

УДК 544.473-039.63, 544.032.4

DOI: 10.15372/ChUR2020266

Получение и свойства углеродных нанотрубок с нанесенными биметаллическими оксидными наночастицами

Л. Б. ОХЛОПКОВА, О. С. ЕФИМОВА, Л. М. ХИЦОВА, З. Р. ИСМАГИЛОВ

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

E-mail: lokhlopkova@yandex.ru

Аннотация

С целью разработки новых катализаторов для окислительных превращений соединений серы на основе углеродных нанотрубок (Таунит) с нанесенными биметаллическими оксидными наночастицами была приготовлена серия образцов состава $M_1M_2O_x$ /Таунит ($M_1M_2 = CeMo, CuMo, CeCu$) методом пропитки по влагеомкости. Свойства полученных катализаторов исследованы методом ИК-Фурье спектроскопии и термического анализа в сочетании с масс-спектрометрией. Изучено влияние природы прекурсора металла и окислительной обработки носителя на функциональный состав поверхности носителя и его термическую стабильность. Установлено, что разложение носителя с нанесенными биметаллами начиналось при температурах на 210–285 °С ниже, чем для немодифицированного носителя. Стабильность носителя (Таунит) к термическому разложению увеличивается в следующем ряду катионов металлов: $CuMo < CeMo < CeCu < без M_1M_2$. Выбраны оптимальные прекурсоры биметаллов для синтеза перспективного наноразмерного катализатора $M_1M_2O_x$ /Таунит.

Ключевые слова: углеродный наноматериал, биметаллические оксидные наночастицы, катализатор, термический анализ, ИК-Фурье спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что сероорганические соединения присутствуют в сырой нефти и остаются в жидком топливе после процесса переработки нефти. При сжигании топлива неизбежно образуется большое количество оксидов серы (SO_x), что является одной из основных причин возникновения кислотных дождей. Поэтому десульфуризация жидкого топлива привлекает особое внимание исследователей во всем мире. В настоящее время гидрообессеривание (восстановительная десульфуризация, ВДС) – широко используемый промышленный способ удаления серосодержащих соединений. Однако ВДС имеет много недостатков: высокие температура процесса (320–380 °С) и давление водорода (30–70 атм), а также неэффективность удаления ароматических серосодержащих веществ с высокой температурой плавления, например дибензотиофена

(ДБТ) и его производных. Окислительной десульфуризации (ОДС) уделяется большое внимание, потому что высокоэффективное удаление ароматических серосодержащих соединений осуществляется в мягких условиях.

В последние десятилетия углеродные материалы, такие как графитизированный углерод и углеродные нанотрубки (УНТ), нашли широкое применение благодаря их низкой стоимости, высокой доступности, достаточной химической стабильности, уникальным оптическим и электрическим свойствам. Данные наноматериалы обладают сильной гидрофобностью, хорошо смешиваются с модельным маслом и могут быть использованы как носители катализаторов ОДС [1–3]. Углеродные нанотрубки обеспечивают высокие каталитические показатели благодаря хорошей электронной проводимости, которая необходима для переноса электрона в окислительно-восстановительной реакции, и на-

личию карбонильных групп и поверхностных дефектов. Поскольку микропористость и химический состав поверхности важны для эффективного обессеривания, используются различные модификации углеродных материалов для улучшения их текстурных характеристик [4].

Окисление поверхности и включение металлов в носитель приводит к π -электронным взаимодействиям серосодержащих ароматических соединений с металлами на углеродном носителе [5], что положительно влияет на эффективность адсорбции ДБТ [6]. С одной стороны, введение наночастиц переходных металлов с высокой подвижностью электронов способствует повышению каталитической активности [7]. С другой стороны, функциональный состав поверхности и устойчивость углеродного носителя к разложению могут быть изменены в присутствии металлсодержащих соединений [8]. Широкий спектр оксидов переходных металлов, таких как церий, молибден и медь [9], используются в качестве каталитически активных фаз в окислительной десульфуризации. Несмотря на эффективность монометаллических катализаторов, было доказано, что биметаллические катализаторы обеспечивают более высокую каталитическую активность в процессе ОДС [5, 10–14]. Так, в работе [15] предположили, что синергетический эффект Ce-Mo-O катализатора обусловлен активацией кислорода на поверхности частиц Ce и образованием активных форм кислорода, которые дополнительно окисляли ДБТ на Mo -содержащих центрах. В настоящее время усилия исследователей в основном сосредоточены на поиске новых систем на основе биметаллических нанесенных оксидов, однако остается нерешенным вопрос об их оптимальном составе, содержании и дисперсности. Таким образом, для успешного синтеза УНТ с нанесенными наночастицами оксидов биметаллов требуется выбор соответствующего прекурсора металла.

Цель данной работы – исследование методом ИК-Фурье спектроскопии состава функциональных групп на поверхности образцов $\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_x/\text{Таунит}$ ($\text{M}_1\text{M}_2 = \text{CeMo}, \text{CuMo}, \text{CeCu}$), приготовленных методом пропитки по влагоемкости, а также изучение влияния прекурсора металлов на термическую стабильность носителя Таунит.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В качестве носителя в работе использовали УНТ Таунит (ООО “НаноТехЦентр”, Россия).

Углеродные нанотрубки представляли собой многослойный наноструктурированный нитевидный графит в виде трубок с внутренним диаметром 10–20 нм и удельной поверхностью 180 м²/г. Физико-химические свойства носителя приведены в [4]. Исходный образец УНТ сушили в вакуумной печи при 13 мбар и 80 °С в течение 2 ч. Образец был обозначен как Таунит.

Окисление УНТ проводили с использованием концентрированной азотной кислоты (HNO_3). Образец УНТ смачивали дистиллированной водой и заливали указанное количество кислоты. Массовое соотношение УНТ/жидкая фаза составляло 1 : 10. Далее температуру повышали до 85 °С и образец выдерживали при этой температуре в течение 1 ч при постоянном перемешивании. После охлаждения до комнатной температуры суспензию УНТ пятикратно разбавляли дистиллированной водой, осаждали и центрифугировали. Осадок неоднократно промывали горячей водой (массовое соотношение $\text{H}_2\text{O}/\text{УНТ} = 50 : 1$) до нейтральной реакции промывных вод. После процедуры окисления образцы сушили в вакуумной печи при 13 мбар и 80 °С в течение 4 ч. Образец, обработанный HNO_3 , обозначен как Таунит-1.

