

УДК 544.478; 546.26

## Синтез углеродных наноматериалов из углеводородного сырья на катализаторе Ni/SBA-15

И. А. СТРЕЛЬЦОВ<sup>1</sup>, И. В. МИШАКОВ<sup>1,2</sup>, А. А. ВЕДЯГИН<sup>1,2</sup>, М. С. МЕЛЬГУНОВ<sup>1,3</sup><sup>1</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: strel@catalysis.ru

<sup>2</sup>Новосибирский государственный технический университет, проспект К. Маркса, 20, Новосибирск 630092 (Россия)<sup>3</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090 (Россия)

(Поступила 22.04.13; после доработки 21.10.13)

### Аннотация

Осуществлен синтез углеродных наноматериалов путем разложения углеводородного сырья различного состава (природный газ, пропан-бутановая смесь) при 700 °С с использованием никелевого катализатора 20 % Ni/SBA-15. В качестве носителя для никелевых катализаторов использован мезопористый силикатный материал SBA-15 с фиксированным диаметром пор. Показано, что предварительная функционализация носителя аминогруппами обеспечивает более высокую дисперсность частиц никеля за счет их стабилизации внутри каналов мезопористой силикатной матрицы. Максимальный выход углеродных наноматериалов (27 г/г<sub>Ni</sub>) достигнут в случае использования смеси C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>. Продукт представляет собой полые углеродные нановолокна диаметром 10–50 нм. Методом ПЭМ ВР установлено, что образование углеродных нитей происходит за счет активных центров, закрепленных на внешней поверхности носителя. При этом частицы металла, находящиеся в порах матрицы SBA-15, не участвуют в процессе. Изучено влияние процесса метанирования углерода на выход углеродного наноматериала и его морфологические особенности.

**Ключевые слова:** мезопористые силикаты, SBA-15, углеродные нановолокна, каталитическое разложение, углеводородное сырье, природный газ, пропан, бутан, карбидный цикл

### ВВЕДЕНИЕ

Уникальные физические и химические свойства углеродных наноматериалов (УНМ), в том числе углеродных нановолокон, нанотрубок, фуллеренов, обуславливают их привлекательность как с прикладной, так и с фундаментальной точек зрения. Они находят широкое применение в адсорбции и в катализе, для очистки воды и воздуха, хранения энергии, при создании композитных материалов, а также в качестве электрохимических сенсоров [1].

На сегодняшний день углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна (УНВ) обычно получают каталитическим разложением угле-

водородов на дисперсных металлических частицах [2]. Основные параметры, определяющие структуру получаемого наноматериала, – состав и размер активного центра катализатора, температура синтеза и тип углеводородного сырья [3]. Для получения волокон и трубок с узким распределением по диаметру необходимо использовать катализатор с частицами очень близкого размера.

Традиционными методами приготовления катализаторов (соосаждение или пропитка обычных носителей) невозможно получить каталитические частицы с одинаковым диаметром. Также известно, что в ходе нагрева и восстановления активного компонента мо-

жет происходить агломерация частиц вследствие их частичного спекания. Для получения нормированных по размеру частиц катализатора используются, например, структурированные носители [4]. Для синтеза частиц в диапазоне диаметров 1–25 нм лучше всего подходят мезопористые силикаты (KSW-1, FSM-16, MCM-41 и SBA-15) [5], которые имеют одноразмерные гексагональные каналы диаметром 2–50 нм.

Так, в работах [5–7] для синтеза углеродных нанотрубок одинакового диаметра в поры носителя SBA-15 были инкорпорированы частицы железа. Варьируя размером пор силиката, авторы получили серию многостеночных углеродных нанотрубок требуемого диаметра. В работе [8] для синтеза многостеночных углеродных нанотрубок частицы FeCo-сплава диспергированы в объеме высокоупорядоченного мезопористого силиката SBA-16 (кубическая объемно центрированная структура, пространственная группа  $Im\bar{3}m$ ). В работе [9] показано, что введение никеля в поры SBA-15 существенно повышает стабильность катализатора при высоких температурах.

Катализаторы, содержащие никель в мезопористой матрице, чаще всего синтезируют методом пропитки по влагоемкости, используя растворы простых солей-предшественников никеля (нитратов, оксалатов и т. д.) [10]. Иногда применяют метод осаждения в поры, а также пропитку в избытке раствора и последующее медленное упаривание, в результате чего получают частицы никеля размером 25 нм [11]. Другие методы нанесения никеля на мезопористые силикаты включают ионный обмен  $NiCl_2$  из растворов  $Ni(NH_3)_4(NO_3)_2$  и прямое встраивание ионов  $Ni^{2+}$  при синтезе носителя золь-гель методом.

