

УДК 577.154.2+542.952+579.22

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ УГЛЕРОД-СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИСПЫТАНИЯ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ БИОКАТАЛИЗАТОРОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

© 2023 г. Г. А. Коваленко^а, *, Л. В. Перминова^а, В. В. Гойдин^а,
А. В. Заворин^а, С. И. Мосеенков^а, В. Л. Кузнецов^а

^аФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: galina@catalysis.ru

Поступила в редакцию 21.09.2022 г.

После доработки 01.11.2022 г.

Принята к публикации 03.11.2022 г.

Композитные углерод-силикатные материалы (КУСМ), различающиеся содержанием углеродного и силикатного компонентов, были получены с участием двух предшественников диоксида кремния (силиказоля и силана) и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ). На начальной стадии получения КУСМ методом 1 использовали пропитку по влагоемкости тонкодисперсного порошка МУНТ силиказолом, методом 2 – обработку МУНТ тетраэтоксисиланом с последующим гидролизом и поликонденсацией. Содержание диоксида кремния (SiO_2) в композитах варьировали от 3 до 60 мас. %. После сушки и соответствующей термообработки при 250–350°C композитные материалы были исследованы различными физико-химическими методами: азотная порометрия, электронная микроскопия, рентгено-флуоресцентный анализ, термогравиметрический анализ. Были обнаружены существенные различия параметров в зависимости от химического состава КУСМ, в том числе текстурных характеристик. Так, при увеличении содержания SiO_2 удельная поверхность композитных материалов увеличивалась (в 2 раза), на кривых распределения по диаметрам пор наблюдались максимумы (при 20–40 нм). Композитные материалы исследовали в качестве носителей-адсорбентов для приготовления гетерогенных биокатализаторов (БК) низкотемпературного синтеза сложных эфиров, активным компонентом в которых была липаза, иммобилизованная исключительно на углеродной поверхности нанотрубок. При уменьшении содержания МУНТ в полученных композитных материалах ферментативная активность и операционная стабильность БК, измеренные в реакции этерификации гептановой кислоты (C_7) бутанолом (C_4), монотонно уменьшались, достигая 2–8-кратного падения активности при максимальном содержании SiO_2 (58 мас. %).

Ключевые слова: углерод-силикатные композиты, многостенные углеродные нанотрубки, адсорбция липазы, биокатализаторы, этерификация

DOI: 10.31857/S045388112302003X, EDN: GMZZIH

ВВЕДЕНИЕ

Успехи в технологии синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) с контролируемыми параметрами (симметрия, диаметр, длина) в полупромышлен-

ных масштабах позволили перейти к практическому использованию УНТ, а именно, получению композитов с различным химическим составом и заданными свойствами. Композитные углерод-силикатные материалы (КУСМ) являются основой для производства радиационно-стойких материалов, применяемых в экстремальных условиях (космос, атомная энергетика), а также используются в наноэлектронике, сенсорике, энергетике, изучаются как материалы для литий-ионных батарей и супер-конденсаторов [1–7]. Следует отметить, что КУСМ, сочетающие в себе физико-химические свойства составляющих материал компонентов, таких как гидрофобность углерода и гидрофильность силикагеля, представляют практический

Сокращения и обозначения: УНТ – углеродные нанотрубки; МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки; МУНТ_{окс} – окисленные многостенные углеродные нанотрубки; КУСМ – композитные углерод-силикатные материалы, в состав которых входят МУНТ; КУС_{окс}М – композитные углерод-силикатные материалы, в состав которых входят МУНТ_{окс}; БК – биокатализатор; СЭ – сложный эфир; ЖК – жирная кислота; ФАС – ферментативно-активная субстанция; АП – азотная порометрия; ТА – термический анализ; РФА – рентгено-флуоресцентный анализ; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения.

интерес как носители и адсорбенты при осуществлении адсорбционных процессов очистки, разделения и обогащения [8, 9].

Ранее авторы настоящей работы проводили исследования в области получения и практического применения композитных углерод-силикатных материалов в гетерогенном биокатализе. Для иммобилизации различных ферментативно-активных субстанций (ФАС) и приготовления гетерогенных биокатализаторов (БК) разработаны следующие методы получения КУСМ: 1) синтез углеродных отложений (пиро- и филаментарного углерода) путем высокотемпературного пиролиза алканов на нанесенных Ni-, Co-катализаторах [10]; 2) механическое смешение ФАС с желеобразным кремнегелем и наноструктурированными углеродными материалами — нанотрубками, наносферами — с последующим низкотемпературным высушиванием образовавшейся однородной массы [11–13]. В методе 2 происходило одновременное включение (замуровывание) в силикатную матрицу SiO_2 —ксерогеля следующих компонентов БК: i) ФАС в виде целых, частично или полностью разрушенных бактериальных клеток, ii) наноструктурированного углерода, iii) необходимых функциональных соединений в виде активаторов ферментов, влагоудерживающих агентов. Приготовленные таким методом гетерогенные биокатализаторы проявляли ферментативную активность и обладали высокой стабильностью в операционных условиях биоконверсии соответствующих субстратов-реагентов. Например, биокатализаторы, полученные путем замуровывания лизатов рекомбинантной кишечной палочки *E. coli* в углерод-силикатные композиты, обладали активностью термостабильной липазы из *Thermomyces lanuginosus* и были исследованы в процессах гидролиза и переэтерификации триглицеридов растительных масел [13, 14].

Липазы (гидролазы эфиров глицерина, К.Ф. 3.1.1.3) катализируют как прямые (гидролиз триглицеридов), так и обратные (синтез эфиров) реакции, причем последние, включая переэтерификацию, протекают в неводных средах, где содержание воды не превышает 1 об. %. Коммерческие гетерогенные биокатализаторы марки Lipozyme® производства компания “NOVO” (novozymes.com) применяют в промышленных процессах переэтерификации масложировых смесей, проходящих при повышенных температурах (60–80°C). Переэтерифицированные продукты обладают заданными органолептическими и физико-химическими свойствами (регулируемыми температурой плавления, пластичностью, консистенцией, сливочным вкусом) и не содержат нежелательных транс-изомеров жирных кислот. Данные продукты как

ценные пищевые ингредиенты используют для получения спредов и маргаринов, а также заменителей дорогостоящих компонентов, таких как масло какао и молочные жиры. В последние десятилетия гетерогенные биокатализаторы, приготовленные иммобилизацией липазы на различных носителях, интенсивно исследуются в “зеленых” процессах органического синтеза [15–18], протекающих в очень мягких условиях (20–50°C, 1 бар) и вполне успешно конкурирующих с химическими, такими как: i) получение метиловых (этиловых) эфиров жирных кислот (ЖК), входящих в состав растительных масел и отработанных кулинарных жиров (отходов), для производства биодизеля путем ферментативного метанолиза (реже этанолиза) триглицеридов; ii) синтез разнообразных сложных эфиров (СЭ) путем этерификации ЖК. Известно, что СЭ имеют значительный спрос на рынке ароматизаторов, смягчающих и поверхностно-активных веществ, эмульгаторов для пищевой и косметической промышленности.

Ранее авторы настоящей работы проводили систематические исследования БК, приготовленных путем адсорбции рекомбинантной липазы из *T. lanuginosus* на неорганических носителях различной химической природы — силикатной и углеродной, а также изучили процессы ферментативного синтеза сложных эфиров монокарбоновых насыщенных кислот и алифатических спиртов, в том числе диолов, включая выбор органического растворителя для реакционной среды [19–23].

В представленной работе были разработаны новые методы получения композитных углерод-силикатных материалов путем “декорирования” многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), в том числе окисленных (МУНТ_{окс}), диоксидом кремния. Первый метод (**метод 1**) заключался в пропитке по влагоемкости углеродных нанотрубок растворами силиказоля; второй (**метод 2**) — в обработке окисленных углеродных нанотрубок тетраэтоксисиланом в ацетоне с последующей его поликонденсацией. После соответствующей термообработки синтезированные КУСМ были изучены различными физико-химическими методами, включая азотную порометрию, электронную микроскопию, рентгено-флуоресцентный анализ, термогравиметрический анализ. Полученные композиты различного химического состава были исследованы как носители-адсорбенты для приготовления гетерогенных биокатализаторов низкотемпературного ферментативного синтеза сложного эфира — бутил гептаноата, в среде органического растворителя (гексана). Изучены каталитические свойства адсорбированной на КУСМ липазы *Pichia*/lip, такие как ферментативная активность и операционная стабильность, в зависи-

мости от содержания SiO_2 в углерод-силикатных композитах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Многостенные углеродные нанотрубки были получены в реакторе с псевдоожженным слоем путем пиролиза этилена на нанесенном катализаторе Fe:Co/CaCO_3 , как описано в [24]. Окисление исходных МУНТ проводили кипячением в концентрированной азотной кислоте в течение 1 ч. После окисления углеродные нанотрубки промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH. Влагоемкость порошков МУНТ и МУНТ_{окс} определяли путем добавления дистиллированной воды из микробюретки до полного их увлажнения. Влагоемкость мелкодисперсных углеродных нанотрубок составила $6.7 \text{ см}^3/\text{г}$.

Композитные углерод-силикатные материалы готовили двумя методами, в которых использовали разные предшественники диоксида кремния для “декорирования” углеродных нанотрубок.

Метод 1. Кремнезоль (силиказоль, гидрозоль диоксида кремния) коммерческой марки Лейксил® 15-А был приобретен в компании “Компас”, Россия (<http://compass-kazan.ru/leyksil15.php>). Были определены его основные характеристики: концентрация сухих веществ (диоксида кремния) — 18.8 мас. %, плотность — 1.12 г/см^3 , pH 9–10. Для получения пропиточных растворов с различными концентрациями диоксида кремния продукт Лейксил® разбавляли дистиллированной водой. Навески МУНТ и МУНТ_{окс} (по 0.5 или 1.0 г) равномерно по каплям пропитывали по влагоемкости растворами кремнезоля (по 3.3 или 6.7 мл) с различной концентрацией диоксида кремния. Пропитанные МУНТ дополнительно выдерживали в течение 1 ч в закрытой чашке Петри, затем сушили до суховоздушного состояния при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 1 сут. Высушенные порошки композитных материалов прессовали на лабораторном прессе (“CARVER”, США) с последующим фракционированием на ситах для отделения пылевой мелкодисперсной фракции и получения гранул размером 0.1–0.2 мм. Гранулы прокаливали в атмосфере аргона при 350°C в течение 1 ч. Расчетное содержание SiO_2 в композитах варьировали от 5.7 до 55.8 мас. %.

