

УДК 544.032.7

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ CeO_2 , СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

А. А. Кравцов, Н. С. Семенова, А. В. Блинов, М. А. Ясная, Д. Г. Селеменова

INVESTIGATION OF ACID-BASE PROPERTIES OF THE SURFACE OF CeO_2 NANOPARTICLES SYNTHESIZED BY SOL-GEL METHOD

A. A. Kravtsov, N. S. Semenova, A. V. Blinov, M. A. Yasnaya, D. G. Selemeneva

Золь-гель методом осуществлен синтез наноразмерного CeO_2 . Были определены оптимальные условия получения устойчивых гелей CeO_2 . Структуру и фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа. Полученные образцы представляли собой диоксид церия с кубической гранцентрированной кристаллической решеткой. Посредством индикаторного метода исследованы кислотно-основные свойства поверхности наноразмерного CeO_2 , синтезированного из различных прекурсоров. Адсорбция индикаторов на поверхности оксидов позволяет определить качественный состав и концентрацию активных центров на поверхности оксида, а также распределение активных центров по силе. Обработка результатов, полученных на основании исследования природы и концентрации активных центров на поверхности образцов CeO_2 , прокаленных при температурах больше 400°C , позволило выделить активные центры, концентрация которых значительно изменяется с изменением температуры прокаливания. Это активные центры с $\text{pKa} = 3,8$, $\text{pKa} = 5,2$, $\text{pKa} = 6,4$ и $\text{pKa} = 9,4$. Для образцов, прокаленных при различных температурах, концентрация активных центров с основной природой выше, чем концентрация кислотных и нейтральных активных центров. При температуре прокаливания менее 800°C преимущественно происходит образование вакансий кислорода за счет удаления кислорода с поверхности CeO_2 . Удаление атомов церия с поверхности начинается при более высоких температурах.

Nano-sized CeO_2 was synthesized by the sol-gel method. The optimal conditions for stable CeO_2 gels obtaining were determined. The structure and phase composition of the samples were studied by X-ray diffraction. Obtained samples consisted of ceria with face-centered cubic crystal lattice. Acid-base properties of the nano CeO_2 surface were investigated by the indicator method. Adsorption of indicators on the surface of oxides allows determining the qualitative composition and concentration of active sites on the oxide surface, and distribution of active sites by the force. Processing of the results based on study of CeO_2 samples, calcined at temperatures above 400°C , allowed identifying the active sites, whose concentration varies significantly with changing the calcination temperature. That was active sites with $\text{pKa} = 3.8$, $\text{pKa} = 5.2$, $\text{pKa} = 6.4$ and $\text{pKa} = 9.4$. For the samples calcined at different temperatures the concentration of basic active sites is higher than the concentration of acid and neutral active sites. When the calcination temperature is below 800°C , mainly the formation of oxygen vacancies occurs due to the removal of oxygen from the surface of CeO_2 . Removal of cerium atoms from the surface begins at higher temperatures.

Ключевые слова: наночастицы CeO_2 , золь-гель метод, рентгенофазовый анализ, кислотно-основные свойства, индикаторный метод.

Keywords: CeO_2 nanoparticles, sol-gel method, X-ray analysis, acid-base properties, indicator method.

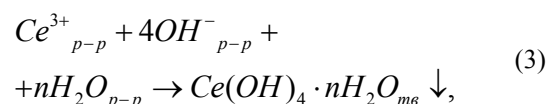
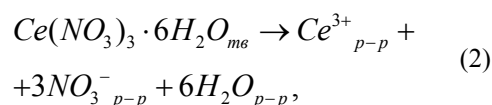
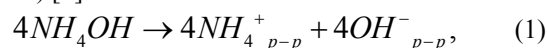
На сегодняшний день многие авторы уделяют внимание наноразмерному оксиду церия. Это обусловлено его уникальными физико-химическими свойствами [1]. CeO_2 имеет перспективы применения для химических сенсоров, в качестве легирующей примеси в матрицах других материалов [2; 3]. Как примесь, оксид церия привлекает внимание, в связи с его особыми оптическими и каталитическими свойствами, вытекающими из наличия экранированных $4f$ -уровней, и окислительно-восстановительной пары $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ [4].

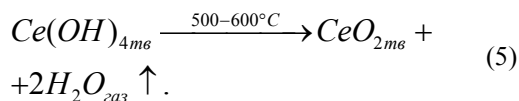
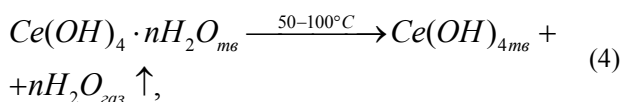
Для оксидов церия характерна высокая каталитическая активность [5 – 7]. Поверхностное состояние наноразмерных материалов оказывает сильное влияние на их каталитические свойства, в связи с чем актуальной задачей является изучение кислотно-основных свойств поверхности наноразмерного CeO_2 [8].

