

ВЛИЯНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРОВ И СОСТАВ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ

© 2019 г. В. Г. Матвеева^{1,2*}, А. А. Степачёва¹, Е. И. Шиманская¹, М. Е. Маркова^{1,2},
А. И. Сидоров¹, А. В. Быков¹, М. Г. Сульман¹, Э. М. Сульман¹

¹Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия

²Тверской государственный университет, Тверь, Россия

*E-mail: matveeva@science.tver.ru

Поступила в редакцию 15.04.2019;

после доработки 11.05.2019;

принята в печать 20.05.2019

В работе проведено исследование никель- и кобальтсодержащих частиц, иммобилизованных на полимерный носитель (сверхсшитый полистирол) гидротермальным методом. Изучены состав, структура и морфология полученных металлополимерных композитов. Показано, что гидротермальный синтез позволяет получать металлополимерные композиты с равномерным распределением металлосодержащей фазы без существенных изменений состава и структуры полимерного носителя. Отмечено, что в условиях перегретой воды происходит перестройка пористой структуры носителя с образованием пор диаметром 20–100 нм, что является одним из ключевых факторов для многих каталитических процессов, в которых участвуют крупные молекулы.

Ключевые слова: гетерогенный катализатор, сверхсшитый полистирол, гидротермальный синтез, переходные металлы.

DOI: 10.1134/S02074401X19110074

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наночастицы металлов или их бинарных соединений (сульфидов, фосфидов, оксидов и т.д.), нанесенные на различные носители, являются одними из наиболее широко изучаемых наноматериалов. Свойства наноразмерных частиц напрямую зависят от их морфологии, размера и структуры, дисперсности, концентрации и электронного строения, а также от степени их взаимодействия с носителем [1].

Наноразмерные частицы, обладающие высокой площадью поверхности, широко используются в качестве катализаторов. Наибольший вклад в каталитическую активность таких материалов вносит поверхность активной фазы, а также ее структура и кристалличность. Современные исследования направлены в основном на поиск носителей с высокой площадью поверхности [2, 3]. Так, в качестве носителей широко используются полимерные материалы, цеолиты, пористые оксиды кремния и алюминия, углеродные наноматериалы.

Выделяют несколько основных методов формирования металлических наночастиц на поверхности носителя [4]: 1) осадительное восстановление солей металлов; 2) термическое или фотохимическое разложение; 3) электрохимиче-

ское нанесение; 4) плазмохимическое нанесение; 5) сонохимическое нанесение. Однако при использовании этих методов серьезной проблемой остается контроль над размером и распределением наночастиц. Так, например, использование растворов солей металлов приводит как к агрегации частиц, так и к блокировке пор, что сильно сказывается на площади поверхности катализатора. Использование термических методов также способствует агломерации частиц, снижая дисперсность металла. Методы электрохимического, плазмохимического и сонохимического нанесения имеют ограничения по используемым носителям, а также требуют специального оборудования [5, 6].

Альтернативным методом формирования наночастиц металлов на поверхности инертных высокопористых носителей является их гидротермальное осаждение [7–9]. Гидротермальный метод широко используется для получения наночастиц металлов, оксидов металлов и перовскито-подобных оксидов. Он включает в себя гидролиз солей металлов в присутствии воды при высокой температуре и давлении и последующее превращение их гидроксидов в сверхдисперсные оксидные или металлические частицы [10]. Данный метод экономически выгоден, так как позволяет использо-

вать недорогие прекурсоры и экологически безопасный и дешевый растворитель [11–14].

Вода в гидротермальном состоянии характеризуется низким поверхностным натяжением, низкой вязкостью и малой плотностью. Кроме того, при высоких температурах и давлениях существенно снижается ее диэлектрическая константа, что, в свою очередь, увеличивает растворимость многих соединений, а также ускоряет реакции гидролиза и конденсации [9, 10, 14]. Таким образом, целью настоящей работы было изучение влияния гидротермального синтеза на структуру, размер и морфологию формируемых металлополимерных композитов.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы

Для синтеза металлополимерных систем использовались следующие материалы: нефункционализированный сверхсшитый полистирол (СПС) марки MN-270 (Purolight Inc., Великобритания), предварительно обработанный ацетоном и высушенный при $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$; нитрат никеля(II) шестиводный ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ марки х. ч., Реахим, Россия); нитрат кобальта(II) шестиводный ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ марки х. ч., Реахим, Россия); гидрокарбонат натрия (NaHCO_3 марки х. ч., Реахим, Россия); вода дистиллированная.