В ряде работ для внедрения ионов различных металлов в поры SBA-15 используют метод прививки [12–14]. С этой целью поверхность силиката предварительно функционализируют аминогруппами. Данный подход был успешно применен для введения ионов кобальта [14], никеля [12–14], меди [13, 14], цинка и хрома [13]. Для модификации поверхности чаще используют так называемый метод пост-синтеза [12–15], однако в некоторых работах модифицированный SBA-15 получают совместной конденсацией тетраэтилорто-

силиката и 3-аминопропил триэтоксисилана (например, [16]).

В настоящей работе предпринята попытка получить никелевый катализатор с узким распределением частиц по размеру для последующего использования его в синтезе УНМ из углеводородного сырья. В качестве мезопористой матрицы для катализатора выбран силикат SBA-15. Для приготовления модифицированного носителя применяли 3-аминопропил триметоксисилан. Углеводородным сырьем служили природный газ (~92 %  $CH_4$ ) и бытовой газ (смесь пропана и бутана).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Приготовление и модифицирование SBA-15

Для получения мезопористого носителя SBA-15 раствор 1 М силиката натрия смешивали с раствором 1.1 М HCl, добавляли структурообразующий агент (ПАВ) Pluronic P123 ( $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ , где EO – этиленгликоль, PO – пропиленгликоль). Молярное соотношение ПАВ/Si составляло 1 : 100. Растворы смешивали при комнатной температуре. Образовавшийся белый осадок выдерживали в течение 1 сут, затем отфильтровывали, сушили и прокаливали при 550 °С.

Модифицирование SBA-15 проводили в реакторе с обратным холодильником. Порошок SBA-15 добавляли в раствор 3-аминопропил триметоксисилана в *o*-ксилоле. Смесь доводили до кипения в атмосфере аргона и выдерживали в течение 24 ч. Осадок отфильтровывали и сушили при 110 °С.

### Синтез катализаторов Ni/SBA-15

Никель в поры исходного и модифицированного силиката SBA-15 наносили методом пропитки по влагоемкости. Для приготовления пропиточного раствора необходимое количество нитрата никеля растворяли в ацетоне. Катализатор высушивали при комнатной температуре (24 ч) и при 90 °С (1 ч), а затем прокаливали при 500 °С в течение 2 ч. По данной методике получены образцы катализаторов, содержащие 20 мас. % Ni (в пересчете на металлический никель).

### Каталитический пиролиз углеводородного сырья

Синтез углеродных нановолокон проводили в проточном реакторе, оснащенном весами Мак-Бена, что позволяло отслеживать изменение массы образца в ходе эксперимента. Навеску катализатора ( $4.00 \pm 0.05$ ) мг загружали в реактор, который продували аргоном для удаления кислорода и нагревали до  $700^\circ\text{C}$ . Далее образец восстанавливали в потоке водорода в течение 15 мин, затем в реактор подавали природный газ либо пропан-бутановую смесь.

### Исследование образцов катализаторов и углеродных наноматериалов

Температурно-программированное восстановление (ТПВ) образцов катализаторов проводили в проточном реакторе с весами Мак-Бена. Реактор с загруженным образцом ( $40.0 \pm 0.1$  мг) продували аргоном, затем подавали в него водород со скоростью 10 л/ч. Температуру в реакторе повышали со скоростью  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Морфологию образцов катализаторов и углеродного продукта исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР). Микроснимки получены с использованием прибора JEM-2010SX (ускоряющее напряжение 100 кВ, коэффициент сферической аберрации объективной линзы 2.8 мм) с разрешением  $1.4 \text{ \AA}$  по линиям.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### Исследование исходных катализаторов

Известно, что свойства поверхности носителя определяют характер распределения соли-предшественника активного компонента при нанесении и, следовательно, размер формирующихся частиц металла. В связи с этим интересно исследовать носители с высокоупорядоченными порами и функциональными группами, закрепленными на поверхности. Рассмотрим характер восстановления оксида никеля, нанесенного на обычный и модифицированный аминогруппами силикат SBA-15. На рис. 1 представлены профили ТПВ катализаторов NiO/SBA-15 и NiO/SBA-15m. Основная часть исходного оксида в обоих случаях восстанавливается до  $450^\circ\text{C}$ , однако ТПВ-профили этих образцов существенно различаются.

