

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$

К.С. Кулик, Н.В. Борисенко

*Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164*

Наночастицы диоксида церия кубической модификации размером 3 – 25 нм распределенные в кремнеземной матрице синтезированы методами пропитки и молекулярного наслаивания. Полученные наноккомпозиты исследованы методами РФА, СЕМ, дериватографии и низкотемпературной десорбции аргона.

Введение

Практическое применение диоксида церия датировано еще позапрошлым веком, а в двадцатом CeO_2 уже активно использовался в металлургии, автомобильной промышленности, оптике, керамике, каталитическом крекинге, флуоресцентной осветительной технике и многих других областях [1]. В наше время диоксид церия снова находится в центре внимания многочисленных исследований [2 – 10]. Это связано с развитием нанотехнологий и физических методов исследования наноразмерных материалов, что позволяет по-новому оценить роль CeO_2 в разнообразных процессах.

Способность накапливать и высвобождать кислород из своей кристаллической решетки благодаря свойству легко переходить от окисленного Ce^{4+} к восстановленному Ce^{3+} состоянию – уникальная особенность наноразмерного диоксида церия [2]. Такое поведение определяет каталитическую активность церийсодержащих катализаторов, используемых в трехкомпонентных конверторах выхлопных газов [5], в реакции конверсии монооксида углерода [6] и тонком органическом синтезе [7 – 9].

Большие перспективы имеет применение наноразмерных систем $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ в золь-гель синтезе оптического стекла [10, 11]. Сцинтиляционное стекло нового поколения, полученное благодаря допированию стандартных золь-гель систем диоксидом церия [10], оказалось очень стойким к действию радиоактивного излучения. Кроме того, ионы трехвалентного церия, которые всегда присутствуют в наноразмерном CeO_2 , являются центрами люминесценции оптического стекла [11].

Более того, диоксид церия, благодаря своей нетоксичности и биоинертности по отношению к организму человека, в последние годы начал интенсивно исследоваться для использования в медицине [12 – 14]. В частности, наночастицы CeO_2 имеют огромные перспективы применения в роли носителей лекарственных препаратов, например, ингибиторов киназ [12].

Следует отметить, что синтез наноккомпозитов $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ проводили и ранее. Например, в работе [3] такие материалы получали пропиткой коллоидного кремнезема водным раствором нитрата церия. При этом, целью исследования было изучение влияния оксидов SiO_2 , TiO_2 и ZrO_2 на термическую стабильность CeO_2 . Максимальная температура, использованная для обработки образцов, составляла 800 °С. Однако, поскольку синтезированные нами наноккомпозиты $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ в будущем предполагается использовать для синтеза оптического золь-гель стекла, необходимы данные о поведении этих материалов при температурной обработке до 1200 °С, поскольку при такой температуре происходит переход кремнеземного ксерогеля в монолитное стекло.

В работе [2] наноккомпозиты $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ были синтезированы ковалентным связыванием ацетилацетоната церия с поверхностью кремнезема в бензоле и дальнейшей термодеструкцией. Содержание CeO_2 в оксидных системах ограничивалось 11 % мас.

Синтез наночастиц CeO_2 непосредственно на поверхности кремнезема нами был избран не случайно, так как основными недостатками материалов на основе наноразмерного диоксида церия является их недостаточная дисперсность, термическая и структурная нестабильности. Использование пирогенного кремнезема повышает дисперсность и улучшает термические и структурные характеристики оксидных нанокомпозитов [15]. Кроме того, кремнезем широко применяется в медицинской практике, поэтому исследование нанокомпозитов $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$, как наноматериалов потенциально применимых для доставки лекарственных препаратов является перспективным.

Экспериментальная часть

В работе был использован высокодисперсный кремнезем А-300 (удельная поверхность $300 \text{ м}^2/\text{г}$) производства Калушского опытно-экспериментального завода ИХП им. А.А. Чуйко НАН Украины (ГОСТ 14922-77) и ацетилацетонат церия (III) гидрат $\text{Ce}(\text{acac})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich).