Синтез металлополимерных образцов

Синтез металлополимерных образцов гидротермальным методом проводился в реакторе высокого давления PARR-4307 (Parr Instrument, США), снабженном лопастной мешалкой (объем реактора — 30 см^3). В реактор вносили: 1 г СПС, прекурсор металла в расчете 10% (по массе) металла и 0.1 г гидрокарбоната натрия в качестве подщелачивающего агента в 15 см^3 дистиллированной воды. Реактор герметизировался и трижды продувался азотом для удаления кислорода воздуха. Затем устанавливались необходимые рабочее давление азота (6.0 МПа), контролируемое по манометру, и температура ($T = 200^\circ\text{C}$). Общее давление в реакторе после нагрева составляло 7.5 МПа. Процесс проводился при непрерывном перемешивании со скоростью 750 об./мин. Время проведения синтеза составляло 15 мин. После окончания синтеза реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, фильтровали, промывали водой порциями по $15\text{--}20\text{ см}^3$ до отрицательной реакции на нитрат- и карбонат-ионы и сушили на воздухе при $(100 \pm 5)^\circ\text{C}$. Были получены следующие образцы: 10% Co–MN-270 и 10% Ni–MN-270.

Полученные металлополимерные системы были восстановлены при $(300 \pm 5)^\circ\text{C}$ в токе водорода в те-

чение 4 ч. Образцы катализаторов после восстановления обозначались как 10% Co–MN-270H₂ и 10% Ni–MN-270H₂.

Физико-химический анализ металлополимерных систем

Структура и состав полученных образцов были изучены следующими физико-химическими методами: низкотемпературной адсорбцией азота, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, просвечивающей электронной микроскопией, термogravиметрическим анализом.

Низкотемпературная адсорбция азота

Определение удельной площади поверхности и пористости проводилось с использованием анализатора площади поверхности и распределения пор по размерам Beckman Coulter™ SA 3100™ (Coulter Corporation, США). Подготовку образцов осуществляли с помощью прибора Beckman Coulter™ SA-PREP™ (Coulter Corporation, США) при температуре 120°C в течение 60 мин. В ходе анализа применяли модели Ленгмюра, Брунауэра, Эммета и Теллера, t-plot. Для расчета распределения пор использовали уравнение Харкинса–Юра.

Просвечивающая электронная микроскопия

Метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) образцов был применен с целью определения размера металлосодержащих частиц и их распределения. Образцы металлополимеров готовили методом микросреза толщиной 50 нм. Анализ проводили при ускоряющем напряжении электронной пушки 60 кВ с использованием микроскопа JEOL JEM1010 (JEOL, Япония). Микрофотографии были получены с помощью цифровой камеры Gatan. Анализ полученных микрофотографий проводили, используя пакеты программ Adobe Photoshop и Scion Image Processing Toolkit.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Для установления качественного состава поверхности и определения валентного состояния металла была проведена рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) образцов. Фотоэлектронные спектры образцов получали на фотоэлектронном спектрометре ЭС-2403, оснащенном анализатором энергий RHOIBOS-100-MCD (Specs GmbH, Германия) и рентгеновским источником XR-50 с твинанодом Mg/Al. Для регистрации спектров использовали линию $\text{Al}(K_{\alpha 1,2})$ -излучения. Мощность излучения составляла 250 Вт. Обзорные спектры образцов записывали в диапа-