Синтез наночастиц диоксида церия был осуществлен золь-гель методом. В качестве прекурсоров использовали сульфат церия (IV) и нитрат церия (III). Для осаждения гидроксида церия из нитрата церия

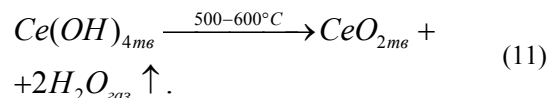
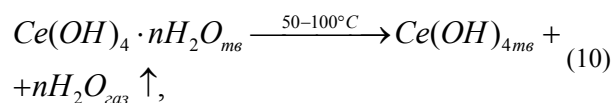
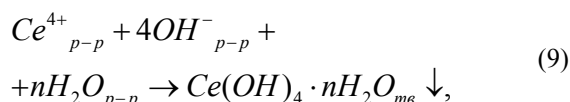
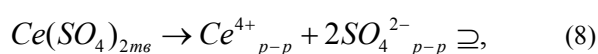
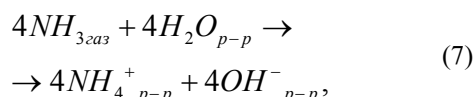
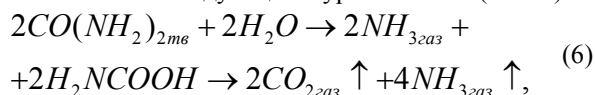
использовали аммиак, для осаждения из сульфата церия был использован карбамид. Методика синтеза состояла из следующих стадий: приготовление растворов исходных регентов, синтез геля $\text{Ce}(\text{OH})_4$, отмывка центрифугированием, прокаливание полученного гидроксида церия при температурах 125, 250, 500, 800°C .

Уравнения реакций, протекающих в процессе получения оксида церия из нитрата церия, представлены ниже (1–5) [9]:





Процесс получения оксида церия из сульфата церия описывается следующими уравнениями (6 – 11):



Структуру и фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа. Дифрактограммы образцов гелей гидроксида церия, синтезированных из нитрата церия и прокаленных при различных температурах представлены на рис. 1. На дифрактограммах присутствуют пики, характерные для диоксида церия с кубической гранцентрированной кристаллической решеткой.

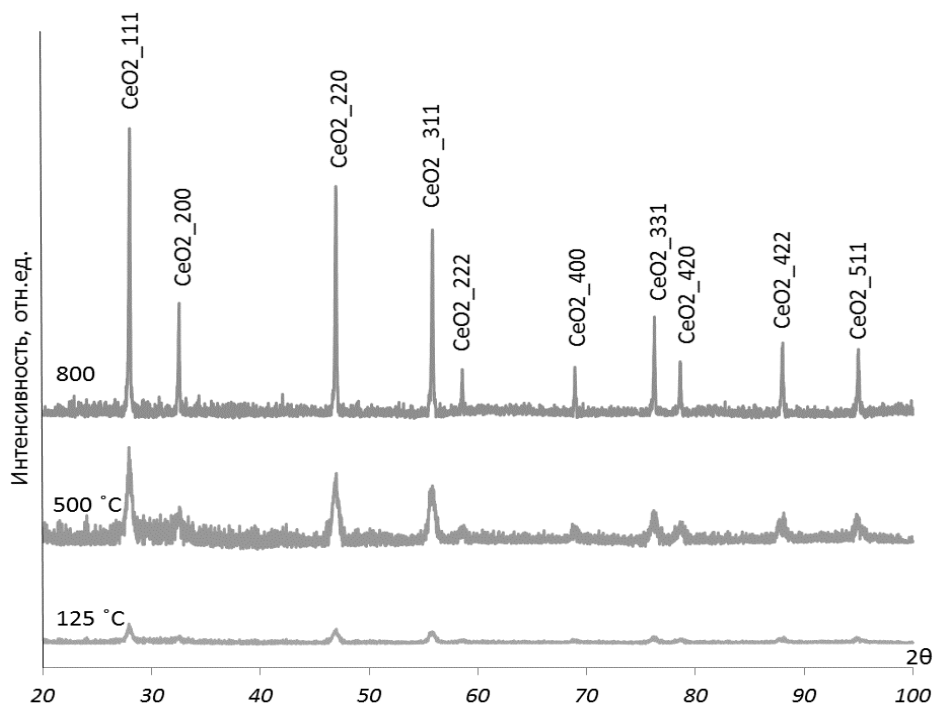


Рис. 1. Дифрактограммы образцов гелей гидроксида церия, полученных из нитрата церия, прокаленных при температурах от 125 до 800 °С

Образец, высушенный при 125 °С, имеет малоинтенсивные и уширенные характеристические пики, что свидетельствует об аморфности его структуры.

С увеличением температуры прокаливания интенсивность характеристических пиков увеличивается, что связано с увеличением доли кристаллизовавшегося оксида церия.

