес перетворення  $\text{NH}_2$ - на  $\text{NO}$ -групу [151,152].

## Висновки

Завдяки унікальним механічним, хімічним та електричним властивостям вуглецеві нанотрубки є альтернативою “традиційним” каталізаторам на основі металів та їх оксидів, а також активованому вугіллю. Каталітичні властивості вихідних та модифікованих (допованих гетероатомами O, N, P та B) ВНТ визначаються їхніми геометрично-структурними параметрами та хімією поверхні. Для підвищення каталітичної здатності ВНТ використовують методи структурного та/або хімічного модифікування, що спрямовані на зміну якісного та кількісного складу активних поверхневих функціональних груп, або ж їхніх геометрично-структурних параметрів. Механізм реакції в присутності ВНТ є, переважно, вільнорадикальним. Це свідчить, що основна функція каталізатора полягає в утворенні активних інтермедіатів (радикалів), які, “атакуючи” субстрат, прискорюють перебіг реакції. Окрім цього, ВНТ можуть використовуватися як основні та протонні каталізатори.

На жаль, дослідження каталітичної активності нанотрубок наразі проводять лише на науковому рівні, оскільки існує проблема надання ВНТ певної геометричної форми (кульки, циліндри, брикети, пластини тощо) для використання у промислових масштабах. З цією метою активно розробляються композиційні матеріали на основі ВНТ, в яких їхня активність значно знижується. Проте, пошуки універсального нанорозмірного каталізатора на основі вуглецевих нанотрубок тривають, а даний огляд не охоплює питань використання ВНТ як носіїв каталітичних матеріалів, зокрема ВНТ, модифікованих металами та їх оксидами, біологічно активними речовинами, оліго- та полімерами, зшиваючими реагентами, а також їхнє використання в електрохімічних реакціях. Отже, каталізатори на основі вуглецевих нанотрубок мають значно ширший спектр використання, що не обмежується реакціями, описаними в цій роботі.

## Література

1. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. – 1991. – Vol. 354. – P. 56-58.
2. Serp P., Corrias M., Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibres in catalysis // *Appl. Catal.* – 2003. – Vol. 253. – P. 337-358.
3. Planeix J.M., Coustel N., Coq B., Brotons V., Kumbhar P.S., Dutartre R., Geneste P., Bernier P., Ajayan P.V. Application of carbon nanotubes as support in heterogeneous catalysis // *JACS*. – 1994. – Vol. 116. – P. 7935-7936.
4. Yang Y., Song S., Rao R., Wang X., Yua Q., Zhang A. Enhanced catalytic activity of benzene hydrogenation over nickel confined in carbon nanotubes // *J. Mol. Catal. A*. – 2010. – Vol. 323. – P. 33-39.
5. Hernadi K., Thien-Nga L., Ljubovic E., Forró L. SWNTs as catalyst and/or support in the catalytic decomposition of hydrocarbons // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 367. – P. 475-481.
6. Chen Z., Higgins D., Chen Z. Electrocatalytic activity of nitrogen doped carbon nanotubes with different morphologies for oxygen reduction reaction // *Electrochim. Acta*. – 2010. – Vol. 55. – P. 4799-4804.
7. Santhosh P., Gopalana A., Lee K. Gold nanoparticles dispersed polyaniline grafted multiwall carbon nanotubes as newer electrocatalysts: Preparation and performances for methanol oxidation // *J. Catal.* – 2006. – Vol. 238. – P. 177-185.
8. Figueirodo J.L., Pereira M.F.R. The role of surface chemistry in catalysis with carbon // *Catal. Today*. – 2010. – Vol. 150. – P. 2-7.
9. Terrones M. Science and technology of the twenty-first century: synthesis, properties, and application of carbon nanotubes // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2003. – Vol. 33. – P. 419-501.
10. Hou P., Liu C., Cheng Y. Purification of carbon nanotubes // *Carbon*. – 2008. – Vol. 46. – P. 2003-2025.
11. Kukovec A., Kanyó T., Kónya Z., Kiricsi I. Long-time low-impact ball milling of multi-wall carbon nanotubes // *Carbon*. – 2005. – Vol. 43. – P. 994-1000.
12. Cao Y., Yu H., Tan J., Peng F., Wang H., Li J., Zheng W., Wong N. Nitrogen-, phosphorous- and boron-doped carbon nanotubes as catalysts for the aerobic oxidation of cyclohexane // *Carbon*. – 2013. – Vol. 57. – P. 433-442.
13. Chen Y.J., Green M.L.H., Griffin J.L., Hammer J., Lago R.M., Tsang S.C. Purification and opening of carbon nanotubes via bromination // *Adv. Mater.* – 1996. – Vol. 8. – P. 1012-1015.
14. Paradise M., Goswami T. Carbon nanotubes – production and industrial applications // *Mater. Design*. – 2007. – Vol. 28. – P. 1477-1489.
15. Dai H. Carbon nanotubes: opportunities and challenges // *Surf. Sci.* – 2002. – Vol. 500 – P. 218-241.
16. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // *Успехи химии*. – 2001. – № 70 – С. 935-973.
17. Kuchibhatla S., Karakoti A.S., Bera D., Seal S. One dimensional nanostructured materials // *Prog. Mater. Sci.* – 2007. – Vol. 52. – P. 699-913.
18. Ebbesen T.W., Takada T. Topological and  $sp^3$  defects structures in nanotubes // *Carbon*. – 1995. – Vol. 33. – P. 973-978.
19. Hu H., Bhowmik P., Zhao B., Hamon M.A., Itkis M.E., Haddon R.C. Determination of the acidic sites of purified single-walled carbon nanotubes by acid–base titration // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 345. – P. 25-28.
20. Horner D.A., Redfern P.C., Sternberg M., Zapol P., Curtiss L.A. Increased reactivity of single wall carbon nanotubes at carbon ad-dimer defect sites // *Chem. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 450. – P. 71-75.
21. Wang D., Xu H., Hu Y., Su Z. Comparative study of the electrostatic potential of perfect and defective single-walled carbon nanotubes // *Comput. Theor. Chem.* – 2011. – Vol. 966. – P. 1-8.
22. Bettinger H.F. The reactivity of defects at the sidewalls of single-walled carbon nanotubes: the Stone-Wales defect // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – Vol. 109. – P. 6922-6924.
23. Bera B., Perrault J., Heinrich H., Seal S. Defect studies on as-synthesized and purified carbon nanostructures produced by arc-discharge in solution process // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2006. – Vol. 6. – P. 1084-1091.
24. Niyogi S., Hamon M.A., Hu H., Zhao B., Bhowmik P., Sen R., Itkis M.E., Haddon R.C. Chemistry of single-walled carbon nanotubes // *Acc. Chem. Res.* – 2002. – Vol. 35. – P. 1105-1113.