Модифицирование кремнезема проводили в стеклянном двугорлом реакторе с механической мешалкой и обратным холодильником. В реактор помещали навеску SiO_2 2 г (предварительно прокаленную при 500°C) и 0,02 М раствор ацетилацетоната церия в CCl_4 . Для модифицирования 2 г SiO_2 использовали 0,44 г $\text{Ce}(\text{acac})_3$ (т.е. молярное соотношение $\text{SiOH}/\text{Ce}(\text{acac})_3 - 1:1$). Реакцию ацетилацетоната церия с силанольными группами SiO_2 осуществляли при температуре кипения растворителя 1 ч при постоянном перемешивании. Полученный модифицированный кремнезем отфильтровывали и промывали два раза 25 мл CCl_4 для удаления избытка модификатора и продукта реакции – ацетилацетона. Образец сушили до полного удаления растворителя, а затем прокаливали при температуре 550°C 1 ч. Такие операции выполняли от 1 до 4 раз, чтобы получить нанокомпозиты с разным содержанием диоксида церия ($\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/1\text{M}$ – $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/4\text{M}$, табл. 1).

Таблица 1. Характеристики нанокомпозитов $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$

Образец	C_{CeO_2} , % мас.	$\text{S}_{\text{уд}}$ (550°C), $\text{м}^2/\text{г}$
$\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/1\text{M}$	6,6	265
$\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/2\text{M}$	12,3	230
$\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/3\text{M}$	18,3	212
$\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/4\text{M}$	23,3	189
$\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/0,2\text{П}$	2,4	319
$\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/0,5\text{П}$	6,9	264
$\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/1,0\text{П}$	14,9	261

Метод пропитки был использован для синтеза образцов сравнения. Для пропитки кремнезема применяли 0,02 М раствор ацетилацетоната церия из расчета 0,2; 0,5 и 1 ммоль $\text{Ce}(\text{acac})_3$ на 1 г SiO_2 ($\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/0,2\text{П}$, $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/0,5\text{П}$, $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/1,0\text{П}$, табл. 1). Образцы высушивали при комнатной температуре до полного удаления растворителя. После этого проводили термодеструкцию адсорбированного $\text{Ce}(\text{acac})_3$ при температуре 550°C .

На дифрактометре ДРОН-3М измерены спектры РФА полученных образцов. Использовалось CuK_α – излучение и никелевый фильтр. Из данных РФА с помощью уравнения Шеррера был рассчитан размер кристаллитов CeO_2 в полученных нанокомпозитах.

Исследование термодеструкции привитых церийацетилацетонатных групп и адсорбированного ацетилацетоната церия на воздухе выполняли на дериватографе Q-1500D (Венгрия). Скорость нагрева образца составляла 10 °С в минуту.

Электронно-микроскопические исследования нанокомпозитов проводили с помощью автоэмиссионного сканирующего микроскопа «Ultra plus» (Carl Zeiss, Германия) в диапазоне 10 – 40 нА. Образцы фиксировали в держателе с помощью углеродсодержащей липкой ленты. Дополнительное электропроводное покрытие не использовали.

Удельную поверхность полученных образцов измеряли методом низкотемпературной десорбции аргона.

Содержание CeO_2 определяли по интенсивности окраски фиолетовых комплексов церия с арсеназо I с помощью концентрационного колориметра КФК-2МП.

Результаты и их обсуждение

Для синтеза нанокомпозитов $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ использовали метод молекулярного наслаивания. Метод основан на хемосорбции ацетилацетоната церия на поверхности кремнезема и дальнейшей термодеструкции привитых церийацетилацетонатных групп. Цикл хемосорбция-термодеструкция повторялся от 1 до 4 раз, при этом концентрация CeO_2 пропорционально увеличивалась от 6,6 до 23,3 % мас., а удельная поверхность церийсодержащих кремнезёмов постепенно уменьшалась от 265 до 189 м²/г (табл. 1). Одной из причин уменьшения $S_{\text{уд}}$ является большая в 3,3 раза плотность CeO_2 (7,2 г/см³) по сравнению с SiO_2 (2,2 г/см³).

Для сравнения использовался метод пропитки. Синтез проводили при комнатной температуре с дальнейшей термодеструкцией ацетилацетоната церия адсорбированного на поверхности кремнезема.

В случае молекулярного наслаивания взаимодействие между силанольными группами кремнезема и ацетилацетонатом церия приводит к образованию привитых поверхностных групп $\text{SiOCe}(\text{acac})_2$ и ацетилацетона, $\equiv\text{SiOH} + \text{Ce}(\text{acac})_3 \rightarrow \equiv\text{SiOCe}(\text{acac})_2 + \text{Насас}$ [16]. Анализ кривых ДТГ показал, что удаление адсорбированной на поверхности образца воды происходит в температурном интервале от 50 до 200 °С, а в интервале 210 – 300 °С разлагаются привитые церийацетилацетонатные группы. Окончательная деструкция переходных углеродных структур заканчивается при 400 °С (рис. 1). Аналогичное поведение образцов, полученных методом пропитки было описано в работе [16].