Дифрактограммы образцов гелей $Ce(OH)_4$, полученных из сульфата церия имеют аналогичный вид.

Для определения диаметра частиц CeO_2 , образцы гелей, прокаленных при 500 °С, были редиспергированы в воде и исследованы с помощью акустической

спектроскопии на комплексе для диагностики суспензий методом акустической спектроскопии и электроакустического эффекта DTI DT1202. На рис. 2 представлены гистограммы распределения по размерам образцов наноразмерного CeO_2 , синтезированных из нитрата и сульфата церия, прокаленных при 500 °С.

Как видно из представленных гистограмм, средний диаметр частиц оксида церия в образце, синтезированном из нитрата церия, составил 8 нм. Для образца, синтезированного из сульфата, средний диаметр частиц составил порядка 350 нм.

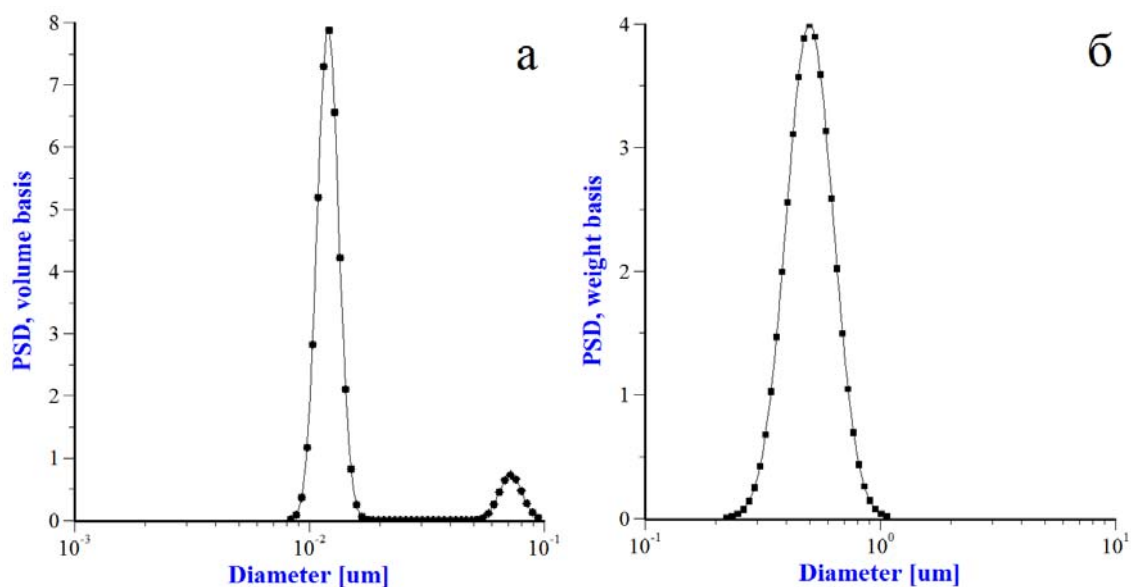


Рис. 2. Гистограммы распределения частиц по размерам в суспензиях редиспергированных в воде образцов CeO_2 , синтезированных из нитрата (а) и сульфата церия (б), прокаленных при 500°C

Для исследования кислотно-основных свойств поверхности полученных образцов CeO_2 , гидратированных и безводных, использовали индикаторный метод. Адсорбция индикаторов на поверхности оксидов позволяет определить качественный состав и кон-

центрацию активных центров на поверхности оксида, а также распределение активных центров по силе.

Вещества и реактивы, которые использовались для приготовления растворов индикаторов, представлены в таблице 1. Для каждого индикатора вначале готовился исходный раствор.

Таблица 1

Исходные вещества и реактивы для проведения индикаторного анализа

№ п/п	Название	Формула	Класс чистоты	ГОСТ или ТУ
1	Бриллиантовый зеленый	$\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_4$	ч.д.а.	ТУ 6 – 09 – 4278 – 88
2	Фуксин основной	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{Cl}$	ч.	ТУ 6 – 09 – 3804 – 82
3	Метилловый оранжевый	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{SNa}$	ч.д.а.	ТУ 6 – 09 – 5171 – 84
4	Бромфеноловый синий	$\text{C}_{19}\text{H}_9\text{Br}_4\text{O}_5\text{SNa}$	ч.д.а.	ТУ 6 – 09 – 1058 – 76
5	Метилловый красный	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$	ч.д.а.	ТУ 6 – 09 – 5169 – 84
6	Бромкрезоловый пурпурный	$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S}$	ч.д.а.	ТУ 6 – 09 – 1386 – 76
7	Бромтимоловый синий	$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S}$	ч.д.а.	ТУ 6 – 09 – 2086 – 80
8	Нейтральный красный	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{Cl}$	ч.д.а.	ТУ 6 – 09 – 07 – 1634 – 87
9	Фенолфталеин	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$	ч.д.а.	ГОСТ 5850 – 72
10	Ализариновый красный	$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NaO}_7\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$	ч.д.а.	ТУ 6 – 09 – 07 – 1598 – 87
11	Индигокармин	$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$	ч.д.а.	ТУ 6 – 09 – 714 – 71
12	Спирт этиловый, 95 %	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	экстра	ГОСТ Р 51723 – 2001
13	Вода дистиллированная	H_2O	–	ГОСТ 6709 – 72

В таблице 2 приведены массы навесок индикаторов, необходимые для приготовления исходных растворов индикаторов.