На дифференциальных кривых можно выделить три основные области восстановления –  $210$ ,  $310$  и  $390^\circ\text{C}$ . Первый пик может быть связан с восстановлением оксида никеля (III) [17]. Как видно, модифицирование поверхности носителя SBA-15 приводит к его увеличению и смещению в сторону меньших температур ( $200^\circ\text{C}$ ). Второй пик при  $310^\circ\text{C}$  относится к восстановлению частиц оксида никеля (II), слабо связанных с поверхностью носителя [18]. Для модифицированного образца данный пик уменьшается и также смещается в область меньших температур. Пик при

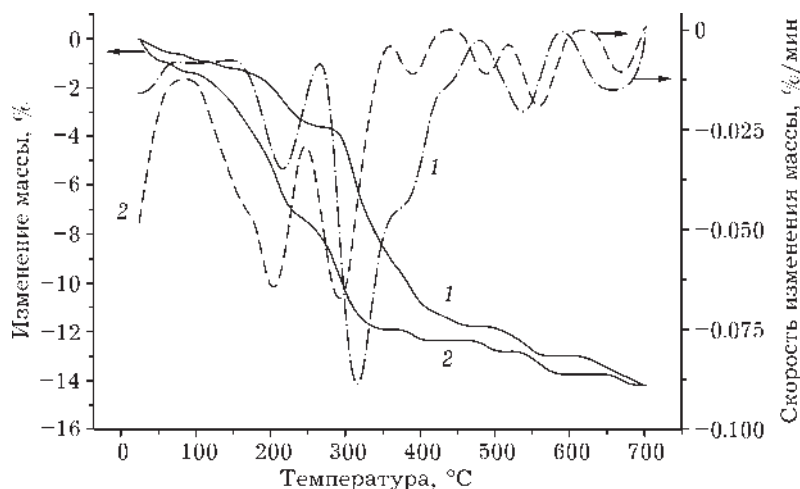


Рис. 1. ТПВ-профили для образцов катализаторов: 1 – NiO/SBA-15, 2 – NiO/SBA-15m.

390 °С относится к восстановлению никеля, который сильно взаимодействует с носителем, или силиката никеля [17, 18]. Он практически полностью исчезает при модифицировании носителя. Ускорение процесса восстановления и наблюдаемое смещение пиков в сторону меньших температур может быть связано с меньшим размером частиц оксида никеля. Таким образом, использование модифицированного носителя позволяет синтезировать и стабилизировать частицы активного компонента в высокодисперсном состоянии.

Для подтверждения этого предположения образцы катализатора, полученные после восстановления в водороде, изучены методом ПЭМ. На рис. 2 представлены гистограммы распределения частиц по размеру, построенные на измерении более 300 частиц.

Видно, что модифицирование поверхности носителя приводит к образованию более мелких частиц. Средний диаметр частиц составляет 21,8 и 11,4 нм в случае использования исходного и модифицированного носите-

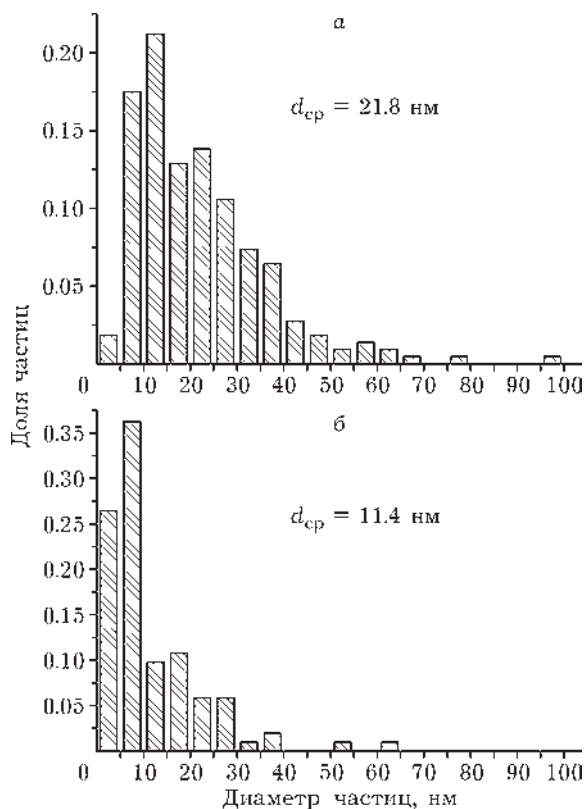


Рис. 2. Распределение частиц никеля по размеру в катализаторах Ni/SBA-15 (а) и Ni/SBA-15m (б).

