

УДК 544.22

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Ru КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА

А.Е. Филатова, И.Ю. Тямина, А.И. Сидоров, А.В. Быков,  
В.Г. Матвеева, Э.М. Сульман, М.Е. Григорьев

Тверской государственной технической университет, г. Тверь

Работа посвящена исследованию физико-химических свойств Ru катализаторов на основе сверхсшитого полистирола. Была разработана методика синтеза Ru-содержащих катализаторов на основе полимерной матрицы сверхсшитого полистирола. Был проведен широкий спектр физико-химических исследований полученных катализаторов.

**Ключевые слова:** *сверхсшитый полистирол, катализаторы, рутениевые катализаторы, наночастицы рутения.*

Сверхсшитый полистирол (СПС) является первым представителем нового класса полимерных сеток, что обусловлено его уникальной топологией и рядом необычных свойств [1; 2]. Жесткие сверхсшитые полимеры обладают весьма большой внутренней поверхностью, обычно 1000 – 1500 м<sup>2</sup>/г, а также способностью к набуханию в любой жидкой среде, в том числе и в осадителях для исходного полимера [3]. СПС способен контролировать рост наночастиц металла внутри своих полостей. Это обстоятельство является чрезвычайно перспективным для создания новых каталитических систем на основе данного полимера [4–7]. В этом случае СПС играет роль как наноструктурированной матрицы для контроля за ростом частиц, так и носителя для каталитически активных частиц. Матрица СПС, использованная в данной работе (MN 270, без функциональных групп) для формирования наночастиц Ru, обладает следующими характеристиками: формальная степень сшивки 200%, внутренняя поверхность 1250 м<sup>2</sup>/г, узкое распределение пор по размерам с максимумом около 4 нм, - размер гранул полимера от 0.2 до 0.4 мм. Для исследования физико-химических свойств катализатора на основе СПС были синтезированы рутенийсодержащие катализаторы с разным содержанием рутения. Схема синтеза катализатора отражена на рис. 1. Полученные катализаторы были протестированы в следующих каталитических системах: гидрирование D-сорбита, гидрирование D-глюкозы [4], гидрогенолиз целлюлозы [5; 6] и гидрирование нитробензола [7]. Для изучения физико-химических свойств синтезированных катализаторов были проведены следующие исследования: термогравиметрический анализ носителей, рентген-

фотоэлектронный анализ и исследование методом ИК-спектроскопии, анализ удельной поверхности и пористости катализатора.



Р и с . 1 . Синтез Ru-содержащих катализаторов

Исследования рутенийсодержащих катализаторов на основе СПС методом ИК-спектроскопии показали, что полученные спектры находятся в соответствии со спектром сверхсшитого полистирола, представленного в литературных данных [8; 9]. Сравнение ИК-спектров не восстановленного и восстановленного катализаторов ещё раз подтверждает стабильность носителя.

Были проведены исследования используемого катализатора методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Результаты анализа поверхности образцов катализаторов показывают практически полное отсутствие хлора на поверхности зерна катализатора, что говорит о полном превращении прекурсора ( $\text{Ru(OH)Cl}_3$ ) в соединение, не содержащее хлор. Одновременно с этим наблюдается увеличение содержания кислорода более чем на 22 % ат. по сравнению с исходной матрицей. Поскольку полимерная матрица в достаточной степени химически инертна, можно предположить, что большая часть кислорода, вошедшая в состав восстановленного катализатора, принадлежит соединению рутения. Так как для всех катализаторов на поверхности Ru присутствует в двух валентных состояниях Ru(0) и Ru(IV), то это дает основания говорить о формировании двух типов активных центров.

Определение удельной поверхности и пористости синтезированного катализатора было проведено методом низкотемпературной адсорбции азота. При использовании данного метода были получены изотермы адсорбции–десорбции образцов и значения их удельной поверхности. Полученные результаты показали,

что изотерму низкотемпературной адсорбции–десорбции для 3 % Ru СПС MN 270 можно отнести к I (H4) типу. Изотерма низкотемпературной адсорбции – десорбции для СПС MN 270 так же соответствует I (H4) типу. Такие изотермы характеризуются большой величиной микропористости. Как видно из полученных данных, эти изотермы характеризуются петлей гистерезиса, которая указывает на то, что при синтезе исследуемых катализаторов происходит процесс блокировки пор формирующимися Ru-содержащими частицами, что, в свою очередь, приводит к затруднению испарения адсорбата из пор, после его капиллярной конденсации, при понижении относительного давления  $P_s/P_0$  (рис. 2).