Массы навесок для приготовления растворов индикаторов

№ п/п	Название индикатора	Молярная масса, г/моль	Масса навески, г	Растворитель
1	Бриллиантовый зеленый	475,60	0,1	Этанол
2	Фуксин основной	323,83	0,1	50 % этанол
3	Метиловый оранжевый	327,32	0,1	Вода
4	Бромфеноловый синий	669,96	0,1	20 % этанол
5	Метиловый красный	296,30	0,1	60 % этанол
6	Бромкрезоловый пурпурный	557,30	0,1	20 % этанол
7	Бромтимоловый синий	624,38	0,1	20 % этанол
8	Нейтральный красный	288,78	0,1	60 % этанол
9	Фенолфталеин	318,23	0,1	60 % этанол
10	Ализариновый красный	360,27	0,1	Вода
11	Индигокармин	422,38	0,25	50 % этанол

Методика проведения анализа кислотно-основных свойств:

Для каждого индикатора готовились пять проб:

1. Три параллельных пробы (0,1 г порошка анализируемого оксида + 3 мл индикатора).

2. Холостая проба (0,1 г порошка анализируемого оксида + 2 мл воды дистиллированной).

3. Раствор чистого индикатора объемом 3 мл.

Пробы тщательно перемешивались и выдерживались в течение суток при температуре 20 °С. Затем перед измерением в три параллельные пробы и пробы чистого индикатора добавлялось по 2 мл воды и про-

бы перемешивались, а в холостую пробу добавлялось 3 мл индикатора, после чего проба также перемешивалась. Полученные растворы, содержащие навеску исследуемого порошка, центрифугировались в течение 3 минут при 9000 об/мин. Подготовленные таким образом растворы использовались для дальнейших исследований на спектрофотометре.

Набор используемых индикаторов позволял регистрировать кислотно-основные свойства в диапазоне рКа от 1,3 до 12,8. Некоторые характеристики использованных индикаторов приведены в таблице 3.

Таблица 3

Основные характеристики использованных индикаторов

№ п/п	Индикатор	рКа	Длина волны максимального поглощения, λ, нм
1	Бриллиантовый зеленый	1,3	610
2	Фуксин основной	2,1	540
3	Метиловый оранжевый	3,46	464
4	Бромфеноловый синий	4,1	590
5	Метиловый красный	5,2	530
6	Бромкрезоловый пурпурный	6,4	540
7	Бромтимоловый синий	7,4	540
8	Нейтральный красный	9,2	430
9	Фенолфталеин	9,4	440
10	Ализариновый красный	10,5	425
11	Индигокармин	12,8	610

Количественное определение центров адсорбции (а, ммоль/г) проводилось спектрофотометрическим методом в УФ и видимой областях спектра.

Исследуемые растворы подвергались спектрофотометрии в кюветах толщиной 1 мм относительно дистиллированной воды на спектрофотометре «UNICO 2802 S» при длине волны, соответствующей максимуму поглощения каждого индикатора (таблица 3).

По полученным данным проводился расчет удельной адсорбции и строилась ее зависимость от рКа.

Расчет удельной адсорбции g, моль / г:

$$g = \frac{cV}{D_0} \cdot \left| \frac{D_0 - D_1}{a_1} \pm \frac{D_0 - D_2}{a_2} \right| \quad (12)$$

где с – концентрация индикатора, моль/дм³; V – объем пробы, дм³; D₀ – оптическая плотность исходного индикатора; D₁ – оптическая плотность индикатора по-

сле сорбции образцом; D_2 – оптическая плотность холостой пробы (растворитель + образец материала); a_1, a_2 – навески образца, г.

При проведении расчета следует учитывать, что если $D_1 > D_0$ и $D_2 < D_0$ или $D_1 < D_0$ и $D_2 > D_0$, то берется знак «+», а если $D_1 > D_0$ и $D_2 > D_0$ или $D_1 < D_0$ и $D_2 < D_0$, то берется знак «-».

Погрешность измерения прибором не превышала 1%. Данная методика позволила провести оценку

общих кислотно-основных свойств поверхности оксида с дифференциацией реакционных центров по силе в зависимости от рКа используемых индикаторов.

До температуры разложения синтезированные образцы существуют в виде $Ce(OH)_4$, который является амфотерным соединением. Возможные типы кислотно-основных центров на поверхности гидратированного оксида церия схематично представлены на рис. 3.