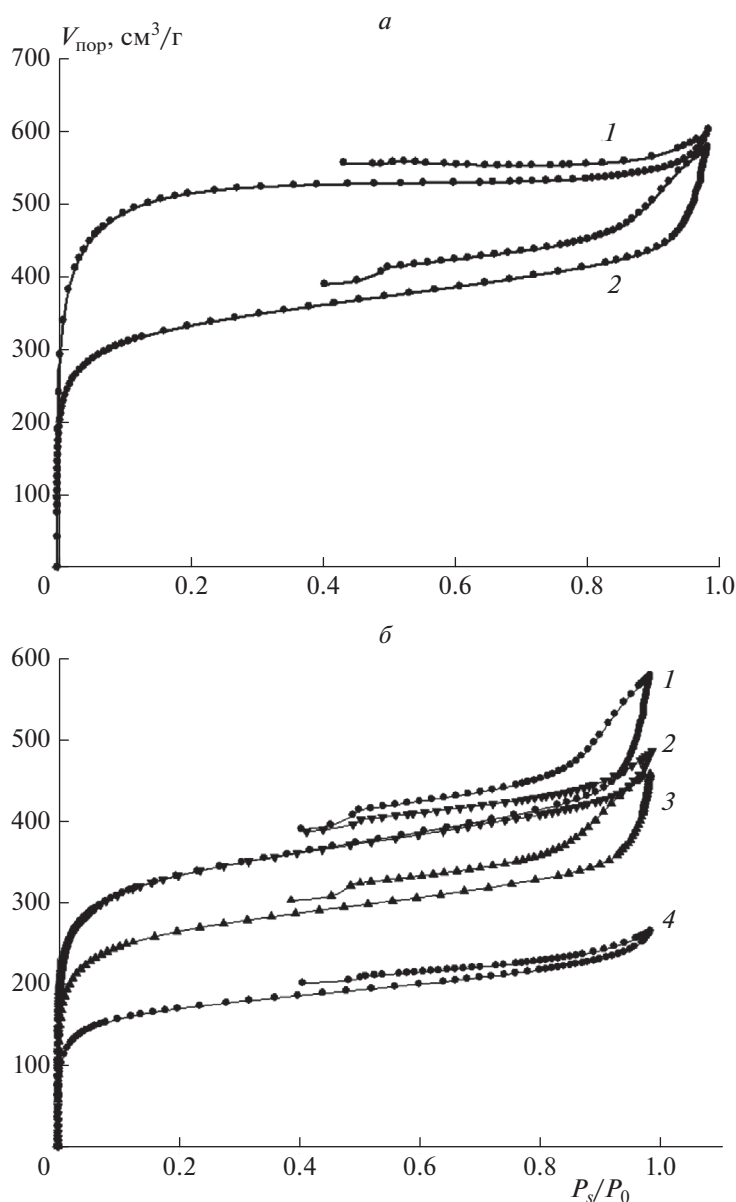


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции, полученные: *a* – для исходного (1) и обработанного (2) носителей, *б* – для катализаторов Ni–MN-270 (1), Co–MN-270 (2), Co–MN-270H₂ (3), Ni–MN-270H₂ (4); P_0 – давление насыщенного пара адсорбтива, P_s – равновесное давление адсорбтива.

Таблица 1. Результаты физико-химического анализа металлополимеров

Образец	$V_{\text{пор}}, \text{cm}^3/\text{г}$	$S_{\text{пов}}, \text{m}^2/\text{г}$	$T_{\text{дестр}}, ^\circ\text{C}$	$C_{\text{Me}}, \text{ат.}\%$	Соединение металла	$D_{\text{ср}}, \text{нм}$
MN-270	0.97	1400	434.3	—	—	—
MN-270ГТ	0.99	1200	433.9	—	—	—
Ni–MN-270	0.98	1100	433.8	6.1	NiOOH	5.2
Ni–MN-270H ₂	0.98	1050	433.8	6.0	NiOOH	5.5
Co–MN-270	0.98	1100	433.8	6.9	Co(OH) ₂	4.8
Co–MN-270H ₂	0.98	1070	433.8	6.7	Co(OH) ₂	5.0

Примечание: $V_{\text{пор}}$ – общий объем пор, $S_{\text{пов}}$ – удельная площадь поверхности, $T_{\text{дестр}}$ – температура деструкции, C_{Me} – концентрация металла на поверхности, $D_{\text{ср}}$ – средний диаметр металлосодержащих частиц.