Катализаторы $\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_x/\text{Таунит}$ получали методом пропитки носителя по влагоемкости водными растворами предшественников активных металлов. Соль $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (квалификация “х. ч.”) использовали в качестве прекурсора церия, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (квалификация “х. ч.”) – в качестве прекурсора меди, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (квалификация “х. ч.”) – в качестве прекурсора молибдена. После пропитки образцы сушили в вакууме при 13 мбар и 80 °С в течение 2 ч для исследования методом термического анализа (ТА), затем образцы прокаливали в токе азота (10 мл/мин) при 600 °С в течение 2 ч для анализа методом ИК-Фурье спектроскопии. Содержание металлов было постоянным (10 мас. %). Если не оговорено особо, молярное соотношение металлов $\text{M}_1/\text{M}_2 = 1 : 1$.

Методы

Исследование методами термогравиметрии (ТГ), дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили с помощью термического анализатора STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH, Германия). Навеску 8 мг нагревали в платиновом тигле от 25 до 1000 °С в атмосфере N_2 со скоростью 5 °С/мин. Аппарат для ТА был подключен в режиме онлайн к масс-спектрометру QMS

403 С Aëolos (NETZSCH, Германия) для параллельного анализа газообразных продуктов методом масс-спектрометрии (МС). Энергия ионного источника составляла 80 эВ. С помощью детектора CH-TRON измеряли ионные токи для значения m/z (m – молекулярная масса частицы, z – заряд частицы). Выбранные значения m/z соответствуют молекулярным и фрагментационным ионам, которые могут образоваться при разложении металлического прекурсора и носителя Таунит. Интенсивность ионных пиков рассчитывали с учетом интенсивности фона.

Содержание углерода, водорода, азота и серы измеряли с использованием анализатора Thermo Flash 2000 (Thermo Scientific, США) методом высокотемпературного каталитического окисления образцов в реакторе, заполненном CuO/Cu при температуре 1000 °С. Содержание элементов определяли по трем параллельным измерениям.

ИК-Фурье спектры регистрировали с помощью прибора “Инфралом ФТ-08” (ГК “Люмекс”, Россия) в смеси образца с KBr (массовое соотношение 1 : 130). Смесь УНТ с KBr перемешивали в вибрмельнице в течение 3 мин для получения однородной субстанции. После

этого смесь прессовали в таблетку под давлением 20 МПа. ИК-Фурье спектры регистрировались в диапазоне 350–4000 см^{-1} с использованием 256 сканирований.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-Фурье спектроскопия

ИК-Фурье спектры образцов Таунит, CuMo/Таунит, CeCu/Таунит, CeMo/Таунит (рис. 1) характеризуются широким набором полос поглощения (п. п.) в диапазоне 400–3500 см^{-1} ; некоторые из них вызваны колебаниями атомов в решетке и функциональных группах углеродного материала, а другая часть (в области 470–930 см^{-1}) – колебаниями в нанесенных компонентах (CeO_2 , CuO, MoO_3). Кроме того, спектры содержат п. п. в области 3000–3580 см^{-1} , что связано с валентными колебаниями воды.

Следует отметить, что в спектрах всех образцов присутствуют широкие п. п. в области 1568 и 1584 см^{-1} , которые в [16] отнесены к колебаниям симметрии E_{1u} в кристаллических структурах графита. Также в спектрах наблю-

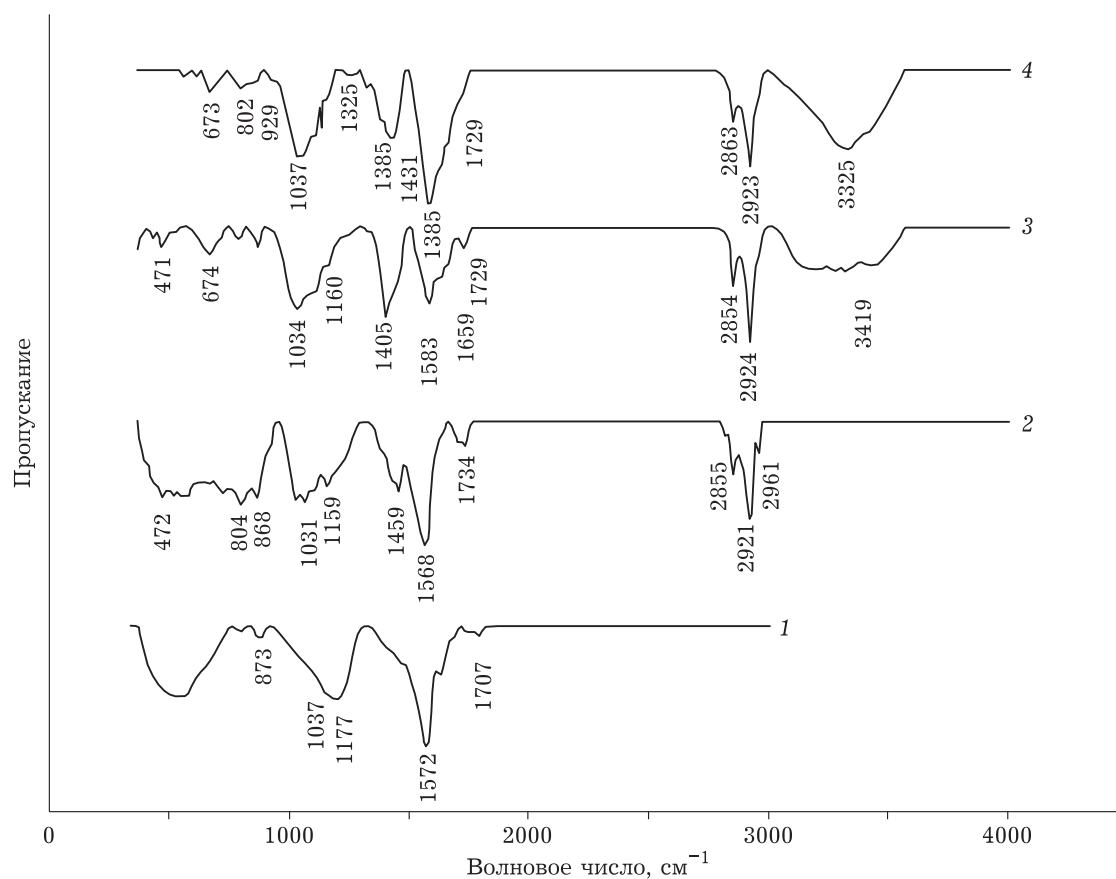


Рис. 1. ИК-Фурье спектры образцов: Таунит (1), CuMo/Таунит (2), CeCu/Таунит (3), CeMo/Таунит (4).

