

СТРУКТУРА СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ В ПОЛИМЕРЕ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЦ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

М.Е. Маркова — Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия. ORCID: 0000-0002-3860-3574. Эл. почта: mashulikmarkova@gmail.com

А.А. Степачёва — Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия. ORCID: 0000-0001-9366-5201. Эл. почта: a.a.stepacheva@mail.ru (*для переписки*)

В.Г. Матвеева — Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия. ORCID: 0000-0002-3291-4865. Эл. почта: matveeva@science.tver.ru

М.Г. Сульман — Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия. ORCID: 0000-0001-6543-617X. Эл. почта: sulmanmikhail@yandex.ru

©2022 г. Поступила в редакцию 01.08.2022 г. Прошла рецензирование 16.08.2022 г. Принята к публикации 16.08.2022 г.

В работе исследован состав и структура кобальтсодержащего катализатора, синтезированного в среде субкритической воды. Определено, что полученный катализатор характеризуется высокой удельной площадью поверхности, а кобальтсодержащая фаза представлена нитевидными кристаллами Co_3O_4 с диаметром 10 нм и длиной 100–600 нм.

Ключевые слова: кобальт, сверхсшитый полистирол, субкритическая вода.

ВВЕДЕНИЕ

Наноразмерные частицы металлов или их оксидов находят широкое применение в катализе, оптике и других областях. Для получения наночастиц наиболее часто используются такие методы, как золь-гель технология, пиролиз распылением, термическое разложение и гидротермальный синтез [1]. С помощью гидротермального синтеза были успешно синтезированы многие типы наноматериалов. Преимущества этого метода — минимальные потери сырья, контроль состава и морфологии синтезируемых частиц, а также возможность использования реагентов, нестабильных при повышенных температурах [2].

Кристаллизация частиц в субкритической воде (СубКВ) применяется в химической, фармацевтической, косметической промышленности и т.д. [3]. При использовании воды в околокритическом или сверхкритическом состоянии, скорость гидротермальной реакции и растворимость оксидов металла могут значительно меняться, поскольку свойства растворителя существенно зависят от термодинамических условий [4, 5]. Субкритическое состояние воды позволяет варьировать скорость реакции и влиять на положение равновесия путем изменения диэлектрической проницаемости и плотности растворителя в зависимости от давления и температуры [5]. Таким образом, синтез оксидных материалов в среде СубКВ имеет множество преимуществ: высокая скорость реакции, большая растворимость ионов и малые размеры частиц по сравнению с сверхкритической водой [6, 7].

Кобальтсодержащие катализаторы находят применение во многих химических процессах, таких как каталитический пиролиз [8, 9], синтез Фишера—Тропша [10, 11], полимеризация [12], олигомеризация [13] и др.

В данной работе приводятся результаты исследования состава и морфологии кобальтсодержащих наноразмерных частиц, осажденных на сверхсшитом полистироле (СПС) в среде СубКВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез кобальтсодержащего катализатора проводили в реакторе высокого давления Parr-4307 (Parr Instrument, США). В качестве носителя использовали нефункционализированный СПС марки MN 270 (Purolite Inc., Великобритания), предварительно промытый ацетоном и высушенный до постоянной массы при 70 °С. В реактор объемом 25 мл вносили 1,0 г носителя, 0,49 г нитрата кобальта шестиводного (х.ч., Реахим, Россия), 0,10 г гидрокарбоната натрия (х.ч., Реахим, Россия) в качестве минерализатора и 15 мл дистиллированной воды. Реактор герметизировали и продували азотом для удаления кислорода воздуха. Рабочее давление азота устанавливали $6,0 \pm 0,5$ МПа, реактор нагревали до 200 ± 10 °С и выдерживали 60 мин. Условия синтеза (температура 200 °С и давление 6,0 МПа) были выбраны на основании ранее проведенных исследований [14]. После окончания процесса реактор охлаждали до комнатной температуры; полученную смесь фильтровали и промывали 15-ью мл дистиллированной водой для удаления нитрат- и карбонат-ионов.

