

СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ И МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЦИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ

И.А. Фарбун¹, И.В. Романова¹, С.А. Кириллов^{1,2}

¹Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины
ул. Генерала Наумова 13, Киев-03164, E-mail khain@ispe.kiev.ua

²Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины
бул. акад. Вернадского 38а, Киев-03142, E-mail kir@i.kiev.ua

Из цитратных растворов синтезированы прекурсоры для получения индивидуальных и смешанных оксидов церия (IV) и меди (II). С использованием методов термического анализа и ИК спектроскопии определены составы соединений, образующихся в процессе разложения. Оксиды, полученные термической обработкой прекурсоров при 400 °С, изучены методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и порометрии. Показано, что они являются наноразмерными материалами с преобладанием мезопор.

Введение

Оксиды церия и меди являются составляющими многих катализаторов экологического направления [1, 2]. Используя цитратный метод синтеза многофункциональных оксидных материалов [3], мы выбрали оптимальные условия для синтеза цитратных прекурсоров [4] и их термической обработки и получили ряд материалов на основе CeO_2 и CuO с высокой каталитической активностью в реакциях окисления CO и летучих органических соединений [5].

В данной статье с использованием дифференциального термического анализа, ИК спектроскопии, рентгенофазового анализа, порометрии и сканирующей электронной микроскопии детально изучена морфология оксидов церия и меди, получаемых цитратным методом, и ее зависимость от состава прекурсора.

Экспериментальная часть

Для синтеза прекурсоров [4] смешивали растворы нитратов церия (III), меди (II) и лимонной кислоты, концентрации которых определяли методами трилометрического и кислотно-основного титрования [6, 7], при мольном соотношении металлов и лимонной кислоты 1:2, выдерживали смесь до состояния равновесия, удаляли воду и получали полимерное стекло. Термическое разложение прекурсоров исследовали на дериватографе Q-1500D. Для анализа состава прекурсоров и продуктов разложения использовали метод ИК спектроскопии (спектрофотометр SPECORD M-80, 4000 – 400 cm^{-1} , таблетки KBr). Образцы изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (JEOL JSM-35 SF) и рентгеновской дифрактометрии (Philips X'Pert Pro PW 3040, $\text{Cu-K}\alpha$ -излучение, $\lambda=0,15418$ нм). Для нахождения среднего размера кристаллитов использовали метод ширины рентгеновских линий, основанный на уравнении Шеррера [8]. Расчет относительной интенсивности рефлексов и полуширины линии проводили с помощью компьютерной программы PFM (Origin Module Pack File). Удельную поверхность $S_{\text{уд}}$ измеряли методом БЭТ по изотермам адсорбции-десорбции азота на приборе Quantachrom NOVA 2200e. Распределение пор по радиусам рассчитывали по десорбционным ветвям изотерм с помощью программы Nova Win 2.0 по методу ВЖ и t-методу.

Результаты и их обсуждение

Изучение термического разложения прекурсоров методом дериватографии показало, что эндотермический эффект с максимумом в области 120 – 150 °С соответствует удалению физически связанной воды без изменения структуры материала, что подтверждается данными ИК спектроскопии. Процесс разложения прекурсоров и образование оксидов церия и меди происходит экзотермически и заканчивается при температурах 400 °С и 260 °С соответственно.

Анализ продуктов термического разложения прекурсоров проводили с использованием метода ИК спектроскопии, опираясь на данные, полученные в ходе исследования термического разложения цитратов цинка. Наиболее характерные полосы в ИК спектре лимонной кислоты соответствуют валентным колебаниям α -гидроксильной группы $\nu_{(\text{OH})}$ (3490 см^{-1}), колебаниям гидроксидов в составе карбоксильных групп $\nu_{(\text{OH})}$ (3300 – 3100 см^{-1}), колебаниям С=О связи в карбоксильных группах $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ (1710 – 1760 см^{-1}), деформационным колебаниям α -гидроксильной группы $\delta_{(\text{OH})}$ (двойной пик при 1075 см^{-1}) [9]. В спектрах солей карбоновых кислот исчезают интенсивные полосы в области 1700 см^{-1} , но появляются полосы в области 1300 – 1400 и 1550 – 1610 см^{-1} , относящиеся к симметричным и антисимметричным валентным колебаниям ионизированных групп COO^- , соответственно.

