

РОЗКЛАДАННЯ ПЕРОКСИДНИХ СПОЛУК ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ: ПАРАМЕТРИ, ЩО ВИЗНАЧАЮТЬ АКТИВНІСТЬ КАТАЛІЗАТОРА

К.В. Войтко, О.М. Бакалінська, М.Т. Картель

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна; email: kvoitko@gmail.com

Досліджено каталітичну активність вихідних вуглецевих нанотрубок та їхніх модифікованих форм (окиснених та допованих гетероатомами нітрогену) у реакціях розкладання пероксидів водню, бензоїлу та лаурилу у водному/неводному середовищі при кімнатній температурі. Етилацетат та тетрахлорметан було обрано як розчинники пероксидів бензоїлу та лаурилу відповідно. Вивчено вплив структурно-сорбційних та дифузійних параметрів, а також хімії поверхні на перебіг каталітичних реакцій. Встановлено, що каталіз у водному середовищі визначається швидкістю внутрішньої дифузії реагентів до активних центрів каталізатора та, як наслідок, залежить від його структурно-сорбційних характеристик. У неводному середовищі дифузія не лімітує реакції розкладання пероксидів лаурилу та бензоїлу – каталітичний процес відбувається у кінетичній зоні на всій доступній поверхні зразків. Активні центри каталізаторів містять велику кількість як азот- так і кисеньвмісних функціональних груп. Крім того, поверхня вуглецевих нанотрубок є гідрофобною, що сприяє перебігу каталітичної реакції у неводному середовищі. Встановлено, що швидкість розкладання пероксиду бензоїлу нижча ніж пероксиду лаурилу і визначається електронодонорними властивостями поверхні. Дослідження стабільності каталітичної активності в часі та аналіз поверхні методом ТПД-МС показують, що реакції проходять за механізмом одноелектронного переносу. Дослідження показали, що мезопорувані вуглецеві нанотрубки із високим вмістом основних функціональних груп можуть бути альтернативним каталізатором реакцій розкладання діацил-пероксидів у неводних середовищах.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, каталітична активність, пероксид водню, бензоїл пероксид, лаурил пероксид, дифузія.

1. Вступ

Перші дослідження в області гетерогенного каталізу вуглецевими матеріалами («carbocatalysis», карбокатолиз) датуються початком ХХ століття. Сьогодні структури вуглецю із різними типами гібридизації, такі як активоване вугілля, вуглецеві нанотрубки, графені, фулерени тощо, широко використовуються як каталізатори та носії каталізаторів в кислотно-основних та окисно-відновних реакціях [1 – 3]. Аморфний вуглець каталітично активний за рахунок присутності карбону із змішаним $sp + sp^2 + sp^3$ типом гібридизації, що зумовлює виникнення неупорядкованої каталітично активної структури. Новітні, так звані sp^2 -гібридизовані алотропні модифікації карбону (нанотрубки, графен, фулерен), також демонструють каталітичні властивості [4 – 11]. Слід зазначити, що вихідні (немодифіковані) вуглецеві структури не мають достатньої кількості реакційних центрів. Проте каталітичну активність вуглецевої матриці можна підвищити легуванням гетероатомами (зокрема киснем та нітрогеном), створенням або прищепленням поверхневих функціональних груп.

Використання вуглецевих матеріалів як каталізаторів розкладання пероксидів (наприклад, пероксиду водню (ПВ)) у водному середовищі було предметом дослідження численних робіт [12 – 14]. Проте процесам розкладання органічних пероксидів типу діацилпероксидів із загальною формулою RCOO-OOCR у неводних середовищах приділялось значно менше уваги. Сьогодні пероксиди такого типу (пероксид бензоїлу (ПБ, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$) і лаурилу (ПЛ, $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO})_2\text{O}_2$)) широко використовуються як ініціатори полімеризації, зокрема у фармацевтиці, харчовій промисловості, при виробництві косметичних засобів і гуми [15]. Встановлено, що реакції розкладання ПБ та ПЛ проходять за самоіндукованим механізмом, який залежить від температури та розчинника; вплив цих двох параметрів на перебіг каталітичного процесу детально вивчено в роботах [16 – 18]. Проте для ефективного контролю реакцій полімеризації використання тільки розчинників і високої температури є недостатнім, оскільки діацилпероксиди за таких умов вибухонебезпечні. Очевидно, що в таких випадках доцільнішим є застосування каталітичної системи. Слід підкреслити, що при $25\text{ }^\circ\text{C}$ константа швидкості розкладання ПБ за відсутності каталізатора становить лише $5 \cdot 10^{-9}\text{ c}^{-1}$ [19]. Ця константа суттєво зростає при використанні іонів заліза та міді [20, 21]. Однак кількість робіт щодо дослідження впливу карбокаталізаторів на швидкість розкладання ПБ та ПЛ обмежена. Так, М. Юшида та ін. показали, що фулерени прискорюють реакцію розкладання органічних пероксидів [22]. Також було проведено ряд досліджень з використанням нанотрубок і встановлено, що їхня поверхня сприяє розкладанню діацилпероксидів, а продукти реакції модифікують поверхню каталізатора [23, 24].

Загальновідомо, що каталітична активність вуглецевих матеріалів залежить від їхньої електронної структури, хімії поверхні, поруватості та термічної стійкості. Очевидно, всі ці параметри взаємопов'язані і точне встановлення впливу окремого фактору, що визначає каталітичну активність в конкретній реакції, неможливо. В представленій роботі було досліджено вплив текстурних параметрів (питомої поверхні, розміру і об'єму пор) та складу поверхневих функціональних груп (кисень- та азотвмісних) на каталітичну активність вуглецевих нанотрубок в реакціях розкладання ПВ, ПБ та ПЛ у водних та неводних середовищах. Відомо, що дифузія в поруватих матеріалах суттєво впливає на кінцеву швидкість каталітичної реакції. У зв'язку з цим для обраних карбокаталізаторів досліджено дифузійні процеси і встановлено їхній вплив на перебіг реакції. Метою даного дослідження є вивчення каталітичної системи «вуглецева нанотрубка/молекула пероксиду» (водне/неводне середовище) та визначення основних факторів, що впливають на ефективність вуглецевого каталізатора.

2. Матеріали та методи дослідження

2.1. Вуглецеві каталізатори

Вихідні багатощарові вуглецеві нанотрубки (ВНТ) синтезовані методом CVD із суміші пропілену і водню із використанням Al/Fe/Mo-оксидного каталізатора, залишки якого видаляли розчином солі NH_4F у соляній кислоті, після чого ВНТ промивали дистильованою водою до нейтрального рН [25]. Очищені таким чином зразки окиснювали із використанням 70 % HNO_3 при $100\text{ }^\circ\text{C}$ (4 год) із наступним промиванням дистильованою водою та розчином NaOH впродовж 12 год [26]. Функціональні групи отриманих окиснених зразків (ВНТок) регенерували із використанням розчину $0,1\text{ M HCl}$. Доповані нітрогеном ВНТ (N-ВНТ) отримували обробкою зразків ВНТок розчином 10 % об. сечовини з наступним висушуванням та прожарюванням зразків в інертній атмосфері при $700\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 1 год. Усі зразки ВНТ витримували 4 год при $105\text{ }^\circ\text{C}$ перед тестуванням їхніх властивостей або каталітичної активності. Методи синтезу зразків та їхній елементний склад (ЕА) наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Вихідні дані досліджуваних зразків

Зразок	Метод синтезу	ЕА, % мас.			
		С	Н	О	N
ВНТ	CVD суміші пропілену та водню із використанням Al/Fe/Mo-оксидних каталізаторів	96,1	0,7	3,2	0,00
ВНТок	Окиснення розчином HNO ₃ (70 % об., 100 °С, 4 год)	95,2	1,0	3,4	0,39
N-ВНТ	Обробка розчином CO(NH ₂) ₂ (10 % об., Ar, 700–800 °С, 1 год)	99,0	0,1	0,5	0,41

2.2. Методи дослідження

Структурно-сорбційні характеристики досліджених зразків, зокрема питому поверхню ($S_{\text{ВЕТ}}$), сорбційний об'єм пор (V_p) та їхній радіус (r_p , нм), отримані із використанням ізотерм низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту (NOVA 2000e; Quantachrome). Якісний та кількісний склад поверхневих функціональних груп досліджували методом титрування за Бьомом відповідно до [27] та РФЕ спектроскопією. РФЕ спектри отримували на приладі "JEOL"; джерело рентгенівського випромінювання – алюмінієвий анод AlK_{α} (монохроматор) при кімнатній температурі та робочому тиску в камері $2,7 \cdot 10^{-6}$ Па. Помилка вимірювання $\pm 0,1$ еВ. Стандартом для визначення енергії зв'язку електронів атомів були $1s$ -електрони вуглецю (284,8 еВ).