25. Hirsch A., Vostrowsky O. Functionalization of carbon nanotubes // *Top. Curr. Chem.* – 2005. – Vol. 245. – P. 193-237.
26. Balasubramanian K., Burghard M. Chemically functionalized carbon nanotubes // *Small.* – 2005. – Vol. 1. – P. 180-192.
27. Song X., Liu S., Yan H. Gan Z. First-principles study on effects of mechanical deformation on outer surface reactivity of carbon nanotubes // *Phys. E: Low-dim. Syst. Nanostr.* – 2009. – Vol. 41. – P. 626-630.
28. Zhang J., Su D., Zhang A., Wang D. Schlögl R., Hébert C. Nanocarbon as robust catalyst: mechanistic insight into carbon-mediated catalysis // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – Vol. 46. – P. 7319-7323.
29. Hilding J., Grulke E.A., Zhang Z.G., Lockwood F. Dispersion of carbon nanotubes in liquids // *J. Disper. Sci. Technol.* – 2003. – Vol. 24. – P. 1-41.
30. Ma P.-C., Siddiqui N.A., Marom G., Kim J. Dispersions and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review // *Composites Part A.* – 2010. – Vol. 41. – P. 1345-1367.
31. Lu K.L., Lago R.M., Chen Y.K., Green M.L.H., Harris P.J. Tsang S.C. Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound // *Carbon.* – 1996. – Vol. 34. – P.814-816.
32. Mukhopadhyay K., Dwivedi C.D., Mathur G.N. Conversion of carbon nanotubes to carbon nanofibers by sonication // *Carbon.* – 2002. – Vol.40. – P. 1373-1376.
33. Pierard N., Fonseca A., Konya Z., Willems I., Tendeloo J.V., Nagy J.B. Production of short carbon nanotubes with open tips by ball milling // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 335. – P. 1-8.
34. Liu F., Zhang X., Cheng J., Tu J., Kong F., Huang W., Chen C. Preparation of short carbon nanotubes by mechanical ball milling and their hydrogen adsorption behavior // *Carbon.* – 2-3. – Vol. 41. – P. 2527-2532.
35. Stepanek I., Maurin G., Bernier P., Gavillet J., Loiseau A., Edwards R., Jaschinski O. Nano-mechanical cutting and opening of single wall carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 331. – P. 125-131.
36. Liu Z.-Q., Ma J., Cui Y.-H., Zhao L., Zhang B. Influence of different heat treatments on the surface properties and catalytic performance of carbon nanotube in ozonation // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2010. – Vol. 101. – P. 74-80.
37. Goncalves A.G., Figueiredo J.L., Orfao J.J.M., Pereira M.F.R. Influence of the surface chemistry of multi-walled carbon nanotubes on their activity as ozonation catalysts // *Carbon.* – 2010. – Vol. 48. – P. 4369-4381.
38. Bégin D., Ulrich G., Amadou J., Su D.S., Pham-Huu C., Ziessel R. Oxidative dehydrogenation of 9,10-dihydroanthracene using multi-walled carbon nanotubes // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2009. – Vol. 302. – P.119-123.
39. Fazio E., Piperopoulos E., Hameed A.R.S., Lanza M., Faggio G., Mondio G., Neri F., Mezzasalma A.M., Milone S., Santangelo S. Correlation between carbon nanotube microstructure and their catalytic efficiency towards the p-coumaric acid degradation // *Curr. App. Phys.* – 2013. – Vol. 13. – P. 748-752.
40. Delgado J.J., Chen X., Tessonier J.P., Schuster M.E., Del Rio E., Schlögl R, Su D.S. Influence of the microstructure of carbon nanotubes on the oxidative dehydrogenation of ethyl benzene to styrene // *Catal. Today.* – 2010. – Vol. 150. – P. 49-54.
41. Zhao N., He C., Jiang Z., Li J., Li Y. Physical activation and characterization of multi-walled carbon nanotubes catalytically synthesized from methane // *Mater. Lett.* – 2007. – Vol. 61. – P. 681-685.
42. Beuneu F., l'Huillier C. Modification of multiwall carbon nanotubes by electron irradiation: An ESR study // *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 59. – P. 5945-5948.
43. Vitusevich S.A., Sydoruk V.A., Petrychuk M.V., Danilchenko B.A., Klein N., Offenhausser A., Ural A., Bosman G. Transport properties of single-walled carbon nanotube transistors after gamma radiation treatment // *J. Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 1076. – P. 063701-063706.
44. Safibonab B., Reyhani A., Golikand N., Mortazavi S.Z., Mirershadi S., Ghoranneviss M. Improving the surface properties of multi-walled carbon nanotubes after irradiation with gamma rays // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – Vol. 258. – P. 766-773.
45. Vazquez E., Prato M. Carbon nanotubes and microwaves: interactions, responses, and applications // *ACS Nano.* – 2009. – Vol.3. – P. 3819-3824.