На рис. 1, *a* приведены ИК спектры прекурсора оксида меди, а также продуктов его последующего термического разложения. Из рисунка видно, что исходный спектр в области температур от комнатной до 120 °С содержит полосу свободной карбоксильной группы $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ (1700 см^{-1}), указывающую на то, что одна карбоксильная группа остается незадействованной в комплексообразовании, полосы координированных карбоксильных групп $\nu_{\text{s}(\text{C}=\text{O})}$ и $\nu_{\text{as}(\text{C}=\text{O})}$ (1410 – 1600 см^{-1}), а также измененный двойной пик $\delta_{(\text{OH})}$ (1050 – 1100 см^{-1}), означающий участие α -гидроксильной группы в образовании комплексного соединения. Таким образом, образуется соединение состава $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)_2$, где медь выступает в качестве мостика между двумя молекулами лимонной кислоты.

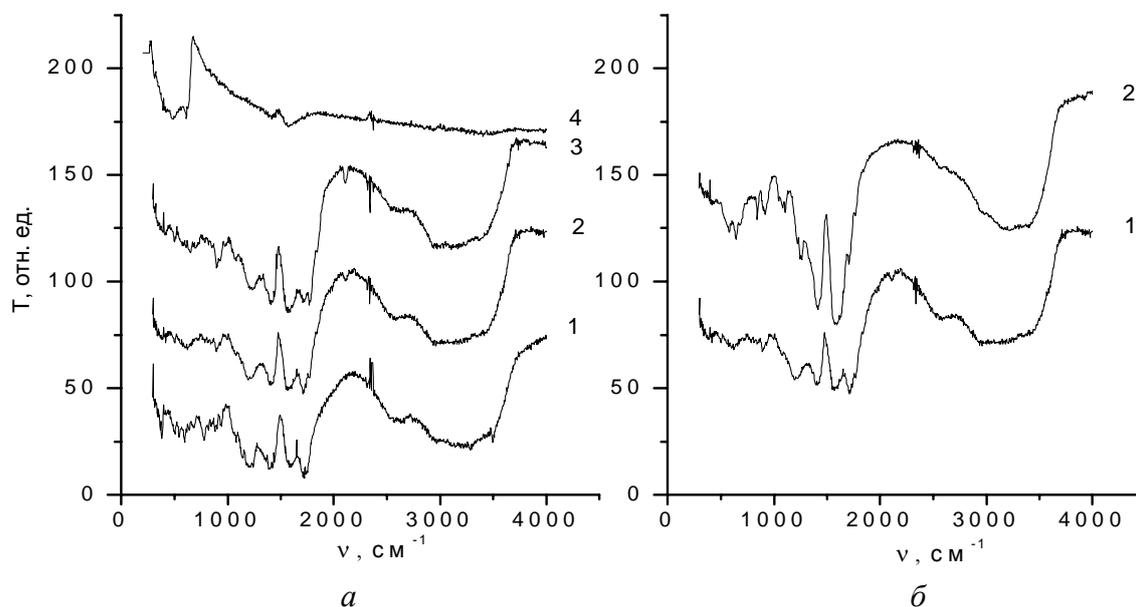


Рис. 1. ИК спектры прекурсоров и продуктов их разложения в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -лимонная кислота при различных температурах (°С): 1 – 120, 2 – 180, 3 – 200, 4 – 220 (*a*) и сравнение ИК спектров меди при температуре 180 °С (1) и цинка при температуре 220 °С (2) (*б*).

При нагревании до 180 °С в спектре этого соединения появляются два небольших пика при 1770 и 1840 см⁻¹, соответствующие образованию циклических ангидридов из свободной лимонной кислоты. Следовательно, Cu(C₆H₇O₇)₂ неустойчив и разлагается на лимонную кислоту и цитраконат меди CuC₆H₆O₇. При этом ИК спектры прекурсоров оксида цинка [4] при 220 °С и оксида меди при 180 °С становятся идентичными (рис. 1, б). Это означает, что разложение цитратных прекурсоров оксида меди происходит по той же схеме, что и разложение цитратных прекурсоров оксида цинка, только при гораздо более низких температурах. Оксид меди (II) образуется при 220 °С, тогда как оксид цинка – при 350 °С [4].

Для прекурсора оксида церия стандартная температура сушки (120 °С) сразу приводит к образованию цитраконата металла. Дальнейших изменений в ИК спектрах не наблюдается вплоть до 400 °С, когда фиксируется образование кристаллического оксида церия (IV). Это позволяет считать, что для получения смешанных оксидов из прекурсоров, одновременно содержащих и церий, и медь, термообработка при 400 °С является оптимальной.

