

УДК 546.05+66.071.6

## Получение нанопористых керамических мембран, модифицированных углеродными нанотрубками

В. В. ЧЕСНОКОВ<sup>1,2</sup>, В. А. БОЛОТОВ<sup>1</sup>, А. С. ЧИЧКАНЬ<sup>1</sup>, В. С. ЛУЧИХИНА<sup>1,2</sup>, Ю. Ю. ТАНАШЕВ<sup>1</sup>, Ю. Д. ЧЕРНОУСОВ<sup>3</sup>, В. Н. ПАРМОН<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: chesn@catalysis.nsk.su

<sup>2</sup>Новосибирский государственный технический университет, проспект К. Маркса, 20, Новосибирск 630073 (Россия)<sup>3</sup>Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения РАН, ул. Институтская, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

(Поступила 07.05.14; после доработки 17.12.14)

### Аннотация

Предложен способ приготовления керамических мембран, содержащих углеродные нанотрубки (УНТ). Термоактивированный промышленным способом гиббсит смешивают с композитом УНТ–SiO<sub>2</sub> и гидроксидом лантана, подвергают механохимической активации и пластифицируют с помощью водного раствора азотной кислоты. Полученную массу выпаривают до полусухого состояния и прессуют в пресс-форме под давлением 100 МПа. Спрессованные таблетки состава 80 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 17 мас. % (УНТ–SiO<sub>2</sub>) + 3 мас. % La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> прокаливают в анаэробных условиях при плавном нагреве до температуры 950 °С. Изучены процессы спекания и трансформации исходных оксидных фаз при использовании как обычного нагрева в муфельной печи, так и нагрева путем подвода энергии с помощью СВЧ-излучения непосредственно к исходным образцам. При микроволновом нагреве получаемых мембран наблюдается более сильная трансформация и спекание образцов, чем в случае нагрева в муфельной печи.

**Ключевые слова:** керамические мембраны, углеродные нанотрубки, СВЧ-нагрев

### ВВЕДЕНИЕ

Совершенствование мембранных технологий требует развития методов получения более эффективных мембран [1]. В связи с этим большой интерес представляют пористые керамические мембраны, полученные с использованием современных наноматериалов. Особое место среди них занимают углеродные нанотрубки (УНТ) и нанонити. Благодаря прогрессу в синтезе УНТ и углеродных нанонитей, можно регулировать их геометрические размеры и тем самым пористую структуру керамической мембраны.

Пористые керамические мембраны обладают рядом достоинств: высокая термическая

стабильность (могут применяться вплоть до температуры 800 °С), химическая инертность и высокая механическая прочность [2]. Тонкопористые керамические мембраны широко применяются в процессах очистки газов и жидкостей, включая питьевые и сточные воды. Известно несколько способов регулирования пористой структуры керамических мембран, в том числе с использованием выгорающих добавок [3–5]. Однако пористую структуру мембран, на наш взгляд, могут обеспечить непосредственно УНТ за счет их внутренних каналов. В работах [6–8] проведены исследования по созданию композиционных мембран УНТ–полимер. Показано, что пористая структура мембран определяется количеством и внутрен-

ним диаметром каналов УНТ. Следует отметить, что примеры использования УНТ для создания керамических мембран в литературе не обнаружены. Тем не менее можно предположить, что этот подход откроет новые возможности для регулирования пористой структуры керамических материалов.

Изменяя температуру спекания керамики, количество и геометрические размеры УНТ, можно управлять размером пор, уровнем пористости и прочностными свойствами керамики. Для реализации процессов спекания и трансформации исходных оксидных фаз можно использовать как обычный нагрев в муфельной печи, так и нагрев путем подвода энергии с помощью СВЧ-излучения непосредственно внутрь обрабатываемых исходных образцов [9]. СВЧ-нагрев имеет заметные преимущества перед обычным нагревом: 1) значительное сокращение времени термообработки за счет сильного ускорения нагрева; 2) стимулирование диффузионных процессов внутри обрабатываемого материала; 3) уменьшение теплотеря; 4) улучшение физических и механических свойств прокаливаемого вещества. Кроме того, из-за различий в коэффициентах СВЧ-поглощения материалов при СВЧ-нагреве гетерогенных систем теплота в объеме образца может выделяться избирательно, в зависимости от диэлектрических и магнитных свойств того или иного компонента.