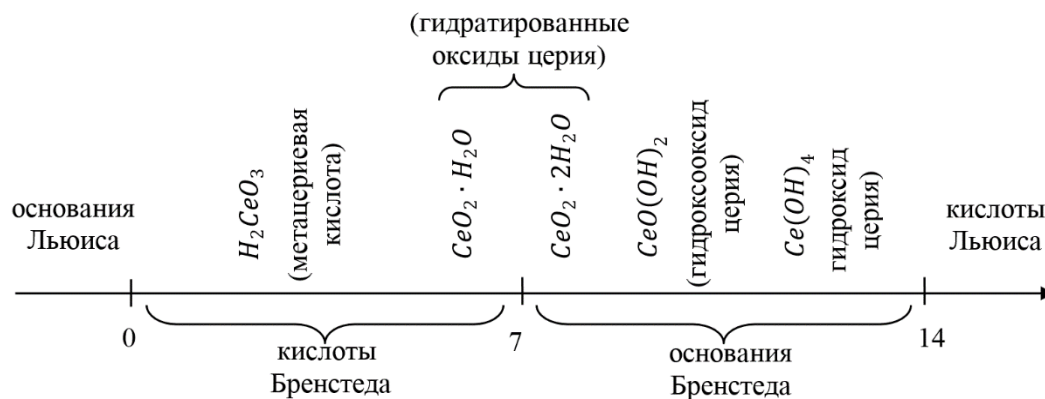


Рис. 3. Типы кислотно-основных центров на поверхности $CeO_2 \cdot nH_2O$

В литературных источниках указывается что при температурах выше 500 – 600 °С происходит полное разложение гидроксидов церия до его оксида [9]. В связи с этим, экспериментальные данные были разделены на 2 группы:

а) образцы, прокаленные при температуре ниже температуры разложения $Ce(OH)_4$;

б) образцы, прокаленные при температурах выше температуры разложения $Ce(OH)_4$.

На рис. 4 и 5 представлены результаты исследования кислотно-основных свойств поверхности образцов гидратированного оксида церия, полученных из нитрата и сульфата церия, прокаленных при температурах 125 и 250 °С.

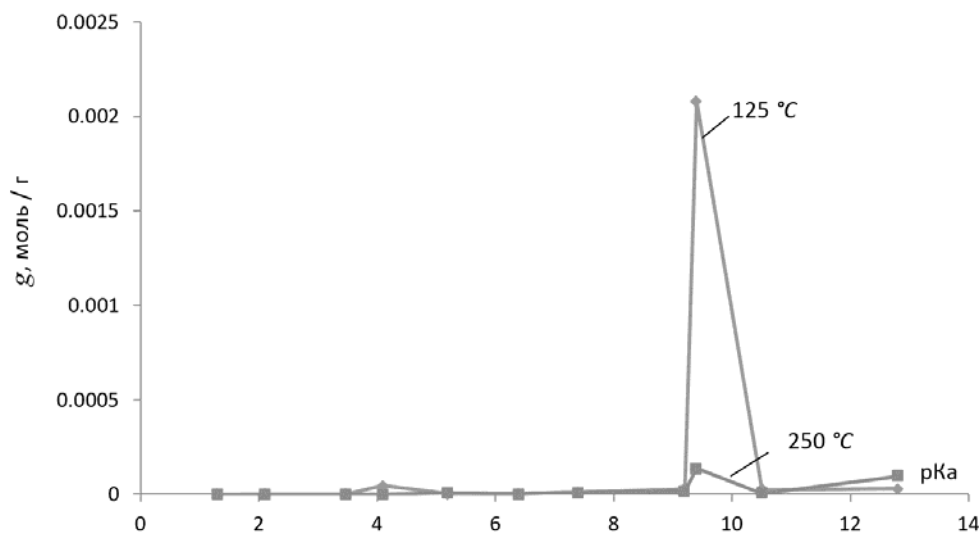


Рис. 4. Результаты исследования кислотно-основных свойств поверхности образцов гидратированного оксида церия, полученных из нитрата церия, прокаленных при 125 и 250 °С