Для структурных исследований нами были выбраны смешанные образцы CuO (25 %) – CeO₂ (75 %) и CuO (50 %) – CeO₂ (50 %) как наиболее каталитически активные. Ранее по результатам рентгенофазового анализа было установлено [5], что рентгенограммы термообработанных образцов CuO (25 %) – CeO₂ (75 %) и CuO (50 %) – CeO₂ (50 %) содержат дифракционные пики, характерные для кубических фаз CeO₂ (церинит, 2θ = 28,6° и 33,1°, отражения от плоскостей 111 и 200 кристалла) и моноклинных фаз CuO (тенорит, 2θ = 35,5° и 38,7°, отражения от плоскостей 111 и 002 кристалла). Рентгенограммы находятся в соответствии с банком эталонов американского комитета стандартизации порошковых дифракционных данных (JCPDS-ICDD, 043-1002 и 045-0937, соответственно). Средний размер кристаллитов D_{III}, рассчитанный по уравнению Шеррера для смешанных образцов, не превышает 5 нм (таблица), т.е. полученные материалы являются наноразмерными.

Таблица. Характеристики пористости и размер частиц оксидов церия и меди

общая ¹	S _{уд.} , м ² /г		общий ¹	V, см ³ /г			Доля мезо-пор, %	r _{ср.} , нм	r _{дес.} ³ , нм	D _{III} , нм	D _S , нм
	микро ²	мезо ³		микро ²	мезо ³	мезо ³					
CuO											
4,984	0,5344	4,45	0,01977	2,252·10 ⁻⁴	0,0195	98,9	7,9	9,3	25	188	
CeO ₂											
40,51	17,76	22,75	0,0857	8,694·10 ⁻³	0,077	89,9	4,2	1,9	8	20	
CuO (25 %) – CeO ₂ (75 %)											
51,13	23,28	27,85	0,07249	1,183·10 ⁻²	0,0607	83,7	2,8	1,9	5	17	
CuO (50 %) – CeO ₂ (50 %)											
79,11	1,2	77,91	0,1783	3,342·10 ⁻⁴	0,178	99,8	4,5	1,9	5	11	

¹по данным метода БЭТ, ²по данным t-метода, ³по данным метода ВЖ.

Используя величины S_{уд.}, мы нашли размер частиц D_S, считая их форму сферической. Превышение D_S над D_{III} (таблица) свидетельствует об агрегации кристаллитов [10]. Действительно, по данным сканирующей электронной микроскопии при 30000-кратном увеличении (рис. 2), исходный образец оксида меди представляет собой неоднородный материал, состоящий из агломератов частиц с поперечником >200 нм и имеющий, соответственно, низкую удельную поверхность. Образец оксида церия более однороден и имеет агрегаты меньшего размера. Образец CuO (50 %) – CeO₂ (50 %) является нанораз-

мерным материалом с частицами, имеющими форму, близкую к сферической, и достаточно развитую поверхность.

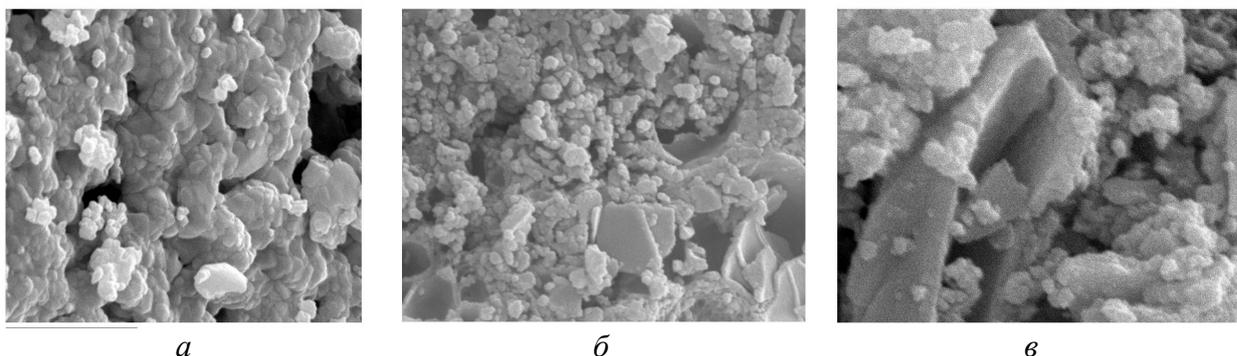


Рис. 2. Микрофотографии термообработанных при 400 °С образцов CuO (*а*, $\times 20000$), CeO₂ (*б*, $\times 20000$) и CuO (50 %) – CeO₂ (50 %) (*в*, $\times 30000$).