Цель данной работы – модифицирование керамических мембран УНТ и исследование свойств полученных мембран в зависимости от способа нагрева материала.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основного исходного материала и связующего для синтеза керамических мембран выбран гиббсит, подвергнутый термохимической активации и последующей гидратации с получением псевдобемита. Термохимическая активация (ТХА) гиббсита основана на быстром кратковременном нагреве гиббсита в неравновесных условиях до температуры дегидратации (примерно 300 °С) и последующем быстром охлаждении (закалке).

Для повышения прочности и уменьшения вероятности образования трещин в состав керамических мембран вводили многослойные УНТ, которые получали с использованием катализатора Fe–Mo–Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из пропан-бутановой смеси при температуре 700 °С [10–12]. Длина УНТ достигала 10<sup>4</sup> нм, внешний диаметр трубок варьировал в пределах 8–26 нм, размер внутреннего канала – от 4 до 12 нм. Содержание углеродных трубок с указанными характеристиками в общей массе использованного материала составляло 95 %.

В целях улучшения взаимодействия УНТ с керамической матрицей при синтезе мембран использовали композит УНТ–SiO<sub>2</sub> [13].

Керамические мембраны готовили следующим образом. Псевдобемит смешивали с композитом УНТ–SiO<sub>2</sub> и гидроксидом лантана. Добавка гидроксида лантана повышает прочность приготовленных мембран. Полученную смесь подвергали механохимической активации и затем пластифицировали с помощью водного раствора азотной кислоты (HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O = 1 : 10). Полученную массу тщательно перемешивали, затем выпаривали излишки влаги до полусухого состояния и прессовали в пресс-форме под давлением 100 МПа. Модельные мембраны имели диаметр 30 мм и толщину 1.8 мм. Спрессованные таблетки сначала выдерживали в течение 1 ч в условиях интенсивного удаления физически связанной воды при температуре 150 °С, а затем в течение 1 ч при температуре 350 °С. Это обеспечивало фазовое превращение псевдобемита в γ-оксид алюминия. Для исследования влияния способа нагрева на свойства получаемых фильтров приготовлены две одинаковые таблетки состава 80 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 17 мас. % (УНТ–SiO<sub>2</sub>) + 3 мас. % La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Один образец нагревали в атмосфере аргона до температуры 950 °С в муфельной печи, второй – на СВЧ-стенде. Температура и время прокалки в обоих случаях были одинаковыми, однако скорость нагрева образца при СВЧ-облучении была выше, чем при обычном нагреве в муфеле.

Для проведения СВЧ-обработки таблеток использована установка, описанная в работе [14].

После прокалки на воздухе при температуре 350 °С таблетки помещали в цилиндрическую кварцевую трубку, запаиваемую с одной стороны. Для обеспечения высокой тем-

пературы и равномерного нагрева образцы дополнительно теплоизолировали с помощью дисков из огнеупорного прессованного алюмосиликатного материала. Во избежание окисления УНТ, содержащихся в мембране, и снижения риска газового пробоя в СВЧ-полях микроволновую термообработку осуществляли в токе гелия. Температуру поверхности образца измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары, которую вводили через кварцевый карман, расположенный вдоль центральной оси реактора. Такая геометрия исключает взаимное влияние термопары и структуры электромагнитного поля (ЭМП) в резонаторе. Средняя скорость нагрева (охлаждения) в ходе термообработки составляла 20 °С/мин (30 °С/мин), что исключало риск разрушения образца вследствие высоких градиентов температуры от центра к внешней поверхности, вызываемых “объемным” СВЧ-нагревом. По достижении 950 °С образцы выдерживали при данной температуре в течение 1 ч, затем постепенно охлаждали, уменьшая уровень подводимой СВЧ-мощности. Прекращали СВЧ-нагрев при охлаждении образца до температуры 300 °С.

