

УДК 546.05, 546.06

DOI: 10.15372/ChUR2021340

Синтез и исследование новых гибридных материалов на основе углеродных нановолокон и твердых структурированных носителей

Н. В. ШИКИНА, З. Р. ИСМАГИЛОВ

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,
Кемерово (Россия)

E-mail: shik@ngs.ru

Аннотация

Методом каталитического химического осаждения метана на частицах Ni^0 , нанесенных на блочные носители, приготовлены гибридные углеродные материалы на основе углеродных нановолокон и керамических блоков из Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , алюмосиликата (AlSi). Исходные керамические носители, катализаторы и гибридные материалы исследованы методами рентгенофазового анализа, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, термического анализа и низкотемпературной адсорбции азота. При варьировании условий реакции и состава катализатора получены образцы с содержанием углеродной фазы от 1.7 до 12 мас. %. Установлено, что активность катализаторов зависит от химической природы носителя и увеличивается в ряду $\text{TiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{AlSi} < \text{ZrO}_2$. Химический состав и кислотно-основные свойства поверхности носителей определяют структуру и морфологию углеродной фазы. Углеродные нановолокна модифицируют пористую структуру керамических материалов, обуславливая увеличение удельной поверхности и механической прочности полученных гибридов по сравнению с исходными керамическими носителями.

Ключевые слова: углеродные нановолокна, углеродные нанотрубки, керамика, блоки сотовой структуры, гибридные материалы, композиты

ВВЕДЕНИЕ

Новая эра углеродных графитоподобных наноматериалов началась с 1991 года, с момента опубликования статьи Sumio Iijima в журнале Nature, в которой он описал многостенные углеродные трубки, полученные с помощью дугового разряда на углеродном электроде [1]. Бурное развитие технологий, в том числе нанотехнологий, требующих внедрения новых материалов, современные возможности синтеза и исследования дали мощный импульс для производства и использования углеродных наноматериалов. Последние нашли широкое применение в качестве носителей катализаторов, адсорбентов, электродов суперконденсаторов, упрочняющих наполнителей полимеров, электродов топливных элементов, биосенсоров, средств доставки терапевтиче-

ских препаратов в клетки и т. д. [2–8]. Такой широкий спектр применения углеродных материалов стал возможен благодаря многообразию морфологических структур (нанотрубки, нановолокна, аморфный углерод и др.), электронным свойствам, химической устойчивости в агрессивных средах, инертности по отношению к нанесенному каталитически активному компоненту, возможности извлечения после использования нанесенных благородных металлов путем сжигания носителя и другим полезным свойствам. Графитоподобные нанотрубки и нановолокна получают разложением (пиролизом) углеродсодержащих газов на металлических катализаторах [9–14]. Специфичность условий получения нанотрубок и нановолокон гарантирует им уникальные механические, электронные и термические свойства. Углеродные нанотрубки (УНТ)

состоят из коаксиальных углеродных слоев, число которых колеблется от 1 до 50, и имеют полость внутри трубки [15]. Углеродные нановолокна (УНВ) имеют структуру типа “рыбья кость” или “колода карт”, которая определяется расположением графеновых слоев по отношению к оси роста волокна [16–19]. В УНВ, в отличие от УНТ, на внешнюю поверхность волокна выходят множественные оборванные или частично замкнутые края графенов. Поверхность УНТ легко подвергается функционализации, что открывает возможности для селективного нанесения на них активных металлов [20].

Однако использование массивных углеродных материалов в виде порошков ограничено их агломерацией и сложностью фильтрации из-за образования мелких частиц при работе в суспензионной фазе и высокого перепада давления при работе в газовой фазе. Одним из методов решения данной проблемы является включение углеродных материалов в макроструктурные пористые тела. Это – новое практическое направление в разработке и использовании гибридных систем, представляющих собой сложную структуру, состоящую из двух и более материалов, различающихся в значительной степени по своим химическим свойствам и морфологии [21]. Конструирование таких систем дает возможность использовать химические и физические свойства отдельных компонентов наиболее оптимальным способом. Включение углеродных наноматериалов в керамическую матрицу позволяет создать композиты, обладающие высокой прочностью и улучшенными механическими свойствами по сравнению с исходным керамическим материалом [22].

Известны две основные группы способов получения гибридных систем на основе углеродных наноматериалов и керамики. К первой группе относятся методы, основанные на смешении порошков керамики с готовым углеродным материалом: метод горячего прессования [23–25] и спекания в искровой плазме [25–27]. Вторая группа включает методы непосредственного роста углеродных материалов на поверхности керамических носителей. К ним относится метод каталитического химического осаждения из парогазовой фазы, так называемый метод CCDV [28–32], который основан на каталитическом механизме роста УНВ или УНТ из углеродсодержащего источника на металлических частицах, предварительно нанесенных на носитель. Модификацией этого метода является ин-

жекционное химическое осаждение из газовой фазы (метод ICDV) [33, 34], при котором углеродсодержащий источник и катализатор (ферроцены) впрыскиваются одновременно в реактор с керамическим носителем. В качестве катализаторов роста углеродных наноматериалов применяют переходные металлы, такие как Co, Ni, Fe. Эффективность катализатора может быть усилена добавками надлежущего промотора (Mn, Mg, Al, Ni, Mo, Cu, Pd, Pt и др.) Промотор катализатора может косвенно участвовать в каталитическом росте УНВ или УНТ. Кроме того, он может либо изменять морфологию активного металла, облегчая рост углерода, либо способствовать повышению взаимодействия металл/носитель каталитической системы [35, 36]. В качестве носителей зачастую используют блоки сотовой структуры из кордиерита с вторичным покрытием на основе γ - Al_2O_3 [28, 29, 31], реже стеклотканый носитель [37], кордиеритовый высококачественный диск [30] или блоки без покрытия [33, 34].