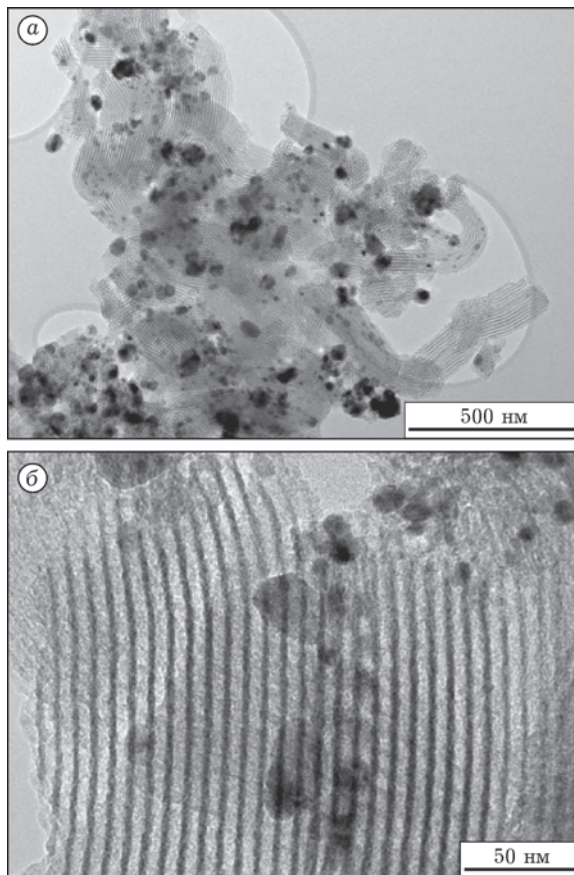


Рис. 3. ПЭМ-изображения катализатора Ni/SBA-15, восстановленного в потоке водорода при 700 °С: а – внешний вид катализатора; б – изображение ПЭМ высокого разрешения.

лей соответственно. Следует также отметить, что при нанесении никеля на исходный носитель частицы металла располагаются в основном на внешней поверхности и практически не входят в поры (рис. 3, а). Частицы никеля также могут находиться в устьях каналов (см. рис. 3, б).

В случае модифицированного носителя наночастицы никеля преимущественно находятся внутри пористой структуры силикатной матрицы (рис. 4). Также следует отметить, что частицы, расположенные на внешней поверхности носителя, более однородны и менее агломерированы по сравнению с немодифицированным носителем.

Таким образом, модифицирование поверхности носителя SBA-15 аминогруппами не только приводит к увеличению дисперсности активного компонента, но и позволяет наночастицы никеля внутри пор носителя,

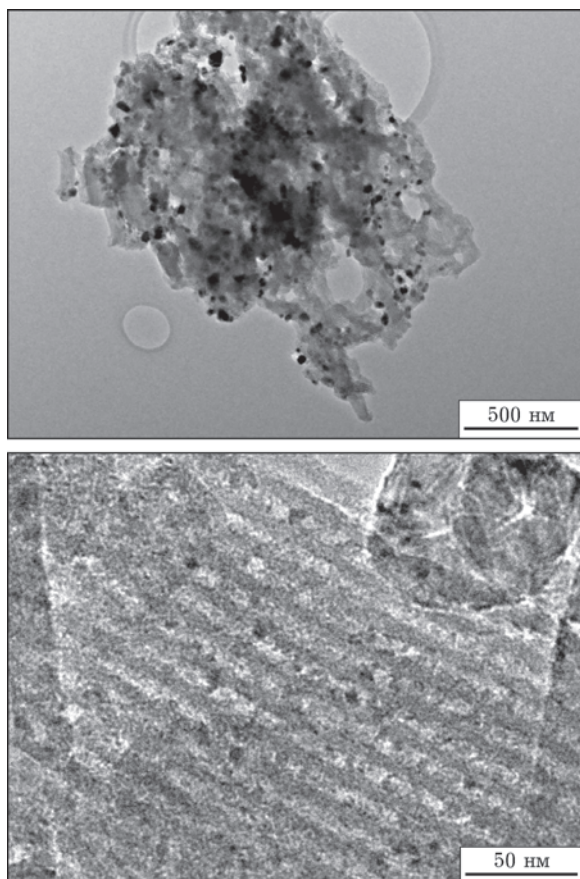


Рис. 4. ПЭМ-изображения катализатора Ni/SBA-15m, восстановленного в потоке водорода при 700 °С.