Для традиционной термообработки образцов использовали программируемую муфельную печь LOIP LF-7/13-G1 (Россия). Образцы сравнения прокаливали в муфельной печи в инертной атмосфере Ar в условиях, аналогичных СВЧ-обработке. Время нагрева образца до 950 °С в муфельной печи составляло порядка 2 ч.

Рентгеноструктурное исследование образцов проводили на дифрактометре D-500 (Siemens) с использованием монохроматизированного  $\text{CuK}\alpha$ -излучения (графитовый монохроматор на отраженном пучке).

Снимки просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) получали на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) с разрешением по решетке, равным 0.14 нм. Электронный микроскоп оснащен энергодисперсионным спектрометром фирмы EDAX.

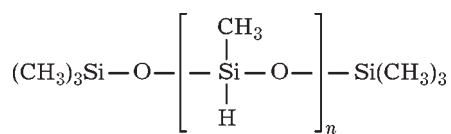
Пористая структура образцов проанализирована на основе изотерм адсорбции азота при 77 К, измеренных на приборе Autosorb-6 (Quantachrome, США).

Проницаемость мембран измеряли в специально изготовленном аппарате с помощью традиционного статического метода. В емкость

заливали 1200 мл воды, которая образовывала столб высотой 300 мм, т. е. давление водяного столба составляло 0.03 бар. Количество прошедшей через мембрану воды измеряли калиброванным цилиндром.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез композита УНТ– $\text{SiO}_2$  осуществляли путем нанесения тонкой (1–2 нм) пленки оксида кремния на поверхность УНТ. Это не только защищало УНТ от окисления, но и значительно улучшало взаимодействие между углеродными нанотрубками и керамической матрицей. В качестве предшественника  $\text{SiO}_2$  использован олигометилгидридсилоксан (ОМГС):



где  $n = 4-80$ .

Особенность строения и состава ОМГС заключается в том, что в молекулах олигомеров имеются связи Si–H, реакционноспособные по отношению к различным функциональным группам поверхностей твердых тел. Взаимодействуя с функциональными группами поверхности, они способствуют образованию на поверхности тонкой пленки силоксана с ориентированными от поверхности гидрофобными радикалами. Для создания кислотных центров на поверхности УНТ и удаления остатков катализаторов роста УНТ образцы обрабатывали в смеси кислот  $\text{HNO}_3/\text{HCl} = 1 : 3$ .

На электронно-микроскопическом снимке УНТ с нанесенным высокомолекулярным кремнийорганическим соединением после прокалки при температуре 720 °С в инертной среде (рис. 1) фиксируется образование композита УНТ–аморфный  $\text{SiO}_2$ . С использованием метода EDAX установлено, что внутри круга композит состоит из 79 ат. % углерода и 21 ат. % кремния. Присутствие меди на спектре EDAX объясняется использованием медной сетки в составе держателя образца (рис. 2).

С использованием композита УНТ– $\text{SiO}_2$  приготовлены мембраны следующего состава: 83 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 17 мас. % (УНТ– $\text{SiO}_2$ ) и 80 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 17 мас. % (УНТ– $\text{SiO}_2$ )