Для вивчення хімії поверхні твердих тіл також використано метод термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД-МС), який дає інформацію про склад та термічну стабільність поверхневих функціональних груп. ТПД-МС дослідження проводилися на монопольному мас-спектрометрі MX-7304A з іонізацією електронним ударом. Зразок масою 0,1 – 20 мг розміщували на дні кварцмолібденової ампули і до початку досліду вакуумували при ~ 20 °С до тиску $\sim 5 \cdot 10^5$ Па. Програмоване лінійне нагрівання зразка проводили зі швидкістю 0,15 К/с до ~ 750 °С. Леткі продукти термолізу через високовакуумний вентиль діаметром 5,4 мм потрапляли безпосередньо в іонізовану камеру мас-спектрометра, іонізувались та фрагментувались під дією електронного удару. Після розподілу за масами в мас-аналізаторі інтенсивність іонного струму продуктів десорбції та термолізу реєструвалась вторинно-електронним помножувачем ВЕУ-6. Реєстрацію та аналіз мас-спектрів проводили автоматизованою системою на базі комп'ютера. Реєстрацію мас-спектрів проводили в діапазоні 1–210 ат.од.м., впродовж ТПД-МС досліду отримували ~ 240 спектрів. При проведенні термодесорбційного аналізу нагрівання зразка проводилося повільно, швидкість відкачування летких продуктів термолізу була високою, тому дифузійними ефектами можна знехтувати, а отже інтенсивність іонного струму пропорційна швидкості десорбції.

Дослідження каталітичних властивостей ВНТ та їхніх модифікованих форм проводили методом волюмометрії, який ґрунтується на вимірювання об'єму газу, що виділяється при розкладанні пероксиду. Перед початком аналізу зразки обробляли дією ультразвуку у відповідному розчиннику впродовж 15 хв. Після цього розчин пероксиду необхідної концентрації (табл. 2) додавали до суспензії ВНТ (ВНТок або N-ВНТ) таким чином, щоб загальний об'єм становив 25 мл. Колбу приєднували до газовідвідної трубки із мікробюреткою, наповненою водою, і проводили дослід при кімнатній температурі. Контрольний дослід показав, що за відсутності каталізатора реакція не відбувається. Активність зразків оцінювали за кількістю виділеного газу впродовж 30 (120) хв для водного (неводного) середовища. Для проведення каталітичних тестів у неводних середовищах було обрано етилацетат (ЕА) та тетрахлорметан (ТХМ), в яких розчини пероксидів не розкладаються за відсутності каталізатора впродовж 120 хв [28].

Перед проведенням каталітичних тестів було оптимізовано умови реакцій, за яких зразки нанотрубок виявляють максимальну активність в водному/неводному середовищі (табл. 2).

Таблиця 2. Оптимальні умови проведення каталітичних реакцій

	Водне середовище	Неводне середовище	
Субстрат	Пероксид водню	Пероксид бензоїлу	Пероксид лаурилу
Концентрація субстрату, % (каталізатор)	8–15 (ВН); 4–10 (ВНТок) 0,2–1,0 (N-ВНТ)	1–10 (ВНТ, ВНТок, N-ВНТ)	1–5 (ВНТ, ВНТок, N-ВНТ)
Наважка каталізатора, г	ВНТ, ВНТок – 0.0500 N-ВНТ – 0.0050	ВНТ, N-ВНТ – 0.0050 ВНТок – 0.0100	
Розчинник	Фосфатний буфер (Na ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄) pH = 7,0	етилацетат (ЕА)	тетрахлорметан (ТХМ)

Для аналізу, кількісної оцінки та порівняння каталітичної активності зразків використовували константу швидкості реакції (k , с⁻¹), яку визначали за рівнянням

$$\log r_{max} = \log k + n \log C_{in} \quad (1)$$

де r_{max} – максимальна швидкість реакції, моль·с⁻¹·г⁻¹; $r_{max} = \frac{C_{in} - C_t}{tm}$; n – порядок реакції, $n = 1$; C_{in} – початкова концентрація пероксиду, моль/л; C_t – концентрація пероксиду в момент t , моль/л; m – наважка каталізатора, грам. Із отриманих кінетичних даних будували графічну залежність у вигляді $y = ax + b$, з якої константу швидкості реакції розраховували як $k = 10^b$ [29].

Важливою характеристикою каталізаторів є їхня стабільність каталітичної активності (СКА) в часі та здатність до регенерації. Для визначення СКА зразків ВНТ досліджували 10 циклів при 25 °С. Зразки перебували в контактi із субстратом впродовж 180 хв, після чого їх розділяли за допомогою целюлозної мембрани на приладі Amicon 8200 (циліндрична ультрафільтраційна комірка, Millipore, USA), промивали та висушували і використовували в наступному циклі.

2.3. Визначення коефіцієнтів дифузії

Каталітичні реакції, що проходять в середовищі рідина/газ суттєво залежать від дифузії субстрату до активних центрів каталізатора. Тому в межах даного дослідження були розраховані ефективні коефіцієнти дифузії та проаналізовано вплив дифузійних процесів на швидкість каталітичної реакції. Коефіцієнти дифузії розраховували відповідно до теорій Тіле–Зельдовича [30] або осциляційної [31–33]. Так звана осциляційна теорія припускає існування хаотичного руху розчинів в порах через утворення та розчинення бульбашок газу, що виділяються в результаті проведення реакції. Відповідно до теорії Тіле–Зельдовича масоперенесення реакційних сполук в каталізатор має традиційний молекулярний характер. Тобто виділений газ розчиняється в рідкій фазі та дифундує від активного центру в реакційний розчин. Згідно з цим, швидкість реакції визначається дифузійним потоком, що проходить крізь зовнішню поверхню частинок каталізатора та описується формулою

$$r_s = -D_{eff} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = \sqrt{\frac{1}{n+1} D_{eff} k C_{in}^{n+1}} = k C_{in}^{(n+1)/2} \quad (2)$$

Критерієм оцінки дифузійних процесів у поруватих каталізаторах є число Дамклера (Da), що розраховується за формулою

$$D_{eff} = \frac{\gamma_{in}^2 Da > 1}{\Delta T_g} Da = \gamma_{pore}^2 \tau_s \frac{\nu RT}{D_{gas} \sigma H} \frac{Da < 1}{\Delta T_g} D_{eff} = \frac{2r_p^2}{k C_{in}^n} \quad (3)$$

У випадку коли $Da > 1$, швидкість дифузії газу менша, ніж швидкість його утворення, що призводить до утворення бульбашки в порі, яка лопаючись виштовхує продукти реакції з пори. Коли ж Da менше одиниці, продукти реакції виходять з пори шляхом молекулярної дифузії. Деталі розрахунку із формулами та вихідними даними наведено в [34].

3. Отримані результати

3.1. Кінетика розкладання ПВ, ПБ та ПЛ вуглецевими нанотрубками

Кінетичні криві розкладання пероксидів в присутності вуглецевих нанокаталізаторів представлено на рис. 1 як функцію $dC = f(\tau)$, де dC – кількість пероксиду (моль/л), що розкладається за період τ (с) у присутності каталізатора масою m (г) і виражається рівнянням $dC = -[\ln(1/(1-Ct))]/m$. Згідно з отриманими результатами, всі вуглецеві зразки мають помітну каталітичну активність як у водному, так і в неводному середовищах. З рис. 1 видно, що введення нітрогену в вуглецеву матрицю значно збільшує швидкість розкладання пероксидів. Ця тенденція спостерігалася для всіх досліджених реакцій. Зразки N-VHT демонструють найкращу каталітичну активність у реакції розкладання ПВ; константа швидкості такої реакції практично вдвічі вища ніж для окиснених зразків і в 47 разів ніж для вихідних VHT (табл. 3).