Текстурные и структурные характеристики полученного полимерного композита исследовали методами низкотемпературной адсорбции азота (Весман Coulter SA 3100, Coulter Corporation, США), просвечивающей растровой электронной микроскопии (FEI Tecnai Osiris, Tecnai Osiris, США), малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (HECUS S3-MICRO, HECUS, Австрия), рентгенофотоэлектронной спектроскопии (ЭС 2403 М-Т, СКБ АП РАН, Россия), инфракрасной спектроскопии диффузного отражения адсорбции СО (Nicolet Protege-460, Nicolet Instrument Corporation, США), хемосорбции водорода и оксида углерода (AutoChem HP, Micrometrics, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом осаждения в среде СубКВ получен образец кобальтсодержащего катализатора с содержанием кобальта 9,87 мас. % (по данным рентгенофлуоресцентного анализа), нанесенный на полимерную матрицу СПС (обозначен 10 % Со—СПС). Ранее при изучении влияния условий синтеза на строение полимера и металлсодержащих композитов на его основе было показано, что полимер после обработки в условиях синтеза катализаторов представляет собой образец, в структуре которого преобладают мезопоры с диаметром 20—80 нм [14]. В настоящей работе приводится уточнение полученных результатов.

На рис. 1а представлены изотермы адсорбции-десорбции азота для исходного полимера, обработанного в СубКВ, и катализатора 10 % Со—СПС. Полученные изотермы можно отнести к VI типу с петлей гистерезиса H4, характерной для микро-мезопористых материалов [15]. На рис. 1б показано, что в

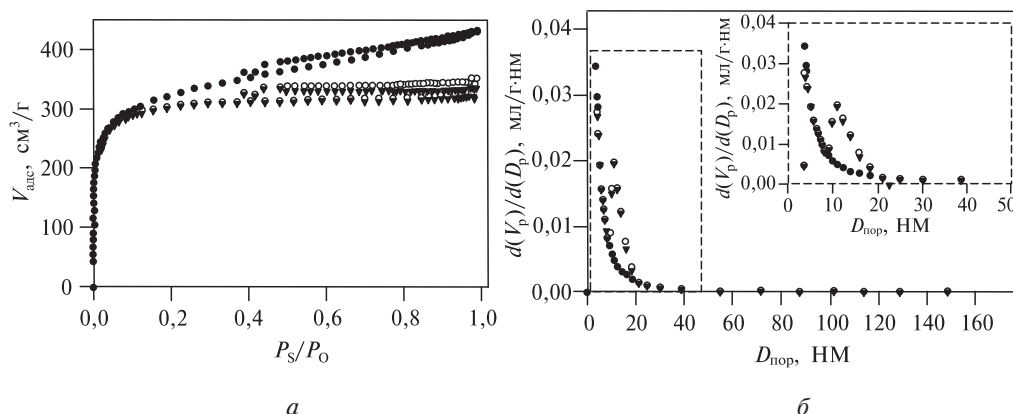


Рис. 1. Изотермы адсорбции и десорбции азота (а) и график распределения пор по размерам (б) для различных образцов полимера и катализатора:

● — исходный СПС; ○ — СПС, обработанный в условиях синтеза образцов; ▼ — катализатор 10% Co—СПС

образцах обработанного полимера и синтезированного катализатора преобладают поры с диаметром менее 10 нм и 10—20 нм. При этом в процессе нанесения кобальтсодержащей фазы, по данным низкотемпературной адсорбции азота, значительного изменения удельной площади поверхности не наблюдается (для исходного полимера удельная площадь поверхности составляет $1276 \text{ м}^2/\text{г}$, для образца катализатора — $1171 \text{ м}^2/\text{г}$). Незначительное увеличение общего объема пор (0,69 и $0,74 \text{ см}^3/\text{г}$ для СПС и 10% Co—СПС, соответственно) и площади поверхности макропор (914 и $935 \text{ м}^2/\text{г}$ для полимера и катализатора соответственно), вероятно, обусловлено формированием собственной пористой структуры металлсодержащей фазы.

Морфологию частиц кобальтсодержащей фазы изучали методом просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ). На рис. 2 (см. цв. вкладку) представлены темнопольные изображения (рис. 2а, 2б) и элементное картирование (рис. 2в, 2г) образца 10% Co—СПС. Кобальтсодержащая фаза образует нитевидные структуры, равномерно распределенные на поверхности полимерного носителя. Светлопольная микрофотография с большим увеличением представлена на рис. 2б. Средняя толщина нитей составляет 10 нм, длина нитевидных кристаллов варьируется от 100 до 600 нм. Формирование нитевидных кристаллов при осаждении металлсодержащей фазы было отмечено в работах [16—18] и связано с увеличением времени контакта носителя с осажденной фазой, что характерно для периодического режима синтеза.