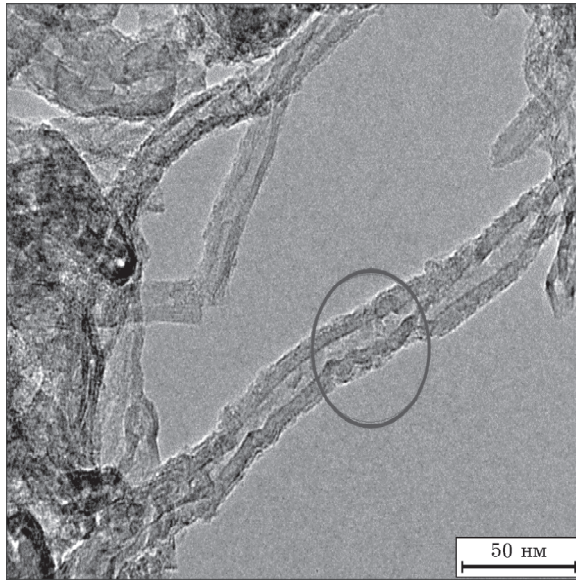


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок композита УНТ-SiO<sub>2</sub>.

+ 3 мас. % La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для сравнения приготовлена мембрана из оксида алюминия. Мембраны прокаливали при температуре 950 °С в течение 1 ч. Мембрана, приготовленная из оксида алюминия, проявляла склонность к трещинообразованию. Введение в состав мембраны композита УНТ-SiO<sub>2</sub> уменьшало вероятность образования трещин.

На рис. 3 приведены кинетические кривые по проницаемости чистой воды через приго-

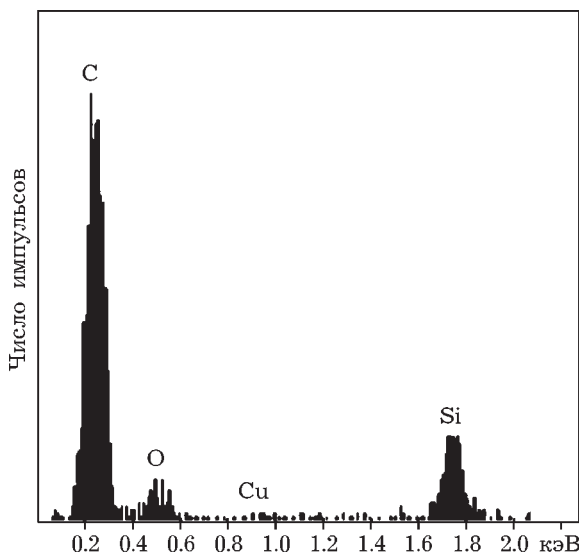


Рис. 2. EDAX-спектр композита УНТ-SiO<sub>2</sub> (область внутри круга на рис. 1).

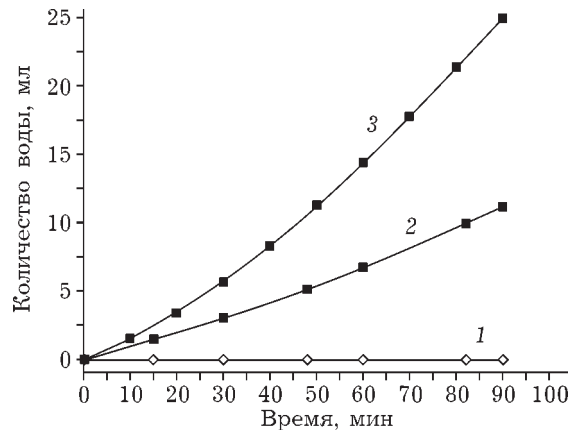


Рис. 3. Кинетические кривые по проницаемости чистой воды через керамические мембраны: 1 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 - 83 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 17 мас. % (УНТ-SiO<sub>2</sub>), 3 - 80 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 17 мас. % (УНТ-SiO<sub>2</sub>) + 3 мас. % La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