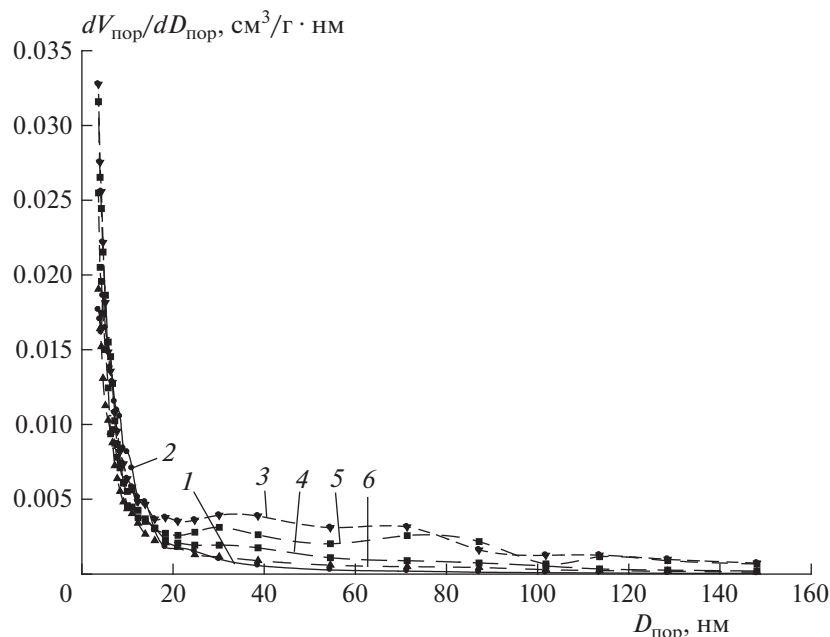


Рис. 2. Распределение пор по размерам для исходного полимера и синтезированных катализаторов: 1 – MN-270, 2 – MN-270ГТ, 3 – Ni–MN-270, 4 – Co–MN-270, 5 – Co–MN-270H₂, 6 – Ni–MN-270H₂.

зоне 0–1200 эВ с шагом 0.5 эВ и временем накопления в точке, составившим 0.3 с.

Анализ спектров проводился с использованием программного пакета CasaXPS. Модельное разложение спектров высокого разрешения с целью выделения индивидуальных состояний проводилось с учетом таких характеристик фотоэлектронных подуровней, как энергия связи компонентов, соотношение площадей компонентов, внутридублетное расщепление. В качестве модельного фона был выбран фон по Ширли. Минимизация проводилась по методу Левенберга–Марквардта.

Термогравиметрический анализ

Анализ термической стабильности полученных образцов проводился методом термогравиметрии с использованием термовесов TG 209 F1 (NETZSCH, Германия). Анализ катализаторов проводился с использованием следующей программы термообработки: термостатирование при 40 °С в течение 5 мин; нагрев образца до 600 °С со скоростью 10 °С/мин и последующая выдержка в течение 10 мин при температуре 600 °С.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки влияния гидротермальных условий на СПС было проведено исследование пористости исходного полимера и полимера, обработанного в течение 15 мин в условиях гидротермального синтеза. Изотермы адсорбции–десорбции азота (рис. 1а), полученные для исходного (MN-270) и обработанного (MN-270ГТ) носителей, характерны для мезопористых материалов с сильным взаимодействием адсорбат–адсорбент (тип VI). Тот же тип изотерм наблюдается для полученных металлополимеров (рис. 1б) [15]. На изотермах обработанного носителя и металлодержащих систем наблюдаются ярко выраженные петли гистерезиса типа H3, характеризующие широкое распределение пор по размерам. Для исходного носителя также отмечено наличие петли гистерезиса, однако в меньшей степени выраженной, что позволяет сделать вывод о вероятности протекания процессов перестройки пор при обработке полимера