Алюмооксидное покрытие используют для развития удельной поверхности кордиерита и повышения дисперсности нанесенного металлического катализатора. Мы в своей работе приготовили блоки сотовой структуры на основе керамики из Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 и алюмосиликата (AlSi), которые имеют достаточно развитую удельную поверхность, необходимую для нанесения Ni-катализатора роста УНВ, а также исследовали влияние химической природы блочного носителя на процесс роста волокна и его морфологию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление блоков сотовой структуры

Блоки были приготовлены методом экструзии из пластических масс, в состав которых входили компоненты основных оксидов (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 и глина “Обская”) с добавлением связующих. В качестве связующих использовали стабилизированный азотной кислотой золь гидроксида алюминия или монтмориллонитовые глины. Формование проводили на вертикальном экструдере через металлические фильеры, изготовленные из нержавеющей стали. После сушки на воздухе и прокаливания при температуре 550–700 °С блоки имели высоту 20 и 50 мм и диаметр 10 и 20 мм. Состав пластических масс для формования и свойства керамических бло-

ТАБЛИЦА 1

Свойства блочных носителей

Носитель	Состав формовочных масс	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	Фазовый состав	Механическая прочность, кг/см ²	Объем пор, см ³ /г
Al ₂ O ₃	92 % γ -Al ₂ O ₃ + 8 % α -Al ₂ O ₃	130	γ -Al ₂ O ₃ α -Al ₂ O ₃ (следы)	18.0	0.34
ZrO ₂	67 % ZrO ₂ + 33 % Na-М	35	ZrO ₂ (куб.), Al ₂ O ₃ · SiO ₂	15.0	0.30
TiO ₂	63 % TiO ₂ + 35 % Ca-М + 2 % МКВ	65	TiO ₂ (анатаз) + Al ₂ O ₃ · SiO ₂	16.8	0.35
AlSi	75 % Гл + 25 % Ca-М	33	Al ₂ O ₃ · SiO ₂ + α -SiO ₂	19.5	0.13

Примечание. AlSi – алюмосиликат; Ca-М, Na-М – монтмориллонитовые глины в Ca- или Na-форме; МКВ – муллит-кремнеземистое волокно; Гл – глина “Обская”.

ков приведены в табл. 1. На рис. 1 представлена фотография блоков.

Приготовление катализаторов

Ni-алюмооксидный (Ni/BI-Al₂O₃) катализатор готовили путем пропитки алюмооксидного блока в растворе азотнокислого никеля. Часть образцов пропитывали в растворе с концентрацией [Ni] = 210 мг/мл, другую часть в растворе [Ni] = 90 мг/мл. Затем образцы высушивали под лампой, прокаливали при 350 °С в азоте и восстанавливали при 550 °С в смеси 10 об. % H₂ + 90 об. % N₂. По данным химического анализа, образцы катализатора содержат 8.7 и 4.15 мас. % Ni соответственно. Ni-цирконий-оксидный (Ni/BI-ZrO₂), Ni-титанооксидный (Ni/BI-TiO₂) и Ni-алюмосиликатный (Ni/BI-AlSi) катализаторы готовили пропиткой соответствующих блоков раствором азотнокислого никеля ([Ni] = 210 мг/мл). Термическая обработка катализаторов аналогична катализатору Ni/BI-Al₂O₃. Полученные образцы катализаторов содержат 4.3, 4.4 и 3.8 мас. % Ni соответственно.

Исследование активности катализаторов в реакции разложения метана

Реакцию разложения метана (100 об. % CH₄ и 35 об. % CH₄ + N₂) проводили в горизонтальном реакторе. Анализ продуктов реакции выполняли с использованием хроматографа ЛХМ-8МД (Россия). Колонка хроматографа из нержавеющей стали размером 4 × 3000 мм заполнена углем СКТ, температура колонки 120 °С. Газ-носитель – Ar, скорость газа-носителя – 30 мл/мин, ток катарометра – 67 мА. Эксперименты проводили при температуре 550 °С. Образцы катализатора испытывались в виде фрагментов блоков с диаметром 20 мм

и высотой 8 мм. Расход “чистого” метана составлял 100 мл/мин, объемная скорость газа – 2400 ч⁻¹.

Конверсию (X) “чистого” метана рассчитывали по формуле:

$$X_{\text{CH}_4} = (1 - \alpha) \cdot 100 \% / (1 + \alpha)$$

где $\alpha = h^{\text{CH}_4} / h_0^{\text{чист. CH}_4}$; h^{CH_4} – высота пика остаточного метана в продуктах реакции; $h_0^{\text{чист. CH}_4}$ – высота пика чистого метана (на хроматограмме) в исходной смеси.

Реакцию разложения метана из разбавленной смеси (35 об. % CH₄ + N₂) проводили при объемных скоростях газового потока 2400 и 4000 ч⁻¹.

Конверсия метана рассчитывалась по формуле, принятой для “разбавленного” метана:

$$X_{\text{CH}_4} = (\alpha_0 - \alpha) \cdot 100 \% / \alpha_0 (1 + \alpha)$$

где $\alpha = h^{\text{CH}_4} / h_0^{\text{чист. CH}_4}$; $\alpha_0 = h_0^{\text{разб. CH}_4} / h_0^{\text{чист. CH}_4}$; $h_0^{\text{разб. CH}_4}$ – высота пика метана (на хроматограмме) в исходной разбавленной азотом смеси; $h_0^{\text{чист. CH}_4}$ – высота пика исходного “неразбавленного” метана; h^{CH_4} – высота пика остаточного метана в продуктах реакции.

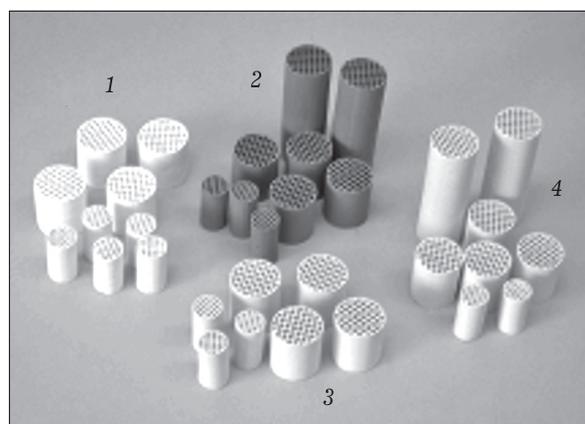


Рис. 1. Фотография керамических блоков: Al₂O₃ (1); алюмосиликат (2); ZrO₂ (3); TiO₂ (4).

Методы исследования

Химический анализ образцов катализаторов проводили рентгеноспектральным флуоресцентным методом (РФЛА) с помощью анализатора ARL PERFORM'X (Thermo Scientific, США) с Rh-анодом рентгеновской трубки. Содержание углерода в образцах определяли гравиметрическим методом по привесу образцов и по потере массы после отжига образца при 1000 °С.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили с помощью дифрактометра HZG-4C (Freiberger Präzisionsmechanik, Германия) с монохроматизированным излучением CoK_α ($\lambda = 1.79021 \text{ \AA}$) в области углов 20–80° по 2θ со скоростью сканирования 1 °/мин. Фазы идентифицировали по рентгенографической базе данных JCPDS.

