

УДК 544.032.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТИПА ПРЕКУРСОРА НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НАНОРАЗМЕРНОГО CeO_2 , СИНТЕЗИРОВАННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

А.А. Кравцов, А.В. Блинов, М.А. Ясная, Н.С. Семенова

Северо-Кавказский федеральный университет
Россия, 355035, Ставропольский край, г. Ставрополь, ул. Кулакова, 2

Синтез наноразмерного CeO_2 осуществлен золь-гель методом. С помощью рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии произведены исследования структурного и фазового состава полученных образцов. Исследования показали, что в процессе синтеза были получены наночастицы диоксида церия, имеющие кубическую гранецентрированную кристаллическую структуру. Степень кристалличности образцов увеличивалась с повышением температуры их прокаливания. ИК-спектроскопия показала наличие химически и физически связанной воды в образцах, просушенных при температуре ниже 250 °С. При температурах просушки выше 250 °С происходит десорбция связанной воды и разложение гидроксидов церия. Исследована зависимость размера частиц от используемого прекурсора.

Ключевые слова: наночастицы CeO_2 , золь-гель метод, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, размер частиц.

На сегодняшний день наноразмерный оксид церия привлекает внимание многих исследователей в связи с широкой перспективой его применения в качестве эффективного катализатора, для изготовления топливных элементов, оптических приборов, кислородных сенсоров, в качестве полирующего материала и др. [1-7]. Оксид церия является широкозонным полупроводниковым материалом с шириной запрещенной зоны ~3,6 эВ. Как и у других наноразмерных оксидных материалов, структурные и оптические свойства CeO_2 находятся в сильной зависимости от размера его частиц. Размер частиц в свою очередь зависит от условий синтеза и используемых для синтеза прекурсоров. В связи с этим актуальной задачей является исследование зависимости электрооптических и структурных свойств наноразмерного оксида церия от используемого для синтеза прекурсора.

В рамках данной работы наноразмерный диоксид церия был синтезирован золь-гель методом. В качестве прекурсоров использовали сульфат церия (IV) и нитрат церия (III). Для осаждения CeO_2 из нитрата церия использовали аммиак, для осаждения из сульфата церия был использован карбамид. Методика синтеза состояла из следующих стадий: приготовление растворов исходных регентов, синтез CeO_2 , отмывка центрифугированием, сушка и прокаливание CeO_2 при температурах 125, 250, 500, 800 °С.

Структуру и фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа. Дифрактограммы образцов, синтезированных из нитрата церия и

Александр Александрович Кравцов, аспирант.

Андрей Владимирович Блинов, аспирант.

Мария Анатольевна Ясная, доцент кафедры «Технология наноматериалов».

Наталья Сергеевна Семенова, магистр.

сульфата церия, приведены на рис. 1 и 2 соответственно. На дифрактограммах образцов $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ присутствуют пики, характерные для диоксида церия с кубической гранецентрированной кристаллической решеткой [8].

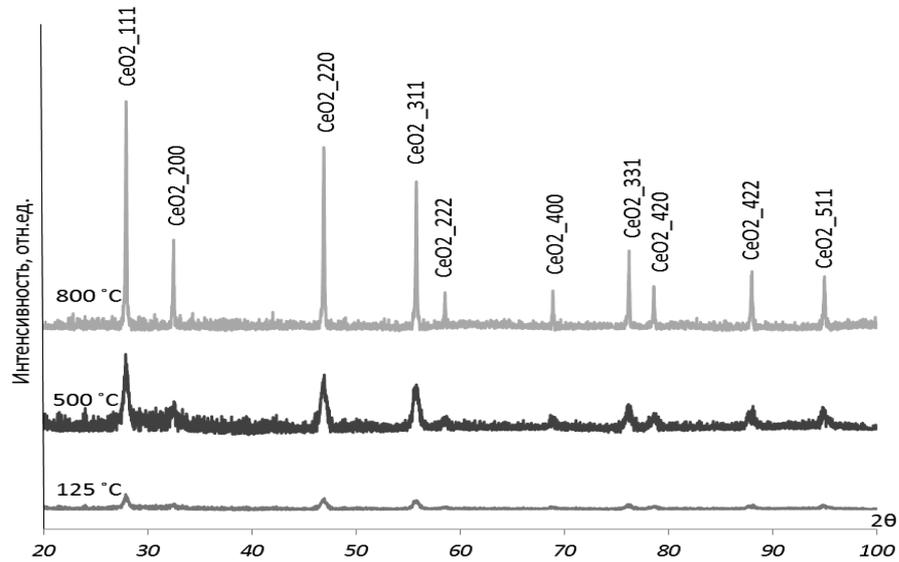


Рис. 1. Дифрактограммы образцов наноразмерного оксида церия, полученных из нитрата церия и высушенных при $T = 125 \div 800 \text{ }^\circ\text{C}$

На приведенных дифрактограммах видно, что степень кристалличности образцов увеличивается с повышением температуры прокаливания. Образец, высушенный при $125 \text{ }^\circ\text{C}$, имеет малоинтенсивные и широкие характеристические пики, что свидетельствует об аморфности его структуры.