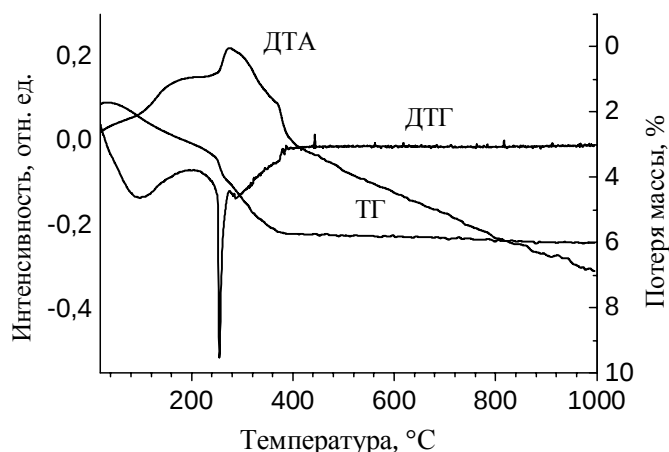


Рис. 1. ТГ, ДТГ, ДТА кривые разложения кремнезема, модифицированного $\text{Ce}(\text{acac})_3$ (прекурсор нанокомпозита $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/4\text{M}$).

В дифрактограммах нанокомпозитов, синтезированных методом молекулярного наслаивания наблюдаются уширенные пики, которые отвечают кубической модификации диоксида церия (JCPDS # 75 – 76) (рис. 2). С увеличением температуры обработки

до 800 °С их интенсивность возрастает, а ширина уменьшается. При 1200 °С наблюдаются наиболее узкие и интенсивные пики CeO_2 .