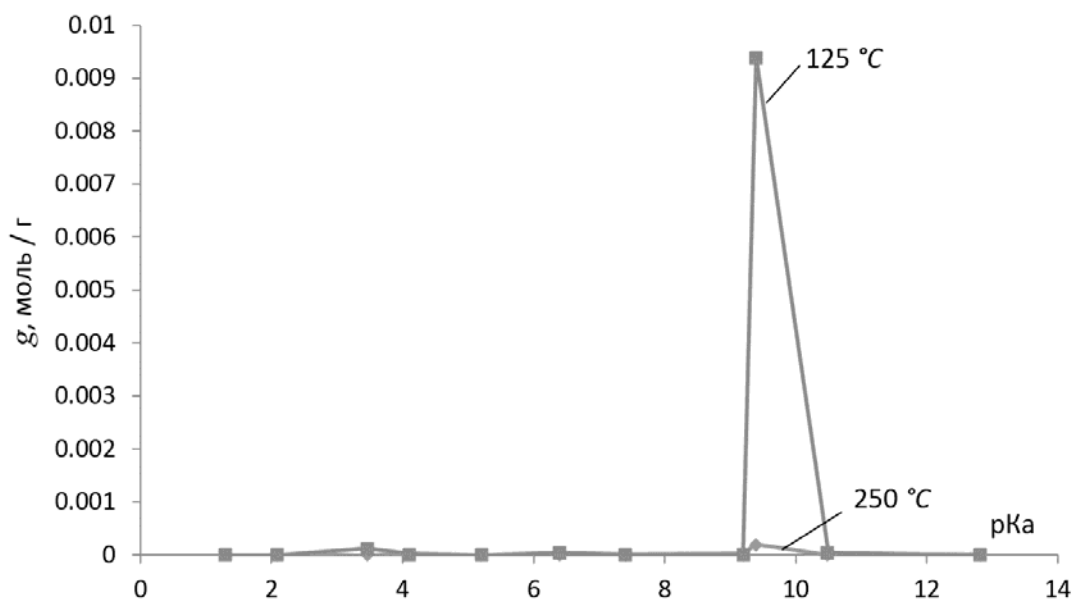


Рис. 5. Результаты исследования кислотно-основных свойств поверхности образцов гидратированного оксида церия, полученных из сульфата церия, прокаленных при 125 и 250 °C

Как следует из рис. 4 и 5, вне зависимости от способа получения оксида церия, преобладают активные центры, имеющие основную природу. При увеличении температуры прокаливания от 125 °C до 250 °C происходит резкое уменьшение концентрации основных центров, вследствие частичного разложения гидроксида церия до оксида церия (IV). При температурах прокаливания выше 500 °C происходит полное разложение гидроксида церия до безводного оксида. Возможные типы кислотно-основных центров на поверхности CeO_2 при температурах прокаливания 500, 650 и 800 °C схематично представлены на рис. 6. Роль кислот и оснований Льюиса и Бренстеда начинают выполнять вакансии кислорода и церия.

Процессы образования вакансий при прокаливании оксида церия описываются уравнениями (12) и (13):

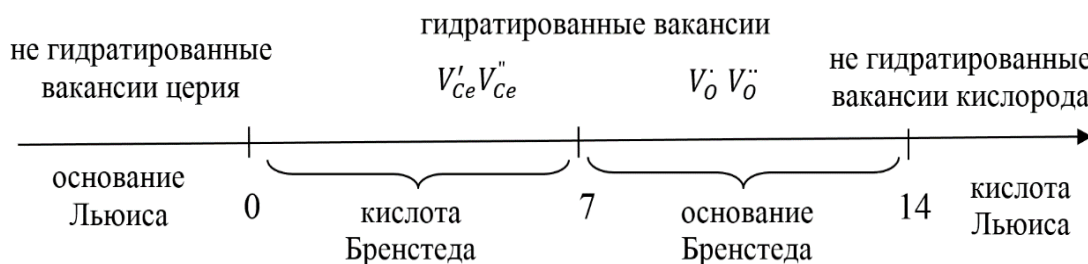
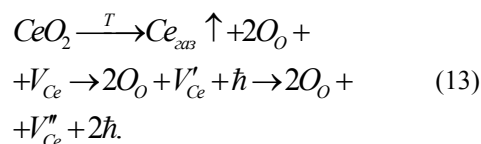
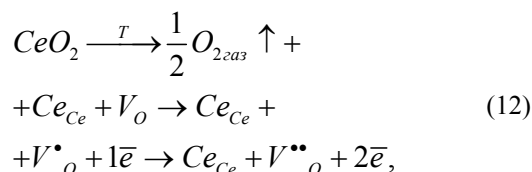


Рис. 6. Типы кислотно-основных центров на поверхности CeO_2 при температурах прокаливания 500, 650 и 800 °C

Обработка результатов, полученных на основании исследования природы и концентрации активных центров на поверхности образцов CeO_2 , прокаленных при температурах больше 500 °C, позволило выделить активные центры, концентрация которых значительно изменяется с изменением температуры прокаливания.

Это активные центры с $pK_a = 3,8$, $pK_a = 5,2$, $pK_a = 6,4$ и $pK_a = 9,4$.

На рис. 7 и 8 представлены гистограммы изменения концентрации активных центров при температурах прокаливания от 500 до 800 °C для образцов CeO_2 , полученных из нитрата и сульфата церия.