Текстурные свойства носителя и катализаторов: удельная поверхность ($S_{\text{БЭТ}}$, м²/г), объем пор ($V_{\text{пор}}$, см³/г) и эффективный диаметр пор ($D_{\text{эфф}}$, нм), были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на установке ASAP 2400 (Micrometrics, США).

Морфологию зауглероженных образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) с помощью электронного микроскопа JEM-2200FS (JEOL, Япония, ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение по решетке – 1 Å) и методом скани-

рующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа JSM 6460LV (JEOL, Япония, ускоряющее напряжение 25 кВ).

Термический анализ (ТА) был выполнен с помощью термоанализатора STA 449C (NETZSCH, Германия) на воздухе со скоростью нагрева 10 °/мин в интервале от 22 до 1000 °С. Навеска образца составляла 100 мг.

Исследование образцов методом ИК-спектроскопии проводилось с использованием ИК-Фурье спектрометра BOMEM MB102 (Канада). Адсорбцию СО осуществляли в реакторе/ячейке, оснащенной камерой нагрева и камерой с CaF_2 -стеклами, позволяющей записывать спектры в интервале от –196 до 20 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зауглероживание образцов

Исследование активности Ni-катализаторов на блочных носителях проводили в зависимости от химической природы носителя и условий проведения процесса разложения метана (концентрация метана, объемная скорость ($V_{\text{об}}$) (табл. 2, 3), а также от концентрации никеля в Ni/Bl- Al_2O_3 -катализаторе (табл. 4). Активность катализаторов оценивали по максимальной конверсии метана, которая устанавливалась в начальный момент реакции, и по привесу углерод-

ТАБЛИЦА 2

Влияние химической природы носителя на активность Ni-катализаторов в реакции разложения метана (100 об. %) при объемной скорости 2400 ч⁻¹ и 550 °С

Образец	Состав катализатора	Время реакции, мин	Конверсия метана, %	Концентрация углерода в образце, мас. %
1	Ni/Bl- Al_2O_3	10	10.5	3.0
2	Ni/Bl-ZrO ₂	10	16.0	4.0
3	Ni/Bl-TiO ₂ ^a	12	5.5	1.7
4	Ni/Bl-AlSi	10	14.5	3.5

^a Реакцию разложения метана на Ni/Bl-TiO₂-катализаторе проводили при 650 °С.

ТАБЛИЦА 3

Влияние химической природы носителя на активность Ni-катализаторов в реакции разложения метана (35 об. % в N₂) при 550 °С

Образец	Состав катализатора	$V_{\text{об}}^a$, ч ⁻¹	Время реакции, мин	Конверсия метана, %	Концентрация углерода в образце, мас. %
1	Ni/Bl- Al_2O_3	2400	60	18	12
2	Ni/Bl-ZrO ₂	2400	40	35	12
3	Ni/Bl-ZrO ₂	4000	20	24	5
4	Ni/Bl-AlSi	2400	20	29	7

^a Объемная скорость.

ТАБЛИЦА 4

Влияние концентрации Ni на алюмооксидном блочном носителе на активность катализатора в реакции разложения метана при объемной скорости 2500 ч⁻¹

Образец	Состав катализатора	Состав реакционной смеси	Время реакции, мин	Конверсия метана, %	Концентрация углерода в образце, мас. %
1	4 % Ni/Bi-Al ₂ O ₃	100 % CH ₄	10	10.5	3
2	9 % Ni/Bi-Al ₂ O ₃	100 % CH ₄	10	13	5
3	4 % Ni/Bi-Al ₂ O ₃	35 % CH ₄ + N ₂	60	18	12
4	9 % Ni/Bi-Al ₂ O ₃	35 % CH ₄ + N ₂	20	30	8

ной фазы в образцах. Продолжительность реакции определялась экспериментально так, чтобы привес углерода не превышал 10 мас. % во избежание растрескивания блоков.

Экспериментальные данные показали, что на катализаторе Ni/Bi-TiO₂ при температуре 550 °С метан не разлагается. Повышение температуры реакции до 650 °С позволило запустить процесс разложения метана, но реакция протекала при низких значениях конверсии (см. табл. 2). Был выполнен эксперимент, в котором использовался носитель с частичной заменой TiO₂ на ZrO₂, содержащий 39 % TiO₂ + 19 % ZrO₂ + 39 % Ca-M + 3 % МКВ. Это позволило провести реакцию на катализаторе при 550 °С. Однако она также, как и при 650 °С на исходном составе катализатора, протекала при низких степенях конверсии. Исследование зависимости активности Ni-катализаторов от их химического состава выявило, что в ряду TiO₂ < Al₂O₃ < AlSi < ZrO₂ наиболее активны каталитические системы на основе диоксида циркония и алюмосиликата.

Сравнение результатов, приведенных в табл. 2 и 3, показало, что разбавление метана азотом позволяет проводить реакцию более продуктивно. Тот же эффект наблюдался при увеличении концентрации активного компонента катализатора (см. табл. 4), в большей степени это проявлялось при разложении “разбавленного” метана. Повышение скорости газового потока с 2400 до 4000 ч⁻¹ приводило к снижению конверсии метана (см. табл. 3, образцы 2 и 3).

Результаты полученных зависимостей конверсии метана от различных факторов позволили регулировать содержание углеродной фазы в образцах путем варьирования продолжительности реакции. Были получены образцы керамических блоков с различным содержанием углерода (см. табл. 2–4), которое определяли на основе расчетов количества израсходованного метана с учетом степени конверсии. Эти зна-

чения хорошо согласуются с результатами определения гравиметрическим методом.