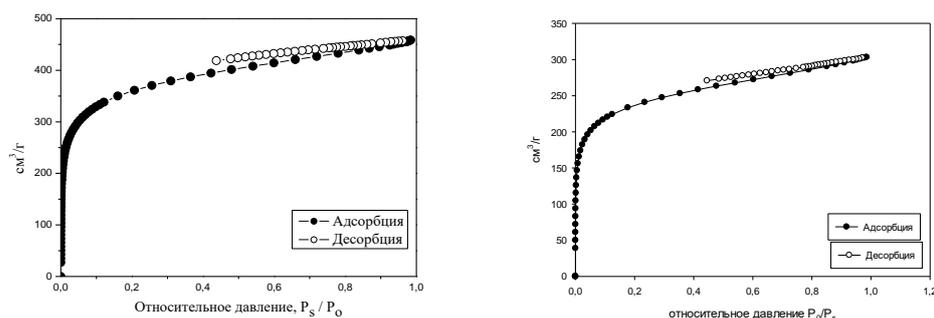


Рис. 2. Изотерма низкотемпературной адсорбции–десорбции азота исходного носителя для СПС MN 270 (а) и исследуемого катализатора 3 % Ru СПС MN 270 (б)

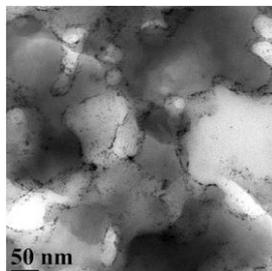


Рис. 3. ПЭМ изображение образца катализатора 3 % Ru СПС MN 270

Определение среднего диаметра частиц металла активной фазы и распределение их в объеме катализатора осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопии. ПЭМ изображение представлено на рис. 3. Средний диаметр рутенийсодержащих частиц составил  $1.4 \pm 0.3$  нм. Обработка полученных данных позволила построить количественное распределение частиц в зависимости от их размера в виде гистограммы (рис. 4). Результат свидетельствует о достаточно узком распределении частиц в пределах от 0.9 до 1.9 нм. Для исследования структуры наночастиц металла пользовались

режимом высокого разрешения. На рис. 5 показано изображение высокого разрешения Ru-содержащей наночастицы в условиях дефокусировки объективной линзы, близкой к шерцеровской. Проанализировав представленное изображение, можно отметить, что металлосодержащая наночастица имеет вытянутую эллипсоидную форму с размерами около  $1 \times 2$  нм.

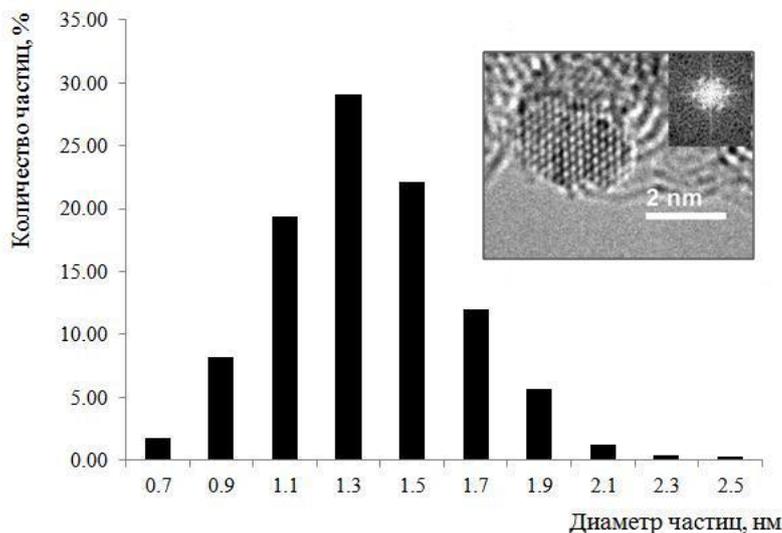


Рис. 4. Количественное распределение частиц от их размера, изображение высокого разрешения и Фурье-картины, полученные для отдельной рутенийсодержащей частицы катализатора 3 % Ru/СПС MN 270

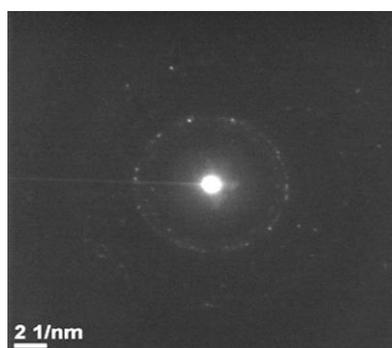


Рис. 5. Электронограмма, полученная от Ru-содержащей наночастицы катализатора 3 % Ru/СПС MN 270