46. Ajayan P.M., Ebbesen T.W., Ichihashi T., Iijima S., Tanigaki K., Hiura H. Opening carbon nanotubes with oxygen and implication for filling // *Nature*. – 1993. – Vol. 362. – P. 522-525.
47. Morishita K., Takarada T. Scanning electron microscope observation of the purification behavior of carbon nanotubes // *J. Mater. Sci.* – 1999. – Vol. 34. – P. 1169-1174.
48. Nagasawa S., Yudasakaa M., Hirahara K., Ichihashi T., Iijimaa S. Effect of oxidation on single-wall carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 328. – P. 374-380.
49. Hernadi K., Siska A., Thien-Nga L., Forró L., Kiricsi I. Reactivity of different kinds of carbon oxidative purification of catalytically prepared carbon nanotubes // *Sol. State Ionics*. – 2001. – Vol. 141-142. – P. 203-209.
50. Mawhinney D.B., Naumenko V., Kuznetsova A., Yates J.T., Liu J., Smalley R.E. Infrared spectral evidence for the etching of carbon nanotubes: ozone oxidation at 298 K // *JACS*. – 2000. – Vol. 122. – P. 2383-2384.
51. Mawhinney D.B., Naumenko V., Kuznetsova A., Yates J.T., Liu J., Smalley R.E. Surface defect site density on single walled carbon nanotubes by titration // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 324. – P. 213-216.
52. Zimmerman J.L., Bradley R.K., Huffman C.B., Hauge R.H., Margrave J.L. Gas-phase purification of single-walled carbon nanotubes // *Chem. Mater.* – 2000. – Vol. 12. – P. 1361-1366.
53. Chiang I.W., Brinson B.E., Huang A.Y., Willis P.A., Bronikowski M.J., Margrave J.L., Smalley R.E., Hauge R.H. Purification and characterization of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) obtained from the gas-phase decomposition of CO (HiPco Process) // *J. Phys. Chem. B*. – 2001. – Vol. 105. – P. 8297-8301.
54. Xu Y.Q., Peng H.Q., Hauge R.H., Smalley R.E. Controlled multistep purification of single-walled carbon nanotubes // *Nano Lett.* – 2005. – Vol. 5. – P. 163-168.
55. Jeong T., Kim W.Y., Haha Y.B. A new purification method of single-wall carbon nanotubes using H<sub>2</sub>S and O<sub>2</sub> mixture gas // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 344. – P. 18-22.
56. Tobias G., Shao L.D., Salzmann C.G., Huh Y., Green M.L.H. Purification and opening of carbon nanotubes using steam // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – Vol. 110. – P. 2318-2322.
57. Hu H., Zhao B., Itkis M.E., Haddon R.C. Nitric acid purification of single-walled carbon nanotubes // *J. Phys. Chem. B*. – 2003. – Vol. 107. – P. 13838-13842.
58. Rosca I.D., Watari F., Uo M., Akasaka T. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid // *Carbon*. – 2005. – Vol. 43. – P. 3124-3131.
59. Datsyuk V., Kalyva M., Papagelis K., Parthenios J., Tasis D., Siokou A., Kallitsis I., Galiotis C. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes // *Carbon*. – 2008. – Vol. 46. – P. 833-840.
60. Sumanasekera G.U., Allen J.L., Fang S.L., Loper A.L., Rao A.M., Eklund P.C. Electrochemical oxidation of single wall carbon nanotube bundles in sulfuric acid // *J. Phys. Chem. B*. – 1999. – Vol. 103. – P. 4292-4297.
61. Алексашина Е.В., Мищенко С.В., Соцкая Н.В., Ткачев А.Г., Вигдорович В.И., Долгих О.В. Кислотная активация углеродных нанотрубок // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2009. – Т. 11. – С. 101-105.
62. Kuznetsova A., Popova I., Yates J.T., Bronikowski M.J., Huffman C.B., Liu J., Smalley R.E., Hwu H.H., Chen J.G. Oxygen-containing functional groups on single-wall carbon nanotubes: NEXAFS and vibrational spectroscopic studies // *JACS*. – 2001. – Vol. 123. – P. 10699-10700.
63. Suzuki T., Suhama K., Zhao X.L., Inoue S., Nishikawa N., Ando Y. Purification of single-wall carbon nanotubes produced by arc plasma jet method // *Diamond Relat. Mater.* – 2007. – Vol. 16. – P. 1116-1120.
64. Wang Y.H., Shan H.W., Hauge R.H., Pasquali M., Smalley R.E. A highly selective, one-pot purification method for single-walled carbon nanotubes // *J. Phys. Chem. B*. – 2007. – Vol. 111. – P. 1249-1252.
65. Magera M., Accorsi G., Meneghetti M., Parisini A., Prato M., Bonifazi D. Cap removal and shortening of double-walled and very-thin multi-walled carbon nanotubes under mild oxidative condition // *Carbon*. – 2009. – Vol. 47. – P. 675-682.
66. Ziegler K.J., Gu Z., Peng H., Flor E.L., Hauge R.H., Smalley R.E. Controlled oxidative cutting of single-walled carbon nanotubes // *JACS*. – 2005. – Vol. 127. – P. 1541-1547.