ТАБЛИЦА 1

Результаты элементного анализа

Образец	Молярное соотношение M_1/M_2	Содержание, мас. %			
		N	C	H	S
CeMo/Таунит	1/1	1.88	73.01	0.50	0.00
CuMo/Таунит	1/1	2.25	69.25	0.64	0.00
CeCu/Таунит	1/1	3.08	65.76	0.60	0.00
CeCu/Таунит	1/2	3.10	65.60	0.90	0.00
CeCu/Таунит	2/1	2.29	67.71	0.48	0.00

даются п. п. при 2960, 2920 и 2850 см^{-1} . Первые две полосы соответствуют асимметричным и симметричным валентным колебаниям групп CH_3 , а полоса 2850 см^{-1} – симметричным валентным колебаниям группы CH_2 [17]. Деформационные колебания связи C–H в группах CH_2/CH_3 (обычно при 1370–1450 см^{-1} [2]) проявляются в спектре образца в виде полосы при 1431, 1404 или 1458 см^{-1} . Полосы при 1385 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям связи C–C в концевых алкильных группах. Кроме того, спектр Cu–Mo/Таунит имеет плечо в области 2960 см^{-1} , указывающее на присутствие групп CH_3 . При исследовании углеродных нановолокон с различным расположением слоев графита показано [18, 19], что на дефектах в структуре графита появляются полосы при 2947, 2917 и 2846 см^{-1} , связанные с симметричным валентным колебанием C–H связи в группах CH_2/CH_3 .

В спектрах образцов CuMo/Таунит, CeCu/Таунит и CeMo/Таунит присутствуют п. п. с максимумами при 1707 и 1730 см^{-1} . Полосы в области 1700–1740 и 1690–1655 см^{-1} можно отнести к валентным колебаниям связи C=O в карбоксильной (–COOH) и хинонной группах [17, 19, 20] соответственно. При этом полосы в области 1404–1458 см^{-1} могут быть вызваны не только деформационными колебаниями групп CH_2/CH_3 и дефектами графитовых структур, но и сочетанием деформационных колебаний связей C–O и C–H в карбоксильных группах [2]. Отметим, что мономерные группы –COOH в отличие от групп C–H имеют п. п. в области 1190–1075 см^{-1} , соответствующую колебаниям C=O [17]. В нашем исследовании их можно наблюдать в виде плеча около 1075 см^{-1} и пика при 1159 см^{-1} в образцах CuMo/Таунит и CeCu/Таунит. Кроме того, полоса при 1385 см^{-1} может соответствовать колебаниям N=O в NO_2 , для которых симметричная и асимметричная полосы находятся в области 1370–1390 и 1550–1580 см^{-1} соответственно. Содержание азота, оцененное с

помощью элементного анализа, выше для Cu-содержащих образцов и возрастает с увеличением содержания Cu (табл. 1). Другие п. п. при 1030 и 870 см^{-1} могут соответствовать валентным колебаниям связей простого эфира (C–O) и радикала винила (C–H) [21]. Полоса при 802 см^{-1} может быть отнесена к валентным колебаниям связи Mo–O–Mo, а плечо при 929 см^{-1} принадлежит валентным колебаниям связи Mo=O [22]. Полоса 674 см^{-1} , вероятно, связана с валентными колебаниями связей Ce–O [23], а п. п. при 471 см^{-1} – с валентными колебаниями связей Cu–O (фононный спектр CuO) [24]. Анализ спектров показал, что отношение интенсивностей п. п. 1720 и 1190 см^{-1} зависит от окислительной обработки образца Таунит. В образце Таунит-1 указанные полосы имели максимальную интенсивность (рис. 2). Интенсивности п. п. образцов CeCu/Таунит-1 и CeCu/Таунит намного ниже, чем у Таунит-1, но сопоставимы друг с другом (см. рис. 2). Кислотная обработка приводит к окислению поверхности образца Таунит и увеличению содержания кислородных групп, в то время как декорирование поверхности оксидами Ce–Cu уменьшает концентрацию кислородных групп, что может свидетельствовать о разложении носителя в присутствии солей металлов и/или разрыве связи C=O с отрывом кислорода в результате адсорбции прекурсоров.

Термический анализ

в сочетании с масс-спектрометрией

Данные ТА и МС носителя (УНТ Таунит) представлены на рис. 3, а. Видно, что образец Таунит при термообработке в инертной атмосфере стабилен до 500 °С. Между 500 и 1000 °С происходит потеря массы (5.6 %) из-за сублимации поверхностных кислородсодержащих функциональных групп. Согласно результатам МС, основным газообразным продуктом является CO_2 . Потеря массы не сопровождается тепловыми эффектами. Таким образом, Таунит можно использовать в качестве носителя для оксидов металлов при получении модифицированных наночастицами УНТ катализаторов $M_1M_2O_x/\text{Таунит}$. В табл. 2 приведены данные ТА и МС для всех прекурсоров и образцов УНТ с нанесенными предшественниками.