товленные мембраны. Видно, что, благодаря введению композита УНТ-SiO<sub>2</sub> в образец, проницаемость мембраны возрастает. Так, если проницаемость таблетки, изготовленной из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> без использования композита УНТ-SiO<sub>2</sub>, равна 0, то при введении 17 мас. % композита УНТ-SiO<sub>2</sub> проницаемость мембраны состава 83 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-17 мас. % (УНТ-SiO<sub>2</sub>) повышается до 7 мл/ч. Естественно предположить, что внутренние каналы УНТ способствуют увеличению проницаемости мембраны. Введение оксида лантана в состав мембраны приводит к дальнейшему росту проницаемости. Известно, что эффективный путь замедления полиморфных превращений и спекания оксида алюминия - это химическое модифицирование путем введения различных добавок с целью стабилизации дисперсной структуры Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Одна из таких добавок - оксид лантана. При введении La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в состав мембраны наблюдается дальнейшее увеличение проницаемости. По-видимому, оксид лантана замедляет процесс спекания оксида алюминия и способствует стабилизации его пористой структуры.

На конечной стадии приготовления мембраны подвергаются прокатке, поэтому интересно сравнить влияние способа нагрева на протекание процессов спекания и трансформации исходных оксидных фаз. Прокатка мембраны состава 80 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 17 мас. % (УНТ-SiO<sub>2</sub>) + 3 мас. % La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводилась в муфельной печи и в специальной установке, снабженной реактором для СВЧ-нагрева.



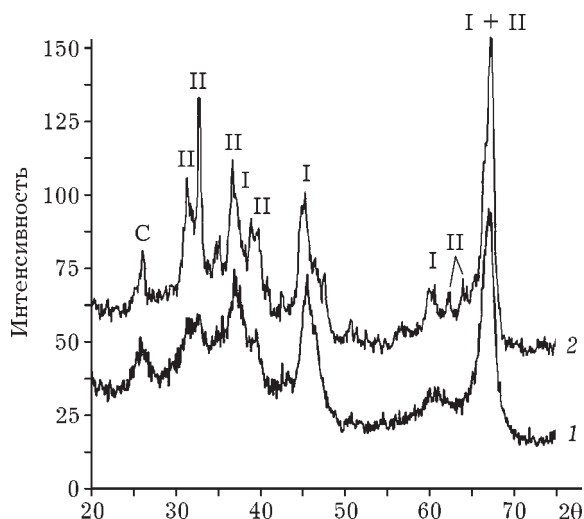


Рис. 4. Рентгенограммы образца состава 80 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 17 мас. % (УНТ- $\text{SiO}_2$ ) + 3 мас. %  $\text{La}_2\text{O}_3$  после прокалики в инертной среде ( $950^\circ\text{C}$ , 1 ч): 1 – в муфельной печи; 2 – с помощью СВЧ-излучения; С – графит; I –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; II –  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

На рис. 4 представлены рентгенограммы мембран, нагретых различными способами в инертной среде до температуры  $950^\circ\text{C}$  и выдержанных при этой температуре в течение 1 ч. Видно, что после прокалики оба образца содержат фазы графита,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , причем рефлексы, соответствующие высокотемпературному оксиду алюминия ( $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), выражены лучше в случае образца, нагретого с помощью СВЧ-излучения. Таким образом, метод нагрева влияет на трансформацию исходных оксидных фаз.

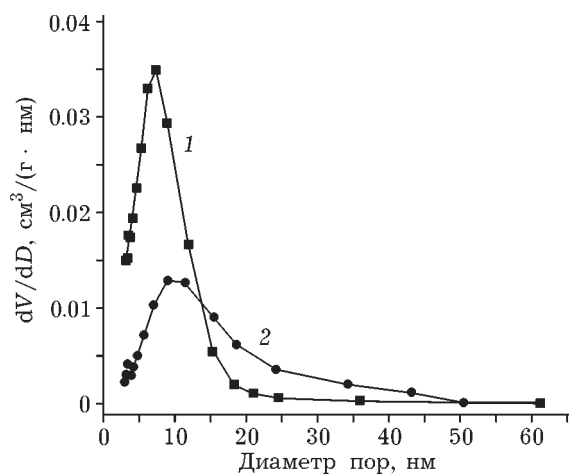


Рис. 5. Распределение объема пор по размерам для образца, нагретого в муфельной печи (1) и с помощью СВЧ-излучения (2).