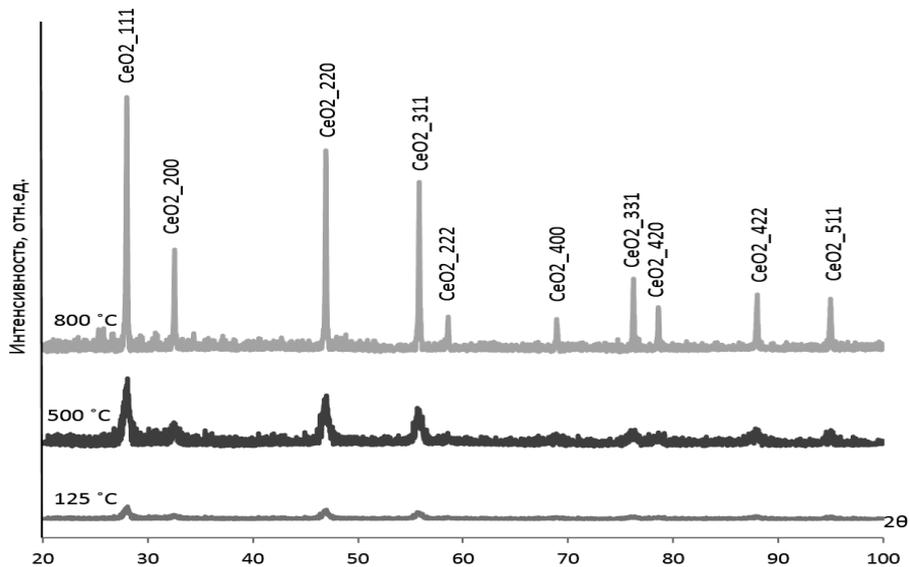


Рис. 2. Дифрактограммы образцов наноразмерного оксида церия, полученных из сульфата церия и высушенных при $T = 125 \div 800 \text{ }^\circ\text{C}$

С увеличением температуры прокаливания количество характеристических пиков и их интенсивность увеличиваются, а ширина пиков уменьшается, что свя-

зано с увеличением средних размеров кристаллитов при прокаливании за счет агрегации частиц.

Дифрактограммы образцов CeO_2 , полученных из сульфата церия, имеют аналогичный вид.

Для более точного определения состава образцов использовали метод инфракрасной спектроскопии [9].

На рис. 3 и 4 представлены ИК-спектры образцов CeO_2 , полученных из нитрата и сульфата церия соответственно. В ИК-спектрах можно выделить две области: область валентных колебаний (а) и область деформационных колебаний (б).