Для оценки дисперсности частиц, полученных осаждением в условиях СубКВ на сверхсшитый полистирол, было проведено исследование образца 10% Co—СПС методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (рис. 3а). Для кобальтсодержащего катализатора наблюдается формирование мономодального распределения частиц по размерам со средним размером 10,8 нм (рис. 3б). Эта величина соответствует среднему размеру, если сравнить ее со средними величинами, полученными по данным ПРЭМ.

Оценку состава поверхности кобальтсодержащей фазы проводили методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (рис. 4). Моделирование спектров

Вкладка к статье М.Е. Марковой А.А. Степачёвой, В.Г. Матвеевой,
М.Г. Сульман «Структура стабилизированных в полимере
кобальтсодержащих частиц, синтезированных в субкритической воде»

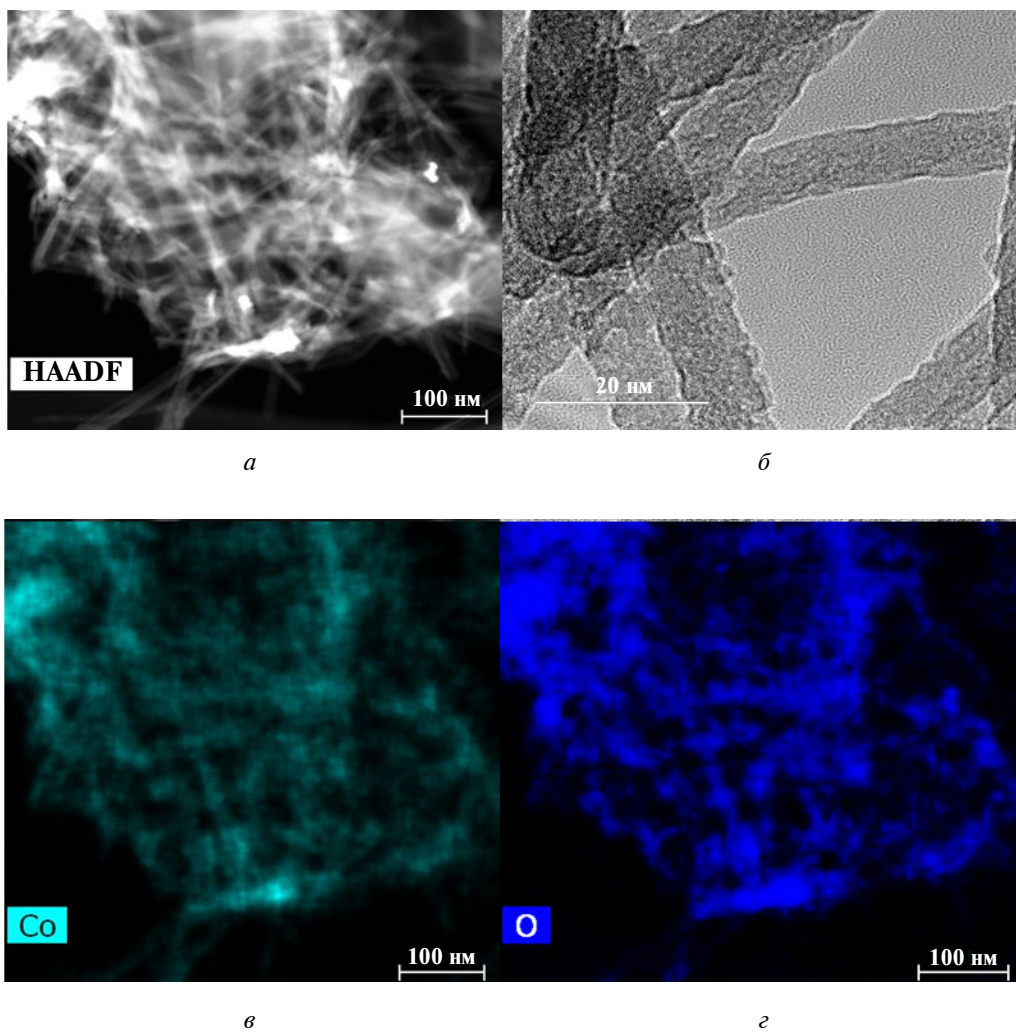


Рис. 2. Темнопольное ПРЭМ-изображение (*а, б*) и элементное картирование (*в, г*) образца 10 % Co—СПС