У неводному середовищі азотвмісні зразки також перевищують активність VHT та VHTок. Варто зазначити, що константи швидкості, отримані у водному середовищі, у більшості випадків перевищують такі у неводному до 100 разів. Крім того, швидкість розкладання ланцюгового пероксиду (ПЛ) перевищує швидкість розкладання ПБ в 7–8 разів, а каталітична активність нанотрубок зростає у ряду N-VHT > VHT > VHTок.

Таблиця 3. Значення констант швидкості розкладання пероксидів VHT, $k \cdot 10^{-4}$ (с⁻¹)

Зразок	ПВ	ПБ	ПЛ
VHT	0,11	0,022	0,180
VHTок	2,86	0,014	0,098
N-VHT	5,12	0,060	0,460

Отримані результати підтверджують відому закономірність про те, що азотвмісні вуглецеві матриці прискорюють розкладання пероксидних сполук внаслідок своєї електронодонорної природи. Нами був проведений кореляційний аналіз між каталітичною активністю зразків та їхніми структурно-сорбційними характеристиками і хімією поверхні задля визначення впливу дифузійних факторів, гідрофобно/гідрофільних взаємодій між субстратом, поверхнею VHT та розчинником і інших параметрів на перебіг реакції розкладання пероксидів вуглецевими нанотрубками.

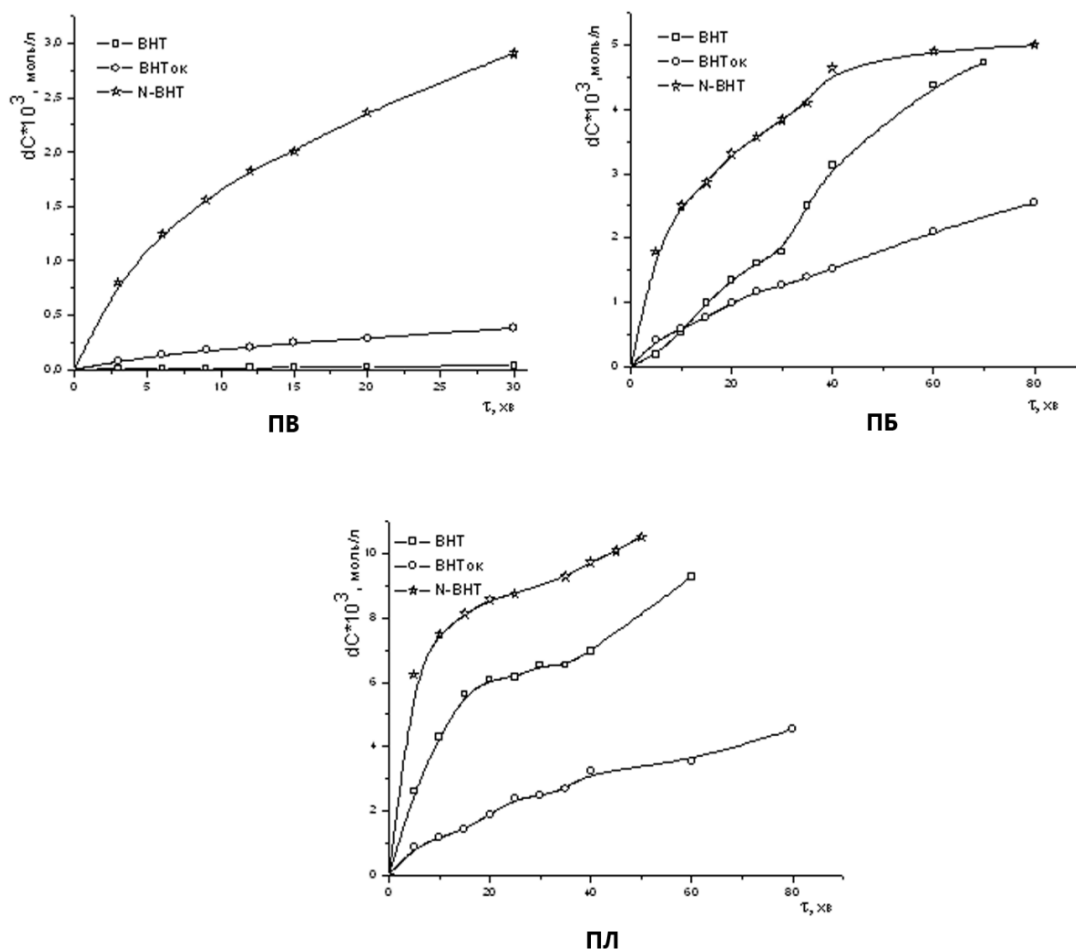


Рис. 1. Кінетичні криві розкладання ПВ, ПБ та ПЛ вуглецевими нанотрубками при 25 °С (умови проведення реакцій наведено в табл. 2).

3.2. Вплив структурно-сорбційних характеристик на каталітичну активність ВНТ

В табл. 4 представлені структурно-сорбційні характеристики досліджених зразків, які свідчать про їхню розвинену мезопорову структуру (середній діаметри пор лежить у межах 2–50 нм). Ані окиснення, ані допування гетероатомами нітрогену суттєво не змінили величини питомої поверхні та діаметру пор, проте, незначно зменшили сорбційний об'єм пор.

Жодних кореляцій між питомою поверхнею та каталітичною активністю зразків не знайдено. Наприклад, в реакції розкладання ПВ активність зразків зростає у послідовності N-ВНТ > ВНТок > ВНТ, тоді як $S_{\text{ВЕТ}}$ не змінюється. Така ж тенденція спостерігається і в неводному середовищі: каталітична активність ВНТ в реакції розкладання ПБ та ПЛ збільшується в ряду N-ВНТ > ВНТ > ВНТок без будь-яких змін $S_{\text{ВЕТ}}$. Будь-яка кореляція між сорбційним об'ємом пор та каталітичною здатністю не спостерігається.

Таблиця 4. Структурно-сорбційні характеристики зразків

Зразок	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_p, \text{ см}^3/\text{г}$	$d_p, \text{ нм}$
ВНТ	145	0,48	8
ВНТок	150	0,56	11
N-ВНТ	145	0,31	12

Загальновідомо, що мезопоруваті структури виявляють вищу каталітичну активність, оскільки більші за радіусом пори забезпечують кращий доступ молекулі субстрату до каталітично активної поверхні. Наприклад, при розкладанні ПВ у водному середовищі спостерігається пряма залежність між величиною радіуса пор та їхньою каталітичною залежністю. Варто зазначити, що за таких умов неможливо оцінити вплив структурно-сорбційних параметрів поруватого каталізатора без урахування дифузійної складової. Про це в наступному розділі.

3.3. Вплив дифузійних факторів на швидкість розкладання пероксидів в присутності ВНТ

Як зазначалося вище, у випадку використання поруватого каталізатора дифузійні процеси можуть суттєво впливати на швидкість реакції. Тому були розраховані ефективні коефіцієнти дифузії реакцій розкладання ПВ, ПБ та ПЛ і встановлено, що у водному середовищі активність каталізатора визначається швидкістю дифузії субстрату до активного центру, оскільки швидкість дифузії у декілька разів нижча за швидкість реакції (табл. 5). Реакція розкладання ПВ відбувається відповідно до коливальної теорії із утворенням бульбашки O_2 , на що вказують розраховані числа Дамклера ($Da > 1$).

Таблиця 5. Числа Дамклера (Da), швидкість реакцій ($\Gamma \cdot 10^{-8}$, моль/с·м²) та ефективні коефіцієнти дифузії ($D_{\text{eff}} \cdot 10^{-8}$, м²/с) розкладання пероксидів вуглецевими нанотрубками

Зразок	ПВ			ПБ			ПЛ		
	Da	Γ	D_{eff}	Da	Γ	D_{eff}	Da	Γ	D_{eff}
ВНТ	1,1	0,58	0,017	0,0004	0,31	0,53	0,0039	1,02	1,79
ВНТок	6,5	4,81	0,025	0,0003	0,40	1,33	0,0022	0,82	2,12
N-ВНТ	7,3	14,9	0,117	<<1	0,22	0,096	0,0008	0,88	0,53

У неводному середовищі дифузійні процеси не впливають на перебіг каталітичного процесу ($D_{\text{eff}} \sim \Gamma$), який проходить в кінетичній області. Числа Дамклера в реакціях розкладання ПБ та ПЛ менше одиниці, що свідчить про розчинення продуктів (зокрема CO_2) у рідкій фазі і молекулярний механізм їх вивільнення з пор каталізатора. Подальший аналіз факторів, що впливають на каталітичну активність ВНТ проводили лише для реакцій, які перебігають в кінетичній області, зокрема – в неводному середовищі.