По данным ТА показано [9], что для массивного соединения $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ процесс разложения включает пять стадий с $T_{\text{дта}} = 95, 120, 200, 295$ и 380 °С. Разложение массивного $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ проходит в три стадии, включая

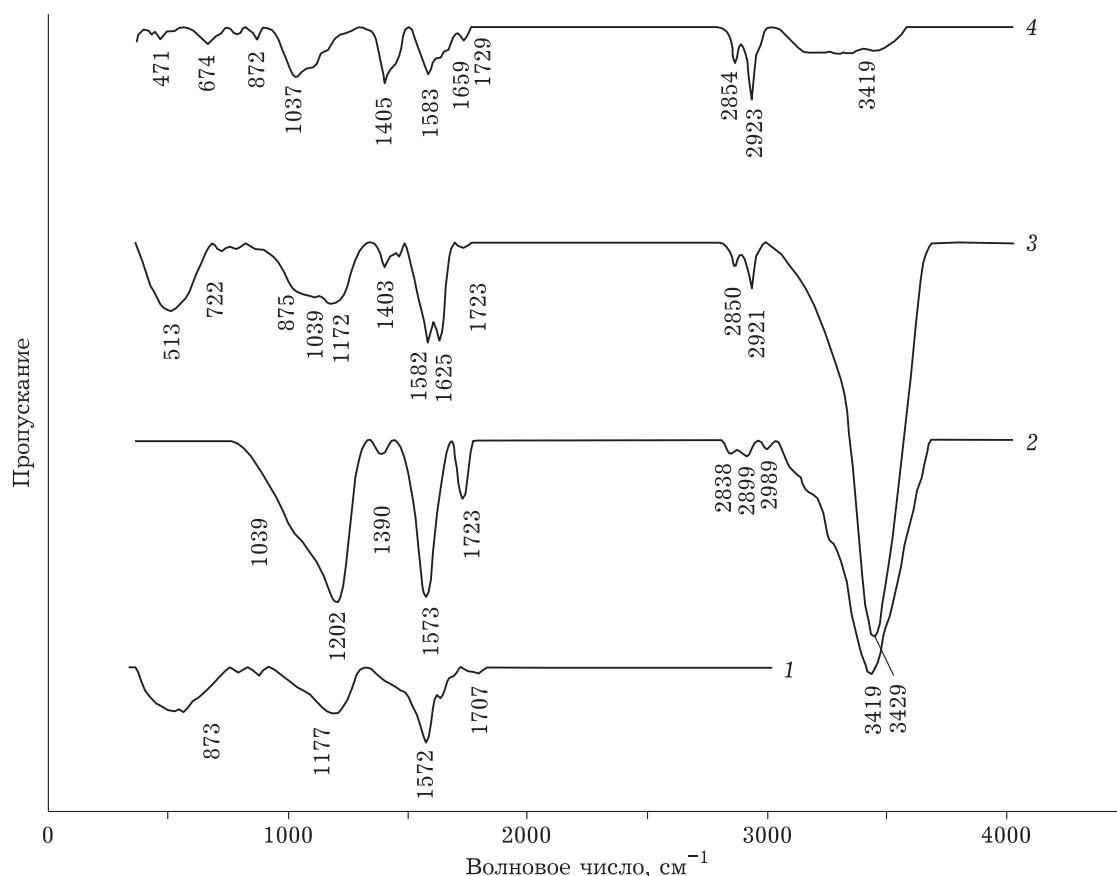


Рис. 2. ИК-Фурье спектры образцов: Таунит (1), Таунит-1 (2), CeCu/Таунит-1 (3), CeCu/Таунит (4).

двухстадийный процесс дегидратации, образование безводного нитрата церия и окисление Ce(III) нитрат-ионом с образованием CeO₂, и характеризуется потерями массы при $T_{\text{дтг}} = 95, 195$ и 240 °С. Разложение нанесенных на Таунит предшественников активного компонента Ce(NO₃)₃ · 6H₂O и (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O проходит в три стадии (см. рис. 3, б). Три пика на кривой ДТГ, сопровождаемые выраженными эндотермическими эффектами, наблюдаются при $T_{\text{дтг}} = 77, 181$ и 221 °С. Выделившийся газ на первой и второй стадиях идентифицируется как вода ($m/z = 18$) и аммиак ($m/z = 18$), тогда как вторая стадия при температуре $100\text{--}290$ °С характеризуется выделением оксида азота NO ($m/z = 30$). Таким образом, состав газовой фазы показывает, что присутствие нитрата Ce(III) снижает температуру перехода (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O в оксид с 450 до <290 °С. По-видимому, разложение гептамолибдата аммония протекает с образованием нитрата аммония и молибдат-ионов, которые разлагаются при нагревании до 150 °С. Кроме того, потеря массы (7.73%) без какого-либо термического эффекта наблюдается в диапазоне

температур от 290 до 800 °С и сопровождается выделением CO₂ в газовой фазе (см. рис. 3, б), что свидетельствует о значительной деградации углеродной матрицы. Сублимация оксида молибдена также может способствовать потере массы образца при температурах выше 800 °С [9]. Разность между ожидаемой потерей массы (11.0%) и наблюдаемой ($\Delta m_{\Sigma} = 18.2\%$) составляет 7.2% и может быть связана с разрушением углеродной матрицы.

Термическое разложение нанесенных солей Ce(NO₃)₃ · 6H₂O и Cu(NO₃)₂ · 3H₂O представляет собой многостадийный процесс с $T_{\text{дтг}} = 80, 177, 233$ и 527 °С (рис. 4, а). Три первых пика обусловлены разложением нитратов Ce(III) и Cu(II), а именно: процессом дегидратации (двухстадийным в случае Ce(III)), образованием безводного нитрата церия, окислением Ce(III) нитрат-ионом с образованием CeO₂, образованием промежуточных соединений Cu₂(OH)₃NO₃ или 3Cu(NO₃)₂ · Cu(OH)₂, продуктов CuO и Cu₂O при температуре >310 °С. По-видимому, в присутствии УНТ, обладающего восстановительными свойствами, связанный с процессом образо-