т. е. распределять его более равномерно по объему носителя.

**Синтез и исследование углеродного продукта**

Как уже отмечалось, при синтезе УНМ один из наиболее важных факторов, определяющих морфологию, – размер частиц активного компонента. Он также существенно влияет на кинетику процесса каталитического разложения углеводородного сырья. На рис. 5 представлены кинетические кривые накопления углеродного продукта на никелевых катализаторах Ni/SBA-15 и Ni/SBA-15m в ходе разложения природного газа при 700 °С.

Отметим, что в обоих случаях основная масса продукта накапливается уже в течение первой минуты. Высокая скорость увеличения массы углеродного продукта сменяется резким выходом кинетической кривой на плато, что указывает на дезактивацию ката-

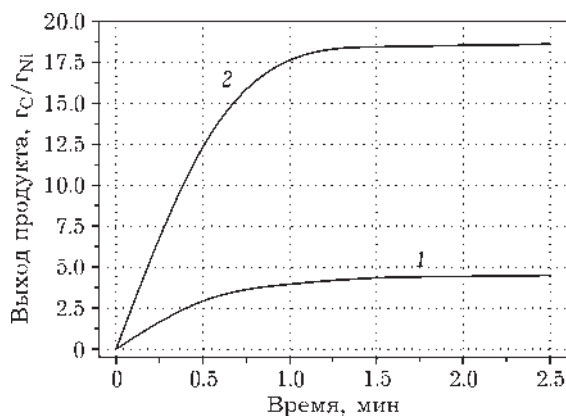


Рис. 5. Выход углеродного продукта при разложении природного газа (700 °С) на катализаторах Ni/SBA-15 (1) и Ni/SBA-15m (2).

лизатора. В данном случае потеря каталитической активности объясняется блокировкой активных металлических частиц отлагающимся углеродом. Из данных рис. 5 следует, что предварительная модификация носителя обес-

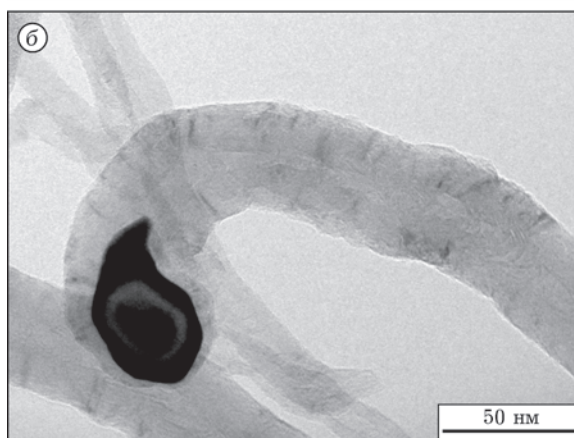
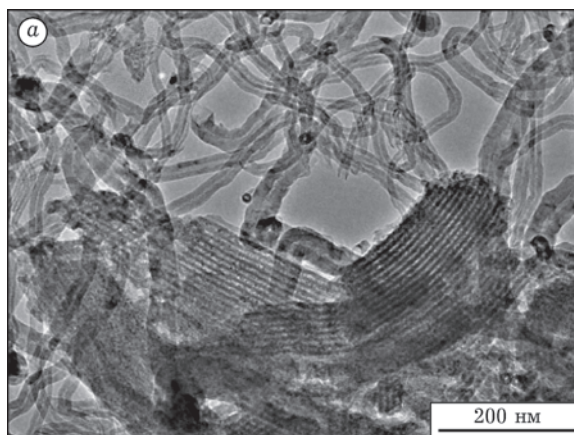


Рис. 6. ПЭМ-изображения углеродных нановолокон, синтезированных из природного газа при 700 °С на катализаторах Ni/SBA-15m (а) и Ni/SBA-15 (б).

печивает равномерное распределение по объему высокодисперсных частиц никеля, благодаря чему выход углеродного продукта повышается почти в четыре раза по сравнению с немодифицированным носителем. Выход углеродного материала на модифицированном катализаторе Ni/SBA-15m составил  $18.5 \text{ г}_C/\text{г}_{\text{Ni}}$ .