Исследование свойств катализаторов и углеродных гибридных материалов

Фазовый состав образцов катализаторов на различных керамических носителях и углеродных гибридных материалов на их основе приведен в табл. 5. В исходных катализаторах после прокаливании при 350 °С в азоте формируется фаза оксида никеля с размером частиц (*d*), не превышающим 100 Å. Исключение составляет катализатор на алюмооксидном носителе, в котором оксид никеля формируется в виде дисперсной рентгеноаморфной фазы. После восстановления образуются частицы металлического Ni⁰, размер которых зависит от удельной поверхности керамики: более дисперсные частицы формируются на Al₂O₃, более крупные – на ZrO₂. После реакции разложения метана наблюдается укрупнение частиц Ni с образованием более термодинамически выгодных центров разложения метана. По литературным данным, этот размер составляет 50 нм [38]. Однако на блоке из Al₂O₃ размер частицы Ni не меняется. Вероятно, это связано с более сильным взаимодействием Ni с поверхностью оксида алюминия, которое препятствует процессам укрупнения, но при этом обуславливает сравнительно низкую активность Ni/Bi-Al₂O₃ катализатора в реакции разложения метана. Как показано в табл. 5, углеродная фаза регистрируется методом РФА только в гибридах C/Ni/Bi-Al₂O₃ (рис. 2) и C/Ni/Bi-ZrO₂. В титанооксидном образце количества углерода недостаточно для обнаружения методом РФА, в алюмосиликатном образце рефлекс фазы углерода (максимум при 26°) перекрывается дифракционными полосами алюмосиликатной фазы. Характеристики упорядоченности структуры углерода в керамической матрице методом РФА определить не удалось из-за низкой концентрации углерода в

ТАБЛИЦА 5

Фазовый состав Ni-катализаторов на блочных керамических носителях и углеродных гибридных материалов на их основе

Образец	Носитель	Данные РФА		
		катализатора		углеродного гибрида
		До восстановления	После восстановления	
1	Bl-Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃ ; α-Al ₂ O ₃ ; признаки рентгеноаморфной фазы	Ni-метал. ($d \leq 100 \text{ \AA}$); γ-Al ₂ O ₃ ; α-Al ₂ O ₃ ;	Ni-метал. ($d \leq 100 \text{ \AA}$); фаза C; γ-Al ₂ O ₃ ; α-Al ₂ O ₃
2	Bl-ZrO ₂	NiO ($d \leq 100 \text{ \AA}$); ZrO ₂ ; Al ₂ O ₃ · SiO ₂	Ni-метал. ($d \leq 300 \text{ \AA}$); ZrO ₂ ; Al ₂ O ₃ · SiO ₂	Ni метал. ($d \leq 400 \text{ \AA}$); фаза C; ZrO ₂ ; Al ₂ O ₃ · SiO ₂
3	Bl-TiO ₂	NiO ($d \leq 100 \text{ \AA}$); TiO ₂ ; Al ₂ O ₃ · SiO ₂	Ni-метал. ($d \leq 250 \text{ \AA}$); TiO ₂ ; Al ₂ O ₃ · SiO ₂	Ni метал. ($d \leq 300 \text{ \AA}$); TiO ₂ ; Al ₂ O ₃ · SiO ₂
4	Bl-AlSi	NiO ($d \leq 100 \text{ \AA}$); Al ₂ O ₃ · SiO ₂ ; α-SiO ₂	Ni-метал. ($d \leq 250 \text{ \AA}$); Al ₂ O ₃ · SiO ₂ ; α-SiO ₂	Ni метал. ($d \leq 300 \text{ \AA}$); Al ₂ O ₃ · SiO ₂ ; α-SiO ₂

гибридном материале. Ранее в работе [37] нами было показано, что структурные параметры углеродной фазы можно было определить в образцах зауглероженной стеклоткани при содержании углерода более 50 мас. %.

По данным ТА (рис. 3), углеродный гибридный материал C/Ni/Bl-Al₂O₃ содержит две структуры углеродной фазы, выгорающие при 480 и 560 °С, вероятно, низкоконденсированный и графитоподобный углерод. Гибриды на основе алюмосиликатной керамики и оксида циркония содержат только одну модификацию углерода с графитоподобной структурой, на ДТА-кривых

этих образцов наблюдается только один максимум при температуре 620 °С. Ранее в работе [37] на образцах зауглероженной стеклоткани было показано, что при 615–620 °С выгорает графитоподобный углерод. Формирование углеродных материалов с различной структурой на исследованных образцах, возможно, связано с кислотно-основными свойствами поверхности керамических носителей. Так, методом ИК-спектроскопии с адсорбцией СО было установлено, что керамика на основе Al₂O₃ характеризуется наличием как бренстедовских (БКЦ, 2155 см⁻¹), так и льюисовских кислотных цен-



Рис. 2. Фотография фрагментов гибридного материала 12 % C/Ni/Bl-Al₂O₃.

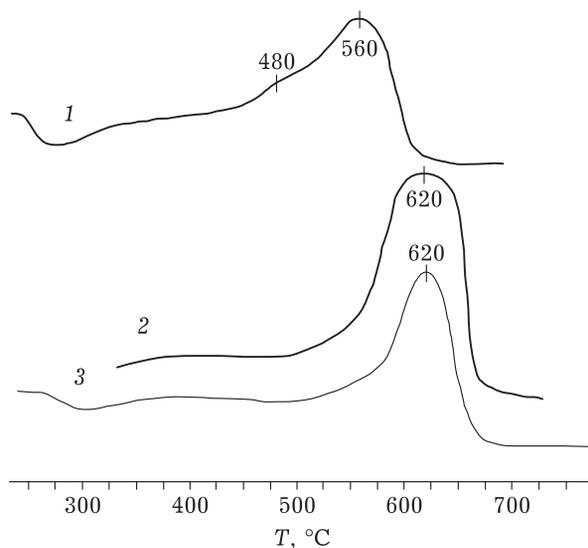


Рис. 3. Кривые ДТА углеродных гибридных материалов: C/Ni/Bl-Al₂O₃ (1), C/Ni/Bl-AlSi (2), C/Ni/Bl-ZrO₂ (3).

тров (ЛКЦ, 2182, 2215 см⁻¹), а алюмосиликатная керамика и ZrO₂ содержат только БКЦ (2162 и 2163 см⁻¹) [39, 40].

По данным ПЭМВР, диаметр углеродного волокна различен в образцах гибридных материалов и близок к размеру частиц активного металла, на которых происходит рост углеродных волокон или трубок (рис. 4). Самые тонкие нановолокна образуются на алюмооксидных блоках, их толщина составляет 8–10 нм (см. рис. 4, а), на алюмосиликатных блоках – 20–25 нм (см. рис. 4, б), на оксиде циркония – 40–60 нм (см. рис. 4, в). На оксиде титана формируются нанотрубки толщиной 40–50 нм (см. рис. 4, г). Нановолокна в гибридах С/Ni/Bi-Al₂O₃, С/Ni/Bi-AlSi и С/Ni/Bi-ZrO₂ формируются как на внешней поверхности блоков в виде углеродного покрытия (рис. 5, а), так и в порах керамики (см. рис. 5).