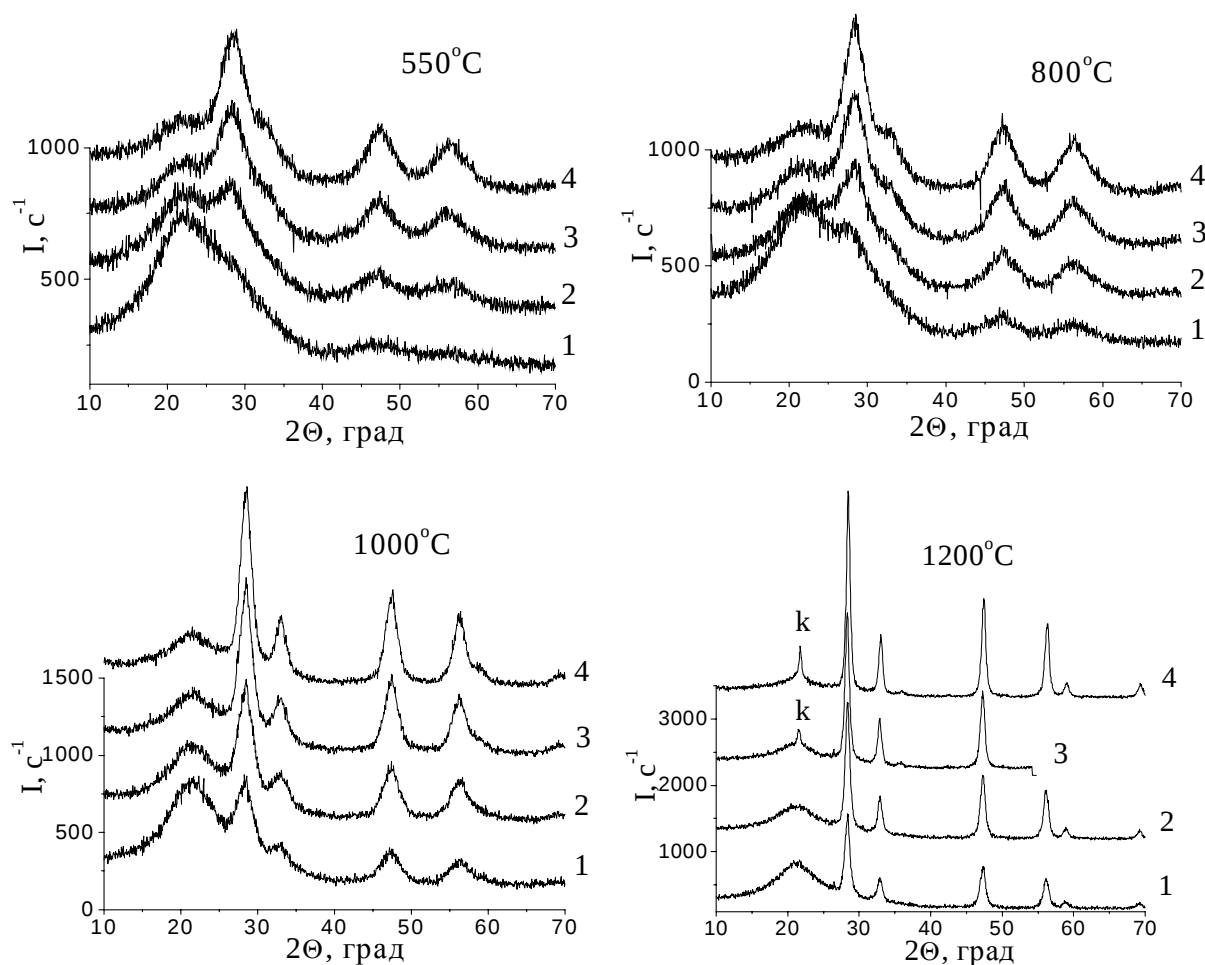


Рис. 2. Дифрактограммы нанокompозитов, полученных методом молекулярного наслаивания: 1 – $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/1\text{M}$; 2 – $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/2\text{M}$; 3 – $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/3\text{M}$; 4 – $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/4\text{M}$.

Таблица 2. Размеры кристаллитов CeO_2 в нанокompозитах, прокаленных при 550 – 1200 °С

Образец	D_{CeO_2} , нм						
	550 °С	700 °С	800 °С	900 °С	1000 °С	1100 °С	1200 °С
$\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/1\text{M}$	аморф.	аморф.	аморф.	-	4	8	16
$\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/2\text{M}$	3	3	3	-	5	9	19
$\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/3\text{M}$	3	3	3	-	6	12	21
$\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/4\text{M}$	3	3	3	-	6	14	25
$\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/0,2\text{П}$	аморф.	аморф.	аморф.	аморф.	9	8	16
$\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/0,5\text{П}$	аморф.	13	11	4	5	9	17
$\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/1,0\text{П}$	4	8	5	4	5	10	23

На рентгенограммах образцов, синтезированных методом пропитки наблюдаются такие же тенденции эволюции пиков, соответствующих кубической модификации диоксида церия, под влиянием температуры (рис. 3).