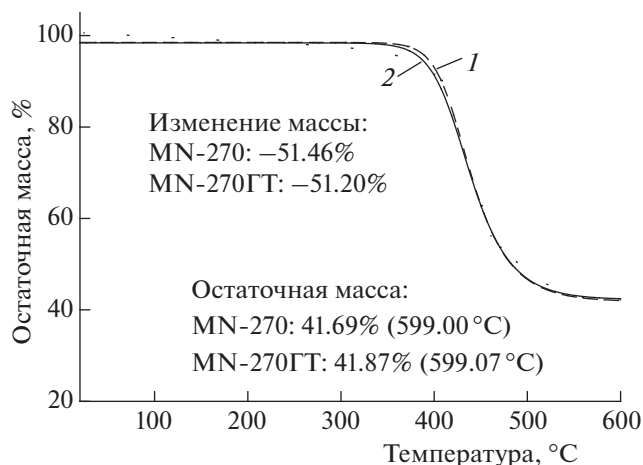


Рис. 3. Термограммы исходного (1) и обработанного (2) носителей.

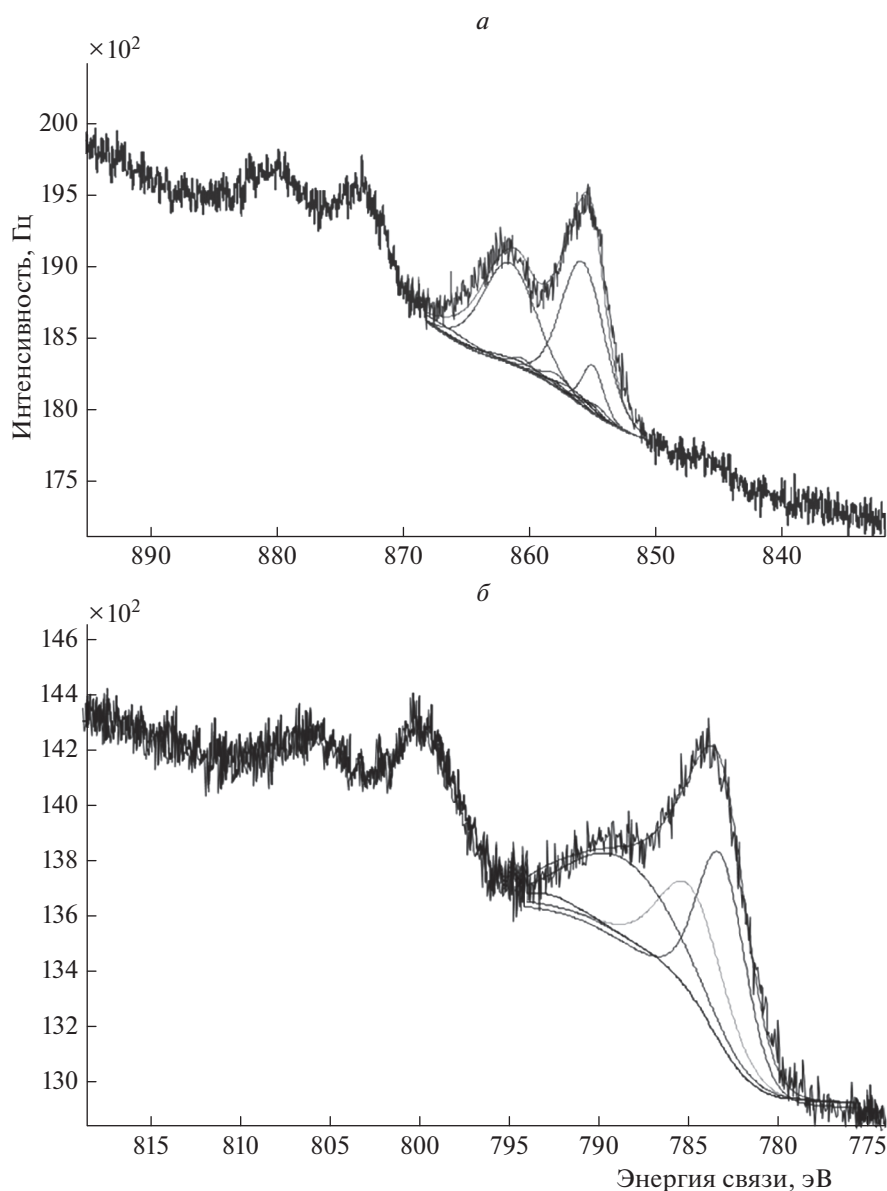


Рис. 4. РФЭ-спектры высокого разрешения $2p$ -подуровня никель- (а) и кобальтсодержащего (б) полимера.

перегретой водой. Это подтверждается при анализе диаграмм распределения пор по размерам для исходного носителя и полученных катализаторов (рис. 2). Хорошо видно, что обработка СПС в условиях гидротермального синтеза приводит к образованию пор с диаметром 20–100 нм. Появление мезопор при гидротермальном синтезе является благоприятным для многих каталитических реакций, в которых участвуют или образуются крупные молекулы. Таким образом, полученные металлополимерные композиты могут эффективно применяться в качестве катализаторов.

Необходимо отметить, что при гидротермальном синтезе происходит снижение удельной площади поверхности носителя (табл. 1). При этом нанесение

металла не приводит к ее существенному снижению по сравнению с данными, полученными для образцов, синтезированных методом пропитки [16, 17]. Термическое восстановление осажденных соединений металлов также не приводит к значительному снижению удельной площади поверхности, что указывает на высокую стабильность сформированных частиц к агрегации.

Необходимо отметить, что условия гидротермального синтеза не оказывают влияния на термическую стабильность полимерного носителя. Данный факт подтверждается сравнением термограмм, полученных при термогравиметрическом исследовании исходного СПС и полимера, обработанного в условиях перегретой воды (рис. 3).

Таблица 2. Моделирование подуровня $3d(3/2)$ никеля (рис. 4а)

Соединение никеля	Энергия связи, эВ	Относительная площадь пика, %
γ -NiOOH-1	854.60	1.438
γ -NiOOH-2	855.30	1.293
γ -NiOOH-3	855.70	1.011
γ -NiOOH-4	856.50	2.159
γ -NiOOH-5	857.80	0.908
γ -NiOOH-6	861.00	2.437
γ -NiOOH-7	864.40	1.195
β -NiOOH(2+)-1	854.90	6.690
β -NiOOH(2+)-2	855.70	40.425