Данные ПЭМ высокого разрешения представлены на рис. 6. Видно, что в результате разложения углеводородов на катализаторах Ni/SBA-15 и Ni/SBA-15m в основном образуются углеродные нановолокна, которые по морфологии можно отнести к так называемым псевдонанотрубкам – нановолокнам с коаксиально-конической упаковкой графеновых слоев и полым каналом внутри (см. рис. 6, б). Частица катализатора обладает хорошо выраженной огранкой, что указывает на дифференцированную роль разных граней частицы катализатора в процессе разложения углеводорода и роста углеродных наноструктур. Хвостовая область частицы никеля заметно вытянута, поскольку она находится в особом “жидкоподобном” состоянии в процессе роста УНМ [19]. При ближайшем рассмотрении в полем канале углеродного нановолокна можно обнаружить перемычки, образованные базальными плоскостями графита и разделяющие внутреннее пространство в теле волокна на отдельные секторы. Диаметр нановолокон составляет от 10 до 50 нм.

Микроснимок (рис. 7) демонстрирует отдельные никелевые частицы, расположенные

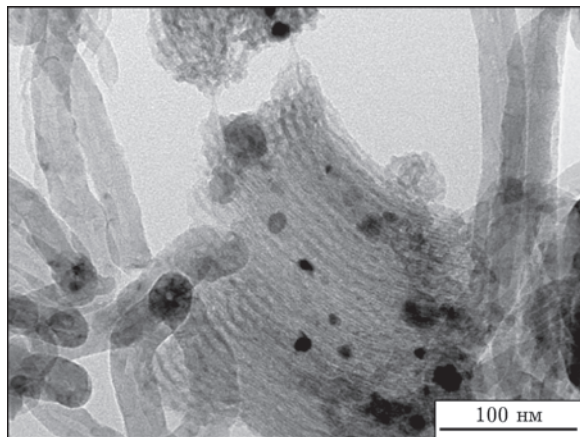


Рис. 7. ПЭМ-изображение неактивных никелевых частиц, закрепленных внутри мезопор носителя SBA-15m.

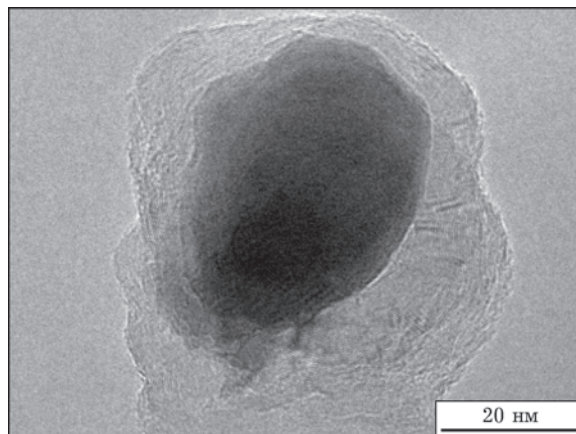


Рис. 8. ПЭМ-изображение частицы никеля в катализаторе Ni/SBA-15m, блокированной графитоподобными отложениями.

внутри мезопористой матрицы SBA-15m. Следовательно, они не принимают участия в процессе разложения углеводородов и синтезе УНМ. Одной из возможных причин их “инертности” может быть диффузионное торможение, которое препятствует процессу зарождения углеродной фазы на частицах, инкапсулированных в структуре силиката. Аналогичные наблюдения были описаны и другими исследователями [7].

Как уже отмечалось, никелевые частицы обладают высокой активностью, но производят большую часть продукта лишь в первые минуты реакции. Наблюдаемая далее дезактивация катализатора происходит преимущественно в результате блокировки активной поверхности частиц никеля углеродом. На рис. 8 представлен характерный микроснимок такой частицы.