Генезис пористой структуры Ni-катализаторов на блоках после реакции разложения метана был исследован на двух системах: Ni/

Bi-Al₂O₃ и Ni/Bi-ZrO₂. В табл. 6 приведены текстурные параметры образцов: объем пор по воде (влагоемкость), объем пор ($V_{\text{пор}}$), удельная поверхность ($S_{\text{ВЕТ}}$) и эффективный диаметр пор ($D_{\text{эфф}}$), по данным низкотемпературной адсорбции азота до и после зауглероживания. На рис. 6 и 7 продемонстрировано изменение объема мезопор керамических материалов после выращивания углеродных нановолокон. Согласно полученным данным, выращивание волокон при содержании до 5 мас. % углерода на поверхности Al₂O₃ приводит к снижению объема пор и удельной поверхности катализатора (см. табл. 6). По-видимому, вначале рост волокон происходит на поверхности мезопор, объем которых в катализаторе превышает 75 %. Частично закрывая поверхность мезопор (см. рис. 6, кривая 2), углеродные нановолокна обуславливают снижение объема мезопор и удельной поверхности. В случае большого количества углерода (12 мас. %), нановолокна покрывают поверхность не только мезо-, но и макропор, вызывая таким образом

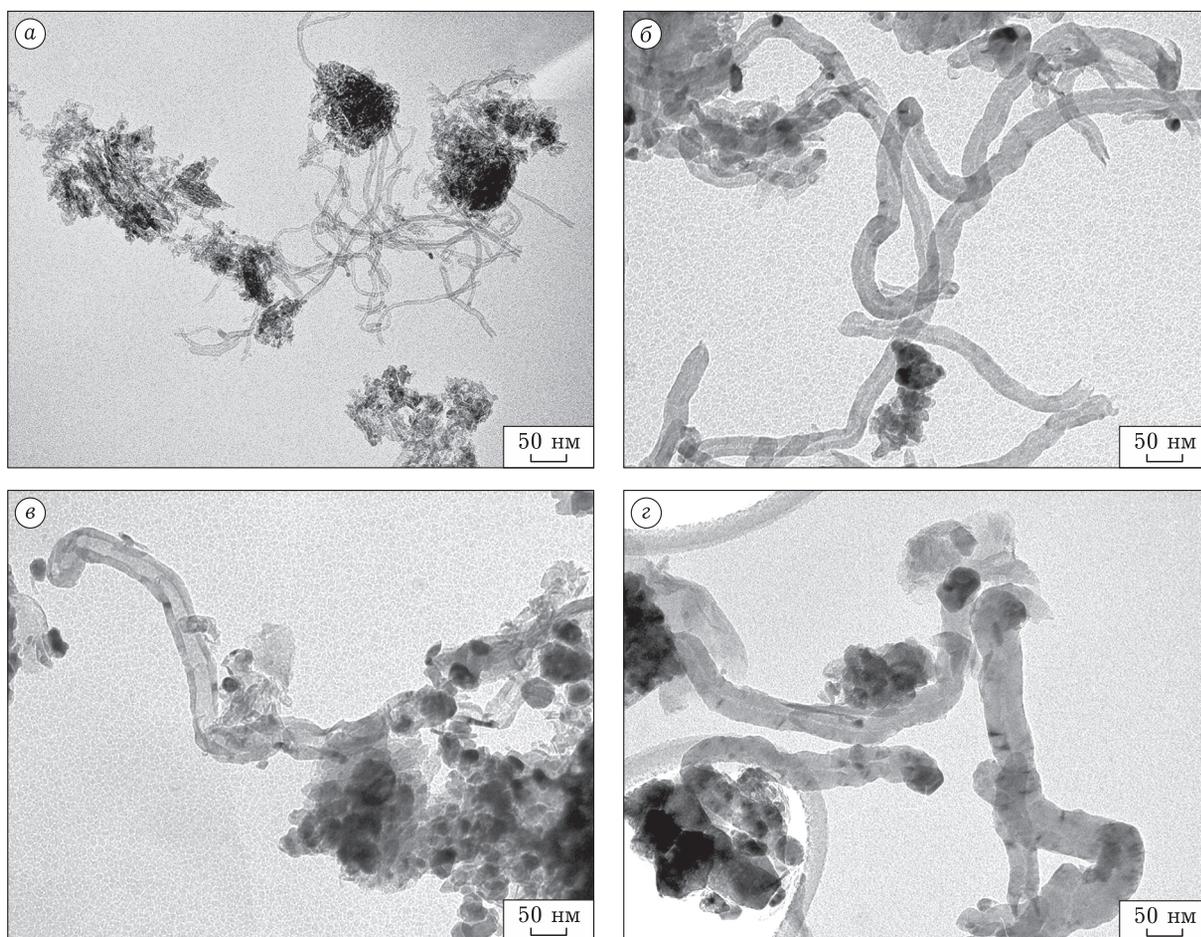


Рис. 4. ПЭМВР-изображения углеродных нановолокон (а–в) и нанотрубок (г), полученных разложением метана на Ni-катализаторах, нанесенных на блочные носители: Al₂O₃ (а), алюмосиликат (б), TiO₂ (в), ZrO₂ (г).