β -NiOOH(2+)-3	857.70	2.680
β -NiOOH(2+)-4	860.50	1.342
β -NiOOH(2+)-5	861.50	35.189
β -NiOOH(2+)-6	866.50	3.233

Таблица 3. Моделирование подуровня $3d(3/2)$ кобальта (рис. 4б)

Соединение кобальта	Энергия связи, эВ	Относительная площадь пика, %
Co(OH)_2	783.20	38.013
Co(OH)_2	785.00	26.563
Co(OH)_2	789.80	33.017
Co(OH)_2	792.50	2.407

Хорошо видно, что для обоих образцов наблюдается одинаковая потеря массы, соответствующая деструкции полимерного носителя при температурах $(434 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ и $(484 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ в обоих случаях. Нанесение металлосодержащей фазы и последующее ее восстановление не влияют на температуру деструкции полученного полимерного композита (табл. 1).

В целях исследования состава и морфологии металлосодержащих наночастиц, сформированных в гидротермальных условиях, был проведен анализ полученных металлополимеров методами РФЭС и ПЭМ. Анализ качественного состава поверхности синтезированных образцов показал наличие следовых количеств хлора, кремния и натрия, которые являются типичными поверхностными загрязнителями. Присутствие натрия также может объясняться адсорбцией ионов натрия при синтезе металлополимеров. На рис. 4 представлены РФЭ-спектры высокого разрешения $2p$ -подуровня никель- и кобальтсодержащих образцов. Модельное разложение спектров показало (см. табл. 2 и 3), что никель на поверхности

образца представлен оксигидроксидом никеля(III) [18–22], а кобальт — гидроксидом кобальта(II) [21–23]. Таким образом, при гидротермальном синтезе имеет место окисление ионов никеля ионами перегретой воды. Исследование качественного состава поверхности восстановленных образцов не показало существенных изменений в состоянии и содержании металлов, что указывает на стабильность металлосодержащей фазы. При этом несколько сокращается содержание атомов — загрязнителей поверхности за счет их десорбции при нагревании образцов.