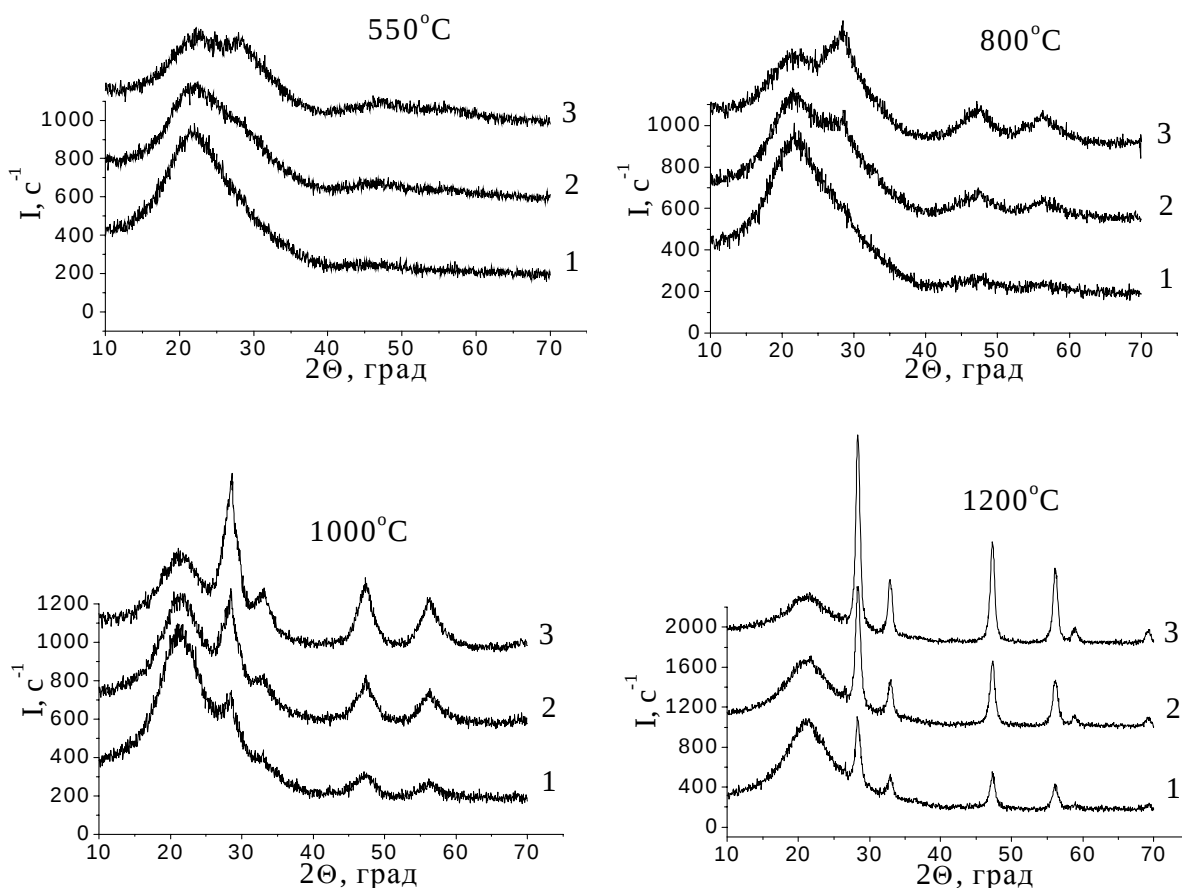


Рис. 3. Дифрактограммы нанокompозитов, полученных методом пропитки: 1 – $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/0,2\text{П}$; 2 – $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/0,5\text{П}$; 3 – $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/1,0\text{П}$.

Как видно из рис. 2, 3 нанокompозиты с концентрацией менее 6,9 % мас. CeO_2 рентгеноаморфные. Пики кристаллической фазы CeO_2 наблюдаются для образцов с $C_{\text{CeO}_2} > 12,3\%$. Следует отметить, что регистрация кристаллической фазы в дифрактограммах не зависит от способа синтеза, а является исключительно концентрационным эффектом.

Из данных РФА был рассчитан размер кристаллитов и общее количество кристаллической фазы CeO_2 в зависимости от температуры обработки нанокompозитов (табл. 2, рис. 4). С возрастанием температуры до 1200 °С происходит спекание кремнезема, что делает возможным образование более крупных наночастиц CeO_2 с размерами 16 – 25 нм. Интересно отметить, что в этих условиях для нанокompозитов с $C_{\text{CeO}_2} > 18,3\%$ мас. в дифрактограммах регистрируется кристаллическая модификация диоксида кремния – α -кristобалит (k) (рис. 2).

Анализ температурных зависимостей площади наиболее интенсивного пика CeO_2 $2\theta = 28,69^\circ$ hkl{111} для образцов $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/1\text{М}-4\text{М}$ показывает, что наибольшее количество кристаллической фазы наблюдается при наивысшей температуре прокаливания и при наибольшем количестве циклов насаивания (рис. 4).

Следует отметить, что степень кристалличности CeO_2 в образцах зависит от температуры прокаливания. На рис. 4 приведена зависимость площади под пиком hkl{111} CeO_2 от C_{CeO_2} для механических смесей полностью кристаллического CeO_2 с А-300. Из расположения кривых на рис. 4 следует, что выше температуры 1000 °С диоксид церия в нанокompозитах полностью кристаллический.