На рис. 3, *а* представлены изотермы адсорбции азота, измеренные при 77,4 К на индивидуальных и смешанных образцах оксидов церия и меди, полученных из цитратных прекурсоров термообработкой при 400 °С. Они принадлежат ко II типу классификации IUPAC с петлями гистерезиса типа НЗ [10, 11]. Для всех образцов исходная часть изотерм, которая относится к микропористой области, незначительна. Наличие гистерезиса во всех изотермах, кроме оксида меди, указывает на увеличение доли переходных пор. Самое сильное расширение петли гистерезиса наблюдается у смешанного образца CuO (50 %) – CeO₂ (50 %), то есть он наиболее мезопористый.

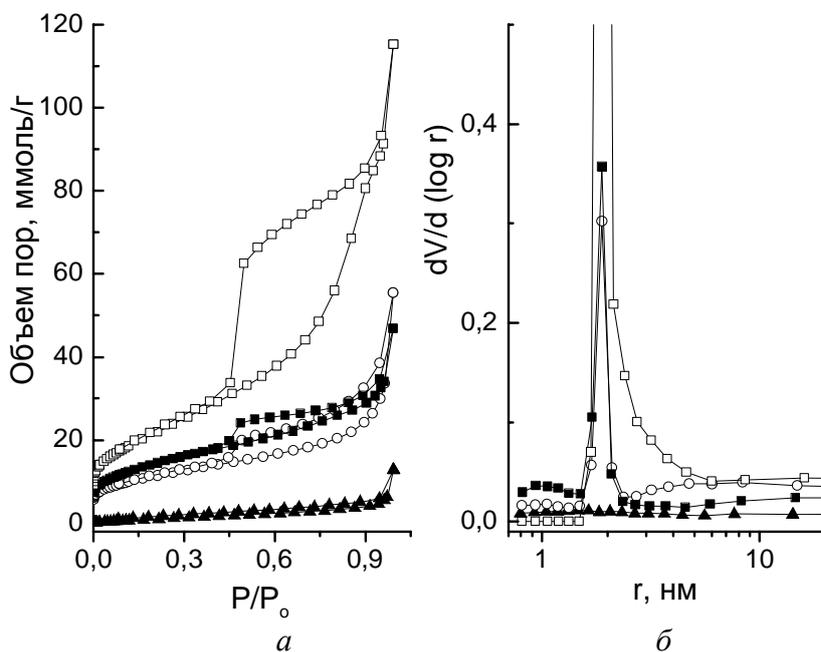


Рис. 3. Изотермы адсорбции азота (*а*) и дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам (*б*) для CuO (\blacktriangle), CeO₂ (\circ), CuO (25 %) – CeO₂ (75 %) (\blacksquare) и CuO (50 %) – CeO₂ (50 %) (\square).

Характеристики пористости образцов оксидов церия и меди были получены из изотерм адсорбции азота с использованием БЭТ-, ВЖН- и t-методов (таблица). Анализ экспериментальных данных свидетельствует, что из синтезированных образцов минимальным объемом сорбционных пор и наименее развитой удельной поверхностью

обладает оксид меди. Обогащение его структуры атомами церия (50 и более мольных %) приводит как к значительному увеличению удельной поверхности (более чем в 15 раз), так и возрастанию объема сорбционных пор. Максимальным объемом мезопор обладает образец CuO (50 %) – CeO₂ (50 %) и доля микропор в его структуре составляет только 0,2 %. Поскольку принятая в литературе [12] область нанопор (от 0,5 до 50 нм) охватывает как микро-, так и мезопоры, исследуемые образцы являются нанопористыми материалами с преобладанием мезопор.

На рис. 3, б изображены дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам, полученные на основе десорбционной ветви капиллярной конденсации азота. Из них видно, что при введении 25 и 50 % оксида меди в CeO₂ радиусы пор практически не изменяются, несмотря на существенное увеличение удельной поверхности. По-видимому, это связано с тем, что, как показано нами ранее [4], термообработка при 400 °C приводит к практически полному формированию структуры CeO₂, в отличие от CuO, значительная часть которого остается в аморфном состоянии.