#### Влияние природы углеводородного сырья

Природа разлагаемого углеводородного сырья также существенно влияет на выход углеродных наноматериалов. На рис. 9 сопоставлены кинетические зависимости выхода УНМ на катализаторе 20 % Ni/SBA-15m при разложении природного газа и пропан-бутановой смеси. Максимальный выход углеродного продукта определяется скоростью дезактивации катализатора в результате блокировки активных частиц продуктами отложения (см. рис. 8). В случае разложения метана реа-

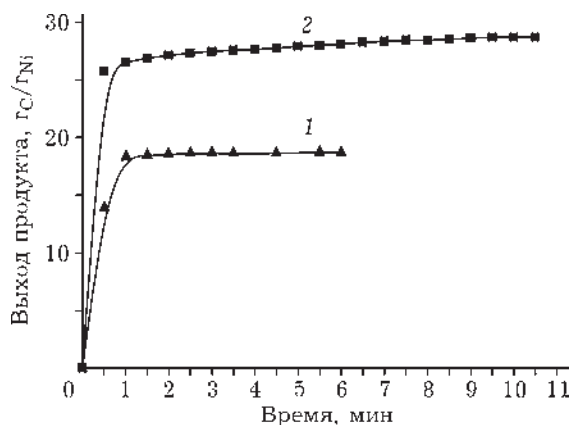


Рис. 9. Выход углеродного продукта при 700 °C на катализаторе Ni/SBA-15m при разложении природного газа (1) и пропан-бутановой смеси (2).

лизуется только одна реакция, причем теоретически возможная степень превращения  $\text{CH}_4$  лимитируется ее обратимостью:



Процесс разложения молекул пропана и бутана при указанных температурах практически необратим:



Однако параллельно с реакциями (2) и (3) реализуется процесс метанирования углерода, который по сути противоположен реакции (1):

$$\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4 \quad (4)$$

Частичное гидрирование углерода по реакции (4) приводит к снижению селективности процесса в отношении УНМ, но позволяет продлить период эффективной работы каталитических частиц, благодаря чему выход продукта растет. С другой стороны, вследствие метанирования упаковка углеродных нитей становится разрыхленной, а углерод имеет перистую морфологию [20].

Изучение морфологии углеродных отложений, полученных из смеси  $\text{C}_3\text{-C}_4$ , показало, что, как и в случае природного газа, продукт состоит из нановолокон диаметром 10–50 нм с коаксиально-коническим расположением графеновых слоев. Некоторые волокна имеют сплошной полый канал, однако в большинстве случаев эта полость сегментирована (рис. 10).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При получении углеродных нановолокон по механизму карбидного цикла их диаметр во многом определяется размером каталитической частицы. В связи с этим основной задачей приготовления катализаторов представляется синтез однородных по размеру частиц активного компонента на поверхности носителя. При этом каталитическая система должна сохранять исходную дисперсность активного компонента в углеводородной среде при высоких температурах (700 °C и выше). В данной работе для стабилизации частиц активного компонента выбран высокоупорядоченный мезопористый материал на основе оксида кремния – SBA-15. Нанесение наночастиц никеля внутрь каналов носителя дос-

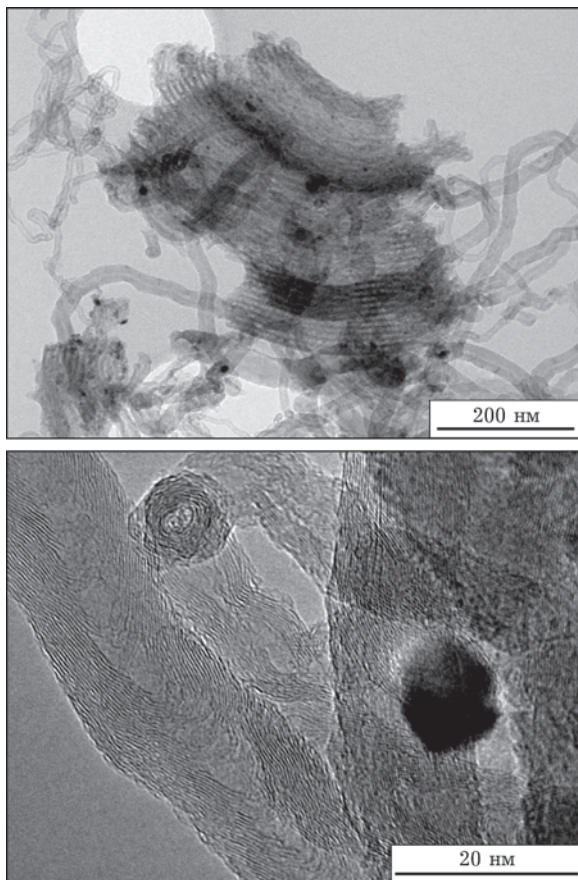


Рис. 10. ПЭМ-изображения углеродных наноструктур, синтезированных на катализаторе Ni/SBA-15m из пропан-бутановой смеси при 700 °C.