67. Zhang J., Zou H.L., Qing Q., Yang Y., Li Q., Liu Z., Guo X., Du Z. Effect of chemical oxidation on the structure of single-walled carbon nanotubes // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – Vol. 107. – P. 3712-3718.
68. Li Y., Zhang X.B., Luo J.H., Huang W., Cheng J., Luo Z., Li T., Liu F., Xu G., Ke X., Li L., Geise H.J. Purification of CVD synthesized single-wall carbon nanotubes by different acid oxidation treatments // *Nanotechnology.* – 2004. – Vol.15. – P. 1645-1649.
69. Kyotani T., Nakazaki S., Xu W., Tomita A. Chemical modification of the inner walls of carbon nanotubes by HNO<sub>3</sub> oxidation // *Carbon.* – 2001. – Vol. 39. – P. 782-785.
70. Yu H., Jin Y., Li Z., Peng F., Wang H. Synthesis and characterization of sulfonated single-walled carbon nanotubes and their performance as solid acid catalyst // *J. Solid State Chem.* – 2008. – Vol. 181. – P. 432-438.
71. Peng F., Zhang L., Wang H., Lv P., Yu H. Sulfonated carbon nanotubes as a strong protonic acid catalyst // *Carbon.* – 2005. – Vol. 43. – P. 2405-2408.
72. Shaffer M.S.P., Fan X., Windle A.H. Dispersion and packing of carbon nanotubes // *Carbon.* – 1998. – Vol. 36. – P. 1603-1612.
73. Aviles F., Cauich-Rodrigues J.V., Moo-Tah L., May-Pat A., Vargas-Coronado R. Evaluation of mild acid oxidation treatment for MWCNT fictionalization // *Carbon.* – 2009. – Vol. 47. – P. 2970-2975.
74. Fang H.T., Liu C.G., Liu C., Li F., Liu M., Cheng H. Purification of single-wall carbon nanotubes by electrochemical oxidation // *Chem. Mater.* – 2004. – Vol. 16(26). – P. 5744-5750.
75. Ye X.R., Chen L.H., Wang C., Aubuchon J.F., Chen I.C., Gapin A.I., Talbot J.B., Jin S. Electrochemical modification of vertically aligned carbon nanotube arrays // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – Vol. 110. – P. 12938-12942.
76. Maciel I. O., Campos-Delgado J., Cruz-Silva E., Pimenta M.A., Sumpter B.J., Meunier V., López-Urías F., Muñoz-Sandoval E., Terrones H., Terrones M., Jorio A. Synthesis, electronic structure, and Raman scattering of phosphorous-doped single-walled carbon nanotubes // *Nano Lett.* – 2009. – Vol.9. – P. 2267-2272.
77. Михайленко О.В., Иванов С.В., Прилуцький Ю.І. Структура і термічна стабільність інтеркальованих азотом вуглецевих нанотрубок // *Доповіді Національної академії наук України.* – 2012. – №1. – С. 76-81.
78. Yu D., Nagelli E., Du F., Dai L. Metal-free carbon nanomaterials become more active than metal catalysts and last longer // *Phys. Chem. Lett.* – 2010. – Vol. 1. – P. 2165-2173.
79. Esrafil M.D. Nitrogen-doped (6,0) carbon nanotubes: A comparative DFT study based on surface reactivity descriptors // *Comp. Theor. Chem.* – 2013. – Vol. 1015. – P. 1-7.
80. Czerw R., Terrones M., Charier J.-C., Blase X., Foley B., Kamalakaran R., Grobert N., Terrones H., Tekleab D., Ajayan P.M., Blau W., Rühle M., Carroll D.L. Identification of electron donor states in N-doped carbon nanotubes // *Nano Lett.* – 2001. – Vol. 1. – P. 457-460.
81. Cruz-Silva E., Cullen D.A., Gu L., Romo-Herrera J.M., Muñoz-Sandoval E., López-Urías F., Sumpter B.G., Meunier V., Charlier J.C., Smith D.J., Terrones H., Terrones M. Heterodoped nanotubes: theory, synthesis, and characterization of phosphorus–nitrogen doped multiwalled carbon nanotubes // *ACS Nano.* – 2008. – Vol.2. – P. 441-448.
82. Glerup M., Krstić V., Ewels C., Holzinger M., Lier G.V. Doped Nanomaterials and Nanodevices. – Vol. 3, Chapt.1. – USA: ASP, 2010. – P. 1-28.
83. Golberg D., Bando Y., Bourgeois L., Kurashima K., Sato T. Large-scale synthesis and HRTEM analysis of single-walled B- and N-doped carbon nanotubes bundles // *Carbon.* – 2000. – Vol. 38. – P. 2017-2027.
84. Blackburn J.L., Yan Y., Engtrakul C., Parilla P.A., Jones K., Gennett T., Dillon A.C., Heben M.J. Synthesis and characterization of boron-doped single-wall carbon nanotubes produced by the laser vaporization technique // *Chem. Mater.* – 2006. – Vol. 18. – P. 2558-2566.
85. McGuire K., Gothard N., Gai P.A., Dresselhaus M.S., Sumanasekera G., Rao A.M. Synthesis and Raman characterization of boron-doped single-walled carbon nanotubes // *Carbon.* – 2005. – Vol. 43. – P. 219-227.
86. Gai P.L., Stephan O., McGuire K., Rao A.M., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Colliex C. Structural systematics in boron-doped single wall carbon nanotubes // *J. Mater. Chem.* – 2004. – Vol. 14. – P. 669-675.