Вкладка к статье М.Е. Марковой А.А. Степачёвой, В.Г. Матвеевой,
 М.Г. Сульман «Структура стабилизированных в полимере
 кобальтсодержащих частиц, синтезированных в субкритической воде»

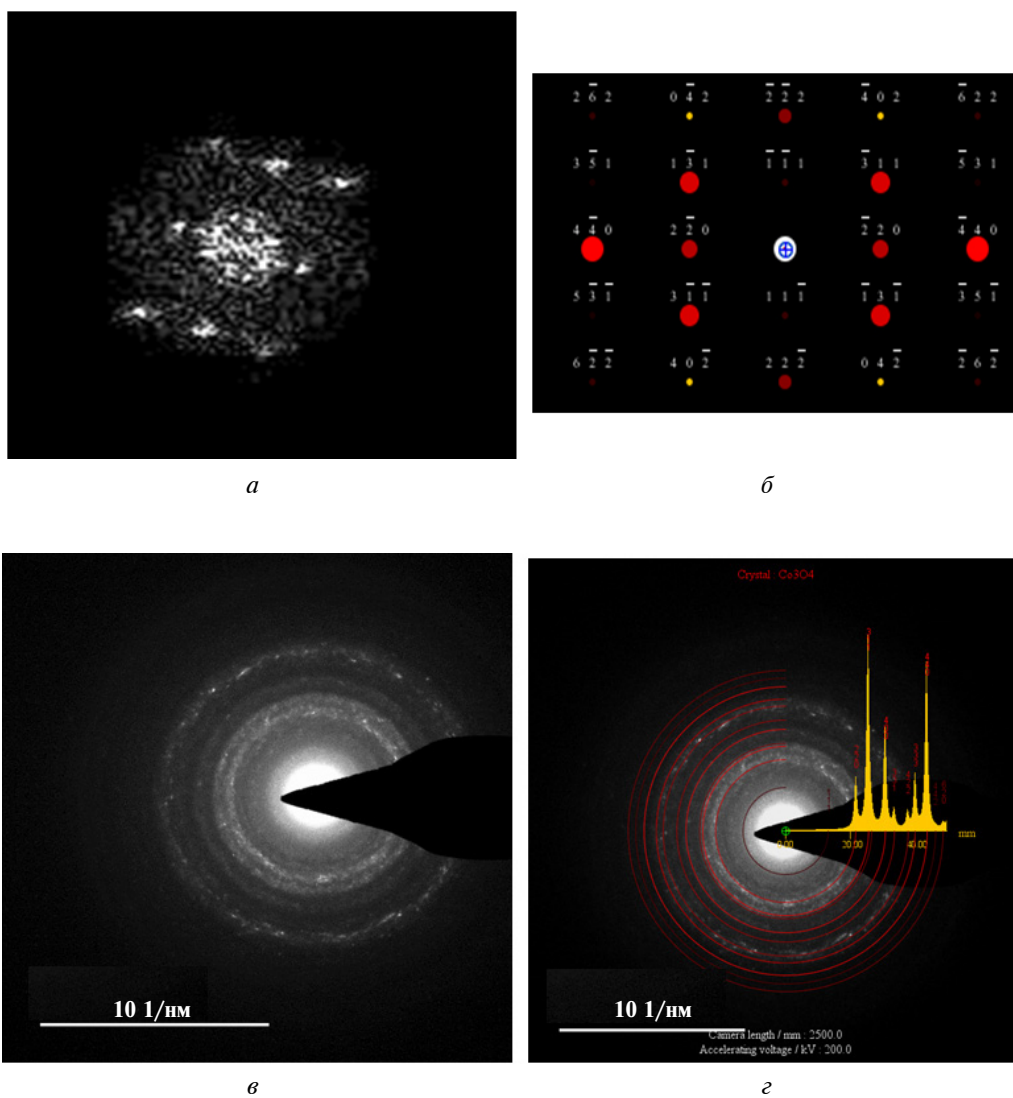


Рис. 5. Двумерный спектр Фурье (а, в), расчетная электронограмма (б) и наложение электронограммы (г) образца 10 % Co—СПС