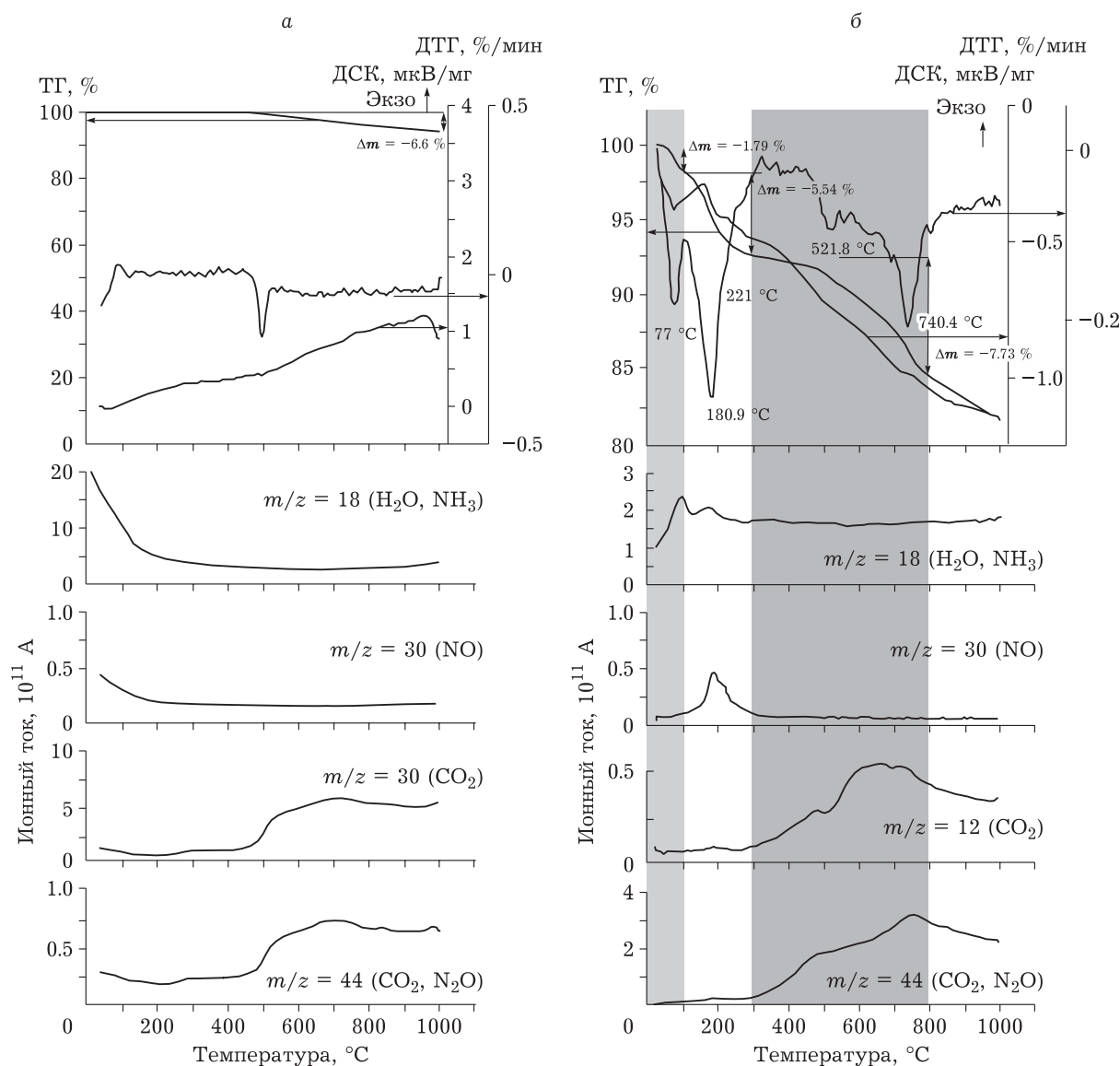


Рис. 3. Кривые ТГ, ДТГ, ДСК и МС образцов: Таунит [9] (а) и СеМо/Таунит (Се/Мо = 1 : 1) (б).

вания Cu_2O эндотермический пик смещается в низкотемпературную область ($875\text{ °C} \rightarrow 525\text{ °C}$) [9]. Дегидратация начинается при комнатной температуре и заканчивается при $\sim 290\text{ °C}$. До завершения дегидратации начинается разложение нитратной группы. Между 130 и 290 °C в масс-спектрах наблюдается выделение H_2O ($m/z = 18$) и NO_2 ($m/z = 30$). Температура максимального выброса этих газов снижается от 230 до 200 °C по сравнению с массивным $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [9]. По данным МС, CO_2 начинает переходить в газовую фазу уже при температуре 290 °C . Тем не менее потеря массы образца (Δm) при 580 °C составляет всего 16.5% , что ниже ожидаемого значения 22.7% (-6.2%). Более низкие значения Δm можно объяснить частичным разложением

нитрата $\text{Cu}(\text{II})$ на стадии сушки в вакууме при 80 °C . Потеря массы образца при температурах выше 580 °C растет с увеличением содержания $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (см. табл. 2). По-видимому, этому способствует наличие высокореактивных оксидов азота, вступающих в окислительно-восстановительные реакции с углеродом носителя. Действительно, по данным элементного анализа, содержание азота в образцах СеМо/Таунит, прокаленных при 600 °C в инертной атмосфере, увеличивается с ростом содержания Cu . Потеря массы образца после 290 °C составляет всего 5.94% , что существенно ниже этого же значения для образца СеМо/Таунит (10.7%).