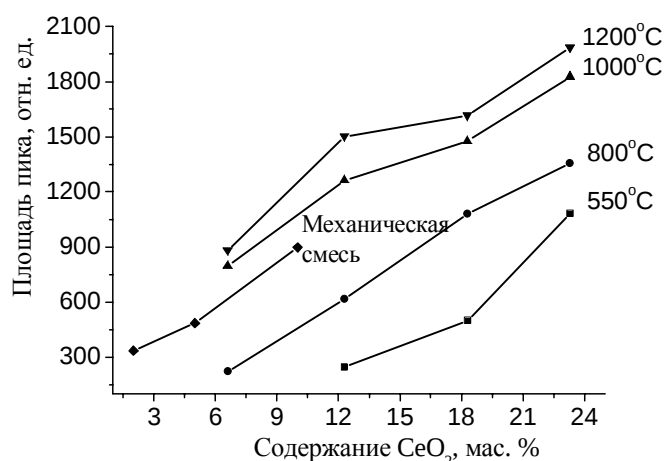


Рис. 4. Температурные зависимости площади под пиком $2\theta = 28,69^\circ$ CeO_2 для образцов $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/1\text{М-4М}$ и механических смесей $\text{CeO}_2 - \text{А-300}$.

Следовательно, методом молекулярного наслаивания можно получать образцы с аморфным диоксидом церия и с размером кристаллитов от 3 до 25 нм (табл. 2) и необходимым количеством кристаллической фазы (рис. 4). Следует отметить, что процесс кристаллизации CeO_2 в нанокompозитах $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/2\text{М-4М}$ происходит закономерно под действием температуры (рис. 5, а). Размер кристаллитов является экспоненциальной функцией температуры обработки и описывается корреляционными уравнениями, приведенными в табл. 3.

Размер кристаллитов был рассчитан и для образцов синтезированных методом пропитки. Размер частиц изменяется в диапазоне от 4 до 23 нм. Экспоненциальной корреляции размера частиц от температуры обработки для образцов полученных этим методом не наблюдается (рис. 5, б).

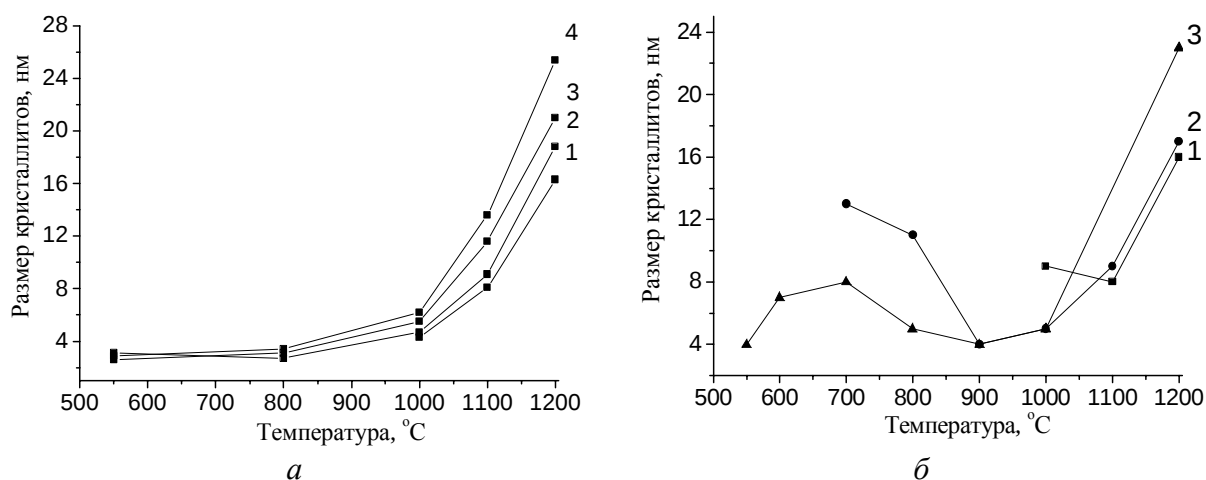


Рис. 5. Зависимость размера кристаллитов от температуры прокаливания нанокompозитов: а) 1 – $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/1\text{М}$, 2 – $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/2\text{М}$, 3 – $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/3\text{М}$, 4 – $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/4\text{М}$; б) 1 – $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/0,2\text{П}$, 2 – $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/0,5\text{П}$, 3 – $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/1,0\text{П}$.

Таблица 3. Корреляционные уравнения зависимости D_{CeO_2} от температуры

Уравнение	Образец	Коэффициент корреляции
$d = 0,00014e^{t/103} + 2,68$	$\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/2\text{М}$	$R^2 = 0,998$
$d = 0,00168e^{t/129} + 2,25$	$\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/3\text{М}$	$R^2 = 0,996$
$d = 0,00149e^{t/124} + 2,48$	$\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/4\text{М}$	$R^2 = 0,996$

На рис. 6 представлены микрофотографии образцов нанокompозитов диоксид церия – кремнезем с наибольшим содержанием CeO_2 при разной температуре обработки. Как видим, на снимке образца, обработанного при температуре 550°C , наблюдается

прежде всего аморфная структура, тогда как в образце, прокаленном при 1200 °С присутствуют значительно большие структурные агломераты, что хорошо согласуется с результатами рентгенофазового анализа.