Анализ микрофотографий полученных образцов (рис. 5) показал, что частицы металлосодержащей фазы распределены равномерно с высокой плотностью по всей поверхности полимера. Отмечено, что гидротермальный синтез позволяет формировать металлосодержащие частицы со средним диаметром (5 ± 0.5) нм. При этом наблюдается однородность формы полученных частиц. Восстановление образцов не приводит к изменению размера частиц металлосодержащей фазы и их агрегации.

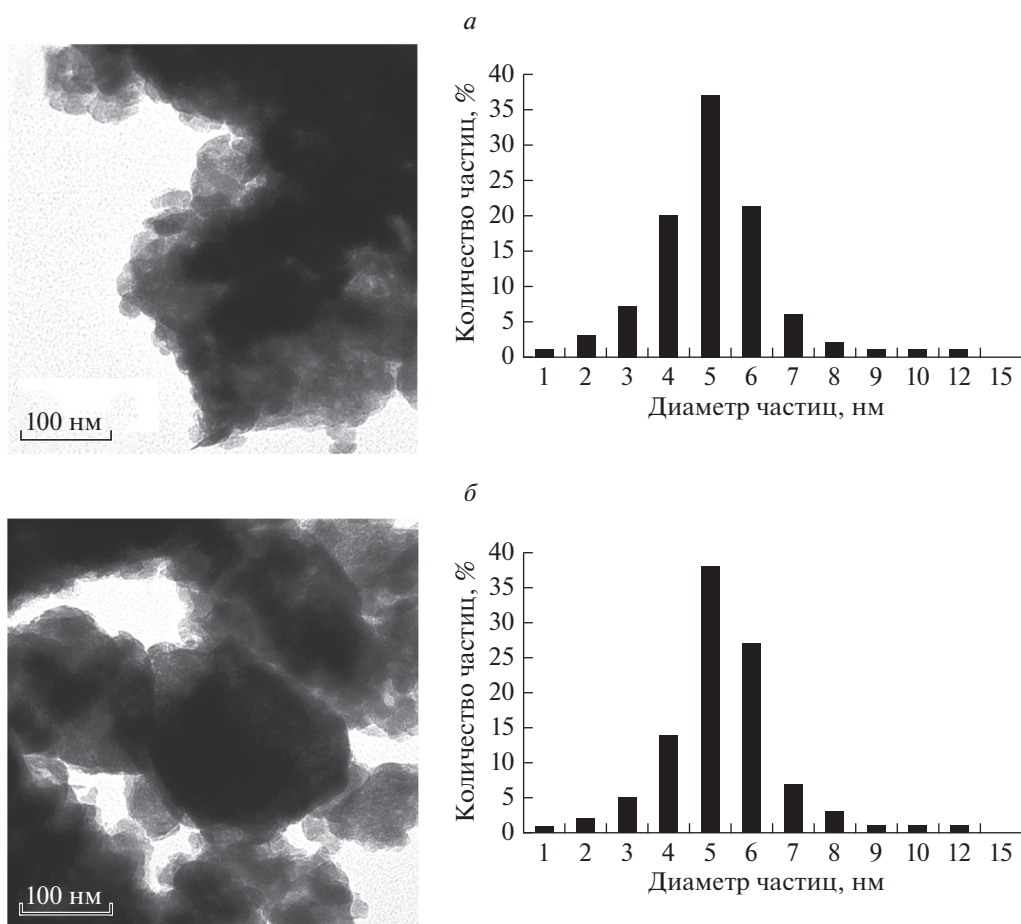


Рис. 5. ПЭМ-фотографии и распределение частиц по размерам для никель- (а) и кобальтсодержащего (б) полимера.