Фазовый состав образца определяли методом электронографии. Особенностью электронографического исследования является наблюдение дифракционных картин с большой площади ( $\approx 0.5$  мм<sup>2</sup>). Это позволяет тестировать однофазность синтезируемого вещества с большой выборкой материала, сопоставимой при исследовании методом порошковой рентгеновской дифракции. Сделанные электронограммы

для Ru-содержащей частицы (рис. 5) представляют собой набор круговых дифракционных колец с равномерным распределением интенсивности. Это соответствует дифракции электронов на поликристаллической структуре с изотропным распределением ориентаций кристаллов (отсутствие текстуры).

Кроме того, был проведен ряд экспериментов, которые показали высокую стабильность катализатора при его пятикратном использовании в различных химических процессах [4–7]. Физико-химические исследования носителей и катализаторов показали, что формирование Ru-содержащих наночастиц происходит в микро-, мезопорах и в приповерхностных слоях полимерного носителя. Сформированные наночастицы имеют смешанную природу и содержат как Ru(0) так и соединения Ru(IV). Установлено, что наиболее эффективный катализатор Ru/СПС MN 270, а наночастицы активной фазы монодисперсны и имеют средний диаметр  $1.4 \pm 0.3$  нм.

Работа была выполнена в рамках проектов 16-38-00-342, 15-38-20345, 16-08-00401, 15-08-00455, финансируемых РФФИ, и 13-08-00126, финансируемого РНФ.

#### Список литературы

1. Griggs L.P., Post A., White E.R. et al. // *Anal. Biochem.* 1971. V.43. P. 369–381.
2. Царев Н.И., Царев В.И., Катраков И.Б. Практическая газовая хроматография: уч.-мет. пособие для студ. хим. ф-та по спецкурсу «Газохроматографические методы анализа». Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2000. 156 с.
3. Givry S., Christophe Bliard Ch., Duchiron F. // *Carbohydr. Res.* 2007. V. 342. P. 859-864.
4. Григорьев М.Е. Исследование катализатора Ru/полимерная матрица в жидкфазном гидрировании D-глюкозы до D-сорбита: дис. ... канд. хим. наук. Тверь, 2012. 145 с.
5. Филатова А.Е. Физико-химические основы гидрогенолиза целлюлозы: дис. ... канд. хим. наук. Тверь, 2016. 126 с.
6. Манаенков О.В., Макеева О.Ю., Филатова А.Е. и др. // *Научно-техн. вестн. Поволжья.* 2012. № 6. С. 54–58.
7. Ракитин М.Ю., Долуда В.Ю. Тянина А.А. и др. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика.* 2016. Т. 1, С № 3. 10–16.
8. Pastukhov A.V., Tsyurupa M.P., Davankov V.A. // *Polym. Sci. Part B.* 1999. V. 37. P. 2324-2333.
9. Buyi L., Su F., Luo H., Liang L., Tan B. // *Microp. Mesop. Mat.* 2011. V. 138. P. 207–214.

## PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF Ru CATALYSTS ON THE BASIS OF HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE

A.E. Filatova, I.Yu. Tiamina, A.I. Sidorov, A.V. Bykov, V.G. Matveeva,  
E.M. Sulman, M.E. Grigoriev

Tver State Technical University, Tver

The work is devoted to investigation of physicochemical properties of Ru catalysts on the basis of hypercrosslinked polystyrene. Methodology was developed for the synthesis of Ru-containing catalysts based on polymeric matrix hypercrosslinked polystyrene. Was held a wide range of physicochemical studies of the resulting catalysts.

**Keywords:** *hypercrosslinked polystyrene, catalysts, ruthenium catalysts, nanoparticles ruthenium.*

*Об авторах:*

ФИЛАТОВА Анастасия Евгеньевна – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет (ТвГТУ), e-mail: afilatowa@mail.ru

ТЯМИНА Ирина Юрьевна – инженер кафедры биотехнологии и химии, ТвГТУ

СИДОРОВ Александр Иванович – кандидат химических наук, профессор кафедры биотехнологии и химии, ТвГТУ.

БЫКОВ Алексей Владимирович – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии, ТвГТУ.

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры биотехнологии и химии, ТвГТУ

СУЛЬМАН Эсфирь Михайловна – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой биотехнологии и химии, ТвГТУ, e-mail: sulman@online.tver.ru.

ГРИГОРЬЕВ Максим Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии, ТвГТУ.

Поступила в редакцию 25 января 2017 г.