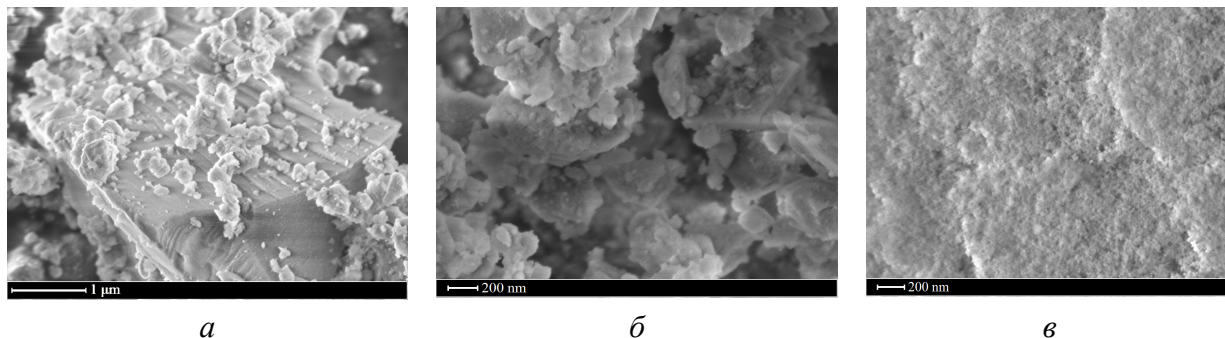


Рис. 6. Микрофотографии образца $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/4\text{M}$, синтезированного методом молекулярного наслаивания, прокаленного при разных температурах: 1200 °С (а, б); 550 °С (в).

В работе [14] показано, что существенное влияние на каталитическую активность наноматериалов на основе диоксида церия имеет не только размер кристаллитов CeO_2 , но и концентрация наночастиц. Увеличение их содержания приводит к агрегации и, как следствие, к снижению каталитической активности. Можно предположить, что созданные нами наноконпозиты $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ будут лишены этого недостатка. Во-первых, наноконпозит синтезированный методом молекулярного наслаивания даже с 24,3 % мас. CeO_2 имеет средний размер кристаллитов диоксида церия 3 нм. Во-вторых, как видно из результатов электронно-микроскопического исследования, структура этого наноконпозита, прокаленного при 550 °С, характеризуется образованием равномерно распределенных наночастиц CeO_2 . Агломераты хорошо видны на СЕМ снимках наноконпозита при температурной обработке 1200 °С, которая нивелирует антиагломерационный вклад кремнезема за счет его спекания.

Выводы

Разработаны методики синтеза рентгеноаморфного и кристаллического CeO_2 с размером наночастиц 3 – 25 нм.

Установлено, что порог определения кристаллической фазы CeO_2 методом РФА, составляет 12 – 15 % и не зависит от метода синтеза наноконпозитов (молекулярное наслаивание или пропитка).

В концентрационном интервале 12 – 23 % CeO_2 и при термообработке наноконпозитов при 550 °С образуются наночастицы диоксида церия 3 – 4 нм. Повышение температуры приводит к спеканию кремнезема и агрегации CeO_2 , при этом наночастицы укрупняются до 16 – 25 нм.

Авторы благодарят компанию Carl Zeiss (Германия) за помощь в проведении исследования методом СЕМ.

Литература

1. Cerium: A Guide to its Role in Chemical Technology. Molycorp, Inc. – 1992.
2. Preparation and characterization of highly dispersed silica-supported ceria / A. Bensalem, F. Bozon-Verduraz, M. Delamar, G. Bugli // Applied Catalysis A: General. – 1995. – V. 121. – P. 81 – 93.
3. Reddy B.M., Khan A. Nanosized $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, and $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides: influence of supporting oxide on thermal stability and oxygen storage properties of ceria // Catalysis Surveys from Asia. – 2005. – V. 9, № 3. – P. 155 – 171.