ВЫВОДЫ

В данной работе проведено исследование металлополимерных композитов на основе переходных металлов, синтезированных гидротермальным методом. Анализ результатов физико-химического исследования синтезированных образцов показал, что

- 1) при гидротермальном синтезе не наблюдается разрушение полимерного носителя;
- 2) в условиях перегретой воды отмечено формирование мезопор диаметром 20–100 нм;
- 3) при гидротермальном синтезе происходит частичное окисление ионов металлов;
- 4) частицы металлосодержащей фазы распределены равномерно с высокой плотностью по всей поверхности полимера;
- 5) термическое восстановление полученных образцов не приводит к агрегации частиц металлосодержащей фазы и изменению ее состава.

Работа выполнена в рамках проектов Российского научного фонда (грант № 18-79-00303) и Российского фонда фундаментальных исследова-

ний (гранты №№ 18-29-06004, 19-08-00318, 18-08-00609).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stakheev A.Y., Kustov L.M. // Appl. Catal. A. 1999. V. 188. P. 3.
2. Burda C., Chen X., Narayanan R., El-Sayed M.A. // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 1025.
3. Mariño F., Descorme C., Duprez D. // Appl. Catal. B: Environ. 2005. V. 58. P. 175.
4. Aiken J.D., Finke R.G. // J. Mol. Catal. A: Chem. 1999. V. 145. P. 1.
5. Cushing B.L., Kolesnichenko V.L., O'Connor C.J. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 3893.
6. Long D.P., Blackburn J.M., Watkins J.J. // Adv. Mater. 2000. V. 12. P. 913.
7. Zhang Y., Erkey C. // J. Supercrit. Fluids. 2006. V. 38. P. 252.
8. Cansell F., Aymonier C. // Ibid. 2009. V. 47. P. 508.
9. Hayashi H., Hakuta Y. // Materials. 2010. V. 3. Issue 7. P. 3794.
10. Nadimpalli N.K.V., Bandyopadhyaya R., Runkana V. // Fluid Phase Equilib. 2018. V. 456. P. 33.

11. *Lester E., Blood P., Denyer J. et al.* // J. Supercrit. Fluids. 2006. V. 37. P. 209.
12. *Galkin A.A., Kostyuk B.G., Kuznetsova N.N. et al.* // Kinet. Catal. 2001. V. 42. Issue 2. P. 154.
13. *Otsu J., Oshima Y.* // J. Supercrit. Fluids. 2005. V. 33. P. 61.
14. *Yahya R.B., Hayashi H., Nagase T. et al.* // Chem. Mater. 2001. V. 13. P. 842.
15. *Donohue M., Aranovich G.L.* // Adv. Colloid Interface Sci. 1998. V. 76. P. 137.
16. *Doluda V.Yu., Sulman E.M., Matveeva V.G. et al.* // Top. Catal. 2013. V. 56. P. 688.
17. *Sapunov V.N., Stepacheva A.A., Sulman E.M. et al.* // J. Ind. Eng. Chem. 2017. V. 46. P. 426.
18. *Smirnova A.L., Hu Y.-L., Zhang L. et al.* // ECS Trans. 2009. V. 19. Issue 21. P. 9.
19. *Grosvenor A.P., Biesinger M.C., Smart R.S.C., McIntyre N.S.* // Surf. Sci. 2006. V. 600. P. 1771.
20. *Wyn Roberts M., Smart R.St.C.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1984. V. 80. P. 2957.
21. *Mansour A.N., Melendres C.A.* // Surf. Sci. Spec. 1994. V. 3. P. 271.
22. *Biesinger M.C., Payne B.P., Lau L.W.M., Gerson A., Smart R.St.C.* // Surf. Interf. Anal. 2009. V. 41. P. 324.
23. *Biesinger M.C., Payne B.P., Grosvenor A.P. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. P. 2717.