3.4. Вплив хімії поверхні зразків на процес розкладання ПБ та ПЛ

Якісний та кількісний склад поверхневих кисеньвмісних груп було досліджено із використанням методу титрування за Бьомом (табл. 6). Отримані дані показують, що зразки ВНТ містять фенольні, лактонні та карбоксильні групи, кількість яких суттєво залежить від методу модифікування зразка. Як і очікувалося, найбільшу кількість О-вмісних груп має зразок ВНТок, тоді як азотування зменшує їхню кількість вдвічі. Вихідні ВНТ також мають невелику кількість кисеньвмісних груп, що пов'язують із процесом їх очищення після синтезу. Враховуючи дані табл. 3 та 6, можна зробити висновок, що каталітична активність нанотрубок має обернену залежність від кількості кисеньвмісних груп. ВНТок, що має найбільшу кількість О-груп, виявляє найнижчу каталітичну здатність.

Азотвмісні функціональні групи були отримані обробкою зразків ВНТок сечовиною; окиснення азотною кислотою також приводить до введення деякої кількості N-вмісних груп у зразках ВНТок. Рис. 2 та табл. 7 демонструють результати, отримані методом РФЕС для зразків ВНТок (що містить 0,39 % ат. нітрогену згідно з даними елементного аналізу) та N-ВНТ (0,41 % ат. нітрогену). Обидва зразки мають 5 різних типів N1s піків: P_1 при 397,2, P_2 на 398,6, P_3 при 400,8, P_4 при 402,3 – 403,1, P_5 при 404,6 – 406,2 еВ. P_5 належить групі NO_x , тоді як P_4 вказує на

присутність в структурі піридин-N-оксиду. P₃ пік належить четвертинному атому нітрогену, що еквівалентний структурі позитивно зарядженого амонієвого катіону (NH₄⁺) [35, 36]. Пік P₂ вказує на наявність нітрогену у піридинових структурах [37, 38]. Пік P₁ не було враховано, оскільки інформація щодо його походження є суперечливою. Зазвичай пік P₁ відносять до «нітрогену в sp³ середовищі», тобто нітридів вуглецю [39].

Таблиця 6. Вміст кисеньвмісних поверхневих груп зразків ВНТ

Зразок	карбоксильні	лактонні	фенольні	основні	Σ кисн. груп
ВНТ	0,10	0,31	0,03	0,23	0,44
ВНТок	0,40	0,40	0,55	0,00	1,35
N-ВНТ	0,41	0,22	0,09	0,00	0,72

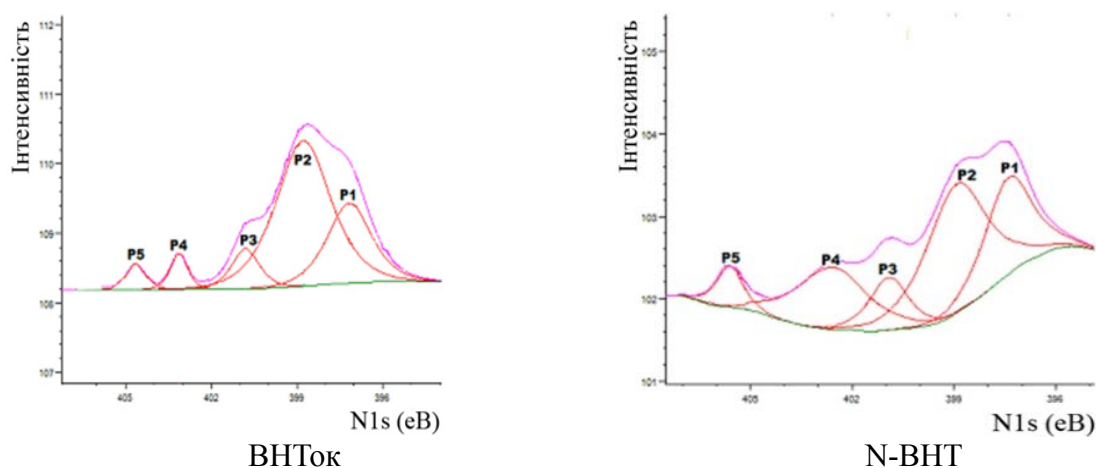


Рис. 2. N1s РФЕ спектри зразків ВНТок та N-ВНТ.

Таблиця 7. Енергія зв'язку 1s-електронів та атомні концентрації нітрогену в зразках ВНТок та N-ВНТ

	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅
Енергія зв'язку, eV	397,2±0,2	398,6±0,3	400,8±0,4	402,3-403,1	404,6-406,2
ВНТок, %	25,37	57,35	8,00	4,47	4,81
N-ВНТ, %	22,95	39,29	10,35	21,96	5,45

Як і кисеньвмісні, N-вмісні функціональні групи визначають кислотний та основний характер вуглецевої поверхні і внаслідок цього їхню поверхневу хімічну активність та каталітичні властивості. Лактими, іміди та аміни є слабкокислотними групами, проте вони не представлені у досліджених зразках. Водночас четвертинний нітроген, піридинові та пірольні структури відповідають за основність поверхні і підвищення полярності поверхні. Отримані дані (табл. 7) однозначно вказують, що всі зразки мають лише основні N-вмісні групи на поверхні. В той же час основні O-вмісні групи (наприклад, хроменові, етерні та карбонільні), що присутні у вихідних ВНТ також приводять до підвищення їхньої каталітичної активності. Спектри C1s та O1s зразків ВНТ (дані не наведено) вказують на присутність C=O-групи (інтенсивні піки при 287,1 та 531,8 eV).

Очевидно, що велика кількість кисеньвмісних функціональних груп «екранує» вклад основних груп. Це твердження є справедливим для зразків ВНТок, що мають достатню для високої каталітичної активності кількість N-вмісних груп, проте ж виявляють найнижчу каталітичну здатність в реакціях розкладання ПБ та ПЛ. Підсумовуючи отримані результати можна зробити висновок, що основність

(електронодонорність) вуглецевої поверхні є визначальним фактором перебігу ефективною каталітичної реакції.

4. Обговорення результатів

Аналіз отриманих даних свідчить про те, що ВНТ та їх модифіковані форми, зокрема азотвмісні зразки, є ефективними каталізаторами реакцій розкладання неорганічних та органічних пероксидів. Всі зразки були охарактеризовані з метою встановлення факторів, що впливають на їхню каталітичну ефективність. Експериментальні дані та структурно-сорбційний аналіз свідчать про вплив діаметра пор каталізатора на їхню ефективність в реакціях, які перебігають в дифузійній області (реакція розкладання ПВ у водному середовищі). Для таких процесів число Дамклера більше одиниці, тобто реакція проходить із утворенням бульбашки O_2 . Отримані результати зумовлені особливістю морфології ВНТ, де активна хімія поверхні, що ініціює утворення HO^\bullet радикалів знаходиться всередині мезопори [40]. Водночас, низькі значення коефіцієнтів дифузії можуть бути зумовлені гідрофобністю ВНТ. Загальновідомо, що нанотрубки мають низьку змочуваність у водному середовищі.

Тим не менш, аналіз структурно-сорбційних характеристик не може пояснити закономірностей, що спостерігаються в реакціях розкладання ПВ та ПЛ, швидкість яких не лімітується дифузією. Методи РФЕС та титрування за Бьомом демонструють, що активність ВНТ в неводних середовищах визначається їхньою хімією поверхні. Висока концентрація кисеньвмісних груп суттєво знижує активність зразків. О-Вмісні електроноакцепторні групи на поверхні окиснених ВНТ відтягують делокалізовану густину π -електронів, внаслідок чого поверхнева електронна густина ВНТок нижча ніж для N-ВНТ. Тому зразки ВНТок із чітко вираженим кислотним характером поверхні виявляють нижчу каталітичну активність. Така ж тенденція зберігається у випадку розкладання ПВ у водному середовищі [41].