87. Droppa R.Jr., Hammer P., Carvalho A.C.M., Santos M.C., Alvarez F. Incorporation of nitrogen in carbon nanotubes // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2002. – Vol. 299–302. – P. 874-879.
88. Maultzsch J., Reich S., Thomsen C., Maultzsch J., Reich S., Thomsen C., Webster S., Czerw R., Carroll D.L., Vieira S.M.C., Birkett P.R., Rego C.A. Raman characterization of boron-doped multiwalled carbon nanotubes // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 81. – P. 2647-2650.
89. Ceragioli H.J., Peterlevitz A.C., Quispe J.C.R., Larena A., Pasquetto M.P., Sampaio M.A., Baranauskas V. Synthesis and characterization of boron-doped carbon nanotubes // *J. Phys. Conf.* – 2008. – Vol. 100. – P. 052029.
90. Choi H.C., Park J. Distribution and structure of N atoms in multiwalled carbon nanotubes using variable-energy X-Ray photoelectron spectroscopy // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – Vol. 109. – P. 4333-4340.
91. Larrude D.J., Maia da Costa M.E.H., Monteiro F.H., Pinto A.L., Freire F.L. Characterization of phosphorus-doped multiwalled carbon nanotube // *J. Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 111. – P. 064315.
92. Kim S.Y., Lee J., Na C.W., Park J., Seo K., Kim B. N-doped double-walled carbon nanotubes synthesized by chemical vapor deposition // *Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 413. – P. 300-305.
93. Trasobares S., Stéphan O., Colliex C., Hsu W.K., Kroto H.W., Walton D.R.M. Compartmentalized CN<sub>x</sub> nanotubes: chemistry, morphology, and growth // *J. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 116. – P. 8966-8973.
94. Dommele S., Jong K.P., Bitter J.H. Nitrogen-containing carbon nanotubes as solid base catalysts // *Chem. Commun.* – 2006. – Vol. P. 4859-4861.
95. Liu J., Webster S., Carroll D.L. Temperature and flow rate of NH<sub>3</sub> effects on nitrogen content and doping environments of carbon nanotubes grown by injection CVD method // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – Vol. 109. – P. 15769-15774.
96. Mondal K.C., Coville N.J., Witcomb M.J., Tejral J., Havel J. Boron mediated synthesis of multiwalled carbon nanotubes by chemical vapor deposition // *Chem. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 437. – P.87-91.
97. Luo J., Peng F., Wang H., Yu H. Enhancing the catalytic activity of carbon nanotubes by nitrogen doping in the selective liquid phase oxidation of benzyl alcohol // *Catal. Commun.* – 2013. – Vol. 39. – P. 44-49.
98. Lee C.J., Lyu S.C., Kim H., Li J.H., Cho K.I. Synthesis of bamboo-shaped carbon–nitrogen nanotubes using C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>–NH<sub>3</sub>–Fe(CO)<sub>5</sub> system // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 359. – P.115-120.
99. Amadou J., Chizari K., Houille M., Janowska I., Ersen O., Bégin D., Pham-Huu C. N-doped carbon nanotubes for liquid-phase C=C bond hydrogenation // *Catal. Today.* – 2008. – Vol. 138. – P. 62-68.
100. Ewels C. P., Glerup M. Nitrogen doping in carbon nanotubes // *J. Nanosci. Nanotech.* – 2005. – Vol. 5. – P. 1345-1363.
101. Tang C., Bando Y., Golberg D., Xu F. Structure and nitrogen incorporation of carbon nanotubes synthesized by catalytic pyrolysis of dimethylformamide // *Carbon.* – 2004. – Vol. 42. – P. 2625-2633.
102. Glerup M., Castignolles M., Holzinger M., Hug G., Loiseau A., Bernier P. Synthesis of highly nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes // *Chem. Commun.* – 2003. – Vol. 20. – P. 2542-2543.
103. Chizari K., Deneuve A., Ersen O., Liu Y., Edouard D., Janowska I., Begin D., Pham-Huu C. Nitrogen-doped carbon nanotubes as a highly active metal-free catalyst for selective oxidation // *ChemSusChem.* – 2012. – Vol. 102-108.
104. Lee Y., Radovic L.R. Oxidation inhibition effects of phosphorus and boron in different carbon fabrics// *Carbon.* – 2003. – Vol. 41. – P.1987-1997.
105. Frank B., Zhang J., Blume R., Schlögl R., Su D.S. Heteroatoms increase the selectivity in oxidative dehydrogenation reaction on nanocarbons // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – Vol. 48. – P. 6913-6917.
106. Yang L., Jiang S., Zhao Y., Zhu L., Chen S., Wang X., Wu Q., Ma J., Ma Y., Hu Z. Boron-doped carbon nanotubes as metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – Vol. 50. – P. 7132-7135.
107. Carroll D.L., Redlich Ph., Blase X., Charlier J.-C., Curran S., Ajayan P.M., Roth S., Rühle M. Effects of nanodomain formation on the electronic structure of doped carbon nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – Vol. 81. – P. 2332-2335.