Таким образом, результаты настоящего исследования позволяют предположить, что высокая каталитическая активность полученных материалов [4] обусловлена сохранением кристаллической структуры оксида церия и значительным увеличением его удельной поверхности за счет покрытия кристаллитов аморфным оксидом меди.

Выводы

С помощью данных дериватографии и ИК спектроскопии показано, что термическое разложение прекурсоров оксидов меди и церия происходит через те же стадии, что и у цинка, только при других температурах. Изучение структурных характеристик образцов показало преимущество материала CuO (50 %) – CeO₂ (50 %): высокая удельная поверхность, максимальное содержание мезопор, что обеспечивает высокую каталитическую активность данного образца при окислении различных органических соединений [4].

Работа осуществлялась при финансовой поддержке УНТЦ (грант GR 85j). Авторы признательны Т.Е. Териковской за съемку ИК спектров и С.А. Хайнакову за проведение измерений методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии.

Литература

1. Avgouropoulos G., Ioannides T., Popadopoulou Ch. A comparative study of Pt/ γ -Al₂O₃, Au/ α -Fe₂O₃ and CuO-CeO₂ catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen // *Catal. Today*. – 2002. – V. 75. – P. 157 – 167.
2. Zhang, Y., Andersson S., Muhammed M. Nanophase catalytic oxides : I. Synthesis of doped cerium oxides as oxygen storage promoters // *Appl. Catal. B: Environmental*. – 1995. – V. 6, № 4. – P. 325 – 337.
3. Kirillov S.A., Romanova I.V., Farbun I.A. Synthesis of mixed oxides using polybasic carboxylic hydroxy- and amino-acid routes: problems and prospects // *NATO-CARWC “New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems”*. – 2006. – P. 495 – 504.
4. Комплексообразование при синтезе оксида цинка из лимоннокислых растворов / И.А. Фарбун, И.В. Романова, Т.Е. Териковская, Д.И. Дзанашвили, С.А. Кириллов // *Журн. прикл. химии*. – 2007. – Т. 80, № 11. – С. 1773 – 1778.
5. Исследование каталитических свойств материалов на основе оксидов переходных металлов и церия / И.В. Романова, И.А. Фарбун, С.А. Хайнаков, С.А. Кириллов, В.А. Зажигалов // *Доп. НАН України*. – 2008. – № 10. – С. 153 – 158.

6. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. Пер. с нем. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
7. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. – Киев: Вища школа, 1972. – 350 с.
8. Камерон Г., Паттерсон А. Рентгенографическое определение размеров частиц // Усп. физ. наук. – 1939. – Т. 22, № 4. – С. 442 – 448.
9. Thermal decomposition of the ammonium zinc acetate citrate precursor for aqueous chemical solution deposition of ZnO / K.Van Werde, D. Mondelaers, G. Vanhoyland et al. // J. Mater. Sci. – 2002. – V. 37. – № 1. – P. 81 – 88.
10. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity, second ed. – Academic Press, London, 1982. – 310 p.
11. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity // Pure Appl. Chem. – 1985. – V. 51, № 4. – P. 603 – 619.
12. Сергеев Г.Б. Нанохимия. 2-е изд. – М.: Изд-во Моск. Ун-та, 2007. – 336 с.

PROPERTIES OF NANOSIZED CERIUM AND COPPER OXIDES PREPARED FROM CITRATE SOLUTIONS

I.A. Farbun¹, I.V. Romanova¹, S.A. Kirillov^{1,2}

*¹Institute for Sorption and Problems of Endoecology
of National Academy of Sciences of Ukraine*

General Naumov Str. 13, 03164 Kyiv-164, E-mail khain@ispe.kiev.ua

*²Joint Department of Electrochemical Energy Systems of NAS of Ukraine
Vernadsky Ave. 38-a, 03142 Kyiv, E-mail kir@i.kiev.ua*

Precursors for obtaining individual and mixed oxides of cerium (IV) and copper (II) have been synthesized from citrate solutions. Their composition has been determined by means of thermal analysis and IR spectroscopy. Oxides obtained by thermal treatment of precursors at 400 °C have been investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and porosity measurements. These materials have been shown to be nanosized with the prevalence of mesopores.