Очевидно, що каталітична активність ВНТ у неводних середовищах безумовно «виграє» від збільшення кількості нітрогеновмісних електронодонорних груп. Введення нітрогену у графітову матрицю знижує ширину забороненої зони, зумовлюючи збільшення мобільності електронів та зниження значення хвильової функції на межі «вуглецева матриця/реакційний розчин». Окрім вищезазначених груп, ефективним також є введення каталітичних кількостей нітрогруп [42], NH_2 -груп та структур морфолінового типу у вуглецеву матрицю [43, 44].

Грунтуючись на отриманих експериментальних та літературних даних, було зроблено припущення, що реакції розкладання органічних пероксидів проходять за механізмом одноелектронного переносу (МОП) (рис. 3). На першій стадії відбувається перенос електрона зі стінок (шапок) або електронодонорних груп нанотрубок на зв'язок $O-O$ з утворенням катіон-радикалу (1). Зв'язок $O-O$ розщеплюється із наступним утворенням карбоксильного аніону та карбоксильного радикалу. Останній декарбоксилюється із утворенням CO_2 та вуглецевого радикалу, що атакує стінки трубок, утворюючи структуру (2). Карбоксильний аніон також приєднується до вуглецевої матриці, після чого проходить гідроліз комплексу (3) із формуванням OH -групи на поверхні зразка (4).

Якщо МОП є справедливим в даному випадку, то швидкість каталітичного розкладання буде залежати від електронних та стеричних властивостей пероксиду. Дійсно, швидкість розкладання стеричного ПВ нижча за довголанцюгового ПЛ. Можливо, молекулі ПЛ легше взаємодіяти із порожниною трубки (або з її зовнішньою стінкою), що має надлишок електронної густини та функціональних груп вздовж своєї структури, сприяючи проведенню каталітичної реакції. Крім того, відповідно до [45] розкладання ацилпероксидів відбувається із утворенням перехідного комплексу,

стабільність якого залежить від в'язкості розчинника. Збільшення в'язкості розчинника (0,43 Па·с для ЕА у порівнянні з 0,95 Па·с для ТХМ) призводить до підвищення стійкості такого комплексу та, як наслідок, до зменшення енергетичного бар'єру реакції та кращої каталітичної активності при розкладанні ПЛ.

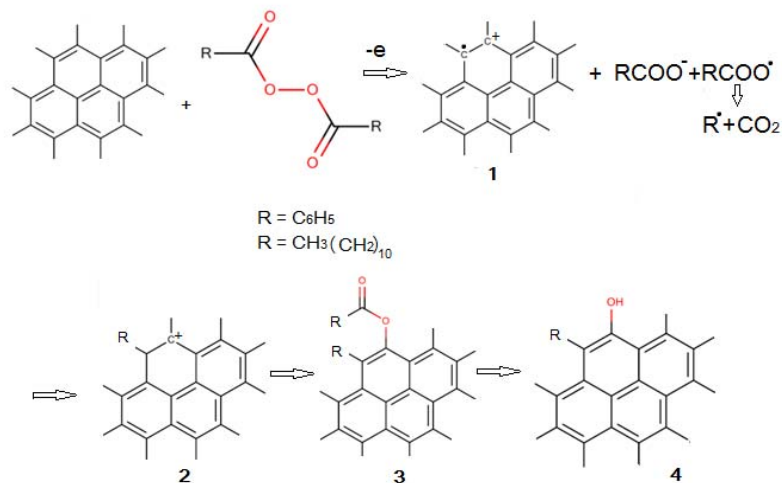


Рис. 3. Схема розкладання пероксидних сполук вуглецевою матрицею (механізм одноелектронного переносу).

Запропонований механізм також підтверджується дослідями СКА в часі (рис. 4). Для всіх зразків спостерігається однакова тенденція із максимумом активності на четвертому (ВНТок) та шостому (ВНТ та N-ВНТ) циклі для реакції розкладання ПБ та третьому (ВНТ та N-ВНТ) і четвертому (ВНТок) циклах при розкладання ПЛ. Максимум на кривих пояснюється поступовою функціоналізацією поверхні нанотрубки із утворення комплексу (4). Такий процес змінює гідрофобність поверхні та посилює взаємодію «пероксид/вуглецева поверхня». Наступне зменшення швидкості реакції пов'язане імовірно, із поступовою деактивацією поверхні (реакційних центрів вуглецевої матриці) внаслідок її функціоналізації пероксидним радикалом.

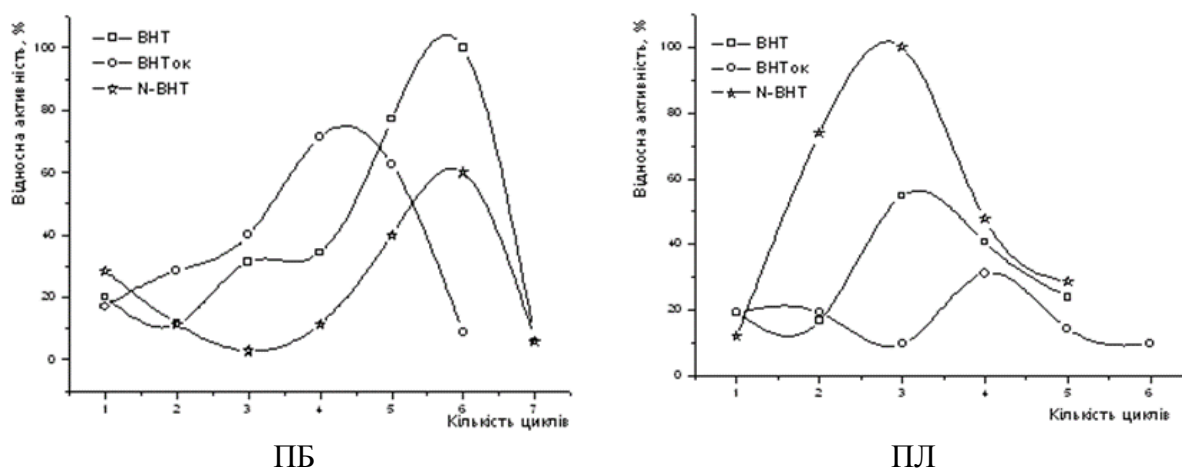


Рис. 4. Залежність каталітичної активності зразків ВНТ в часі для реакцій розкладання ПБ та ПЛ.

Зміни функціональних груп поверхні досліджували із використанням ТПД-МС методу (рис. 5). Встановлено, що після першого циклу використання N-ВНТ на їхній

поверхні спостерігаються три додаткові піки, що відповідають фрагментам молекули ПБ, а саме: m/z 77 ($C_6H_5^+$), m/z 105 ($C_6H_5CO^+$) та m/z 122 (бензойна кислота, що утворюється внаслідок рекомбінації бензилокси- та водневого радикалу). Ці піки відсутні на мас-спектрах зразків N-ВНТ, знятих до реакції (дані не наведено). Інтенсивний пік CO свідчить про суттєве збільшення ОН-груп на поверхні зразка після її взаємодії із молекулами ПБ при 500–700 °С відповідно до [46]. Вузкий СО пік при 50 °С відповідає розкладанню фізично адсорбованого ПБ.

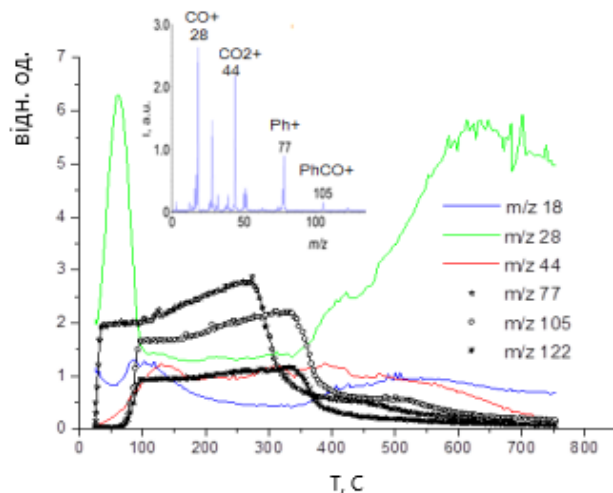


Рис. 5. Мас-спектр (ПБ при 25°С) та ТПД-МС спектр зразка N-ВНТ після каталітичного розкладання ПБ.