108. Raymundo-Pinero E., Azais P., Cacciaguerra T., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A., Béguin F. KOH and NaOH activation mechanism of multiwalled carbon nanotubes with different structural organization // *Carbon*. – 2005. – Vol. 43. – P. 786-795.
109. Frackowiak E., Delpoux S., Jurewich K., Szostak K., Cazorla-Amorós D., Béguin F. Enhance capacitance of carbon nanotubes through chemical activation // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 361. – P. 35-41.
110. Lillo-Rodenas M.A., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: an insight into the chemical activation mechanism // *Carbon*. – 2003. – Vol. 41. – P. 267-275.
111. Raymundo-Pinero E., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., Delpoux S., Frackowiak E., Szostak K., Béguin F. High surface area nanotubes prepared by chemical activation // *Carbon*. – 2002. – Vol. 40. – P. 1614-1617.
112. Yuca N., Karatepe N. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes purified by microwave digestion method // *World Acad. Sci. Eng. Technol.* – 2011. – Vol. 55. – P. 605-610.
113. Xing Y., Li L., Chusuei C.C., Hull R.V. Sonochemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes // *Langmuir*. – 2005. – Vol. 21. – P. 4185-4190.
114. Лень Т.А., Овсієнко І.В., Мацуї Л.Ю., Брусиловець А.І., Капітанчук Л.М. Дія термохімічної обробки на структурно-фазові перетворення в нановуглецевому матеріалі // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2005. – Т. 6, № 4. – С. 680-684.
115. Jung C., Kim D., Choi J., Nho Y.-C., Shin K., Suh D.-H. Shortening of multi-walled carbon nanotubes by  $\gamma$ -irradiation in the presence of hydrogen peroxide // *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B* – 2008. – Vol. 266. – P. 3491-3494.
116. Peng J., Qu X., Wei G., Li J., Qiao J. The cutting of MWNTs using gamma radiation in the presence of dilute sulfuric acid // *Carbon*. – 2004. – Vol. 42. – P. 2741-2744.
117. Wang Y., Iqbal Z., Mitra S. Rapidly functionalized, water-dispersed carbon nanotubes at high concentration // *JACS*. – 2006. – Vol. 128. – P. 95-99.
118. 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. – Vol. 103. – P. 8116-8121.
119. Hou P.X., Bai S., Yang Q.H., Liu C., Cheng H.M. Multi-step purification of carbon nanotubes // *Carbon*. – 2002. – Vol. 40. – P. 81-85.
120. Войтко К.В., Бакалінська О.М., Насєдкін Д.Б., Паляниця Б.Б., Плюто Ю.В., Картель М.Т. Уреазоподібні властивості нанорозмірних вуглецевих матеріалів // *Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки і технології*. – 2012. – Т. 131. – С. 3-11.
121. Xu X., Wu Y., Zhang Z. CO oxidation on metal-free nitrogen-doped carbon nanotubes and the related structure-reactivity relationships // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22. – P. 15198-15205.
122. Xu X., Wu Y., Li H., Zhang Z. Adsorption and activation of O<sub>2</sub> on nitrogen-doped carbon nanotubes // *J. Phys. Chem. C* – 2010. – Vol. 114. – P. 9603-9607.
123. Xu X., Zhou Z., Lin Q., Wu Y., Zhang Z. High reactivity of metal-free nitrogen-doped carbon nanotube for the C-H activation // *Chem. Phys. Lett.* – 2011. – Vol. 503. – P. 287-291.
124. Zhang J., Liu X., Blume R., Zhang A., Schlögl R., Su D.S. Surface-modified carbon nanotubes catalyze oxidative dehydrogenation of n-butane // *Science*. – 2008. – Vol. 322. – P. 73-76.
125. Maksimova N., Mestl G., Schlögl R. Catalytic activity of carbon nanotubes and other carbon materials for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 2001. – Vol. 133. – P. 383-389.
126. Nigrovski B., Scholz P., Krech T., Qui N.V., Pollok K., Keller T., Ondruschka B. The influence of microwave heating on the texture and catalytic properties of oxidized multi-walled carbon nanotubes // *Catal. Commun.* – 2009. – Vol. 10. – P. 1473-1477.
127. Su D.S., Maksimova N., Delgado J.J. Nanocarbons in selective oxidative dehydrogenation reaction // *Catal. Today*. – 2005. – Vol. 102-103. – P. 110-114.
128. Pereira M.F.R., Figueiredo J.L., Orfao J.J.M., Serp P., Kalck P., Kihn Y. Catalytic activity of carbon nanotubes in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene // *Carbon*. – 2004. – Vol. 42. – P. 2807-2813.