Метод 2. Окисленные углеродные нанотрубки (МУНТ_{окс}) сушили при 110°C не менее 1 сут. Высушенные МУНТ_{окс} в количестве 0.87, 0.92 и 0.99 г заливали 200.0 мл “сухого” ацетона, хранящегося над прокаленным сульфатом магния, и обрабатывали ультразвуком (УЗ) на приборе УЗТА-0.422-ОМ (ООО “Центр ультразвуковых технологий”, Россия) в течение 30 мин на удельной мощности

2 кВт/л. К приготовленной суспензии прибавляли 0.048, 0.300 и 0.480 мл тетраэтоксисилана ($\text{Si}(\text{OEt})_4$, $\rho = 0.933 \text{ г/см}^3$) и дополнительно обрабатывали УЗ в течение 10 мин. Затем в суспензию вводили необходимое для гидролиза $\text{Si}(\text{OEt})_4$ количество воды (0.016, 0.100 и 0.140 мл соответственно) и снова подвергали воздействию УЗ в течение 30 мин. Добавляли 0.03 мл 10%-го раствора соляной кислоты, обрабатывали УЗ в течение 10 мин, после чего приливали 0.06 мл 15%-го раствора аммиака и снова обрабатывали УЗ 10 мин. Ацетон отгоняли на вакуумном ротационном испарителе при 50°C . Полученные композитные материалы сушили при 105°C в течение 1 сут. Высушенные материалы прокаливали в токе аргона при 250°C в течение 3 ч.

Для измерения текстурных параметров носителей применяли метод азотной порометрии (АП) на оборудовании AutoPore 9200 и ASAP 2400 V3.07 (“Micromeritics Instrument Corporation”, США). Для проведения электронно-микроскопических исследований использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JSM 6460 LV (“JEOL”, Япония) и просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения (ПЭМ) JSM 2010 (“JEOL”, Япония). Химический состав определяли следующими физико-химическими методами. Термический анализ образцов композитов осуществляли с помощью прибора синхронного термического анализа STA 449 C Jupiter (“NETZSCH”, Германия). Синхронный термический анализ заключается в совместном применении термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии. Аналитическими сигналами являются масса вещества (мг), ее изменение (%) и количество теплоты, поглощаемое образцом (мкВ) при линейном повышении температуры в заданном диапазоне. Углеродный компонент КУСМ в виде углеродных нанотрубок в атмосфере воздуха (21% кислорода) выгорал при температуре выше 600°C ; в несгораемом остатке оставался диоксид кремния и компоненты катализатора (Fe, Co, Ca), содержание которых определяли методом РФА (менее 1 мас. %). Для исследования образцов методом ТА использовали открытые корундовые тигли (без крышек). Скорость подачи воздуха в камеру образца КУСМ составляла 30 мл/мин, в весовой блок сравнения пускали инертный газ (аргон) со скоростью 20 мл/мин. Образцы нагревали со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ от 20 до 50°C и выдерживали при данной температуре 40 мин. Далее проводили программируемый температурный нагрев со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 900°C . Рентген-флуоресцентный анализ (РФА) композитов осуществляли на приборе ARL Perform’X (“Thermo Scientific”, США). Для этого навеску композита измельчали, сме-

шивали с инертным наполнителем (целлюлозой) и формировали таблетки, для которых регистрировали рентгеновский флуоресцентный спектр, содержащий информацию о составе исследуемого образца с погрешностью не более 16% относительно содержания кремния. Максимальное содержание Fe, Co и Ca в композитах составило 0.67, 0.13 и 0.08 мас. % соответственно.

Измерения удельного сопротивления полученных КУСМ проводили следующим образом. Навеску композитного материала, соответствующую объему 0.0858 см³, помещали в диэлектрическую цилиндрическую ячейку (обечайку), в которой верхний и нижний пуансоны площадью 0.385 см² сделаны из нержавеющей стали и выполняют роль токовых электродов. В стенки ячейки вмонтированы электроды для измерения падения напряжения в образце, расстояние между этими электродами составляет 7 мм. Образец помещали в ячейку и прессовали под давлением 100 МПа. Через образец пропускали постоянный ток величиной 20 мА и фиксировали падение напряжения вмонтированными в стенки электродами. Измеряли сопротивление и рассчитывали удельную электропроводность как величину, обратную сопротивлению (Ом⁻¹ см⁻¹).

Рекомбинантная липаза из *T. lanuginosus* (обознач. **rPichia/lip**) продуцировалась штаммом метилотрофных дрожжей *Pichia pastoris* X-33, специально сконструированным с помощью генно-инженерных манипуляций, как описано в работе [25]. Для приготовления биокатализаторов использовали буферные растворы rPichia/lip (0.02 М фосфатный буфер, pH 7.0) с концентрацией белка 2.9 мг мл⁻¹. Концентрацию белка в растворе измеряли методом [26] с помощью красителя Coomassie G-250 ("Sigma"). Растворы бычьего сывороточного альбумина ("Sigma") применяли для построения градуировочного графика.

Биокатализаторы (БК) с активностью липазы получали путем адсорбционной иммобилизации рекомбинантной липазы rPichia/lip на композитных углерод-силикатных материалах, для сравнения использовали исходные МУНТ (без SiO₂). Биокатализаторы были приготовлены следующим образом. Порошок углеродных нанотрубок (МУНТ, МУНТ_{окс}) и гранулы КУСМ заливали буферным раствором липазы (0.02 М фосфатный буфер, pH 7.0) в соотношении веса носителя (г) к объему раствора (мл), равном 1 : 50, и выдерживали в течение 1 сут при 20 ± 2 °С и периодическом перемешивании. Затем раствор липазы декантировали, биокатализаторы многократно промывали буферным раствором, помещали на бумажный фильтр для удаления избытка воды и высушивали в течение 1–2 сут в условиях окружающей среды.

Величину адсорбции (мг/г) рассчитывали с учетом концентрации белка до адсорбции и после ее завершения.

Полученные биокатализаторы исследовали в реакции этерификации гептановой кислоты (субстрат S₁) *n*-бутанолом (субстрат S₂) при 22 ± 2 °С, 1 бар; в качестве органического растворителя использовали гексан. Начальные концентрации S₁ и S₂ составляли 0.22 ± 0.03 и 0.50 ± 0.04 моль л⁻¹ соответственно. Навески БК массой 0.05 г заливали 3.0 мл раствора S₁ в гексане и определяли начальную концентрацию кислоты, затем в реакционную среду добавляли S₂ в двукратном мольном избытке. Содержание биокатализаторов в реакционной среде составляло 1.8 мас. %. Начальную скорость реакции (мкмоль л⁻¹ с⁻¹) находили по линейному участку кинетической кривой убыви слабой органической кислоты (S₁), концентрацию которой измеряли методом титриметрии с помощью этанольного раствора NaOH с известной молярностью (0.0256 ± 0.0006 моль л⁻¹); качестве индикатора точки эквивалентности использовали фенолфталеин. Ферментативную активность биокатализаторов (ЕА¹г⁻¹) рассчитывали и выражали в единицах активности (ЕА) на 1 г сухого биокатализатора, принимая во внимание, что 1 ЕА имеет размерность мкмоль мин⁻¹. Активность биокатализаторов измеряли в герметичных реакционных сосудах (виалах), продолжительность каждого реакционного цикла определялась временем достижения конверсии кислоты не ниже 85%. После окончания реакции реакционную смесь, содержащую сложный эфир, а также небольшое количество непрореагировавших субстратов S₁ и S₂, декантировали. Биокатализаторы многократно промывали растворителем (гексаном), затем дополнительно выдерживали в этом же растворителе в течение не менее 20 ч. Следующий реакционный цикл проводили с отмытым биокатализатором в условиях, описанных выше. Следует отметить, что биокатализаторы, приготовленные на основе КУСМ, обладали выраженной гидрофильностью и более высоким насыпным весом и в отличие от тонкодисперсных МУНТ мгновенно осаждались на дно реактора после окончания реакции, легко отделялись путем декантации от реакционной среды, содержащей продукт — сложный эфир.

Все реагенты, включая субстраты липазы (гептановую кислоту и *n*-бутанол), а также гексан являлись реактивами российского производства.

Статистическую обработку результатов выполняли, используя критерий Стьюдента, с доверительной вероятностью 0.95; количество изме-

Таблица 1. Химический состав и текстурные параметры композитных углерод-силикатных материалов

Шифр композита- расчетное содержание SiO ₂	Содержание SiO ₂ , мас. % (по результатам ТА)	Содержание SiO, мас. % (по результатам РФА)	Удельная поверхность $S_{удБЭТ}$, м ² /г	Объем пор V_{Σ} , см ³ /г	Диаметр пор, нм
Углеродный компонент композитов – исходные МУНТ (С)					
МУНТ	0.3	0.15	132	0.38	11.5
КУСМ-11.2	11.4	10.9	199	1.72	34.7
КУСМ-17.3	20.9	18.0	211	1.51	28.6
КУСМ-24.0	29.4	20.4	213	1.31	24.7
КУСМ-38.7	42.1	29.4	235	1.00	17.4
КУСМ-55.8	58.3	38.0	270	0.63	9.2
Углеродный компонент – окисленные МУНТ _{окс} (С _{окс})					
МУНТ _{окс}	1.4	—	122	0.64	21.0
*КУС _{окс} М-1.3	3.4	1.0	107	1.2	45.0
*КУС _{окс} М-8.8	8.8	3.3	103	0.83	32.3
*КУС _{окс} М-14.9	7.6	7.8	123	0.72	23.5
КУС _{окс} М-11.2	12.9	—	147	0.84	23.0
КУС _{окс} М-17.3	18.8	—	157	0.82	20.9
КУС _{окс} М-24.0	25.4	—	169	0.80	19.0
КУС _{окс} М-38.7	40.0	—	188	0.56	11.9
КУС _{окс} М-55.8	58.5	—	250	0.45	7.0

* Композиты получены методом 2 (из силана). Прочерки обозначают “нет данных” или “не определено”.