Підсумовуючи результати дослідження СКА та ТПД-МС, можна стверджувати що реакції розкладання ПБ та ПЛ відбувається за МОП за участі електрондонорних функціональних (основних кисень- та/або азотвмісних) груп. Паралельно відбувається функціоналізація поверхні ВНТ, що може бути використано для модифікування вуглецевих нанотрубок для збільшення їхньої гідрофільності [23, 47].

5. Висновки

Завдяки своїм унікальним властивостям, як то механічна та хімічна стійкість, низька токсичність та дешевизна, карбокаталізатори, зокрема вуглецеві нанотрубки, можуть виступати ефективною альтернативою в реакціях розкладання неорганічних та органічних пероксидів у водному/неводному середовищі. Специфічна мезопорувата структура, наявність поверхневих функціональних груп основного характеру суттєво впливає на каталітичні властивості ВНТ. Високі значення питомої поверхні та поруватість зразків є необхідною, проте не визначальною умовою проведення ефективного каталітичного процесу. Встановлено, що доступність «активної поверхні» (без дифузійних ускладнень), яка має велику кількість реакційних центрів є основним параметром, що визначає активність зразків. Більше того, вуглецева матриця повинна мати високу концентрацію електрондонорних функціональних груп. Ґрунтуючись на отриманих результатах, можна стверджувати, що мезопорувані вуглецеві нанотрубки із високим вмістом основних функціональних груп можуть бути альтернативним каталізатором реакцій розкладання діацил-пероксидів у неводних середовищах.

Подяка

Автори висловлюють подяку Юрію Семенцову та Сергію Журавському за синтез вуглецевих нанотрубок, а також Тетяні Кулик та Борису Паляниці за проведення ТПД-МС аналізу.

Література

1. *Serp P., Machado B.* Nanostructured Carbon Materials for Catalysis. – Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2015. – 570 p.
2. *Dreyer R.D., Bielawski C.W.* Carbocatalysis: Heterogeneous carbons finding utility in synthetic chemistry // *Chem. Sci.* – 2011. – V. 2. – P. 1233-1240.
3. *Figueiredo J.L., Pereira M.F.R.* Carbon Materials for Catalysis. – NY: John Wiley & Sons, 2009. – 608 p.
4. *Hermenegildo G.* Allotropic carbon nanoforms as advanced metal-free catalysts or as supports // *Adv. Chem.* – 2014. – V. 2014. – ID 906781.
5. *Yu H., Peng F., Tan J. et al.* 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.
6. *Bégin D., Ulrich G., Amadou J. et al.* Oxidative dehydrogenation of 9,10-dihydroanthracene using multi-walled carbon nanotubes // *J. Mol. Catal. A.* – 2009. – Vol. 302. – P. 119-123.
7. *Chua C.K., Pumera M.* Carbocatalysis: The state of “metal - free” catalysis // *Chem. Eur. J.* – 2015. – Vol. 21. – P. 12550-12562.
8. *Navalon S., Dhakshinamoorthy A., Alvaro M. et al.* Carbocatalysis by graphene-based materials // *Chem. Rev.* – 2014. – Vol. 14. – P. 6179-6212.
9. *Su C., Loh K.P.* Carbocatalysts: graphene oxide and its derivatives // *Acc. Chem. Res.* – 2013. – Vol. 46. – P. 2275-2285.
10. *Shi Y., Gan L., Wei X. et al.* Fullerene-sensitized [2+3] cycloaddition between maleimides and iminodiacetic ester: formation of pyrrolidine derivatives // *Org. Lett.* – 2000. – Vol. 2. – P. 667-669.
11. *Pacosová L., Kartusch C., Kukula P. et al.* Is fullerene a nonmetal catalyst in the hydrogenation of nitrobenzene // *ChemCatChem.* – 2011. – Vol. 3. – P. 154-156.
12. *Oliveira L.C.A., Silva C.N., Yoshida M.I. et al.* The effect of H₂ treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H₂O₂ decomposition // *Carbon.* – 2004. – Vol. 42. – P. 2279-2284.
13. *Khalil L.B., Girgis B.S., Tawfik T.A.* Decomposition of H₂O₂ on activated carbon obtained from olive stones // *J. Chem. Technol. Biootechnol.* – 2001. – Vol. 76. – P. 1132-1140.
14. *Voitko K., Whitby R.L.D., Gun'ko V. et al.* Morphological and chemical features of nano and macroscale carbons affecting hydrogen peroxide decomposition in aqueous media // *J. Coll. Interf. Sci.* – 2011. – Vol. 361. – P. 129-136.
15. *Sun C., Yan G., Lin X. et al.* Theoretical studies on thermal decomposition of benzoyl peroxide in ground state // *Chem. Res. Chinese Univer.* – 2003. – Vol. 19. – P. 355-361.
16. *Ying Y., Saini R.K., Liang F. et al.* Functionalization of carbon nanotubes by free radicals // *Org. Lett.* – 2003. – Vol. 5. – P. 1471-1473.
17. *Walling C., Waits H.P., Milovanovic J. et al.* Polar and radical paths in the decomposition of diacyl peroxides // *J. Am. Chem. Soc.* – 1970. – Vol. 92. – P. 4927-4932.
18. *Lyavinets A.S.* Kinetic features of decomposition of benzoyl peroxide in superbasic media // *Rus. J. Gener. Chem.* – 2005. – Vol. 75. – P. 759-763.
19. *Smith W.F., Rossiter B.W.* Induced decomposition of benzoyl peroxide by the benzophenone ketyl radical // *Tetrahedron.* – 1969. – Vol. 25. – P. 2059-2070.

20. *Hasegawa S., Nishimura N.* Studies on organic peroxides. V. Decomposition of benzoyl peroxide by iron(II) // *Bull. Chem. Soc. Jap.* – 1960. – Vol. 33. – P. 775-780.
21. *Kochi J.K.* The Decomposition of peroxides catalyzed by copper compounds and the oxidation of alkyl radicals by cupric salts // *J. Am. Chem. Soc.* – 1963. – Vol. 85. – P. 1958-1967.
22. *Yoshida M., Morinaga Y., Iyoda M. et al.* Reaction of C₆₀ with diacyl peroxides containing perfluoroalkyl groups. The first example of electron transfer reaction via C₆₀⁺· in solution // *Tetrahedron Lett.* – 1993. – Vol. 34. – P. 7629-7632.
23. *Engel P.S., Billups W.E., Abmayr D.W. et al.* Reaction of single-walled carbon nanotubes with organic peroxides // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – P. 112. – P. 695-700.
24. *Peng H., Reverdy P., Khabashesku V.N. et al.* Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes with organic peroxides // *Chem. Commun.* – 2003. – Vol. 3. – P. 362-363.
25. ТУ У 24.1-03291669-009:2009. Вуглецеві нанотрубки.
26. *Whitby R.L.D., Korobeinyk A., Glevatska K.V.* Morphological changes and covalent reactivity assessment of single-layer graphene oxides under carboxylic group-targeted chemistry // *Carbon.* – 2011. – Vol. 49. – P. 722-725.
27. *Boehm H.P.* Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment // *Carbon.* – 2002. – Vol. 40. – P. 145-149.
28. *Voitko K.V., Bakalinska O.M., Kartel M.T.* Catalytic decomposition of organic peroxides in non-aqueous media under metal-free nanoporous and nanosized carbocatalysts // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2018. – Т. 9 (3). – С. 289-300.
29. *Глевацька К. В., Бакалінська О.М., Тарасенко Ю.О. та ін.* Каталітичні (ензимоподібні) властивості багат шарових вуглецевих нанотрубок // *Вісник Харківського національного університету.* – 2010. – № 895. Вип. 18(41). – С. 248-255.
30. *Thiele E.W.* Relation between catalytic activity and size particle // *Ind. Eng. Chem.* – 1939. – Vol. 31. – P. 916-992.
31. *Datsevich L.B.* Some theoretical aspects of catalyst behavior in a catalyst particle at liquid (liquid-gas) reaction with gas production: oscillation motion in the catalyst pores // *Appl. Catal.* – 2003. – Vol. 247 – P. 101-111.
32. *Datsevich L.B.* Alternating motion of liquid in catalyst pores in a liquid/liquid-gas reaction with heat or gas production // *Catal. Today.* – 2003. – Vol. 79-80. – P. 341-348.
33. *Blümich B., Datsevich L.B., Jess A. et al.* Chaos in catalyst pores // *Chem. Eng. J.* – 2007. – Vol. 134. – P. 35-44.
34. *Voitko K.V., Haliarnyk D.M., Bakalinska O.M. et al.* Factors determining the catalytic activity of multi-walled carbon nanotubes in the decomposition of diacyl peroxides in non-aqueous media // *Catal Lett.* – 2017. – Vol. 147. – P. 1966-1976.
35. *Rocha R.P., Sousa J.P.S., Silva A.M.T. et al.* Catalytic activity and stability of multiwalled carbon nanotubes in catalytic wet air oxidation of oxalic acid: The role of the basic nature induced by the surface chemistry. // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2011. – Vol. 104 – P. 330-336.
36. *Pels R., Kapteijn F., Moulijn J.A. et al.* Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis // *Carbon.* – 1995. – Vol. 33. – P. 1641-1653.
37. *Rodil S.E., Muhl S.* Bonding in amorphous carbon nitride // *Diamond Relat. Mater.* – 2004. – Vol. 13. – P. 1521-1531.
38. *Lin Y.C., Chiu P.W.* Controllable graphene N-doping with ammonia plasma // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 96. – P. 133110.
39. *Titantah J.T., Lamoen D.* First-principles characterization of amorphous carbon nitride systems: structural and electronic properties // *Phys. Stat. Sol.* – 2006. – Vol. 12 –P. 3191-3197.