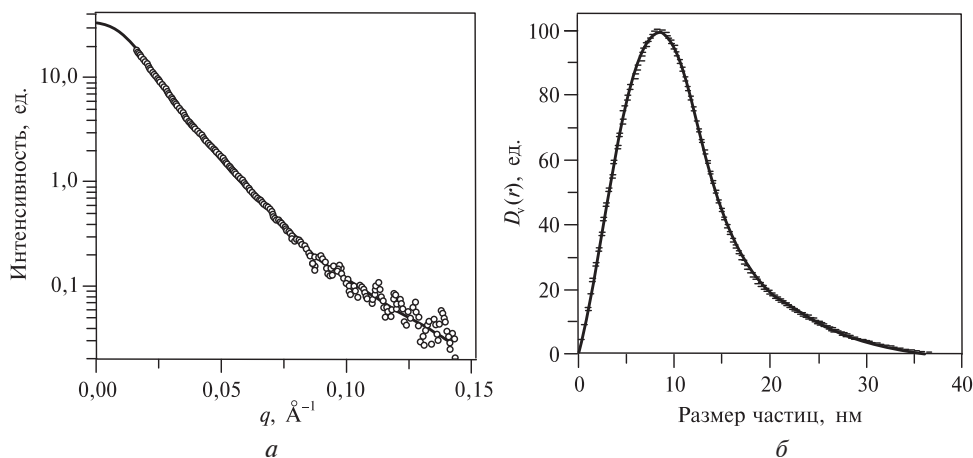


Рис. 3. Кривая малоуглового рентгеновского рассеяния для образца 10 % Co—СПС после контрастирования (а) и объёмное распределение частиц по размерам на этой основе (б)

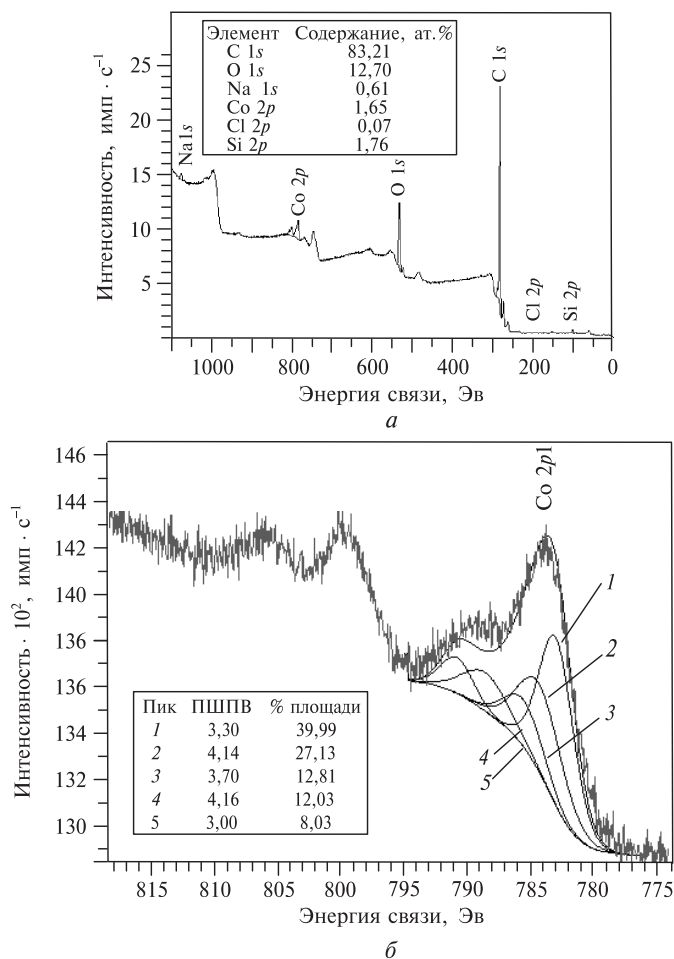


Рис. 4. Обзорный двумерный ИК-спектр Фурье (а) и спектр высокого разрешения подуровня Co 2p для образца катализатора 10%Co—СПС (б). ПШПВ — полуширина пика на половине его высоты

высокого разрешения для подуровня $Co\ 2p_{3/2}$ показало, что металлсодержащая фаза представлена смешанным оксидом кобальта Co_3O_4 [19]; состав кобальтсодержащей фазы подтверждается также данными ПРЭМ. Двумерный ИК-спектр Фурье и электронограмма (рис. 5, цв. вкладка) соответствуют соединению Co_3O_4 с пространственной группой $Fd-3m$ в ориентации 112.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование структуры и состава кобальтсодержащего катализатора с содержанием кобальта 9,87 мас. %, нанесенного на полимерную матрицу СПС в субкритической воде. Показано, что синтезированный катализатор представляет собой микро-мезопористый материал с удельной площадью поверхности 1171 m^2/g . Металлсодержащая фаза сформирована нитевидными равномерно распределенными кристаллами со средним диаметром 10 нм. Состав нанесенных кристаллов соответствует соединению Co_3O_4 .