Разложение нанесенных солей $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ сохраняет мно-

ТАБЛИЦА 2

Данные термического анализа и масс-спектрометрии для разложения массивных и нанесенных на Таунит прекурсоров активного компонента

Образец	Потеря массы на разных стадиях разложения (диапазон T_p , °C)					Δm_s	Температура пика на кривой ДТГ, °C (вид теплового эффекта – экзо/эндо)					Газовые продукты (диапазон T_p , °C)
	Δm_1	Δm_2	Δm_3	Δm_4	Δm_5		T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^a$	13.4 (25–130)	9.0 (130–230)	36.0 (230–400)	–	–	58.4	95 (эндо)	195 (эндо)	240 (эндо)	–	–	H_2O (25–400) NO_x (200–400)
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}^a$	4.8 (25–110)	4.3 (110–160)	2.0 (160–250)	5.6 (250–350)	1.4 (350–500)	18.1	95 (эндо)	120 (эндо)	200 (экзо)	295 (эндо)	380 (эндо)	H_2O (25–500) NH_3 (25–500) NO_x (250–500)
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^a$	37.6 (25–165)	16.1 (165–245)	9.8 (245–300)	3.1 (300–860)	4.3 (860–1000)	70.9	120 (эндо)	200 (эндо)	265 (эндо)	875 (эндо)	–	H_2O (25–300) NO_x (120–400)
СеМо/Таунит	1.79 (25–100)	5.73 (100–290)	7.54 (290–800)	3.16 (800–1000)	–	18.22	181 (эндо)	521 (эндо)	740 (эндо)	–	–	H_2O (25–290) NO (100–290) CO_2 (290–900) $\text{CO}_2, \text{N}_2\text{O}$ (290–900)
СеCu/Таунит Се/Cu = 1/2	3.06 (25–130)	4.46 (130–200)	5.46 (200–290)	2.04 (290–580)	6.58 (580–1000)	21.6	80 (эндо)	176 (эндо)	232 (эндо)	527 (эндо)	–	H_2O (25–290) NO (130–290) CO_2 (290–900) $\text{CO}_2, \text{N}_2\text{O}$ (290–900)
СеCu/Таунит Се/Cu = 1/1	4.32 (25–130)	4.04 (130–200)	5.72 (200–290)	2.4 (290–580)	3.54 (580–1000)	20.02	80 (эндо)	173 (эндо)	227 (эндо)	522 (эндо)	–	H_2O (25–290) NO (130–290) CO_2 (290–900) $\text{CO}_2, \text{N}_2\text{O}$ (290–900)
СеCu/Таунит Се/Cu = 2/1	3.48 (25–130)	3.2 (130–200)	3.99 (200–290)	2.33 (290–580)	2.63 (580–1000)	15.63	79 (эндо)	101 (эндо)	185 (эндо)	242 (эндо)	521 (эндо)	H_2O (25–230) NO (100–300) CO_2 (290–900) $\text{CO}_2, \text{N}_2\text{O}$ (290–900)
СиМо/Таунит	5.45 (25–215)	1.99 (215–320)	8.32 (320–800)	1.91 (800–1000)	–	17.67	132 (эндо)	235 (эндо)	524 (эндо)	706 (эндо)	–	H_2O (25–320) NO (100–320) CO_2 (215–900) $\text{CO}_2, \text{N}_2\text{O}$ (215–900)

Примечание. 1. Δm_i – потеря массы, соответствующая разным стадиям разложения, %; Δm_s – общая потеря массы при 1000 °C, %; T_p – температура разложения, °C; T_b – температура выделения газообразных продуктов, °C. 2. Прочерк обозначает отсутствие пика на ТА-кривых.
^aПо данным работы [9].

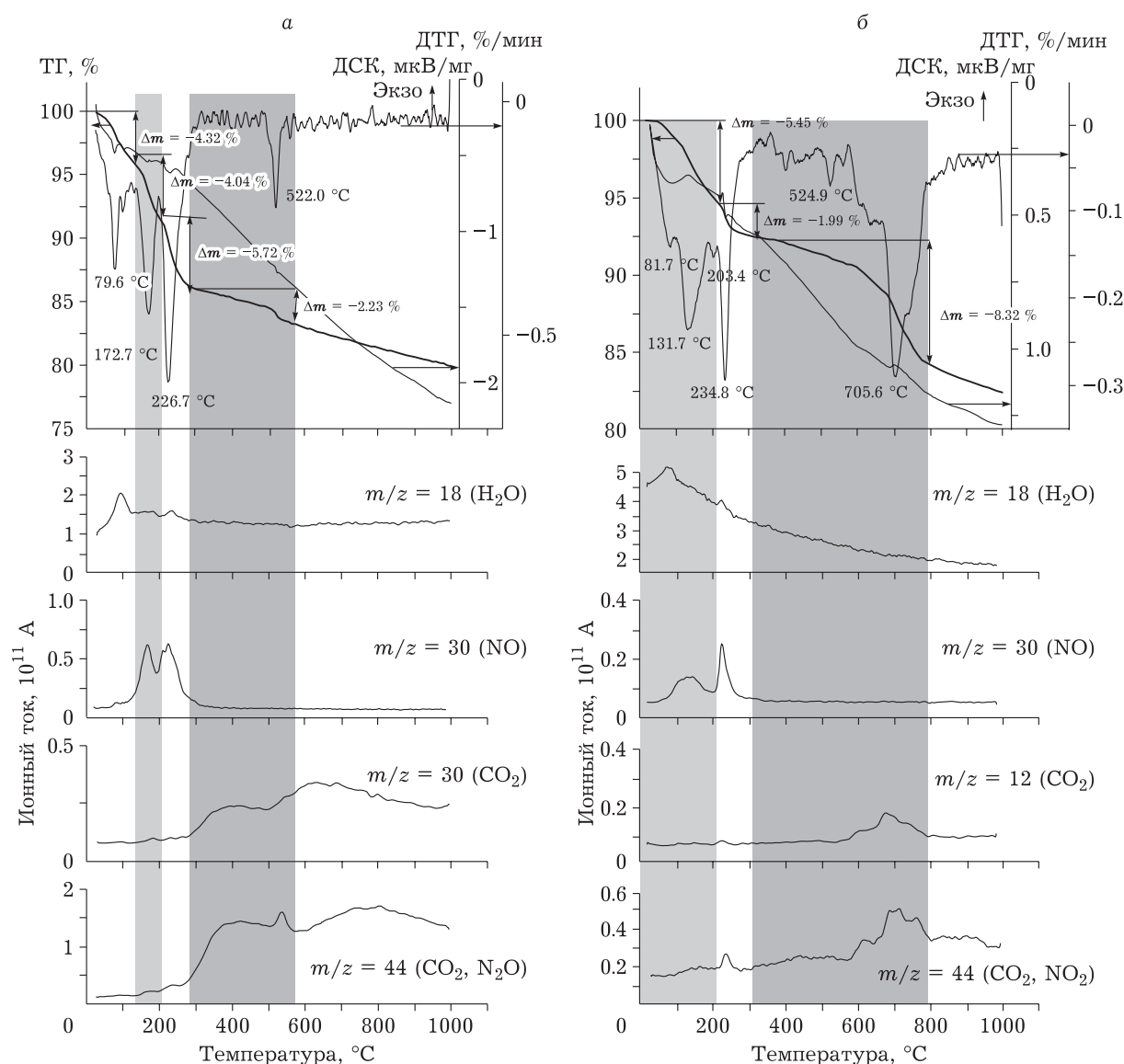


Рис. 4. Кривые ТГ, ДТГ, ДСК и МС образцов: СеСu/Таунит (Се/Сu = 1 : 1) (а) и СuМо/Таунит (Сu/Мо = 1 : 1) (б).