129. Chen P., Chew L.M., Kostka A., Xie K., Muhler M., Xia W. Purified oxygen- and nitrogen-modified multi-walled carbon nanotubes as metal-free catalysts for selective olefin hydrogenation // *J. Energ. Chem.* – 2013. – Vol. 22. – P. 312-320.
130. Yu H., Peng F., Tan J., Hu X., Wang H., Yang J., Zheng W. Selective catalysis of the aerobic oxidation of cyclohexane in the liquid phase by carbon nanotubes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – Vol. 50. – P. 3978-3982.
131. Yang X., Wang H., Li J., Zheng W., Xiang R., Tang Z., Yu H., Peng F. Mechanistic insight into the catalytic oxidation of cyclohexane over carbon nanotubes: kinetic and In Situ spectroscopic evidence // *Chem. Eur. J.* – 2013. – Vol. 19. – P. 9818-9824.
132. Luo J., Yu H., Wang H., Wang H., Peng F. Aerobic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde catalyzed by carbon nanotubes without any promoter // *Chem. Eng. J.* – 2014. – Vol. 240. – P. 434-442.
133. Luo J., Peng F., Yu H., Wang H., Zheng W. Aerobic liquid-phase oxidation of ethylbenzene to acetophenone catalyzed by carbon nanotubes // *ChemCatChem* – 2013. – Vol. 5. – P. 1578-1586.
134. Luo J., Peng F., Yu H., Wang H. Selective liquid phase oxidation of benzyl alcohol by carbon nanotubes // *Chem. Eng. J.* – 2012. – Vol. 204-206. – P. 98-106.
135. Kang Z., Wang E., Mao B., Su Z., Gao L., Niu L., Shan H., Xu L. Heterogeneous hydroxylation catalyzed by multi-walled carbon nanotubes at low temperature // *Apl. Cat. A.: General.* – 2006. – Vol. 299. – P. 212-217.
136. Liu Z.-Q., Ma J., Cui Y.-H., Zhang B.-P. Effect of ozonation pretreatment on the surface properties and catalytic activity of multi-walled carbon nanotubes // *Appl. Cat. B. Environ.* – 2009. – Vol. 92. – P. 301-306.
137. Liu Z.-Q., Ma J., Cui Y.-H., Zhao L., Zhang B.-P. Factors affecting the catalytic activity of multi-walled carbon nanotubes for ozonation of oxalic acid // *Sep. Pur. Technol.* – 2011. – Vol. 78. – P. 147-153.
138. Gonçalves A.G., Órfão J.J.M., Pereira M.F.R. Catalytic ozonation of sulphamethoxazole in the presence of carbon materials: catalytic performance and reaction pathways // *J. Haz. Mat.* – 2012. – Vol. 239-240. – P. 167-174.
139. Fan X., Restivo J., Órfão J.J.M., Pereira M.F.R., Lapkin A.A. The role of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) in the catalytic ozonation of atrazine // *Chem. Eng. J.* – 2014. – Vol. 241. – P. 66-76.
140. Liu X., Wang M., Zhang S., Pan B. Application potential of carbon nanotubes in water treatment: A review // *J. Environ. Sci.* – 2013. – Vol. 25. – P. 1263-1280.
141. Soria-Sanchez M., Maroto-Valiente A., Alvarez-Rodriguez J., Muñoz-Andrés V., Rodríguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A. Carbon nanostructured materials as direct catalysts for phenol oxidation in aqueous phase // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2011. – Vol. 104. – P. 101-109.
142. Yang S., Li X., Zhu W., Wang J., Descorme C. Catalytic activity, stability and structure of multi-walled carbon nanotubes in the wet air oxidation of phenol // *Carbon.* – 2008. – Vol. 46. – P. 445-452.
143. Yang S., Wang X., Yang H., Su Y., Liu Y. Influence of different oxidation treatment on the performance of multi-walled carbon nanotubes in the catalytic wet air oxidation of phenol // *J. Haz. Mat.* – 2012. – Vol. 233-234. – P. 18-24.
144. Rocha R.P., Silva A.M.T., Romero S.M.M., Pereira M.F.R., Figueiredo J.L. The role of O- and S-containing surface groups on carbon nanotubes for the elimination of organic pollutants by catalytic wet air oxidation // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2014. – Vol. 147. – P. 314-321.
145. Milone C., Hameed A.R.S., Piperopoulos E., Santangelo S., Lanza M., Galvagno S. Catalytic wet air oxidation of p-coumaric acid over carbon nanotubes and activated carbon // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2011. – Vol. 50. – P. 9043-9053.
146. Voitko K.V., Whitby R.L.D., Gun'ko V.M., Bakalinska O.M., Kartel M.T., Laszlo K., Cundy A.B., Mikhailovsky S.V. Morphological and chemical features of nano and macroscale carbons affecting hydrogen peroxide decomposition in aqueous media // *J. Colloid Interface Sci.* – 2011. – Vol. 361. – P. 129-136.
147. Войтко К.В., Дем'яненко С.М., Бакалінська О.М., Тарасенко Ю.О., Куць В.С., Картель М.Т. Квантовохімічне дослідження термодинамічних та кінетичних характеристик взаємодії