тигнуто только в случае предварительной функционализации поверхности силикатной матрицы аминогруппами. Однако последующий синтез углеродных нановолокон показал, что частицы, стабилизированные в каналах SBA-15, не участвуют в формировании углеродного продукта. Рост углеродных структур происходил только при контакте углеводородов с никелевыми частицами, локализованными на внешней поверхности носителя. При этом диаметр образующихся нановолокон (10–50 нм) превышал диаметр каналов носителя (8 нм). По-видимому, протяженные поры SBA-15 обуславливают низкую скорость подвода углеводорода к металлической частице внутри пор, а также низкую скорость отвода водорода, локальный избыток которого не позволяет углероду формироваться. В совокупности это не способствует запуску механизма карбидного цикла [19]. Исследование методом ПЭМ ВР показало, что полученный углеродный продукт характеризуется высокой морфологической однородностью и состоит из тонких коаксиально-конических нановолокон с полым каналом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (ФЦП на 2007–2013 гг., госконтракт № 14.515.11.0098).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Thostenson E. T., Ren Z., Chou T.-W. // *Comp. Sci. Technol.* 2001. Vol. 61, No. 13. P. 1899–1912.
- Буянов Р. А., Чесноков В. В. // *Катализ в пром-сти.* 2006. Вып. 2. С. 3–15.
- Lee C. J., Lyu S. C., Cho Y. R., Lee J. H., Cho K. I. // *Chem. Phys. Lett.* 2001. Vol. 341, No. 3–4. P. 245–249.
- Kobayashi K., Kitaura R., Nishimura F., Yoshikawa H., Awaga K., Shinohara H. // *Carbon.* 2011. Vol. 49. P. 5173–5179.
- Lo A.-Y., Yu N., Huang S.-J., Hung C.-T., Liu S.-H., Lei Z., Kuo C.-T., Liu S.-B. // *Diamond & Related Mater.* 2011. Vol. 20. P. 343–350.
- Lo A.-Y., Liu S.-H., Huang S.-J., Shen H.-K., Kuo C.-T., Liu S.-B. // *Studies in Surf. Sci. Catal.* 2007. Vol. 165. P. 409–412.
- Wang X. Q., Wang M., Jin H. X., Li Z. H., He P. M. // *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 243, No. 1–4. P. 151–157.
- Carta D., Casula M. F., Corrias A., Falqui A., Dombovari A., Galos A., Konya Z. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2011. Vol. 11, No. 8. P. 6735–6746.
- Zhang M., Ji S., Hu L., Yin F., Li C., Liu H. // *Chin. J. Catal.* 2006. Vol. 27. No. 9. P. 777–782.
- Park Y., Kang T., Lee J., Kim P., Kim H., Yi J. // *Catal. Today.* 2004. Vol. 97. P. 195–203.
- Gomez-Reynoso R., Ramirez J., Nares R., Luna R., Murrieta F. // *Catal. Today.* 2005. Vol. 107–108. P. 926–932.
- Zhao S., Zhao J., Lou L.-L., Liu S. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2011. Vol. 137. P. 36–42.
- Hernandez-Morales V., Nava R., Acosta-Silva Y. J., Macias-Sanchez S. A., Perez-Bueno J. J., Pawelec B. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2012. Vol. 160. P. 133–142.
- Rivera-Jimenez S. M., Mendez-Gonzalez S., Hernandez-Maldonado A. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2010. Vol. 132. P. 470–479.
- Nguyen T. P. B., Lee J.-W., Shim W. G., Moon H. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2008. Vol. 110. P. 560–569.
- Wang X., Lin K. S. K., Chan J. C. C., Cheng S. // *Chem. Commun.* 2004. Vol. 23. P. 2762–2763.
- Mile B., Stirling D., Zammitt M. A., Lovell A., Webb M. // *J. Catal.* 1988. Vol. 114, No. 2. P. 217–229.
- Zielicki J. // *Catal. Lett.* 1995. Vol. 31, No. 1. P. 47–56.
- Буянов Р. А., Чесноков В. В. // *Журн. прикл. химии.* 1997. Т. 70, Вып. 6. С. 978–986.
- Мишаков И. В., Стрельцов И. А., Бауман Ю. И., Ведягин А. А., Буянов Р. А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54, № 7. С. 107–110.