гоступенчатый характер разложения массивных образцов [9] (см. рис. 4, б). Наблюдается пять ступеней с температурами $T_{ДТГ} = 82, 132, 203, 350$ и 525 °С. В этом случае общая потеря массы (17.7 %) несколько выше ожидаемой (15.7 %), что указывает на термическую деструкцию носителя. Разность между наблюдаемой и ожидаемой потерями массы составляет 2 % и существенно меньше, чем для образца СеМо/Таунит (7.2 %), что согласуется с отрицательной разностью между наблюдаемым и ожидаемым значениями Δm при 580 °С для образца СеСu/Таунит и может быть связано с частичным разложением прекурсора Сu(II) на стадии сушки. По данным МС, выделение H_2O ($m/z = 18$) и NH_3 ($m/z = 18$) происходит в диапазоне 25–320 °С. Между 100 и 320 °С в спектрах МС наблюдается выделение

NO_2 ($m/z = 30$); CO_2 ($m/z = 44, m/z = 12$) начинает выделяться при 215 °С и имеет два максимума при 230 и 700 °С. Для этого образца наблюдается максимальная потеря массы (8.54 %) при температурах 320–800 °С без учета возможной сублимации MoO_3 .

Таким образом, введение соли снижает устойчивость углеродного носителя к термической деградации, степень которой зависит от типа используемого предшественника металла. При разложении носителя протекают реакции полного окисления углеродного носителя газами, выделяющимися при разложении солей металлов. Важными факторами являются температура разложения соединений металлов, состав газов и каталитическая активность металлов в реакциях окисления органических субстратов.

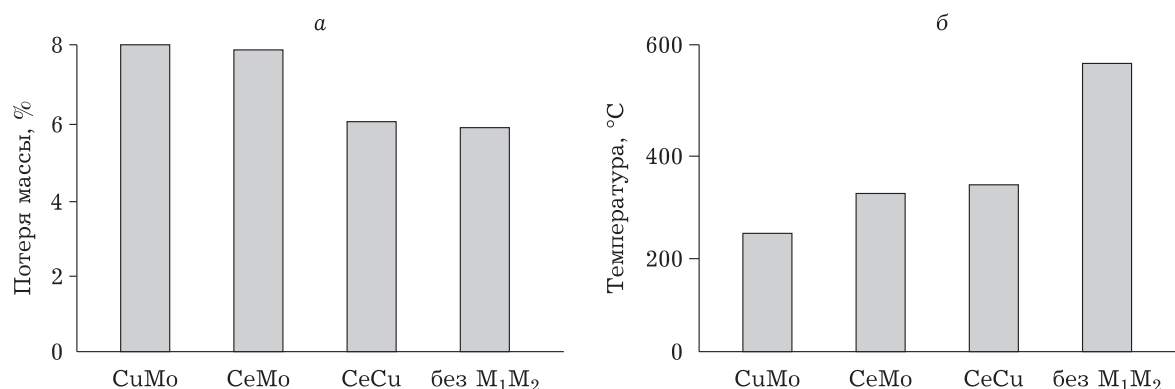


Рис. 5. Влияние природы прекурсора на окисление/разложение носителя во время термической обработки (в Ar) высушенных образцов $M_1M_2O_x$ /Таунит: потеря массы (а) и температура начала выделения CO_2 (б).

Стабильность УНТ против термической деструкции повышается в следующем ряду катионов металлов: $CuMo < CeMo < CeCu < без M_1M_2$ (рис. 5, а). Среди исследованных металлов самой высокой реакционной способностью отличались Cu и Mo. Именно в их присутствии наблюдались самые низкие температуры начала деградации матрицы УНТ (см. рис. 5, б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью разработки новых катализаторов на основе УНТ Таунит с нанесенными биметаллическими оксидными наночастицами для окислительных превращений соединений серы была приготовлена серия образцов состава $M_1M_2O_x$ /Таунит методом пропитки по влагоемкости при изменении типа активного металла ($M_1M_2 = CeMo, CuMo, CeCu$). Методами ИК-спектроскопии и термического анализа в сочетании с масс-спектрометрией изучено влияние природы прекурсора активного компонента на функциональный состав поверхности носителя и его термическую стабильность. Методом ИК-Фурье спектроскопии показано, что окисление Таунита концентрированной азотной кислотой приводит к образованию кислородсодержащих групп. Содержание кислородсодержащих групп уменьшается для носителя, декорированного биметаллическими оксидами. Устойчивость носителя УНТ к термическому разложению повышается в следующем ряду: $CuMo < CeMo < CeCu < без M_1M_2$. Нитраты Ce(III) и Cu(II) могут быть использованы в качестве предшественников активного компонента для синтеза перспективного катализатора на основе УНТ Таунит с нанесенными биметаллическими оксидными наночастицами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-13-00129) с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН (Кемерово).