рений $n = 3-6$. Относительная ошибка не превышала 10% (минимум – 6%).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе были исследованы композитные углерод-силикатные материалы, полученные методами, в которых в качестве предшественников силикатной компоненты применяли либо кремнезоль (метод 1), либо силан (метод 2). Шифры образцов КУСМ (табл. 1, 2) были составлены следующим образом. Буквой С обозначен углеродный компонент (как углерод в таблице Менделеева): С – исходные МУНТ, С_{окс} – окисленные МУНТ. Цифры (через дефис) обозначают расчетное содержание диоксида кремния в композите, исходя из начальных концентраций реагентов (силиказоля и силана), используемых для его получения как описано выше.

Кремнезоль (*синонимы*: силиказоль, гидрозоль диоксида кремния, коллоидный кремнезем, золь кремниевой кислоты) представляет собой коллоидный опалесцирующий раствор, состоящий из дисперсионной среды (воды) и дисперсной фазы, образованной мицеллами аморфного кремнезема [27]. Данные мицеллы являются сферическими полимерными частицами размером 6–15 нм и облада-

ют высокоразвитой поверхностью >200 м²/г (260–435 м²/г, <http://prom-steklo.ru>), на которой концентрация силанольных групп превышает 7 групп на 1 нм². Эти функциональных группы (–Si–ОН) обладают слабокислыми свойствами и способны прочно удерживать вещества основного характера. При сушке кремнезоля и удаления из мицелл воды происходит поликонденсация поликремневой кислоты и рост наночастиц, затем образуется гель диоксида кремния. При нагревании до 200°C физически адсорбированная вода полностью удаляется, однако поверхность ксерогеля остается полностью гидроксильной и покрытой силанольными группами. При дальнейшем повышении температуры нагревания (>200°C) силанольные группы отщепляют воду с образованием силоксановых групп, и этот процесс заканчивается при 1000°C. При обработке кремнеземом дисперсных материалов (порошков) сначала формируется поверхностная полисилоксановая пленка, после термообработки – кремнеземное покрытие [27].

При гидролизе силанов, в том числе тетрахлорсилана, под действием воды и/или водных растворов минеральных кислот (соляная, азотная) с последующей его поликонденсацией при щелочных значениях pH также образуется гидрозоль и

Таблица 2. Температуры выгорания углерода (T_C) из композитных углерод-силикатных материалах (по данным термического анализа) и расчетное значение доли поверхности углеродного компонента по отношению к суммарной поверхности, измеренной методом азотной порометрии

Шифр композита- расчетное содержание SiO_2	Содержание углеродного компонента, мас. %	T_C , °C	ΔT_C , °C	Доля углеродной поверхности МУНТ в составе композитов, % от $S_{\text{удБЭТ}}$
Углеродный компонент композитов – исходные МУНТ (С)				
МУНТ	99.7	609	0	100
КУСМ-11.2	88.5	629	20	69
КУСМ-17.3	79.5	673	64	55
КУСМ-24.0	20.4	677	68	57
КУСМ-38.7	57.7	677	68	42
КУСМ-55.8	41.5	684	75	20
Углеродный компонент – окисленные МУНТ ($C_{\text{окс}}$)				
МУНТ _{окс}	98.6	631	0	100
*КУС _{окс} М-1.3	96.5	652	21	100
*КУС _{окс} М-8.8	91.0	677	46	37
*КУС _{окс} М-14.9	92.3	643	12	75
КУС _{окс} М-11.2	87.0	623	0	77
КУС _{окс} М-17.3	81.1	630	0	62
КУС _{окс} М-24.0	74.5	635	4	50
КУС _{окс} М-38.7	59.9	652	21	41
КУС _{окс} М-55.8	41.4	676	45	16

* Углерод-силикатные композиты получены методом 2.

гидрогель диоксида кремния [28]. В настоящей работе процессы гидролиза и поликонденсации протекали в ацетоне в присутствии порошков окисленных МУНТ_{окс}, на которых концентрация поверхностных COOH -групп составляла 2–3 группы на 1 нм^2 [29]. Предполагалось, что наличие слабых карбокси-групп обеспечивает закрепление молекулы силана на поверхности МУНТ_{окс} и ее частичный гидролиз.

Термообработку композитных материалов после взаимодействия порошкообразных МУНТ либо с кремнезolem, либо с силаном проводили при 350 и 250 °C соответственно, что могло приводить к образованию полисилоксановой пленки на углеродных нанотрубках, как описано в [27], и получению КУСМ с варьруемым химическим составом.

Химический состав

Химический состав композитных углерод-силикатных материалов определяли методами ТА и РФА (табл. 1). Результаты термического анализа

показали, что содержание диоксида кремния в углерод-силикатных композитах, полученных методом 1 (из силиказоля), совпадало с расчетными значениями в пределах ошибки метода. Данные РФА занижали количество SiO_2 в композитах, при этом наиболее существенные различия (в ~1.5 раза) наблюдались для образцов, содержащих более 20 мас. % SiO_2 (табл. 1). Для композитов, полученных методом 2 (из силана), несоответствие расчетных значений с результатами физико-химических методов анализа (ТА и РФА) особенно значительно, что можно объяснить поликонденсацией силана не только на поверхности МУНТ, но и в объеме растворителя (ацетона). Выявленные различия могли также указывать на неоднородность лабораторных образцов КУСМ, поскольку масса одного образца превышала 1 г, тогда как для физико-химических методов анализа использовали навески исследуемых материалов весом менее 0.010 г. В дальнейшем в таблицах и рисунках приведены результаты измерений методом ТА как наиболее достоверные и воспроизводимые с меньшей погрешностью.

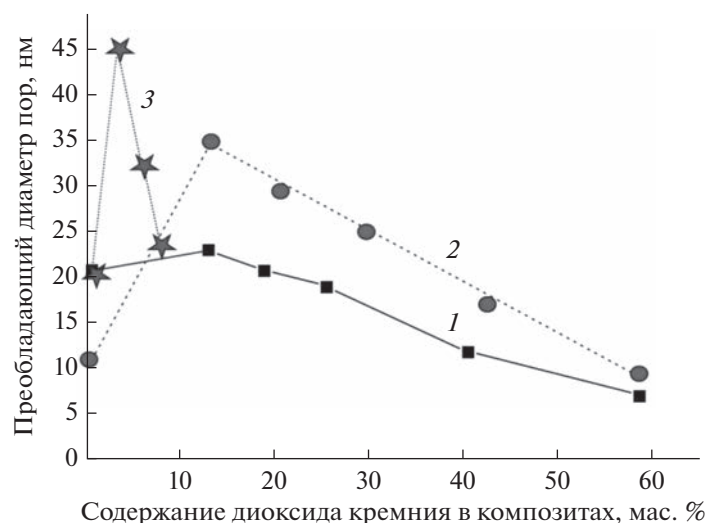


Рис. 1. Зависимость диаметра пор композитных углерод-силикатных материалов от содержания диоксида кремния и метода их получения: (1) – КУС_{окс}М (метод 1), (2) – КУСМ (метод 1), (3) – КУС_{окс}М (метод 2).

Физико-химические свойства композитных углерод-силикатных материалов

Методом азотной порометрии найдено, что, независимо от способа получения КУСМ (из силиказоля или силана), при увеличении содержания диоксида кремния в композитах величина удельной поверхности ($S_{удБЭТ}$) монотонно возрастает (максимально в 2 раза), объем пор (V_{Σ}) уменьшается (табл. 1). По данным АП в текстуре композитов с углеродным компонентом на основе исходных МУНТ присутствуют микропоры, объем которых составляет $0.002\text{--}0.009\text{ см}^3/\text{г}$ (менее 0.5% от V_{Σ}), тогда как в текстуре композитов на основе окисленных МУНТ_{окс} микропоры отсутствуют. Интересно, что на кривых зависимости диаметра пор от содержания SiO₂ наблюдаются максимумы (табл. 1, рис. 1), наиболее выраженные для композитов, полученных методом 1 с использованием исходных МУНТ (рис. 1, кривая 2), а также методом 2 (рис. 1, кривая 3). Их наличие авторы объясняют следующим образом. Сначала диоксид кремния преимущественно осаждается в наиболее узких порах, образованных в местах переплетения углеродных нанотрубок, что подтверждается ПЭМ-изображениями (рис. 2а, 2б). Из-за блокировки узких пор средний диаметр пор возрастает в ≥ 2 раза, тогда как величина удельной поверхности изменяется незначительно (максимально в 1.4 раза) (табл. 1). Затем в формировании пористой структуры принимает участие ксерогель диоксида кремния, образующийся при высушивании и прокаливании его аморфных отложений, как описано в [27]: диаметр пор уменьшается и, соответственно, увеличивается удельная поверхность (табл. 1).