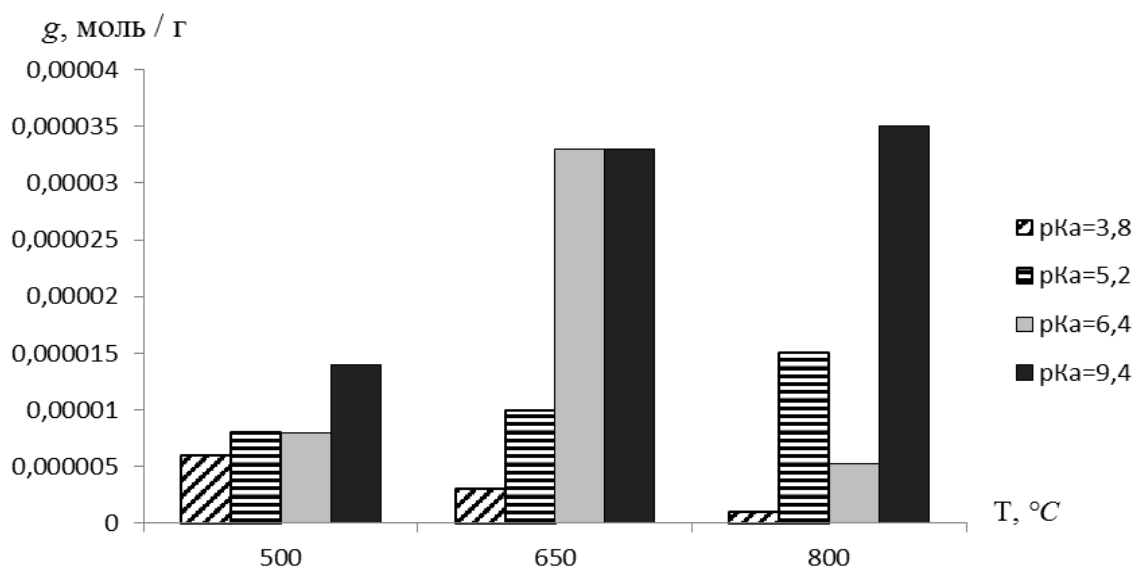


Рис. 7. Изменение концентрации активных центров с различными значениями pK_a на поверхности образцов оксида церия, полученных из нитрата церия, прокаленных при температурах от 500 до 800 °С

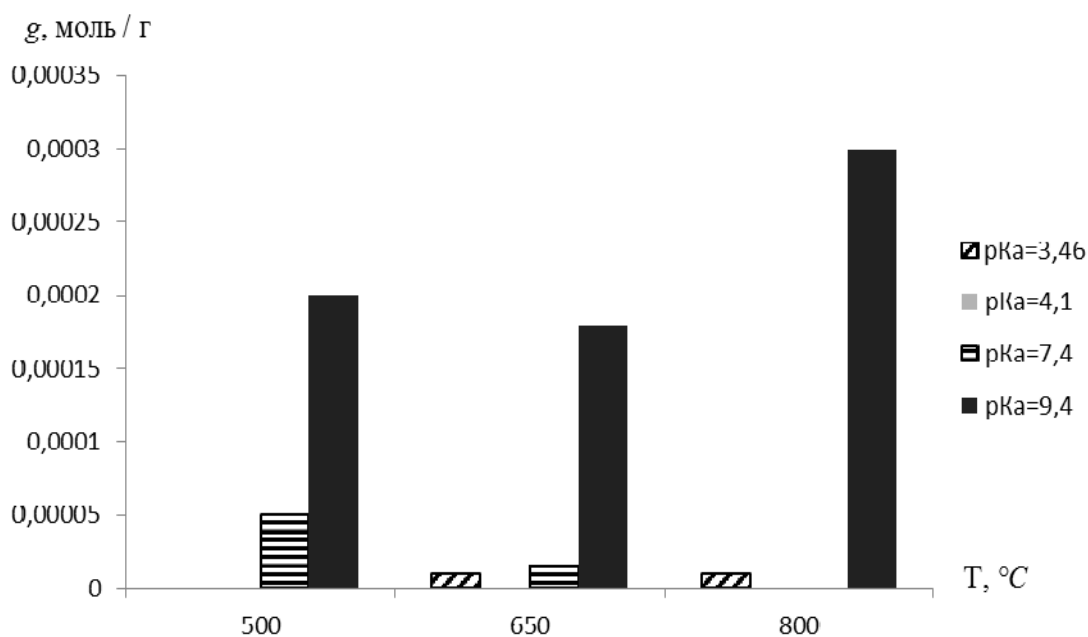


Рис. 8. Изменение концентрации активных центров с различными значениями pK_a на поверхности образцов оксида церия, полученных из сульфата церия, прокаленных при температурах от 500 до 800 °С

Как видно из приведенных гистограмм, концентрация основных центров, при увеличении температуры от 500 до 800 °С, увеличивается в 1,5–2 раза, причем резкое увеличение происходит при переходе от 500 до 650 °С. Это может быть связано с процессом разложения гидроксида церия до его оксида. Изменение концентрации основных центров при переходе от 650 до 800 °С менее значительно.