4. Highly dispersed ceria and ceria–zirconia nanocomposites over silica surface for catalytic applications / B.M. Reddy, P. Saikia, P. Bharali, L. Katta, G. Thrimurthulu // *Catalysis Today*. – 2009. – V. 141. – P.109 – 114.
5. Trovarelli A., Boaro M., Rocchini E. Some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts // *J. Alloys and Compounds*. – 2001. – V. 323 – 324. – P. 584 – 591.
6. A comparative study of water-gas-shift reaction over ceria-supported metallic catalysts / S. Hilaire, X. Wanga, T. Luo, R.J. Gorte, J. Wagner // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – V. 258. – P. 271 – 276.
7. Sabitha G., Reddy K.B., Yadav J.S. Ceria/vinylpyridine polymer nanocomposite: an ecofriendly catalyst for the synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones // *Tetrahedron Letters*. – 2005. – V. 46. – P. 8221 – 8224.
8. Selective oxidations of sulfides to sulfoxides using immobilised cerium alkyl phosphonate / M. Al-Hashimi, G. Roy, A. Sullivan, J.R.H. Wilson // *Tetrahedron Letters*. – 2005. – V. 46. – P. 4365 – 4368.
9. Cerium ammonium nitrate (CAN) for mild and efficient reagent to remove hydroxyethyl units from 2-hydroxyethyl ethers and 2-hydroxyethyl amines / H. Fujioka, H. Hirose, Y. Ohba, K. Murai, K. Nakahara, Y. Kita // *Tetrahedron*. – 2007. – V. 63. – P.625 – 637.
10. Gamma irradiation effects on ZnO-based scintillating glasses containing CeO₂ and/or TiO₂ / G. Qian, S. Baccaro, A. Guerra, L. Xiaoluan, Y. Shuanglong, G. Iurlaro, G. Chen // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 2007. – V. 262. – P. 276 – 280.
11. Marzouk S.Y., Ezz-Eldin F.M. Optical study of Ce³⁺ ion in gamma-irradiated binary barium-borate glasses // *Physica B*. – 2008. – V. 403. – P. 3307 – 3315.
12. Patil S., Reshetnikov S., Haldar M.K. Surface-Derivatized Nanoceria with Human Carbonic Anhydrase II Inhibitors and Fluorophores: A Potential Drug Delivery Device // *J. Phys. Chem.* – 2007. – V. 111. – P. 8437 – 8442.
13. Comparison of the Mechanism of Toxicity of Zinc Oxide and Cerium Oxide Nanoparticles Based on Dissolution and Oxidative Stress Properties / T. Xia, M. Kovoichich, M. Liong, L. Madler, B. Gilbert, H. Shi, J.I. Yeh, J.I. Zink, A.E. Nel // *ACS Nano*. – 2008. – V. 2, № 10. – P. 2121 – 2134.
14. Babu S., Velez A., Wozniak K., Electron paramagnetic study on radical scavenging properties of ceria nanoparticles // *Chem. Phys. Lett.* – 2007. – V. 442. – P. 405 – 408.
15. Rocchini E., Vicario M., Llorca J. Reduction and Oxygen Storage Behavior of Noble Metals Supported on Silica-Doped Ceria // *J. Catalysis*. – 2002. – V. 211 – P. 407 – 421.
16. Synthesis of Nanocomposites MxOy/SiO₂: Chemical Modification of Silica with Acetyl-acetonates of Iron and Cerium / V. Bogatyrov, M. Borysenko, M. Gaeva, O. Oranska, T. Cherniavska, E. Poddenezhny // *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. – 2007 – V. 5, № 2 – P. 425 – 433.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF THE NANOCOMPOSITES CeO₂/SiO₂

K.S. Kulyk, M.V. Borysenko

*O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164*

Cerium dioxide cubic modification nanoparticles distributed in silica matrix were synthesized by impregnation and molecular layering methods in size range 3 – 25 nm. Prepared nanocomposites were studied using XRD, SEM, TG, DTA and low-temperature argon desorption technique.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$

К.С. Кулик, М.В. Борисенко

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ-164*

Наночастинки диоксиду церію кубічної модифікації розміром 3–25 нм, розподілені в кремнеземній матриці, синтезовані методами просочування та молекулярного нашарування. Одержані наноккомпозити досліджені методами РФА, СЕМ, дериватографії та низькотемпературної десорбції аргону.