По данным термического анализа температура выгорания углерода (T_C), находящегося в составе композитных материалов, приготовленных на основе исходных и окисленных МУНТ методом 1, монотонно повышается при возрастании содержания SiO₂ (табл. 2). Сравнение результатов показало, что наибольшая разность в температурах выгорания углерода (ΔT_C) между образцами МУНТ (без SiO₂) и в составе КУСМ составляет 75 и 45°C для исходных и окисленных углеродных нанотрубок соответственно (табл. 2). Вид ТА-кривых (рис. 3), полученных для композитов с одинаковым содержанием SiO₂ (26 ± 3 мас. %), свидетельствует, что для КУСМ, в состав которых входят исходные МУНТ, величина T_C выше, чем для МУНТ_{окс} – 680 и 630°C соответственно (рис. 3а1, 3б1). При максимальном содержании SiO₂ в композитах (58 мас. %) значения T_C различаются незначительно для МУНТ и МУНТ_{окс} ($<10^\circ\text{C}$) (рис. 3а2, 3б2). Как видно из табл. 2, для КУСМ (метод 2) также наблюдается рост T_C . Таким образом, присутствие диоксида кремния в композитах повышает температуру выгорания углеродного компонента, а значит, увеличивает термостойкость материалов.

Исследование электропроводности полученных углерод-силикатных композитов показало, что их удельная электропроводность (σ) линейно уменьшается при возрастании количества в них SiO₂ (диэлектрика); при увеличении содержания диоксида кремния на порядок величина σ снижается в 2.5 раза (рис. 4а). Очевидно, что проводимость композитных материалов обусловлена наличием контактов между индивидуальными углеродными

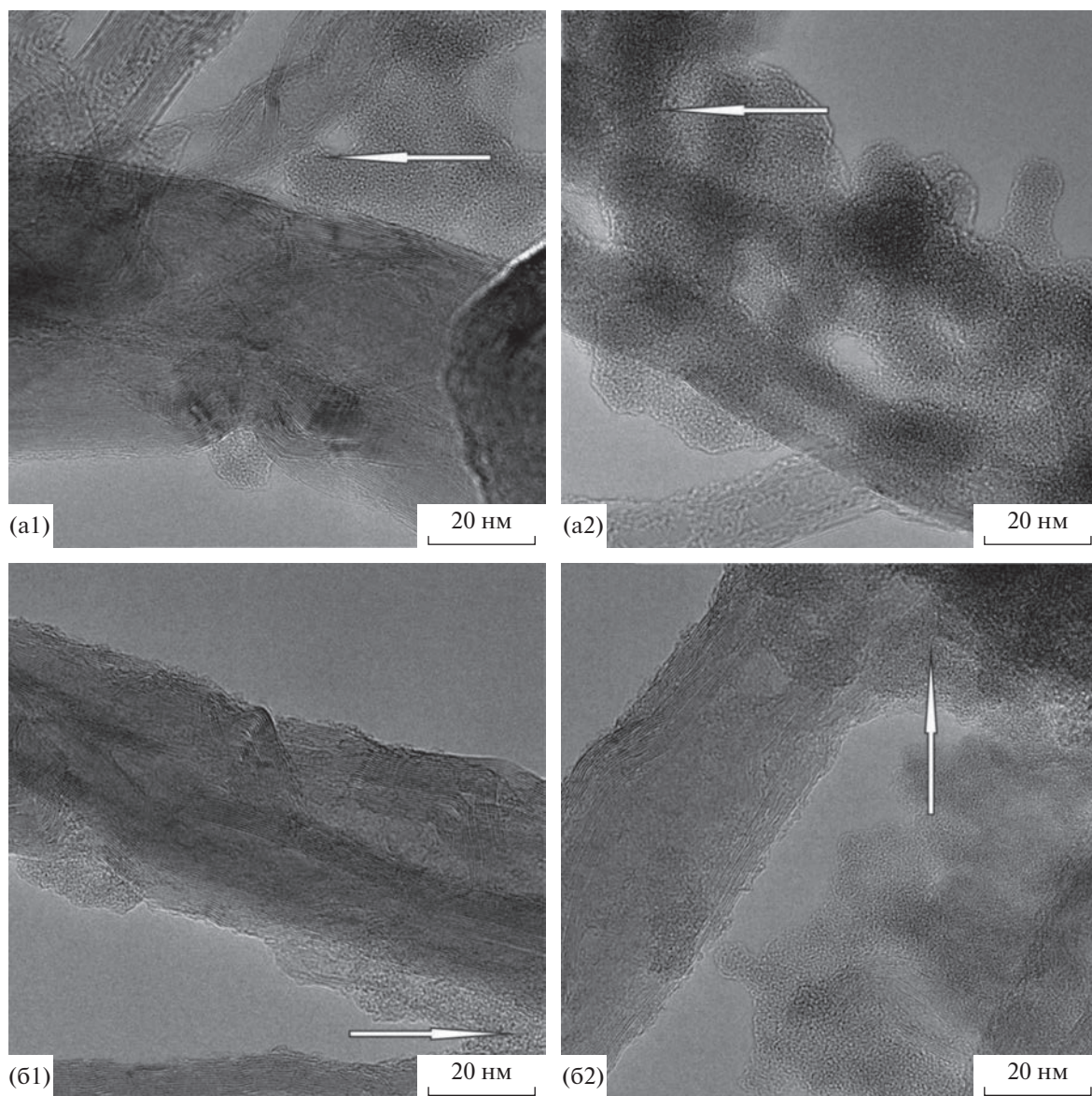


Рис. 2. ПЭМ-изображения углерод-силикатных композитов типа $\text{КУС}_{\text{окс}}\text{М}$, приготовленных на основе окисленных многостенных углеродных нанотрубок: a1, a2 – методом 1 (25.4% SiO_2); b1, b2 – методом 2 (7.6% SiO_2). Стрелками указаны аморфные отложения диоксида кремния в переплетениях МУНТ_{окс}.

нанотрубками, имеющими максимальную удельную электропроводность (рис. 4а). На рис. 4б приведены зависимости удельной электропроводности КУСМ от приложенного в измерительной ячейке давления. С повышением давления происходит уплотнение композитных материалов, и число контактов между МУНТ возрастает, что и приводит к увеличению измеряемой электропроводности (рис. 4б). Ухудшение проводимости с ростом содержания диэлектрической компоненты (SiO_2) в полученных композитных материалах отмечается во всем диапазоне исследуемых давлений, по-видимому, из-за блокировки образова-

ния новых контактов между МУНТ, заключенными либо в SiO_2 -содержащие конгломераты, либо покрытыми силикатной пленкой (согласно рис. 5–7). Уменьшение наклона прямых при давлениях >100 МПа (рис. 4б, пунктирные линии) также указывает на сокращение новых контактов между МУНТ. Согласно теории перколяции, описывающей процессы переноса электричества в неупорядоченных системах, включая композиты, состоящие из проводящей фазы (в данном случае, МУНТ) и диэлектрика (SiO_2), практически линейное изменение удельной электропроводности, наблюдаемое при высоких давлениях,

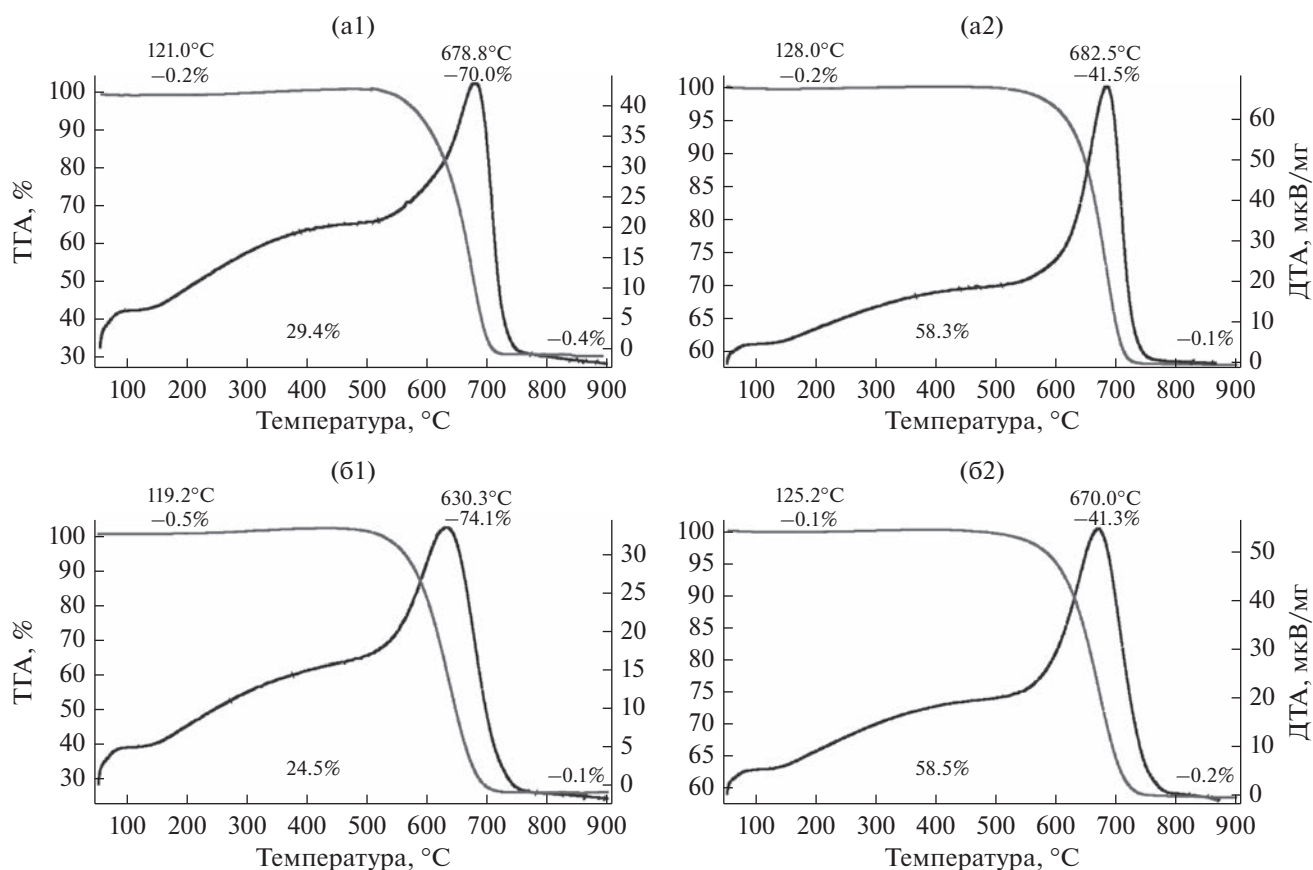


Рис. 3. Кривые потери массы в зависимости от температуры нагрева композитных материалов с близким содержанием диоксида углерода, полученных методом 1 (из силиказоля) с использованием исходных и окисленных МУНТ: а1 – КУСМ-24; а2 – КУСМ-55.8; б1 – КУС_{окс}М-24; б2 – КУС_{окс}М-55.8. Шифры композитов приведены в табл. 1. На рисунке указано массовое содержание диоксида кремния по результатам термического анализа.