Изучение пористой структуры также показало, что в случае нагрева с помощью СВЧ-излучения керамические мембраны спекаются сильнее, нежели в случае нагрева в муфельной печи. Так, объем мезопор уменьшается незначительно (с  $0.30$  до  $0.24\text{ см}^3/\text{г}$ ), а удельная поверхность – более чем в три раза (со  $177$  до  $55\text{ м}^2/\text{г}$ ).

На уменьшение объема пор и их укрупнение в случае СВЧ-нагрева указывают и данные о распределении пор по размерам для мембран, нагретых различными способами (рис. 5). Видно, что в случае образца, полученного в муфельной печи, размер пор изменяется от 4 до 20 нм. Для УНТ размеры внутренних каналов трубок изменяются от 4 до 12 нм. Следовательно, система пор полученной мембраны определяется собственно пористой структурой керамики и внутренними каналами УНТ. На порограмме образца, нагретого с помощью СВЧ-излучения, имеется максимум в области 8–12 нм, но при этом его структура характеризуется меньшим объемом мезопор. Кроме того, наблюдается перераспределение объема пор по размерам. Уменьшается доля пор с размером от 4 до 15 нм и возрастает количество пор с размером более 15 нм (см. рис. 5). Это снова указывает на то, что у образца, прокаленного с помощью СВЧ-излучения, мелкие поры спекаются и возрастает объем крупных пор.

Благодаря увеличению размера мезопор, возрастает проницаемость мембраны, вероятно, за счет меньшей извилистости мезопор (рис. 6).

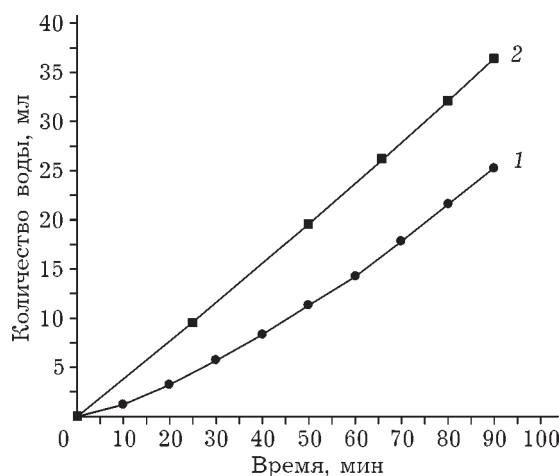


Рис. 6. Проницаемость мембран по воде для образцов, нагретых в муфельной печи (1) и с помощью СВЧ-излучения (2).

Таким образом, нагрев с помощью СВЧ-излучения обеспечивает более сильное спекание керамических фильтров, чем нагрев в муфельной печи. По-видимому, это связано с различиями в механизмах подвода теплоты к нагреваемому объекту [9]. При обычном нагреве теплота передается между объектами посредством теплопроводности, излучения и конвекции. При этом сначала нагревается поверхность образца, а затем тепло передается внутрь материала за счет объемного температурного градиента. В случае СВЧ-нагрева теплота генерируется непосредственно внутри материала, и при ее выделении из образца происходит нагрев окружающего объема. Кроме того, более сильное и быстрое по сравнению с нагревом в муфельной печи спекание оксидных компонентов при микроволновом нагреве может быть связано с нетепловым воздействием электромагнитного поля на процесс диффузионного массопереноса в использованной оксидной системе, т. е. в результате так называемого нетеплового микроволнового эффекта [15].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований удалось приготовить керамические мембраны, модифицированные УНТ. Синтезированные мембраны имеют следующий состав: 80 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 17 мас. % (УНТ– $\text{SiO}_2$ ) + 3 мас. %  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Синтез мембран включает смешивание псевдобемита с композитом УНТ– $\text{SiO}_2$  и гидроксидом лантана. Полученную смесь подвергают механохимической активации и пластифицируют с помощью водного раствора азотной кислоты. Полученную массу выпаривают и прессуют. После формирования мембраны прокаливают в анаэробных условиях при температуре 950 °С. На конечной стадии приготовления мембраны подвергаются прокатке. Изучены процессы спекания и трансформации исходных оксидных фаз при использовании как обычного нагрева в муфельной печи, так и подвода энергии с помощью СВЧ-излучения непосредственно к исходным образцам. При микроволновом нагре-