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках стипендии Президента РФ (СП-4822.2022.1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sue K., Suzuki M., Arai K., Ohashi T., Ura H., Matsui K., Hakuta Y., Hayashi H., Watanabe M., Hiaki T. // Green Chem. 2006. Vol. 8. P. 634.
2. Gan Y.X., Jayatissa A.H., Yu Z., Chen X., Li M. // J. Nanomaterials. 2020. Vol. 2020. P. 3.
3. Cansell F., Aumonier C., Loppinet-Serani A. // Current Opinion Solid State Mater. Sci. 2003. Vol. 7. P. 331.
4. Sue K., Murata K., Kimura K., Arai K. // Green Chem. 2003. Vol. 5. P. 659.
5. Синёв М.Ю., Ивакин Ю.Д., Шашкин Д.П., Фаттахова З.Т., Пономарёва Е.А., Гордиенко Ю.А., Бычков В.Ю. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2019. Т. 14. № 3. С. 45.
6. Adschiri T., Hakuta Y., Arai K. // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. Vol. 39. P. 4901.
7. Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2019. Т. 14. № 3. С. 11.
8. Chalov K., Lugovoy Yu., Kosivtsov Yu., Stepacheva A., Sulman M., Molchanov V., Smirnov I., Panfilov V., Sulman E. // Fuel. 2017. Vol. 195. P. 159.
9. Pavoski G., Garjulli F., dos Santos C.R., Lacerda Maraes M., Soares Tenório J.A., Romano Espinosa D.C. // Materials Science and Engineering: B. 2022. Vol. 285. P. 115921.
10. Wolf M., Fischer N., Claeys M. // Chem. Catalysis. 2021. Vol. 1. Is. 5. P. 1014.
11. Wang D., Zhong M., Xue J., Wang Z., Li X., Hou B. // Fuel. 2022. Vol. 327. P. 125199.
12. Tang F., Gong D. // Inorganica Chimica Acta. 2022. Vol. 539. P. 121011.
13. Jonathan A., Dastidar R.G., Wang Ch., Dumesic J.A., Hube G.W. // Catalysis Science and Technology. 2022. Vol. 12. Is. 11. P. 3639.
14. Маркова М.Е., Степачёва А.А., Косивцов Ю.Ю., Сидоров А.И., Матвеева В.Г., Сульман М.Г. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2020. Т. 15. № 3. С. 41.
15. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodrigues-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.W. // Pure Appl. Chem. 2015. Vol. 87. No 9–10. P. 1051.
16. Kim J.S., Kim S.Y., Kim D.H., Ott R.T., Kim H.G., Lee M.H. // AIP Advances. 2015. Vol. 5. P. 077132.
17. Kim J.S., Lee M.H., Yi S., Sordelet D.J., Kühn U., Eckert J. // Philosophical Magazine Letters. 2011. Vol. 91. Is. 9. P. 582.

18. *Gagliardi L., Pierre-Louis O.* // *New J. Phys.* 2018. Vol. 20. P. 073050.
19. *Biesinger M.C., Lau L.W.M., Gerson A.R., Smart R.S.C., Payne B.P., Grosvenor A.P.* // *Applied Surface Science.* 2011. Vol. 257. P. 2717.

STRUCTURE OF POLYMER STABILIZED Co-CONTAINING PARTICLES SYNTHESIZED IN SUBCRITICAL WATER

M.E. Markova — Tver State Technical University, Tver, Russia. ORCID: 0000-0002-3860-3574. E-mail: mashulikmarkova@gmail.com

A.A. Stepacheva — Tver State Technical University, Tver, Russia. ORCID: 0000-0002-3860-3574. E-mail: mashulikmarkova@gmail.com (*for correspondence*)

V.G. Matveeva — Tver State Technical University, Tver, Russia. ORCID: 0000-0002-3291-4865. E-mail: matveeva@science.tver.ru

M.G. Sulman — Tver State Technical University, Tver, Russia. ORCID: 0000-0001-6543-617X. E-mail: sulmanmikhail@yandex.ru

In the current work, the structure and composition of the Co-containing catalyst synthesized in subcritical water was studied. The resulted catalyst is characterized by the high specific surface area. The Co-containing phase is presented by the Co_3O_4 whiskers with the 10 nm diameter and the length of 100–600 nm.