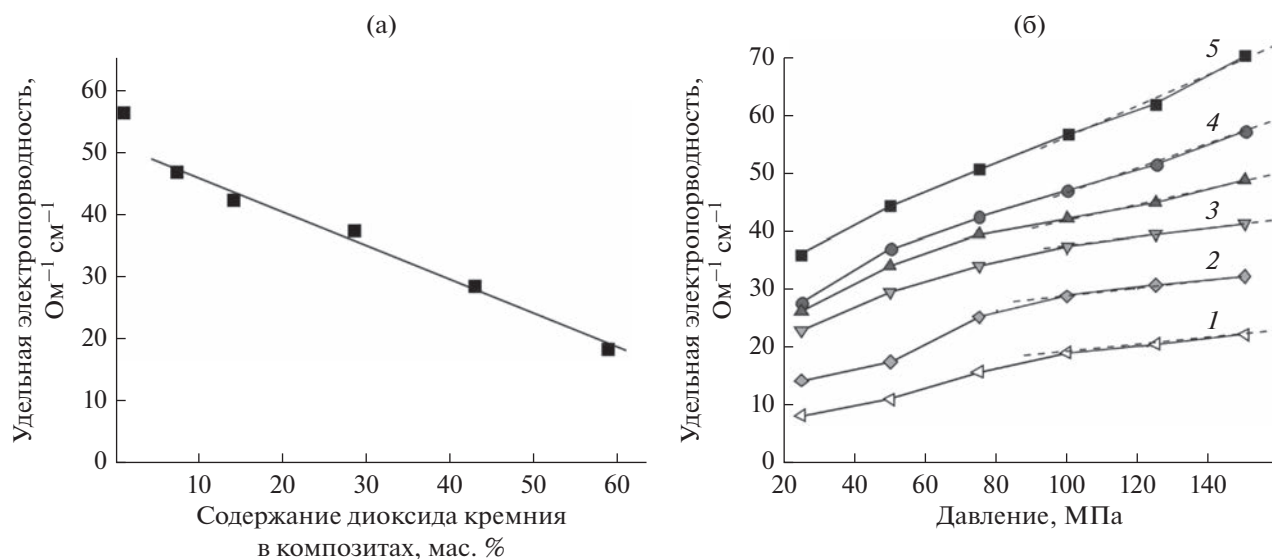


Рис. 4. (а) – Зависимость величины удельной электропроводности, измеренной при давлении в измерительной ячейке 100 МПа, от содержания диоксида кремния в композитных материалах; (б) – Зависимость величины удельной электропроводности от давления в ячейке измерения для материалов с различным содержанием диоксида кремния: (1) – 69.9, (2) – 42.1, (3) – 28.4, (4) – 14.0%, (5) – исходные МУНТ.

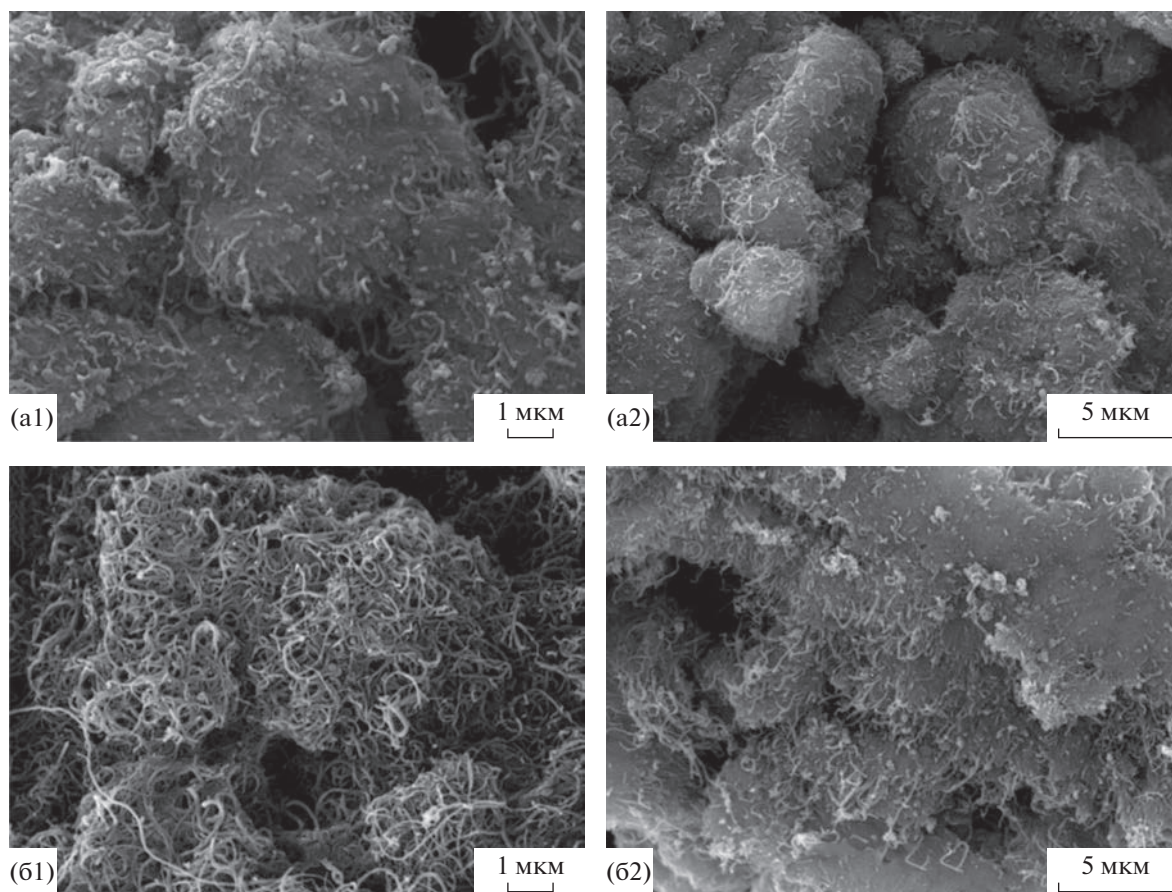


Рис. 5. СЭМ-изображения поверхности композитных углерод-силикатных материалов, полученных методом 1, при различном увеличении: а1, а2 – КУСМ-55.8; б1, б2г – КУС_{окс}М-55.8. Шифры композитов приведены в табл. 1.

указывает на то, что углеродные нанотрубки, для которых отношение длины к ширине >1000 , образуют плотную трехмерную проводящую сетку во всем диапазоне исследуемого химического состава полученных КУСМ.

Электронно-микроскопические исследования

Анализ СЭМ-изображений показал, что структура и морфология поверхности углерод-силикатных композитов, приготовленных на основе либо исходных, либо окисленных углеродных нанотрубок, различались между собой. Для композитов КУСМ и КУС_{окс}М, полученных методом 1 (из силиказоля), характерно образование крупных SiO₂-содержащих конгломератов (размером более 5 мкм), из которых выступают углеродные нанотрубки, не “замурованные” в диоксид кремния (рис. 5). Видно, что количество и длина “незамурованных” исходных МУНТ значительно меньше, чем окисленных МУНТ_{окс} (ср. рис. 5а и 5б). Можно предположить, что данные структурные особенности играют существенную роль в

различиях температур выгорания углерода (T_C), обнаруженных методом ТА: так, углерод в составе КУСМ выгорает при более высоких температурах по сравнению с КУС_{окс}М (табл. 2, рис. 3). На рис. 6 представлены СЭМ-изображения композитов, полученных методом 2 (из силана). Видно, что крупные SiO₂-содержащие конгломераты с “незамурованными” МУНТ_{окс} в структуре данных композитов отсутствуют; при минимальном содержании диоксида кремния (3 мас. %) видны пленки между углеродными нанотрубками (рис. 6а), при максимальном (8 мас. %) – небольшие конгломераты (рис. 6б). Сравнение и анализ СЭМ-изображений на микронном уровне показали, что морфология поверхности гранул КУСМ имеет значительные различия. Так, для композитов (метод 1) характерна шероховатая поверхность, составленная из SiO₂-конгломератов, в которые включены МУНТ (рис. 7а), тогда как для композитов (метод 2) наблюдаются гладкие участки диоксида кремния и шероховатые – от скопления МУНТ_{окс} (рис. 7б). Данные различия позволяют объяснить несоответствие расчетных значений содержания