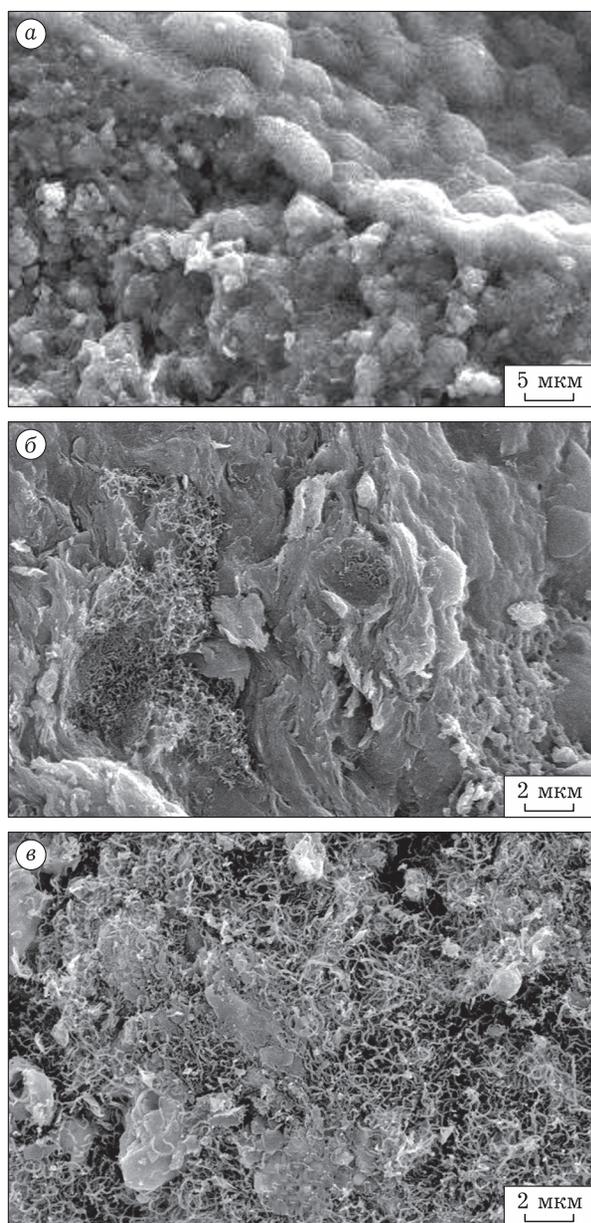


Рис. 5. СЭМ-изображения углеродных гибридных материалов: C/Ni/Bi-Al₂O₃ (а), C/Ni/Bi-AlSi (б) и C/Ni/Bi-ZrO₂ (в).

образование вторичной пористой структуры, которая характеризуется комбинацией параметров текстуры углеродной фазы и носителя и приводит к перераспределению пор по размерам. В этом случае наблюдается увеличение объема мезопор (см. рис. 6, кривая 3) и, как следствие, увеличение удельной поверхности.

Модифицирование пористой структуры углеродной фазой наиболее наглядно продемонстрировано на системе из оксида циркония, в которой небольшой объем мезопор в исходном катализаторе имеет однородное распределение пор по размерам (см. рис. 7, кривая 1). Рост углеродных нановолокон на поверхности пор ZrO₂ приводит к увеличению объема мезопор в гибридных материалах при содержании углерода 5 и 12 мас. %, образованию более тонкопористой вторичной структуры и увеличению удельной поверхности (см. табл. 6 и рис. 7, кривые 2 и 3). Удельная поверхность наногридов увеличивается не только за счет повышения доли тонких мезопор, но и благодаря значительному превышению удельной поверхности углеродных нановолокон над таковой для исходной керамики.

Во всех образцах керамических блоков, содержащих более 5 мас. % углерода, наблюдается незначительное повышение механической прочности, например, для алюмосиликатной керамики прочность возрастает от 21 до 28 кг/см². По-видимому, углеродные волокна оказывают армирующее действие на стенки блока, заполняя крупные поры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Углеродные гибридные материалы C/Ni/Bi-Al₂O₃, C/Ni/Bi-ZrO₂, C/Ni/Bi-TiO₂, C/Ni/Bi-AlSi, содержащие от 1.7 до 12 мас. % углерод-

ТАБЛИЦА 6

Текстурные свойства катализаторов до и после зауглероживания

Образец	Состав материала	Влагоемкость, см ³ /г	$V_{\text{пор}}^a$, см ³ /г	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$D_{\text{эфф}}$, Å
1	Ni/Bi-Al ₂ O ₃	0.34	0.26	122	38; 95 ^б
2	5 % C/Ni/Bi-Al ₂ O ₃	0.34	0.23	100	38
3	12 % C/Ni/Bi-Al ₂ O ₃	0.35	0.26	147	38; 65 ^б
4	Ni/Bi-ZrO ₂	0.25	0.032	15	45
5	5 % C/Ni/Bi-ZrO ₂	0.26	0.037	19.5	45
6	12 % C/Ni/Bi-ZrO ₂	–	0.065	25	45

^a Размер пор 17–3000 Å.

^б Два наиболее выраженных пика на дифференциальной кривой образцов.

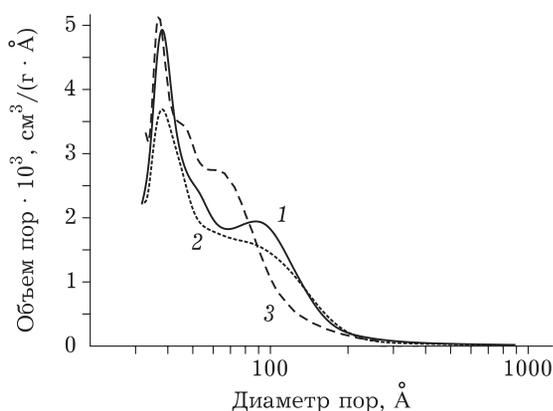


Рис. 6. Дифференциальное распределение пор в образцах: Ni/BI-Al₂O₃ (1), 5 % C/Ni/BI-Al₂O₃ (2), 12 % C/Ni/BI-Al₂O₃ (3).

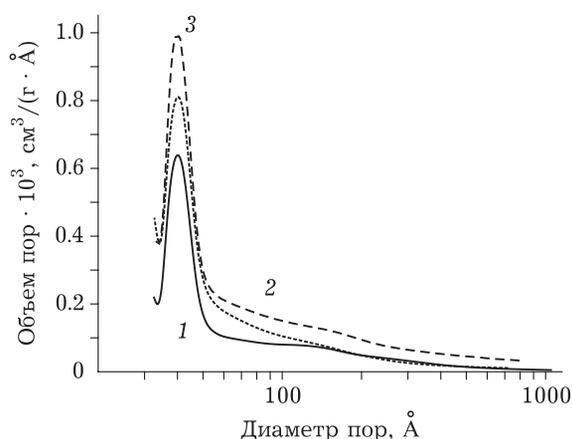


Рис. 7. Дифференциальное распределение пор в образцах: Ni/BI-ZrO₂ (1), 5 % C/Ni/BI-ZrO₂ (2), 12 % C/Ni/BI-ZrO₂ (3).