40. Soria-Sánchez M., Castillejos-López E., Maroto-Valiente A. et al. High efficiency of the cylindrical mesopores of MWCNTs for the catalytic wet peroxide oxidation of C.I. Reactive Red 241 dissolved in water // *Appl. Catal. B.* – 2012. – Vol. 121-122. – P. 182-189.
41. Voitko K., Tóth A., Demianenko E. et al. Catalytic performance of carbon nanotubes in H₂O₂ decomposition: Experimental and quantum chemical study // *J. Coll. Inter. Sci.* – 2015. – Vol. 437. – P. 283-290.
42. Gill G.B., Williams G.H. Aroyl peroxides. Part IV. The decomposition of benzoyl peroxide in nitrobenzene. The effect of added nitrobenzene on the decomposition of benzoyl peroxide in benzene // *J. Chem. Soc. B.* – 1966. – Vol. 10. – P. 880-886.
43. Pobedimskii D.G. Kinetics and mechanism of the reaction of peroxy-compounds with phosphites, sulphides, and aromatic amines // *Russ Chem Rev.* – 1971. – Vol. 40. – P. 142-149.
44. Morsi S.E., Zaki A.B., El-Shamy T.M. et al. The role of charge transfer interactions in the decomposition of organic peroxides—I: Benzoyl peroxide-amine systems in non-restricted fluid media // *Europ. Polym. J.* – 1976. – Vol. 12. – P. 417-420.
45. Morsi S.E., Zaki A.B., El-Khyami L.A. The role of charge transfer interactions in the decomposition of organic peroxides—II: Spontaneous and amine-induced decomposition of dibenzoyl peroxide in partially restricted media // *Europ. Polym. J.* – 1977. – Vol. 13. – P. 851-854.
46. Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A. et al. Modification of the surface chemistry of activated carbons // *Carbon.* –1999. –Vol. 37. – P. 1379-1389.
47. Umek P., Seo J. W., Hernadi K. et al. Addition of carbon radicals generated from organic peroxides to single wall carbon nanotubes // *Chem. Mater.* – 2003. Vol. 15. – P. 4751-4755.

References

1. Serp P., Machado B. *Nanostructured Carbon Materials for Catalysis.* (Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2015).
2. Dreyer R.D., Bielawski C.W. Carbocatalysis: Heterogeneous carbons finding utility in synthetic chemistry. *Chem. Sci.* 2011. **2**: 1233.
3. Figueiredo J.L., Pereira M.F.R. *Carbon Materials for Catalysis.* (New York: John Wiley & Sons, 2009).
4. Hermenegildo G. Allotropic carbon nanoforms as advanced metal-free catalysts or as supports. *Adv. Chem.* 2014. **2014**: ID 906781.
5. 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. **50**(17): 3978.
6. 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.* 2009. **302**(1-2): 119.
7. Chua C.K., Pumera M. Carbocatalysis: The state of “metal - free” catalysis. *Chem. Eur. J.* 2015. **21**(36): 12550.
8. Navalon S., Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Garcia H. Carbocatalysis by graphene-based materials. *Chem. Rev.* 2014. **114**(12): 6179.
9. Su C., Loh K.P. Carbocatalysts: graphene oxide and its derivatives. *Acc. Chem. Res.* 2013. **46**(10): 2275.
10. Shi Y., Gan L., Wei X., Jin S., Zhang S., Meng F., Wang Z., Yan C. Fullerene-sensitized [2+3] cycloaddition between maleimides and iminodiacetic ester: formation of pyrrolidine derivatives. *Org. Lett.* 2000. **2**(5): 667.
11. Pacosová L., Kartusch C., Kukulka P., Bokhoven J.A. Is fullerene a nonmetal catalyst in the hydrogenation of nitrobenzene. *Chem. Cat. Chem.* 2011. **3**(1): 154.

12. Oliveira L.C.A., Silva C.N., Yoshida M.I., Lago R.M. The effect of H₂ treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H₂O₂ decomposition. *Carbon*. 2004. **42**(11): 2279.
13. Khalil L.B., Girgis B.S., Tawfik T.A. Decomposition of H₂O₂ on activated carbon obtained from olive stones. *J. Chem. Technol. Biothechnol.* 2001. **76**(11): 1132.
14. Voitko K., Whitby R.L.D., Gun'ko V., Bakalinska O.M., Kartel M.T., Laszlo K., Cundy A.B., Mikhalovsky S.V. Morphological and chemical features of nano and macroscale carbons affecting hydrogen peroxide decomposition in aqueous media. *J. Colloid Interface Sci.* 2011. **361**(1): 129.
15. Sun C., Yan G., Lin X., Ma S., Li Z. Theoretical studies on thermal decomposition of benzoyl peroxide in ground state. *Chem. Res. Chin. Univ.* 2003. **19**(3): 355.
16. Ying Y., Saini R.K., Liang F., Sadana A.K., Billups W.E. Functionalization of carbon nanotubes by free radicals. *Org. Lett.* 2003. **5**(9): 1471.
17. Walling C., Waits H.P., Milovanovic J., Pappiaonnu C.G. Polar and radical paths in the decomposition of diacyl peroxides. *J. Am. Chem. Soc.* 1970. **92**(16): 4927.
18. Lyavinets A.S. Kinetic features of decomposition of benzoyl peroxide in superbasic media. *Russ. J. Gen. Chem.* 2005. **75**(5): 759.
19. Smith W.F., Rossiter B.W. Induced decomposition of benzoyl peroxide by the benzophenone ketyl radical. *Tetrahedron*. 1969. **25**(10): 2059.
20. Hasegawa S., Nishimura N. Studies on organic peroxides. V. Decomposition of benzoyl peroxide by iron(II). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1960. **33**(6): 775.
21. Kochi J.K. The Decomposition of peroxides catalyzed by copper compounds and the oxidation of alkyl radicals by cupric salts. *J. Am. Chem. Soc.* 1963. **85**(13): 1958.
22. Yoshida M., Morinaga Y., Iyoda M., Kikuchi K., Ikemoto I., Achiba Y. Reaction of C₆₀ with diacyl peroxides containing perfluoroalkyl groups. The first example of electron transfer reaction via C₆₀⁺· in solution. *Tetrahedron Lett.* 1993. **34**(47): 7629.
23. Engel P.S., Billups W.E., Abmayr D.W., Tsvaygboym K., Wang R. Reaction of single-walled carbon nanotubes with organic peroxides. *J. Phys. Chem. C*. 2008. **112**(3): 695.
24. Peng H., Reverdy P., Khabashesku V.N., Margrave J.L. Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes with organic peroxides. *Chem. Commun.* 2003. **0**(3): 362.
25. Technical Standard of Ukraine 24.1-03291669-009:2009. Carbon nanotubes.
26. Whitby R.L.D., Korobeinyk A., Glevatska K.V. Morphological changes and covalent reactivity assessment of single-layer graphene oxides under carboxylic group-targeted chemistry. *Carbon*. 2011. **49**(2): 722.
27. Boehm H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*. 2002. **40**(2): 145.
28. Voitko K.V., Bakalinska O.M., Kartel M.T. Catalytic decomposition of organic peroxides in non-aqueous media under metal-free nanoporous and nanosized carbocatalysts. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2018. **9**(3): 289.
29. Glevatska K.V., Bakalinska O.M., Tarasenko Yu.O., Kartel M.T. Catalytic (enzyme-like) properties of multi-walled carbon nanotubes. *Visnyk Charkivskogo Nacionalnogo Universytetu im. Karasina*. 2010. **895**(18):248. [in Ukrainian].
30. Thiele E.W. Relation between catalytic activity and size particle. *Ind. Eng. Chem.* 1939. **31**(7): 916.
31. Datsevich L.B. Some theoretical aspects of catalyst behavior in a catalyst particle at liquid (liquid-gas) reaction with gas production: oscillation motion in the catalyst pores. *Appl. Catal.* 2003. **247**(1): 101.
32. Datsevich L.B. Alternating motion of liquid in catalyst pores in a liquid/liquid-gas reaction with heat or gas production. *Catal. Today*. 2003. **79–80**: 341.