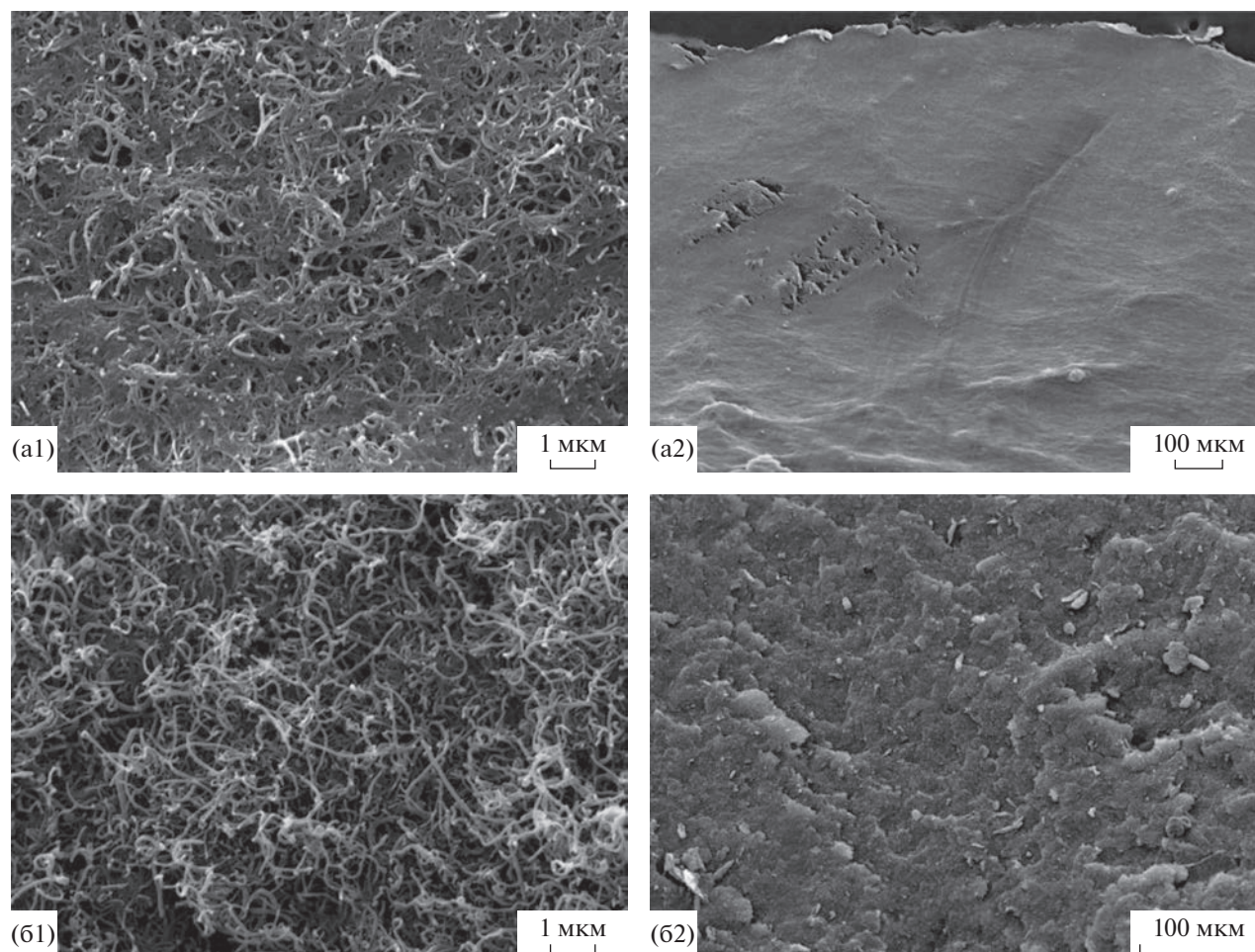


Рис. 6. СЭМ-изображения поверхности композитных углерод-силикатных материалов, полученных методом 2 и содержащих в составе 3.4 (а1, а2) и 7.6 мас. % SiO_2 (б1, б2), при различном увеличении.

диоксида кремния и результатов инструментальных методов анализа для композитов, полученных методом 2 (табл. 1). По-видимому, гидролиз и поликонденсация тетраэтоксисилана протекает частично в объеме, а не на поверхности МУНТ. Анализ СЭМ-изображений не позволяет прийти к заключению, что на поверхности углеродных нанотрубок формируется равномерная полисилоксановая пленка, как было описано в [27].

Следует отметить, что метод 1 имеет очевидные преимущества по сравнению с методом 2. Во-первых, он дает возможность широкого варьирования химического состава композитных углерод-силикатных материалов, а именно, диапазона содержания диоксида кремния (в настоящей работе от 5 до 60 мас. %), выполняющего важную роль не только связующего компонента при формировании гранул, но способствующего повышению термостойкости КУСМ. Во-вторых, этот метод отличается воспроизводимостью и простотой методики, четким контролем за химическим со-

ставом композитов, не требует дорогостоящих реактивов (силана) и растворителей (аcetона).

Адсорбционные свойства композитных углерод-силикатных материалов по отношению к липазе

Полученные в данной работе КУСМ были изучены в качестве носителей-адсорбентов для иммобилизации липазы *gPichia/lip* и приготовления гетерогенных биокатализаторов реакции ферментативной этерификации и низкотемпературного синтеза сложных эфиров. Как видно из рис. 8а, при повышении содержания диоксида кремния в композитах (метод 1) с использованием как исходных, так и окисленных МУНТ_{окс}, количество адсорбированной липазы монотонно падает, что не коррелирует с изменением текстурных характеристик КУСМ, а именно, с увеличением $S_{\text{удБЭТ}}$ и диаметра пор (табл. 1). Величина адсорбции фермента на материалах с углеродным компонентом на основе исходных МУНТ, в 1.1–1.3 раза выше

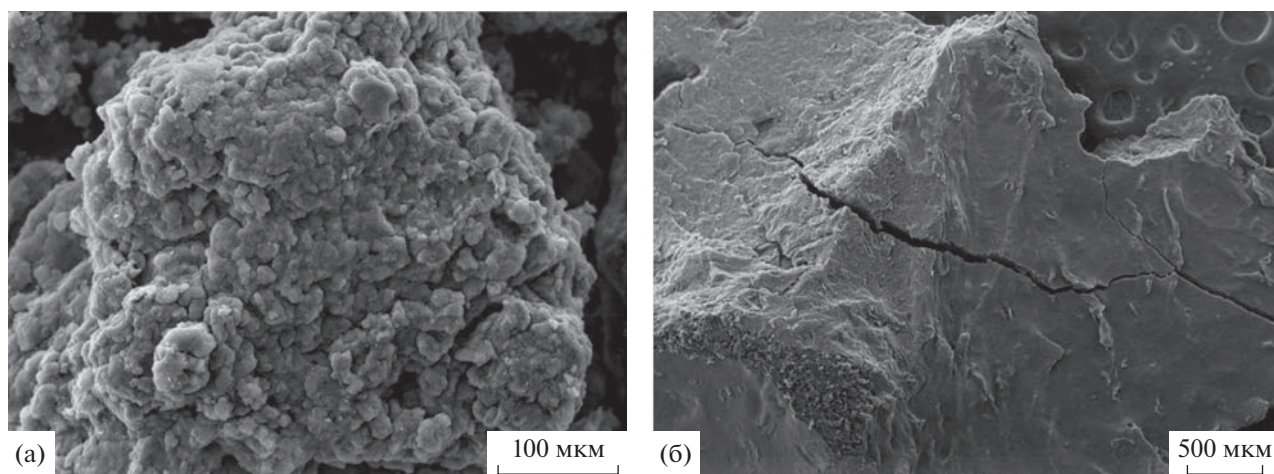


Рис. 7. СЭМ-изображения композитных углерод-силикатных материалов при малом увеличении: (а) — КУС_{окс}М-24.0 (метод 1, 25.4 мас.% SiO₂); (б) — *КУС_{окс}М-14.9 (метод 2, 7.6 мас. % SiO₂). Шифры композитов приведены в табл. 1.

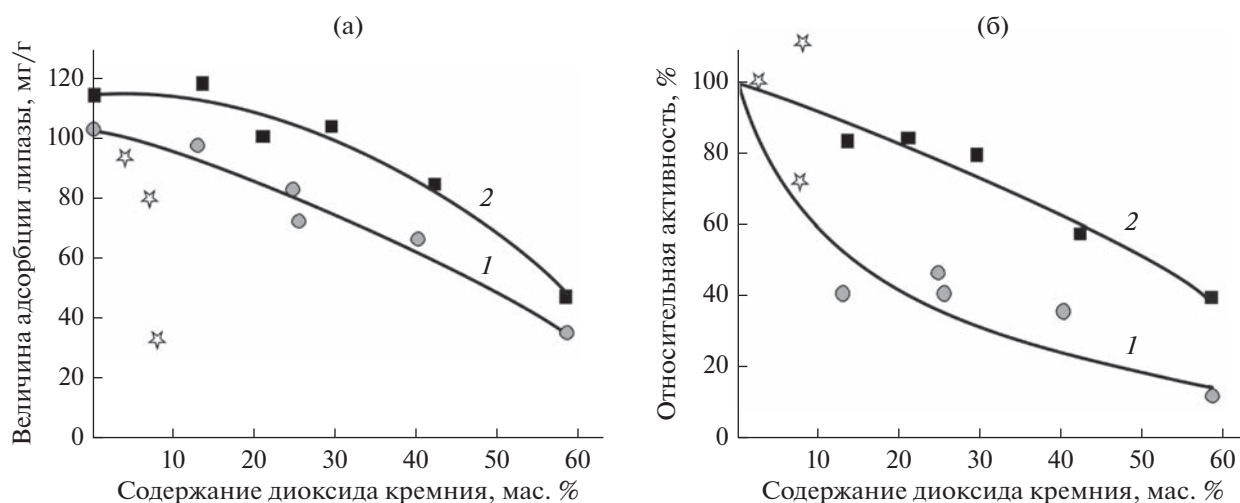


Рис. 8. Зависимость величины адсорбции липазы (а) и относительной величины активности биокатализаторов (б) от содержания диоксида кремния в составе полученных композитных углерод-силикатных материалов. За 100% принята начальная активность биокатализатора. Композиты приготовлены методом 1 с использованием: 1 — окисленных МУНТ_{окс}, 2 — исходных МУНТ. Звездочками обозначены композиты, полученные методом 2.

по сравнению с материалами на основе окисленных МУНТ_{окс} (рис. 8а), что вполне коррелирует с различиями в значениях удельной поверхности данных композитных материалов. Адсорбция липазы на композитах (метод 2) значительно уменьшается при наличии в составе композитов диоксида кремния (рис. 8а, обозн. звездочками).