ной фазы в виде нановолокон или нанотрубок, металлический Ni⁰ и керамический блочный носитель, приготовлены методом каталитического разложения метана при варьировании условий реакции. Активность Ni-катализаторов, структурные, морфологические и текстурные свойства гибридов зависят от химической природы керамического материала. Разложение метана наиболее эффективно протекает на катализаторах, нанесенных на ZrO₂, и практически не осуществляется на TiO₂ при выбранных условиях реакции (35–100 об. % CH₄, 2400–4000 ч⁻¹, 550–650 °C). На TiO₂ формируются нанотрубки толщиной 40–50 нм, в то время как на Al₂O₃, AlSi и ZrO₂ формируются нановолокна, толщина которых зависит от размера никелевой частицы, укрупняющейся в ходе реакции до оптимального для каждого материала размера. Углеродные нановолокна вырастают на внешней поверхности блоков в виде углеродного покрытия и в порах керамики, обуславливая улучшение текстурных и прочностных свойств гибридов. Структурные свойства углеродных нановолокон зависят от кислотно-основных свойств поверхности керамических материалов. Так, на AlSi и ZrO₂, характеризующихся только БКЦ, формируется графитоподобный углерод, а на Al₂O₃, содержащем и БКЦ, и ЛКЦ, образуется две углеродные структуры – графитоподобная и низкоконденсированная углеродные фазы. Полученные гибридные материалы планируется использовать в качестве носителей и катализаторов для реакции окислительной десульфуризации дизельных топлив.

Работа была выполнена в рамках проекта РФФ № 19-13-00129. Авторы выражают признательность фонду за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. 1991. Vol. 354. P. 56–58.
- 2 Zhao X., Chen H., Kong F., Zhang Y., Wang S., Liu S., Lucia L. A., Fatehi P., Pang H. Fabrication, characteristics and applications of carbon materials with different morphologies and porous structures produced from wood liquefaction: A review // Chem. Eng. J. 2019. Vol. 364. P. 226–243.
- 3 Siddiqui M. T. H., Nizamuddin S., Baloch H. A., Mubarak N. M., Al-Ali M., Mazari S. A., Bhutto A. W., Abro R., Srinivasan M., Griffin G. J. Fabrication of advance magnetic carbon nanomaterials and their potential applications: A review // Environ. Chem. Eng. 2019. Vol. 7, No. 1. Art. 102812.
- 4 Barroso-Bujans F., Verdejo R., Pérez-Cabero M., Agouram S., Rodríguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A., López-Manchado M. A. Effects of functionalized carbon nanotubes in peroxide crosslinking of diene elastomers // Eur. Polym. J. 2009. Vol. 45, No. 4. P. 1017–1023.
- 5 Alonso-Lomillo A., Rüdiger O., Maroto-Valiente A., Velez M., Rodríguez-Ramos I., Muñoz F. J., Fernández V. M., De Lacey A. L. Hydrogenase-coated carbon nanotubes for efficient H₂ oxidation // Nano Lett. 2007. Vol. 7, No. 6. P. 1603–1608.
- 6 Podyacheva O. Y., Lisitsyn A. S., Kibis L. S., Stadnichenko A. I., Boronin A. I., Slavinskaya E. M., Stonkus O. A., Yashnik S. A., Ismagilov Z. R. influence of the nitrogen-doped carbon nanofibers on the catalytic properties of supported metal and oxide nanoparticles // Catal. Today. 2018. Vol. 301, No. 1. P. 125–133.
- 7 Подъячева О. Ю., Субоч А. Н., Яшник С. А., Сальников А. В., Черепанова С. В., Кибис Л. С., Сименюк Г. Ю., Романенко А. И., Исмагилов З. Р. Влияние структуры и состояния поверхности углеродных нанотрубок, допированных азотом, на их функциональные и каталитические свойства // Журнал структурной химии. 2021. Т. 62, № 5. С. 827–838.
- 8 Matus E. V., Suboch A. N., Lisitsyn A. S., Svintsitskiy D. A., Modin E., Chuvilin A., Ismagilov Z. R., Podyacheva O. Y. Beneficial role of the nitrogen-doped carbon nanotubes in the synthesis of the active palladium supported catalyst // Diamond and Related Materials. 2019. Vol. 98. Art. 107484.
- 9 Avdeeva L. B., Reshetenko T. V., Ismagilov Z. R., Likholtov V. A. Iron-containing catalysts of methane decomposition: accumulation of filamentous carbon // Appl. Catal. A. 2002. Vol. 228, No. 1–2. P. 53–63.