33. Blümich B., Datsevich L.B., Jess A., Oehmichen T., Ren X., Stapf S. Chaos in catalyst pores. *Chem. Eng. J.* 2007. **134**: 35.
34. Voitko K.V., Haliarnyk D.M., Bakalinska O.M., Kartel M.T. Factors determining the catalytic activity of multi-walled carbon nanotubes in the decomposition of diacyl peroxides in non-aqueous media. *Catal. Lett.* 2017. **147**(8): 1966.
35. Rocha R.P., Sousa J.P.S., Silva A.M.T., Pereira M.F.R., Figueiredo J.L. Catalytic activity and stability of multiwalled carbon nanotubes in catalytic wet air oxidation of oxalic acid: The role of the basic nature induced by the surface chemistry. *Appl. Catal. B.* 2011. **104**(3–4): 330.
36. Pels R., Kapteijn F., Moulijn J.A., Zhu Q., Thomas K.M. Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis. *Carbon.* 1995. **33**(11): 1641.
37. Rodil S.E., Muhl S. Bonding in amorphous carbon nitride. *Diamond Relat. Mater.* 2004. **13**(4–8): 1521.
38. Lin Y.C., Chiu P.W. Controllable graphene N-doping with ammonia plasma. *Appl. Phys. Lett.* 2010. **96**(13): 133110.
39. Titantah J.T., Lamoen D. First-principles characterization of amorphous carbon nitride systems: structural and electronic properties. *Phys. Status Solidi.* 2006. **203**(12): 3191.
40. Soria-Sánchez M., Castillejos-López E., Maroto-Valiente A., Pereira M.F.R., Órfão J.J.M., Guerrero-Ruiz A. High efficiency of the cylindrical mesopores of MWCNTs for the catalytic wet peroxide oxidation of C.I. Reactive Red 241 dissolved in water. *Appl. Catal. B.* 2012. **121–122**: 182.
41. Voitko K., Tóth A., Demianenko E., Dobos G., Berke B., Bakalinska O., Grebenyuk A., Tombác E., Kuts V., Tarasenko Y., Kartel M., László K. Catalytic performance of carbon nanotubes in H₂O₂ decomposition: Experimental and quantum chemical study. *J. Colloid Interface Sci.* 2015. **437**: 283.
42. Gill G.B., Williams G.H. Aroyl peroxides. Part IV. The decomposition of benzoyl peroxide in nitrobenzene. The effect of added nitrobenzene on the decomposition of benzoyl peroxide in benzene. *J. Chem. Soc. B.* 1966. **0**(0): 880.
43. Pobedimskii D.G. Kinetics and mechanism of the reaction of peroxy-compounds with phosphites, sulphides, and aromatic amines. *Russ. Chem. Rev.* 1971. **40**(2): 142.
44. Morsi S.E., Zaki A.B., El-Shamy T.M., Habib A. The role of charge transfer interactions in the decomposition of organic peroxides—I: Benzoyl peroxide-amine systems in non-restricted fluid media. *Eur. Polym. J.* 1976. **12**(7): 417.
45. Morsi S.E., Zaki A.B., El-Khyami L.A. The role of charge transfer interactions in the decomposition of organic peroxides—II: Spontaneous and amine-induced decomposition of dibenzoyl peroxide in partially restricted media. *Eur. Polym. J.* 1977. **13**(11): 851.
46. Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Órfão J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon.* 1999. **37**(9): 1379.
47. Umek P., Seo J.W., Hernadi K., Mrzel A., Pechy P., Mihailovic D.D., Laszlo F. Addition of carbon radicals generated from organic peroxides to single wall carbon nanotubes. *Chem. Mater.* 2003. **15**(25): 4751.

РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ: ПАРАМЕТРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА

Е.В. Войтко, О.Н. Бакалинская, Н.Т. Картель

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины,
ул. Генерала Наумова 17, Киев, 03164, Украина; email: kvoitko@gmail.com*

Исследована каталитическая активность исходных и модифицированных форм (окисленных и допированных гетероатомами азота) углеродных нанотрубок в реакциях разложения пероксидов водорода, бензоила и лаурила в водной/неводной среде при комнатной температуре. Показано, что катализ в водной среде определяется скоростью внутренней диффузии реагентов к активным центрам катализатора и, как следствие, зависит от его структурно-сорбционных характеристик. В неводной среде диффузия не лимитирует реакций разложения пероксидов бензоила и лаурила – их каталитическая активность определяется электронодонорными свойствами поверхности нанотрубок. Исследования стабильности каталитической активности во времени и анализ поверхности методом ТПД-МС показали, что реакции протекают по механизму одноэлектронного переноса.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, пероксид водорода, пероксид бензоила, пероксид лаурила, диффузия.

DECOMPOSITION OF PEROXIDES BY CARBON NANOTUBES: FACTORS, DETERMINING THEIR CATALYTIC ACTIVITY

K.V. Voitko, O.M. Bakalinska, M.T. Kartel

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, E-mail: kvoitko@gmail.com*

The catalytic system “carbon nanotubes/peroxide molecule” in aqueous/non-aqueous media was investigated for determining of the main factors that influence on catalyst’s effectiveness. The catalytic activity of as-synthesized multi-walled carbon nanotubes, and their modified forms (oxidized and nitrogen doped) were investigated in the decomposition of hydrogen, benzoyl (BP) and lauroyl (LP) peroxides at room temperature by measuring the volume of released gases. Ethyl acetate and tetrachloromethane were used for BP and LP decomposition respectively. Among factors that determined the catalytic performance of investigated samples their structural-sorption properties, surface chemistry and diffusion limitation have been considered. It was established that CNT show moderate activity in aqueous medium because of internal diffusion limitation. As a consequence, their performance is determined by the textural characteristic of carbon matrices. Based on the calculated diffusion coefficients it was concluded that catalysis by CNT in non-aqueous area is carried out in the kinetic region on their accessible surface. Such catalytically active surface has a lot of N-containing functional groups as well as basic O-containing ones, therefore it shows better activity towards organic peroxides. Moreover, CNT’s surface is more hydrophobic that is promoting the reaction proceeding in non-aqueous media. The decomposition rate of steric BP is lower compared to the long chain of LP. Based on this finding, it could be predicted that mesoporous CNT with high content basic functionalities and good surface accessibility should be the excellent catalyst for diacyl peroxides decomposition in organic solvents.

Keywords: carbon nanotubes, hydrogen peroxide, benzoyl peroxide, lauryl peroxide, diffusion.