Каталитические свойства биокатализаторов с липазной активностью

Активность БК, приготовленных адсорбцией липазы на композитах (метод 1), монотонно уменьшается при увеличении содержания SiO₂, причем наиболее резкое падение активности на-

блюдается для композитов на основе МУНТ_{окс} (рис. 8б, кривая 1). На активность БК на основе композитов (метод 2), присутствие диоксида кремния в большинстве случаев (в двух из трех) не оказывает выраженного негативного эффекта (рис. 8б, обозн. звездочками). Максимальное различие между величинами активности биокатализаторов на основе КУСМ и КУС_{окс}М зафиксировано при содержании диоксида кремния 10–40 мас. % (рис. 8б). Как отмечалось выше, длина и количество “незамурованных” окисленных углеродных нанотрубок, выступающих из SiO₂-агломератов, больше по сравнению с исходными МУНТ (рис. 5); значит, и число контактов липазы

с углеродной поверхностью МУНТ_{окс} больше. С другой стороны, окислительная обработка МУНТ приводит к образованию поверхностных карбоксигрупп [29], способных взаимодействовать с аминокруппами боковых остатков аминокислот (лизина, аргинина, аспарагина, глутамина), входящих в структуру молекулы липазы. Были проведены некоторые расчеты. Известно, что диаметр гидратированной молекулы белка составляет в среднем ~10 нм; значит, площадь, занимаемая одной белковой глобулой, равна ~80 нм². Зная концентрацию поверхностных COOH-групп на МУНТ_{окс} (2–3 на 1 нм² [29]), можно рассчитать, что одна белковая молекула может взаимодействовать с 160–240 поверхностными карбоксигруппами. Такое взаимодействие способно приводить к частичному нарушению третичной структуры белка, в том числе, к изменению конформации активного центра фермента. Полученные в настоящей работе результаты позволяют сделать однозначный вывод о том, что окислительная обработка исходных углеродных нанотрубок, а также их “декорирование” диоксидом кремния оказывают неблагоприятный эффект на каталитические свойства приготовленных биокатализаторов.

Анализ всех описанных выше данных дает возможность сделать заключение о том, что наблюдаемые различия в каталитических свойствах адсорбированной липазы не связаны с текстурными и другими физико-химическими характеристиками полученных в настоящей работе углерод-силикатных композитов, а определяются только их химическим составом, а именно, содержанием углеродного компонента в виде нанотрубок. Ранее было обнаружено, что липаза *rPichia/lip* обладает разной способностью адсорбироваться на носителях различной химической природы. Так, при одинаковой величине поверхности, доступной для адсорбции белковой молекулы этого фермента, на гидрофобных МУНТ наблюдалась прочная и необратимая адсорбция (100 мг/г и выше) [19], тогда как на мезопористом силикагеле – слабая и незначительная по величине (менее 10 мг/г) [20]. Как показало компьютерное моделирование, прочная адсорбция липазы на углеродной нанотрубке (УНТ) происходит благодаря гидрофобным взаимодействиям белковой молекулы этого фермента с УНТ [30]. Было также найдено, что в одинаковых условиях синтеза сложных эфиров, в том числе, бутил гептаноата, липаза *rPichia/lip*, адсорбированная на углеродном аэрогеле, образованном хаотически переплетенными исходными МУНТ, проявляла на порядок большую активность, чем липаза, адсорбированная на силикагеле; каталитические константы, равные

соответственно 1.1×10^2 и 3.7 с^{-1} , различались в 30 раз [19, 20, 30]. Как видно из табл. 2, при уменьшении содержания углерода (С) в полученных КУСМ в 2.4–2.5 раза величина адсорбции липазы и активность биокатализаторов, приготовленных на основе исходных МУНТ, снижается пропорционально, также в 2.5 раза (рис. 8а, 8б, кривые 2). Для композитов на основе окисленных МУНТ_{окс} изменение каталитических свойств более существенное: величина адсорбции падает в 2.9 раз, активность – в 8.4 раза (рис. 8а, 8б, кривые 1). Как отмечалось выше, наблюдаемое значительное уменьшение активности липазы, вероятно, обусловлено частичным нарушением третичной структуры фермента и изменением конформации его активного центра из-за взаимодействия NH₂-групп белка и COOH-групп МУНТ_{окс}.

Данный вывод позволяет полуколичественно оценить величину поверхности именно углеродной компоненты ($S_{\text{удС}}$) в композитных углерод-силикатных материалах, а также ее долю относительно известной величины суммарной поверхности композитов, $S_{\text{удБЭТ}}$. Для этого сначала рассчитали радиус адсорбированной липазы, учитывая, что на поверхности МУНТ образуется плотный монослой из адсорбированных белковых молекул, как было описано в [19]. Рассчитанный радиус составляет 4.3 нм, что вполне совпадает с радиусом гидратированной молекулы белка (~5 нм). Далее, принимая во внимание величину адсорбции липазы и молекулярную массу фермента (30 тыс. Да), вычислили величину $S_{\text{удС}}$ и ее долю в процентах от $S_{\text{удБЭТ}}$ (табл. 2). Видно, что при содержании SiO₂, равном $25 \pm 5 \text{ мас. \%}$, соотношение углеродной и силикатной поверхностей близко к 1/2. При максимальном содержании диоксида кремния ($58 \pm 1 \text{ мас. \%}$) доля удельной поверхности, образованной МУНТ и МУНТ_{окс}, составляет 20 и 16% от суммарной $S_{\text{удБЭТ}}$ соответственно. Следовательно, в данных композитах 80% поверхности обусловлено наличием ксерогеля диоксида кремния, остальные 20% – “незамурованных” МУНТ. Этот вывод подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями: МУНТ частично включены в структуру конгломератов диоксида кремния (рис. 5) и, по-видимому, не доступны для адсорбции липазы.

Как отмечалось выше, ферментативная активность биокатализаторов, приготовленных путем адсорбции липазы *rPichia/lip* на КУСМ, существенно уменьшается при введении силикатного компонента в носитель-адсорбент. В этом проявляется уникальное свойство данного фермента (в дополнение ко способности функционировать в безводных средах органических растворителей) гиперактивироваться при иммобилизации на по-

верхностях с выраженной гидрофобностью [31–33]. Например, в работе [31] было показано, что с ростом гидрофобности C_4 -, C_8 -, C_{18} -фрагментов, модифицирующих полимерный носитель, начальная скорость гидролиза субстрата увеличилась в 4 раза [31]. Большинство других ферментов, например, оксидоредуктаз (глюкозооксидаза), не способных функционировать в неводных средах, при адсорбционной иммобилизации на КУСМ, наверняка, будут проявлять высокую ферментативную активность. Несомненным преимуществом КУСМ является возможность формирования из них гранул для использования в реакторах периодического действия с последующим отделением БК от реакционной среды путем простой декантации, что позволяет многократно применять БК в течение десятков реакционных циклов [21]. Очевидно, что работа с тонкодисперсными порошками катализаторов и отделение их от реакционной среды представляет определенные экспериментальные трудности, например, фильтры часто забиваются, наблюдаются потери катализаторов (в массе).

По мнению авторов, полученные композитные углерод-силикатные материалы как бифункциональные гидрофильно-гидрофобные носители и адсорбенты, обладают коммерческим потенциалом для практических приложений, в том числе в процессах адсорбции и очистки, а также при разработке чувствительных элементов для сенсоров на основе различных электрохимических устройств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Композитные углерод-силикатные материалы (КУСМ), различающиеся относительным содержанием углеродного (в виде углеродных нанотрубок) и силикатного (в виде диоксида кремния) компонентов, были получены следующими методами: 1) путем пропитки по влагоемкости многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) силиказолем диоксида кремния (SiO_2) и 2) обработкой окисленных МУНТ_{окс} тетраэтоксисиланом с последующим его гидролизом и поликонденсацией. После соответствующей термообработки композитные материалы были исследованы различными физико-химическими методами, такими как азотная порометрия, электронная микроскопия, рентгено-флуоресцентный анализ, синхронный термический анализ. Были обнаружены существенные различия физико-химических свойств КУСМ в зависимости от их химического состава. Текстуальные характеристики при увеличении содержания SiO_2 изменялись следующим образом: удельная поверхность возрастала; объем пор уменьшался; на кривых распределения по разме-

рам пор наблюдались выраженные максимумы, например, при содержании SiO_2 равном 11 ± 1 мас. %, максимум соответствовал размеру пор 20–35 нм. Как показал термический анализ, при росте содержания диоксида кремния в композитах температура выгорания углерода монотонно повышалась с 610–630 до 670–690°C, что указывает на большую термостойкость композитных материалов по сравнению с углеродными нанотрубками.

Полученные композитные углерод-силикатные материалы были исследованы в качестве носителей-адсорбентов для приготовления гетерогенных биокатализаторов низкотемпературного ферментативного синтеза сложных эфиров. Изучение свойств биокатализаторов показало, что ферментативная активность, измеренная в реакции этерификации гептановой кислоты (C_7) бутанолом (C_4) в органическом растворителе (гексане), монотонно снижалась с увеличением количества диоксида кремния в КУСМ, достигая 2–8-кратного падения при максимальном содержании SiO_2 (58 мас. %). На основании анализа результатов, в том числе полученных ранее, был сделан вывод о том, что активным компонентом приготовленных биокатализаторов является липаза *rPichia/lip*, адсорбированная исключительно на многостенных углеродных нанотрубках, входящих в состав КУСМ. Это позволило оценить величину и долю (%) поверхности, образованной именно углеродным компонентом композитных материалов.