- 10 Reshetyenko T. V., Avdeeva L. B., Ismagilov Z. R., Chuvin A. L., Ushakov V. A. Carbon capacious Ni-Cu-Al₂O₃ catalysts for high-temperature methane decomposition // *Appl. Catal. A*. 2003. Vol. 247, No. 1. P. 51–63.
- 11 Podyacheva O. Yu., Ismagilov Z. R., Shalagina A. E., Ushakov V. A., Shmakov A. N., Tsybulya S. V., Kriventsov V. V., Ischenko A. V. Structural changes in a nickel-copper catalyst during growth of nitrogen-containing carbon nanofibers by ethylene/ammonia decomposition // *Carbon*. 2010. Vol. 48, No. 10. P. 2792–2801.
- 12 Podyacheva O. Yu., Schmakov A. N., Ismagilov Z. R. *In situ* X-ray diffraction study of the growth of nitrogen-doped carbon nanofibers by the decomposition of ethylene-ammonia mixtures on a Ni-Cu catalyst // *Carbon*. 2013. Vol. 52. P. 486–492.
- 13 Chesnokov V. V., Podyacheva O. Y., Shmakov A. N., Kibis L. S., Boronin A. I., Ismagilov Z. R. Comparison of growth mechanisms of undoped and nitrogen-doped carbon nanofibers on nickel-containing catalysts // *Chinese J. Catal.* 2016. Vol. 37, No. 1. P. 169–176.
- 14 Субоч А. Н., Кибис Л. С., Стонкус О. А., Свинцицкий Д. А., Аюшеев А. Б., Исмагилов З. Р., Подъячева О. Ю. Синтез и исследование многостенных углеродных нанотрубок, допированных азотом // *Химия уст. разв.* 2017. Т. 25, № 1. С. 85–91.
- 15 Podyacheva O. Y., Cherepanova S. V., Romanenko A. I., Kibis L. S., Svintsitskiy D. A., Boronin A. I., Stonkus O. A., Suboch A. N., Puzynin A. V., Ismagilov Z. R. nitrogen doped carbon nanotubes and nanofibers: Composition, structure, electrical conductivity and capacity properties // *Carbon*. 2017. Vol. 122. P. 475–483.
- 16 De Jong K. P., Geus J. W. Carbon nanofibers: Catalytic synthesis and applications // *Catal. Rev.* 2000. Vol. 42, No. 4. P. 481–510.
- 17 Serp P., Corrias M., Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis // *Appl. Catal. A*. 2003. Vol. 253, No. 2. P. 337–358.
- 18 Antolini E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts // *Appl. Catal. B*. 2009. Vol. 88, No. 1–2. P. 1–24.
- 19 Bitter J. H. Nanostructured carbons in catalysis a Janus material – industrial applicability and fundamental insights // *J. Mater. Chem.* 2010. Vol. 20. P. 7312–7321.
- 20 Shariati J., Haghtalab A., Mosayebi A. Fischer-Tropsch synthesis using Co and Co-Ru bifunctional nanocatalyst supported on carbon nanotube prepared *via* chemical reduction method // *J. Energy Chem.* 2019. Vol. 28. P. 9–22.
- 21 Su D. S., Schlögl R. Nanostructured carbon and carbon nanocomposites for electrochemical energy storage applications // *ChemSusChem*. 2010. Vol. 3, No. 2. P. 136–168.
- 22 Mukhopadhyay A., Chu B. T. T., Green M. L. H., Todd R. I. Understanding the mechanical reinforcement of uniformly dispersed multiwalled carbon nanotubes in alumino-borosilicate glass ceramic // *Acta Mater.* 2010. Vol. 58, No. 7. P. 2685–2697.
- 23 Lim D. S., You D. H., Choi H. J., Lim S. H., Jang H. Effect of CNT distribution on tribological behavior of aluminum-CNT composites // *Wear*. 2005. Vol. 259, No. 1–6. P. 539–544.
- 24 Hvizdoš P., Puchý V., Duszová A., Dusza J. Carbon Nanofibers Reinforced Ceramic Matrix Composites, Nanofibers – Production, Properties and Functional Applications. Dr. Tong Lin (Ed.). InTech. 2011. 28 p. URL: <https://www.intechopen.com/books/nanofibers-production-properties-and-functional-applications/carbon-nanofibers-reinforced-ceramic-matrix-composites> (дата обращения: 15.06.2021).
- 25 Dusza J., Blugan G., Morgiel J., Kuebler J., Inam F., Peijs T., Reece M. J., Puchy V. Hot pressed and spark plasma sintered zirconia/carbon nanofiber composites // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29, No. 15. P. 3177–3184.
- 26 Shi S. L., Liang J. Effect of multiwall carbon nanotubes on electrical and dielectric properties of yttria-stabilized zirconia ceramic // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. Vol. 89, No. 11. P. 3533–3535.
- 27 Mazaheri M., Mari D., Hesabi Z. R., Schaller R., Fantozzi G. Multi-walled carbon nanotube/nanostructured zirconia composites: Outstanding mechanical properties in a wide range of temperature // *Compos. Sci. Technol.* 2011. Vol. 71, No. 7. P. 939–945.
- 28 Jarrah N. A., van Ommen J. G., Lefferts L. Development of monolith with a carbon-nanofiber-washcoat as a structured catalyst support in liquid phase // *Catal. Today*. 2003. Vol. 79–80. P. 29–33.
- 29 Jarrah N. A., van Ommen J. G., Lefferts L. Growing a carbon nanofiber layer on a monolith support: Effect of nickel loading and growth conditions // *J. Mater. Chem.* 2004. Vol. 14. P. 1590–1597.
- 30 Iugai I. A., Steksova Y. P., Vedyagin A. A., Mishakov I. V., Bauman Y. I., Belyy V. A., Danilovich D. P., Krivoschapkina E. F., Krivoshapkin P. V. MgO/carbon nanofibers composite coatings on porous ceramic surface for CO₂ capture // *Surf. Coat. Tech.* 2020. Vol. 400. Art. 126208.
- 31 García-Bordejé E., Kvande I., Chen D., Rønning M. Synthesis of composite materials of carbon nanofibres and ceramic monoliths with uniform and tuneable nanofibre layer thickness // *Carbon*. 2007. Vol. 45, No. 9. P. 1828–1838.
- 32 Duszová A., Morgiel J., Bastl Z., Mihály J., Dusza J. Characterization of carbon nanofibers/ZrO₂ ceramic matrix composite // *Arch. Metall. Mater.* 2013. Vol. 58, No. 2. P. 459–463.
- 33 Malekbala M. R., Soltani S., Abdul Rashid S., Abdullah L. C., Choong T. S. Y. Study the effect of various wash-coated metal oxides over synthesized carbon nanofibers coated monolith substrates // *PLoS ONE*. 2019. Vol. 14, No. 7. Art. e0219936.
- 34 Minett D. R., O'Byrne J. P., Jones M. D., Ting V. P., Mays T. J., Mattia D. One-step production of monolith-supported long carbon nanotube arrays // *Carbon*. 2013. Vol. 51. P. 327–334.
- 35 Allaadini G., Tasirin S. M., Aminayi P., Yaakob Z., Meor M. Z. Carbon nanotubes *via* different catalysts and the important factors that affect their production: A review on catalyst preferences // *Int. J. Nano Dimens.* 2016. Vol. 7, No. 3. P. 186–200.
- 36 Sharma M., Joshi M., Nigam S., Shree S., Avasthi D. K., Adelung R., Srivastava S. K., Mishra Y. K. ZnO tetrapods and activated carbon based hybrid composite: Adsorbents for enhanced decontamination of hexavalent chromium from aqueous solution // *Chem. Eng. J.* 2018. Vol. 358. P. 540–551.
- 37 Ismagilov Z. R., Shikina N. V., Kruchinin V. N., Rudina N. A., Ushakov V. A., Vasenin N. T., Veringa H. J. Development of methods of growing carbon nanofibers on silica glass fiber supports // *Catal. Today*. 2005. Vol. 102–103. P. 85–93.
- 38 Rostrup-Nielsen J. R. Equilibria of decomposition reactions of carbon monoxide and methane over nickel catalysts // *J. Catal.* 1972. Vol. 27, No. 3. P. 343–356.
- 39 Paukshtis E. A., Soltanov R. I., Yurchenko E. N. Determination of the strength of aprotic acidic centers on catalyst surfaces from the IR spectra of adsorbed carbon monoxide // *React Kinet. Catal. Lett.* 1981. Vol. 16. P. 93–96.
- 40 Yashnik S. A., Kuznetsov V. V., Ismagilov Z. R. Effect of χ -alumina addition on H₂S oxidation properties of pure and modified γ -alumina // *Chin. J. Catal.* 2018. Vol. 39, No. 2. P. 258–274.