Авторы выражают благодарность В. Ю. Мальшевой за помощь в проведении физико-химических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jiang W., Zheng D., Xun S., Qin Y., Lu Q., Zhu W., Li H. Polyoxometalate-based ionic liquid supported on graphite carbon induced solvent-free ultra-deep oxidative desulfurization of model fuels // *Fuel*. 2017. Vol. 190. P. 1–9.
- Gao Y., Gao R., Zhang G., Zheng Y., Zhao J. Oxidative desulfurization of model fuel in the presence of molecular oxygen over polyoxometalate based catalysts supported on carbon nanotubes // *Fuel*. 2018. Vol. 224. P. 261–270.
- Zhang W., Zhang H., Xiao J., Zhao Z., Yu M., Li Z. Carbon nanotube catalysts for oxidative desulfurization of a model diesel fuel using molecular oxygen // *Green Chem.* 2014. Vol. 16. P. 211–220.
- Ismagilov Z. R., Yashnik S. A., Shikina N. V., Matus E. V., Efimova O. S., Popova A. N., Nikitin A. P. Effect of acid treatment on the functionalization of surface, structural and textural properties of carbon nanotubes taunit // *Eurasian Chem. J.* 2019. Vol. 21. P. 291–302.
- Saleh T. A., Al-Hammadi S.A., Tanimu A., Alhooshani K. Ultra-deep adsorptive desulfurization of fuels on cobalt and molybdenum nanoparticles loaded on activated carbon derived from waste rubber // *J. Colloid Interface Sci.* 2018. Vol. 513. P. 779–787.
- Danmaliki G. I., Saleh T. A. Influence of conversion parameters of waste tires to activated carbon on adsorption of dibenzothiophene from model fuels // *J. Clean. Prod.* 2016. Vol. 117. P. 50–55. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.01.026>.
- Wu P., Zhu W., Dai B., Chao Y., Li C., Li H., Zhang M., Jiang W., Li H. Copper nanoparticles advance electron mobility of graphene-like boron nitride for enhanced aerobic oxidative desulfurization // *Chem. Eng. J.* 2016. Vol. 301. P. 123–131.
- Wu Z., Cai X., Yang Z., Effects of functional group modification on the thermal properties of nano-carbon clusters // *J. Nanoparticle Res.* 2015. Vol. 17. P. 1–8.
- Matus E. V., Khitsova L. M., Efimova O. S., Yashnik S. A., Shikina N. V., Ismagilov Z. R. Preparation of carbon nanotubes with supported metal oxide nanoparticles: Effect of metal precursor on thermal decomposition behavior of the materials // *Eurasian Chem. J.* 2019. Vol. 21. P. 303–316.

- 10 Prasad V. V. D. N., Jeong K. E., Chae H. J., Kim C. U., Jeong S. Y. Oxidative desulfurization of 4,6-dimethyl dibenzothiophene and light cycle oil over supported molybdenum oxide catalysts // *Catal. Commun.* 2008. Vol. 9. P. 1966–1969.
- 11 Cao Y., Wang H., Ding R., Wang L., Liu Z., Lv B. Highly efficient oxidative desulfurization of dibenzothiophene using Ni modified MoO_3 catalyst // *Appl. Catal. A Gen.* 2020. Vol. 589. Article 117308.
- 12 Hasannia S., Kazemeini M., Rashidi A., Seif A. The oxidative desulfurization process performed upon a model fuel utilizing modified molybdenum based nanocatalysts: Experimental and density functional theory investigations under optimally prepared and operated conditions // *Appl. Surf. Science.* 2020. Vol. 527. Article 146798.
- 13 Wang X., Zhang D., Li Y., Tang D., Xiao Y., Liua Y., Huo Q. Self-doped Ce^{3+} enhanced CeO_2 host matrix for energy transfer from Ce^{3+} to Tb^{3+} // *RSC Adv.* 2013. Issue 11. P. 3623–3630.
- 14 Zhang J., Bai X., Li X., Wang A., Ma X. Preparation of $\text{MoO}_3\text{-CeO}_2\text{-SiO}_2$ oxidative desulfurization catalysts by a sol-gel procedure // *Chin. J. Catal.* 2009. Vol. 30, Issue 10. P. 1017–1021.
- 15 Shi Y., Liu G., Zhang B., Zhang X. Oxidation of refractory sulfur compounds with molecular oxygen over a Ce-Mo-O catalyst // *Green Chem.* 2016. Vol. 18, Issue 19. P. 5273–5279.
- 16 Ismagilov Z. R., Shalagina A. E., Podyacheva O. Y., Ischenko A. V., Kibis L. S., Boronin A. I., Chesalov Y. A., Kochubey D. I., Romanenko A. I., Anikeeva O. B., Buryakov T. I., Tkachev E. N. Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers // *Carbon.* 2009. Vol. 47. P. 1922–1929.
- 17 Socrates G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd Ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons Ltd. 2001. 366 p.
- 18 Ros T. G., Van Dillen A. J., Geus J. W., Koningsberger D. C. Surface structure of untreated parallel and fishbone carbon nanofibres: An infrared study // *ChemPhysChem.* 2002. Vol. 3. P. 209–214.
- 19 Ros T. G., Van Dillen A. J., Geus J. W., Koningsberger D. C. Surface oxidation of carbon nanofibres // *Chem. A Eur. J.* 2002. Vol. 8. P. 1151–1162.
- 20 Stobinski L., Lesiak B., Kövér L., Tyth J., Biniak S., Trykowski G., Judek J. Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods // *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 501. P. 77–84.
- 21 Alshabib M., Oluwadamilare M. A., Tanimu A., Abdula-zeez I., Alhooshani K., Ganiyu S. A. Experimental and DFT investigation of ceria-nanocomposite decorated AC derived from groundnut shell for efficient removal of methylene-blue from wastewater effluent // *Appl. Surf. Sci.* 2021. Vol. 536. Article 147749.
- 22 Seguin L., Figlarz M., Cavagnat R., Lassègues J. C. Infrared and Raman spectra of MoO_3 molybdenum trioxides and $\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ molybdenum trioxide hydrates // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 1995. Vol. 51. P. 1323–1344.
- 23 Zawadzki M. Preparation and characterization of ceria nanoparticles by microwave-assisted solvothermal process // *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 454. P. 347–351.
- 24 Serin N., Serin T., Horzum Ş., Çelik Y. Annealing effects on the properties of copper oxide thin films prepared by chemical deposition // *Semicond. Sci. Technol.* 2005. Vol. 20. P. 398–401.