Авторы пришли к заключению, что введение диоксида кремния в состав углерод-силикатных композитов позволяет повысить термостойкость материалов по сравнению с исходными МУНТ (без SiO_2): температура выгорания углеродной компоненты возрастает на 50–70°C. Диоксид кремния также выполняет роль связующего при формировании гранул КУСМ, обладающих большей механической прочностью и смачиваемостью по сравнению с мелкодисперсными МУНТ. Другими словами, присутствие силикатного компонента в составе композитных материалов упрощает процедуры их гранулирования, например, при приготовлении катализаторов и БК, что важно для их использования в проточных реакторах с неподвижным слоем при проведении процессов в непрерывном режиме. Наличие электропроводности у КУСМ дает дополнительную возможность нагревания катализаторов. Благодаря двум компонентам с разными гидрофильно-гидрофобными свойствами полученные композитные углерод-силикатные материалы могут найти практическое применение как бифункциональные адсорбенты в различных процессах адсорбции, очистки и иммобилизации ФАС, а также, учитывая

возможность разнообразной функционализации МУНТ, быть использованы в качестве чувствительных элементов разнообразных сенсоров.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Г.Г. Иванову за приготовление углерод-силикатных композитных материалов разного состава методом пропитки (метод 1), а также выражают признательность сотрудникам Института катализа СО РАН, принимающим участие в проведении физико-химических исследований углерод-силикатных композитов, в том числе методами электронной микроскопии и азотной порометрии, рентгено-флуоресцентного и термического анализов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390007-7).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жукалин Д.А., Тучин А.В., Голощапов Д.А., Битюцкая Л.А. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. № 4. С. 1.
2. Иванов С.И., Цыганков П.Ю., Худеев Н.В., Меньшутин Н.В. // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 4. С. 83.
3. Белоус Д.Д., Макарова И.С., Цыганков П.Ю., Гордиенко М.Г., Конькова Т.В. // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 6. С. 124.
4. Худеев И.И., Цыганков П.Ю., Смирнова О.А., Иванов С.И., Меньшутин Н.В. // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 6. С. 118–120.
5. Климов Е.С., Бузаева М.В., Давыдова О.А., Исаев А.В., Нищев К.Н., Пыntenков А.А., Калашиников Е.Г., Фомин А.Н., Светухин В.В. // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. № 8. С. 1105.
6. Чесноков В.В., Пармон В.Н., Чичкань А.С. Способ получения материалов с нанесенным диоксидом кремния. Патент RU 2 516 409 C2, 2014.
7. Izawa T., Arif A.F., Taniguchi S., Kamikubo K., Iwasaki H., Ogi T. // Mater. Res. Bull. 2019. V. 112. P. 16.
8. Ramasamy D.L., Puhakka V., Doshi B., Iftekhar S., Silanpää M. // Chem. Eng. J. 2019. V. 365. P. 291.
9. Ebrahim A.M., Lévassieur B., Bandoz T.J. // Langmuir. 2013. V. 29. № 23. P. 6895.
10. Kovalenko G.A., Perminova L.V., Chuenko T.V., Rudina N.A. (review) // Cur. Top. Catal. 2012. V.10. P. 131.
11. Kovalenko G.A., Perminova L.V., Sapunova L.I. A peculiar method for immobilization of non-growing microbial cells by entrapment into silica xerogel / In: Biotechnology in Medicine, Foodstuffs, Biocatalysis, Environment and Biogeotechnology. N. Y.: NOVA Science Publishers, Inc., 2010. P. 41.
12. Перминова Л.В., Коваленко Г.А., Беклемишев А.Б., Мамаев А.Л., Пыхтина М.Б., Рудина Н.А. // Прикладная биохимия и микробиология. 2018. Т. 54. № 1. С. 46.
13. Kovalenko G.A., Beklemishev A.B., Perminova L.V., Mamaev A.L., Rudina N.A., Mossenkov S.I., Kuznetsov V.L. // J. Mol. Catal. B: Enzym. 2013. V. 98. P. 78.
14. Коваленко Г.А., Перминова Л.В., Беклемишев А.Б., Яковлева Е.Ю., Пыхтина М.Б. // Катализ в промышленности. 2014. № 6. С. 71.
15. Tao J., Kazlauskas R. Biocatalysis for green chemistry and chemical process development. WILEY, John Wiley & Sons Inc., 2011. 479 p.
16. Stergiou P.-Y., Foukis A., Filippou M., Koukouritaki M., Parapouli M., Theodorou L.G., Hatziloukas E., Afendra A., Pandey A., Papamichael E.M. // Biotechnol. Adv. 2013. V. 31. P. 1846.
17. Luna C., Garson-Perez V., Lopez-Tenllado F.J., Baus-tista F.M., Verdugo-Escamilla C., Aguado-Dedlas L., Calero J., Romero A.A., Luna D., Estever R. // Catalysts. 2021. V. 11. P. 1350.
<https://doi.org/10.3390/catal11111350>
18. Pereira A.S., Souza A.H., Fraga J.L., Villeneuve P., Torres A.G., Amaral P.F.F. // Catalysts. 2022. V. 12. P. 88.
<https://doi.org/10.3390/catal12010088>
19. Kovalenko G.A., Perminova L.V., Krasnikov D.V., Kuznetsov V.L. // J. Porous Mater. 2018. V. 25. P. 1017.
20. Kovalenko G.A., Perminova L.V., Beklemishev A.B. // Reac. Kinet. Mech. Catal. 2019. V. 128. P. 479.
<https://doi.org/10.1007/s11444-019-01648-z>
21. Kovalenko G.A., Perminova L.V., Pykhtina M.B., Beklemishev A.B. // Biocatal. Agr. Biotechnol. 2021. V. 36. 102124.
<https://doi.org/10.1016/j.bcab.2021.102124>
22. Kovalenko G.A., Perminova L.V., Pykhtina M.B., Beklemishev A.B. // Catal. Today. 2021. V. 379. P. 36.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.11.018>
23. Коваленко Г.А., Перминова Л.В., Шапков М.В., Беклемишев А.Б. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 2. С. 212.
<https://doi.org/10.31857/S0453881122020046>
24. Kuznetsov V.L., Krasnikov D.V., Schmakov A.N., Elumeva K.V. // Physica Status Solidi (B): Basic Research. 2012. V. 249. № 12. P. 2390.
<https://doi.org/10.1002/pssb.201200120>
25. Беклемишев А.Б., Пыхтина М.Б., Перминова Л.В., Коваленко Г.А. // Биотехнология. 2021. Т. 37. № 5. С. 5.
<https://doi.org/10.21519/0234-2758-2021-37-5-5-62>
26. Bearden J. // Biochim. Biophys. Acta. 1978. V. 533. P. 525.
27. Айлер Р. Химия кремнезема. Москва: Мир, 1982. Т. 2. 712 с. (Iler R.K. The chemistry of silica. John & Sons, Inc., 1979.)
28. Аммаева Ш.Г., Исаев А.Б., Харламова Т.А. // Chemical Problems. 2021. V. 19. № 1. С. 56. ISSN 2221-8688.
<https://doi.org/10.32737/2221-8688-2021-1-56-63>
29. Mazov I.N., Kuznetsov V.L., Simonova I.A., Stadnichenko A.I., Ishchenko A.V., Romanenko A.I., Tkachev E.N.,

- Anikeeva O.B. // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. № 17. P. 6272.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.021>
30. Коваленко Г.А., Перминова Л.В., Беклемишев А.Б., Пыхтина М.Б., Холяк М.Г., Бучельникова В.А., Артюхов В.Г. // Прикладная биохимия и микробиология. 2022. Т. 58. № 5. С. 446.
31. Turati D.F.M., Morais W.G., Jr., Terrasan C.R.F., Moreno-Perez S., Pessela B.C., Fernandez-Lorente G., Guisan J.M., Carmona E.C. // Molecules. 2017. V. 22. P. 339.
32. Silveira E.A., Moreno-Perez S., Basso A., Serban S., Mamede R.P., Tardioli P.W., Farinas C.S., Rocha-Martin J., Fernandez-Lorente G., Guisan J.M. // BMC Biotechnol. 2017. V. 17. P. 88.
33. Rodrigues R.C., Ortíz V., dos Santos J.C.S., Berenguer-Murcia A., Alcantara A.R., Barbosa O., Ortiz C., Fernandez-Lafuente R. // Biotechnol. Adv. 2019. V. 37. P. 746.
<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.04.003>

Development of Composite Carbon–Silicate Materials, Their Research and Testing for the Preparation of Heterogeneous Biocatalysts for Low-Temperature Synthesis of Esters

G. A. Kovalenko^{1, *}, L. V. Perminova¹, V. V. Goidin¹, A. V. Zavorin¹,
 S. I. Moseenkov¹, and V. L. Kuznetsov¹

¹ Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, prosp. Acad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: galina@catalysis.ru

Composite carbon–silica materials (CCSM), differing in the content of carbon and silica components, were obtained using two silicon dioxide precursors (silica sol and silane) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). At the initial stage of obtaining CCSM by method 1, impregnation of finely dispersed MWCNT powder with silica sol was used, method 2 was carried out using treatment of MWCNTs with tetraethoxysilane followed by hydrolysis and polycondensation. The content of silica (SiO₂) in the composites varied from 3 to 60 wt %. After drying and appropriate heat treatment at 250–350°C, the composite materials were studied by various physicochemical methods: nitrogen porosimetry, electron microscopy, X-ray fluorescence analysis, and synchronous thermal analysis. Significant differences in parameters were found depending on the chemical composition of CCSM, including textural characteristics. Thus, with an increase in the SiO₂ content, the specific surface area of composite materials increased (by a factor of 2), and maxima were observed on the distribution curves over pore diameters (at 20–40 nm). The composite carbon–silica materials were tested as adsorbent for the preparation of heterogeneous biocatalysts (BC) for the low-temperature synthesis of esters; the active component of these BC was lipase immobilized exclusively on the carbon surface of nanotubes. With a decrease in the content of MWCNTs in the composite materials, the enzymatic activity and operational stability of biocatalysts, measured in the reaction of esterification of heptanoic acid (C₇) with butanol (C₄), decreased monotonically, reaching a 2–8-fold drop in activity at the maximum content of SiO₂ (58 wt %).

Keywords: carbon–silica composites, multi-walled carbon nanotubes, lipase adsorption, biocatalysts, esterification