ве мембран наблюдаются более сильная трансформация и спекание образцов, чем в случае нагрева в муфельной печи. Сделано предположение, что наблюдаемый эффект обусловлен различными механизмами нагрева образца в муфельной печи и с помощью СВЧ-излучения, а также нетепловым микроволновым эффектом.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 09-03-12172-офи\_м) и Президента РФ для ведущих научных школ (проект НШ-1183.2014.3).

Авторы выражают признательность за разработку, создание и настройку СВЧ-резонатора сотруднику ИЯФ им. Г. И. Будкера СО РАН П. В. Калинин, а также сотрудникам ИК им. Г. К. Борескова СО РАН С. В. Богданову и Е. Ю. Герасимову.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Каграманов Г. Г., Фарносова Е. Н. // Мембраны и мембранные технологии. 2012. Т. 2, № 3. С. 233.
- 2 Казарян Т. С., Седых А. Д., Гайнуллин Ф. Г., Шевченко А. И., Савченко Ю. Н., Мадьяров Д. А., Морзова С. П. Мембранная технология в решении экологических проблем газовой промышленности. М.: Недра, 1997.
- 3 Кузнецова Т. Р., Баркатина Е. Н. // Коллоид. журн. 1990. Т. 52, № 1. С. 127.
- 4 Иванова А. С. // Неорган. материалы. 1999. Т. 32, № 7. С. 838.
- 5 Исмагилов З. Р., Кузнецов В. В., Охлопкова Л. Б., Цикоза Л. Т., Яшник С. Я. Оксиды титана, церия, циркония, иттрия, алюминия. Свойства, применение и методы получения, Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010.
- 6 Holt J. K., Park H. J., Wang Y., Staderman M., Artyukhin A. B., Grigoropoulos C. P., Noy A., Bakajin O. // Science. 2006. Vol. 312. P. 1034.
- 7 Mi W., Lin Y. S., Li Y. // J. Memb. Sci. 2007. Vol. 304, No. 1–2. P. 1.
- 8 Hinds B. J., Chopra N., Rantell R., Andrews R., Gavalas V., Bachas L. G. // Science. 2004. Vol. 303. P. 62.
- 9 Oghbaei M., Mirzaee O. // J. Alloys and Compds. 2010. Vol. 494. P. 175.
- 10 Чесноков В. В., Буянов Р. А. // Усп. химии. 2000. Т. 69, № 7. С. 675.
- 11 Чесноков В. В., Зайковский В. И., Чичкань А. С., Буянов Р. А. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51, № 2. С. 310.
- 12 Чесноков В. В., Буянов Р. А., Чичкань А. С. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51, № 5. С. 803.
- 13 Чесноков В. В., Чичкань А. С., Зайковский В. И., Паукштис Е. А., Пармон В. Н. // Композиты и наноструктуры. 2012. Т. 1. С. 23.
- 14 Bolotov V. A., Udalov E. I., Tanashev Y. Y., Chernousov Yu. D. and Parmon V. N. // J. Microwave Power and Electromagnetic Energy. 2012. Vol. 46, No. 1. P. 39.
- 15 Быков Ю. В., Рыбаков К. И., Семенов В. Е. // Рос. нанотехнологии. 2011. Т. 6, № 9–10. С. 60.