Keywords: cobalt, hypercrosslinked polystyrene, subcritical water.

ACKNOWLEDGEMENTS

The work is financially supported by the Awards of the President of the Russian Federation.

REFERENCES

1. *Sue K., Suzuki M., Arai K., Ohashi T., Ura H., Matsui K., Hakuta Y., Hayashi H., Watanabe M., Hiaki T.* // *Green Chem.* 2006. Vol. 8. P. 634.
2. *Gan Y.X., Jayatissa A.H., Yu Z., Chen X., Li M.* // *J. Nanomaterials.* 2020. Vol. 2020. P. 3.
3. *Cansell F., Aymonier C., Loppinet-Serani A.* // *Current Opinion Solid State Mater. Sci.* 2003. Vol. 7. P. 331.
4. *Sue K., Murata K., Kimura K., Arai K.* // *Green Chem.* 2003. Vol. 5. P. 659.
5. *Sinev M.Yu., Ivakin Yu.D., Shashkin D.P., Fattakhova Z.T., Ponomareva E.A., Gordienko Yu.A., Bychkov V.Yu.* // *Sverkhcriticheskie Fluidy: Teoriya i Praktika.* 2019. Vol. 14. № 3. P. 45 (*in Russ.*).
6. *Adschiri T., Hakuta Y., Arai K.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. Vol. 39. P. 4901.
7. *Zalepugin D.Yu., Tilkunova N.A., Chernyshova I.V.* // *Sverkhcriticheskie Fluidy: Teoriya i Praktika.* 2019. Vol. 14. № 3. P. 11 (*in Russ.*).
8. *Chalov K., Lugovoy Yu., Kosivtsov Yu., Stepacheva A., Sulman M., Molchanov V., Smirnov I., Panfilov V., Sulman E.* // *Fuel.* 2017. Vol. 195. P. 159.
9. *Pavoski G., Garjulli F., dos Santos C.R., Lacerda Maraes M., Soares Tenório J.A., Romano Espinosa D.C.* // *Materials Science and Engineering: B.* 2022. Vol. 285. P. 115921.
10. *Wolf M., Fischer N., Claeys M.* // *Chem. Catalysis.* 2021. Vol. 1. Is. 5. P. 1014.
11. *Wang D., Zhong M., Xue J., Wang Z., Li X., Hou B.* // *Fuel.* 2022. Vol. 327. P. 125199.

**Структура стабилизированных в полимере
кобальтсодержащих частиц, синтезированных в субкритической воде**

12. *Tang F., Gong D.* // *Inorganica Chimica Acta*. 2022. Vol. 539. P. 121011.
 13. *Jonathan A., Dastidar R.G., Wang Ch., Dumesic J.A., Hube G.W.* // *Catalysis Science and Technology*. 2022. Vol. 12. Is. 11. P. 3639.
 14. *Markova M.E., Stepacheva A.A., Kosivtsov Yu.Yu., Sidorov A.I., Matveeva V.G., Sulman M.G.* // *Sverkhkriticheskie Fluidy: Teoriya i Praktika*. 2020. Vol. 15. № 3. P. 41 (*in Russ.*).
 15. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodrigues-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.W.* // *Pure Appl. Chem*. 2015. Vol. 87. No 9–10. P. 1051.
 16. *Kim J.S., Kim S.Y., Kim D.H., Ott R.T., Kim H.G., Lee M.H.* // *AIP Advances*. 2015. Vol. 5. P. 077132.
 17. *Kim J.S., Lee M.H., Yi S., Sordelet D. J., Kühn U., Eckert J.* // *Philosophical Magazine Letters*. 2011. Vol. 91. Is. 9. P. 582.
 18. *Gagliardi L., Pierre-Louis O.* // *New J. Phys.* 2018. Vol. 20. P. 073050.
 19. *Biesinger M.C., Lau L.W.M., Gerson A.R., Smart R.S.C., Payne B.P., Grosvenor A.P.* // *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257. P. 2717.
-
-