- гідроксильного радикала з графітоподібними площинами // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2013. – Т.4, №1. – С. 3-13.
148. Luo J.Z., Gao L.Z., Leung Y.L., Au S.T. The decomposition of NO on CNTs and 1 wt% Rh/CNTs // Catal. Lett. – 2000. – Vol. 66. – P. 91-97.
149. Rocha R.P., Pereira M. F. R., Figueiredo J. L. Carbon as catalyst: esterification of acetic acid with ethanol // Catal. Today. – 2013. – Vol. 218-219. – P. 51-56.
150. Wang L., Wang L., Jin H., Bing N. Nitrogen-doped carbon nanotubes with variable basicity: preparation and catalytic properties // Catal. Commun. – 2011. – Vol. 15. – P. 78-81.
151. Croston M., Langston J., Sangoi R., Santhanam K.S.V. Catalytic oxidation of p-toluidine at multiwalled carbon nanotubes // Int. J. Nanosci. – 2002. – Vol. 1. – P. 277-283.
152. Croston M., Langston J., Takacs G., Morrill T.C., Miri M., Santhanam K.S.V., Ajayan P. Conversion of aniline to azobenzene at functionalized carbon nanotubes: a possible case of nanodimensional reaction // Int. J. Nanosci. – 2002. – Vol. 1. – P. 285-293.

## **КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

**Е.В. Войтко**

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,  
ул. Генерала Наумова, 17, 03164, Киев*

*Рассмотрено современное состояние исследований в области катализа углеродными нанотрубками (УНТ) и их модифицированными формами. Описаны методы повышения каталитической способности УНТ и использования их в качестве катализаторов химических реакций. Проанализирована связь каталитической активности УНТ с их структурными характеристиками и особенностями химии поверхности. Приведены примеры применения УНТ в каталитических процессах органического синтеза, очистки сточных вод и атмосферных выбросов.*

## **CATALYTIC PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES**

**K.V. Voitko**

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,  
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine*

*Review of the researches concerning to the catalysis in the presence of carbon nanotubes (CNT) and their modified forms has been done. Methods for improving of the catalytic ability of carbon nanotubes and their use as catalysts for chemical reactions have been described. Relationship between catalytic activity of carbon nanotubes, their structural characteristics and surface chemistry have been analyzed. Examples of the usage of carbon nanotubes in organic synthesis, wastewater and atmospheric emissions have been given.*