Для образцов, прокаленных при различных температурах, концентрация активных центров с основ-

ной природой выше, чем концентрация кислотных и нейтральных активных центров. При температуре прокаливания менее 800 °С преимущественно происходит образование вакансий кислорода за счет удаления кислорода с поверхности CeO_2 . Удаление атомов церия с поверхности начинается при более высоких температурах.

Литература

1. Skorodumova N. V. [et al.]. Electronic, bonding, and optical properties of CeO₂ and Ce₂O₃ from first principles // Physical Review B. Vol. 64. 115108. The American Physical Society, 2001.
2. Chenguo Hu [et al.]. Direct synthesis and structure characterization of ultrafine CeO₂ nanoparticles, Institute of Physics Publishing // Nanotechnology 17, 2006. P. 5983 – 5987.
3. Guzman C. [et al.]. Gold Particle Size Determination on Au/TiO₂-CeO₂ Catalysts by Means of Carbon Monoxide, Hydrogen Chemisorption and Transmission Electron Microscopy // Journal of Nano Research. Vol. 5. 2009. P. 13 – 23.
4. Kullgren J. Oxygen Vacancy Chemistry // Ceria Acta Universitatis Upsaliensis. Digital comprehensive Summaries of Uppsala dissertations from the Faculty of Science and Technology 896. 2012. 55 p.
5. Lawrence Neil J. Synthesis and Catalytic Activity of Nanostructured Cerium Oxide // Student Research Projects, Dissertations, and Theses. Chemistry Department Paper 16. 2010.
6. Zholobak N. M. [et al.]. // J. Photochem. Photobiol. B. 2011.
7. Kuen-Song Lin. Synthesis, Characterization, and Application of 1-D Cerium Oxide Nanomaterials: A Review // Int. J. Mol. Sci. 2010. P. 3226–3251.
8. Davis J. A., James R. O., Leckie J. O. // J. Colloid and Interface Sci. 1978. Vol. 61. № 3. P. 480.
9. Ketzial J. J., Nesaraj S. A. Synthesis of CeO₂ nanoparticles by chemical precipitation and the effect of a surfactant on the distribution of particle sizes // Journal of Ceramic Processing Research. 2011. Vol. 12. № 1. P. 74 – 79.

Информация об авторах:

Кравцов Александр Александрович – аспирант кафедры технологии наноматериалов института электроэнергетики, электроники и нанотехнологий Северо-Кавказского федерального университета, Россия, sanya-kravtsov@ya.ru.

Alexander A. Kravtsov – post-graduate student at the Department of Technology of Nanomaterials, Institute of Electric Power, Electronics and Nanotechnology, North-Caucasian Federal University.

(Научный руководитель – **М. А. Ясная**). (Academic advisor – **М. А. Ясная**).

Семенова Наталья Сергеевна – магистрант кафедры физики, электротехники и электроники института электроэнергетики, электроники и нанотехнологий, Северо-Кавказского федерального университета, Россия, natasha-semenova92@mail.ru.

Natalya S. Semenova – Master’s Degree student at the Department of Physics, Electrical and Electronics, Institute of Electric Power, Electronics and Nanotechnology, North-Caucasian Federal University.

(Научный руководитель – **М. А. Ясная**). (Academic advisor – **М. А. Ясная**).

Блинов Андрей Владимирович – аспирант кафедры технологии наноматериалов института электроэнергетики, электроники и нанотехнологий Северо-Кавказского федерального университета, Россия, blinov.a@mail.ru.

Andrey V. Blinov – post-graduate student at the Department of Technology of Nanomaterials, Institute of Electric Power, Electronics and Nanotechnology, North-Caucasian Federal University.

(Научный руководитель – **М. А. Ясная**). (Academic advisor – **М. А. Ясная**).

Ясная Мария Анатольевна – кандидат химических наук, доцент кафедры технологии наноматериалов института электроэнергетики, электроники и нанотехнологий Северо-Кавказского федерального университета, Россия, jasnaja.marija@mail.ru.

Maria A. Yasnaya – Candidate of Chemistry, Assistant Professor at the Department of Technology of Nanomaterials, Institute of Electric Power, Electronics and Nanotechnology, North-Caucasian Federal University.

Селеменова Дарья Геннадиевна – магистрант кафедры физики, электротехники и электроники института электроэнергетики, электроники и нанотехнологий Северо-Кавказского федерального университета, Россия, saturn-91@bk.ru.

Daria G. Selemenova – Master’s Degree student at the Department of Physics, Electrical and Electronics, Institute of Electric Power, Electronics and Nanotechnology, North-Caucasian Federal University.

(Научный руководитель – **М. А. Ясная**). (Academic advisor – **М. А. Ясная**).

Статья поступила в редколлегию 10.08.2015 г.