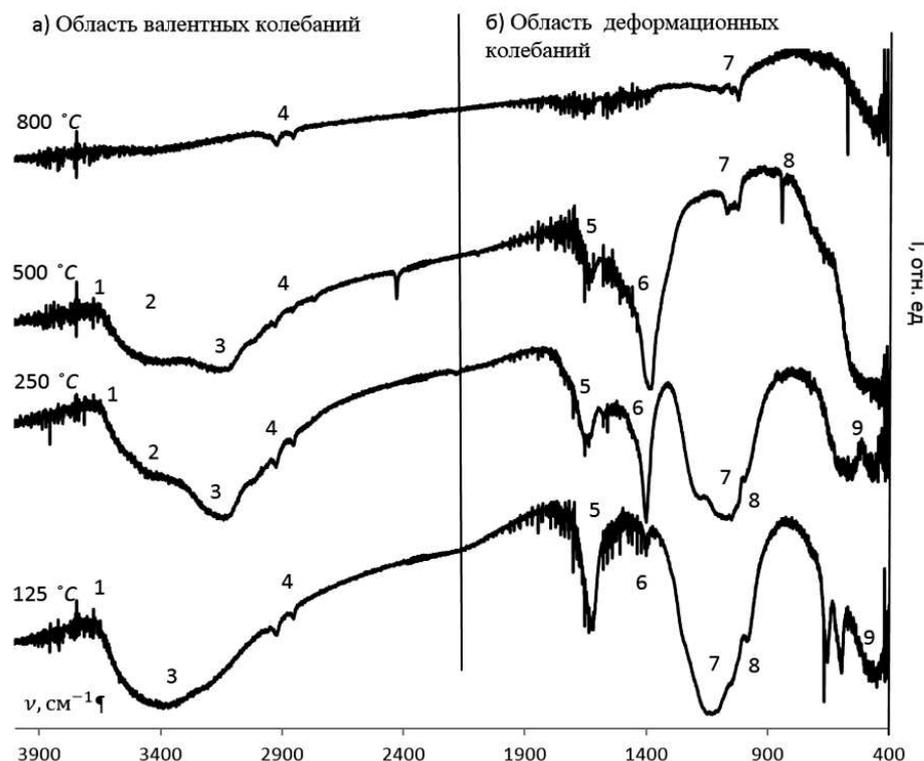


Рис. 3. ИК-спектр образцов, полученных из $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и высушенных при $T = 125 \div 800 \text{ }^\circ\text{C}$

На спектрах были выделены следующие полосы, соответствующие характеристическим колебаниям:

1. Валентные колебания не связанные водородной связью -ОН.
2. Димерно-связанная водородными связями вода; антисимметричные и симметричные колебания Н-О-Н в кристаллизационной воде.
3. Олигомерные ассоциаты воды.
4. Валентные колебания $\text{O}=\text{C}=\text{O}$.
5. Деформационные колебания Н-О-Н в кристаллизационной воде.
6. Деформационные колебания Н-О-связанной воды.
7. Деформационные колебания гидроксидов -ОН.
8. Деформационные колебания Се-ОН.
9. Колебания H_2O в аквакомплексах.

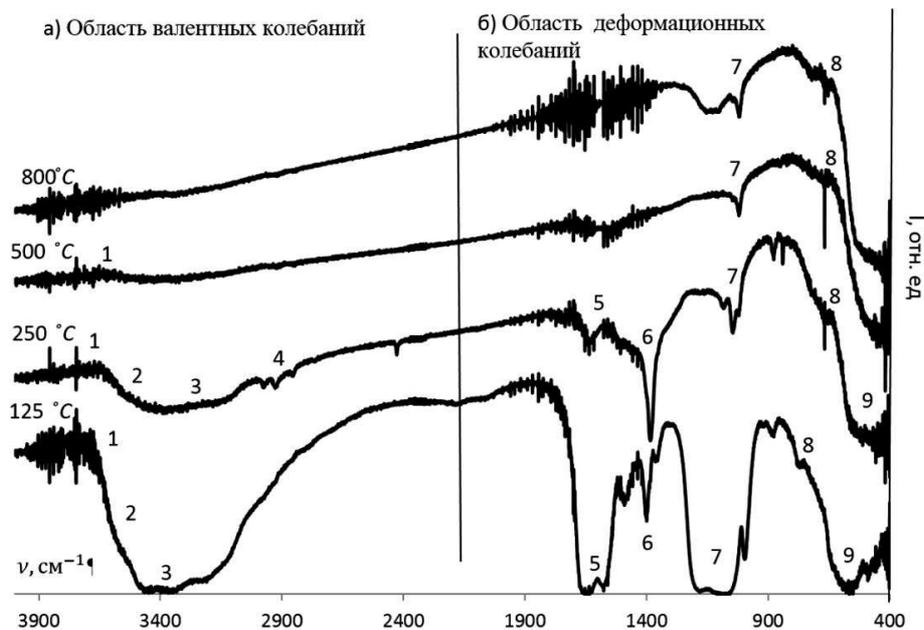


Рис. 4. ИК-спектров образцов CeO_2 , полученных из $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ и высушенных при $T = 125\div 800\text{ }^\circ\text{C}$

По результатам анализа ИК-спектров, приведенных на рис. 3, можно сделать вывод, что в образцах, полученных из нитрата церия, присутствует химически и физически связанная вода. В спектрах также присутствует полоса, характерная для валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$, что может быть связано, во-первых, с адсорбцией диоксида углерода во время сушки и прокаливания, во-вторых, с разложением карбамида во время прокаливания. С увеличением температуры прокаливания концентрация адсорбированной воды и гидроксидов в оксиде церия уменьшается. Как видно из рис. 4, в образцах, синтезированных из сульфата церия и просушенных при температурах 125 и 250 °C, присутствуют адсорбированная вода и гидроксиды церия. При температурах прокаливания выше 250 °C адсорбированная вода и гидроксиды церия отсутствуют. Таким образом, дегидратация образцов CeO_2 , полученных из $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, протекает легче, чем образцов, полученных из нитрата церия.

Для определения среднего гидродинамического радиуса наночастиц оксида церия в золях до высушивания все образцы исследовались методом фотонной корреляционной спектроскопии [10]. На рис. 5 представлены гистограммы распределения гидродинамических радиусов частиц, полученных из сульфата (а) и нитрата церия (б).

Средний гидродинамический радиус частиц, полученных из нитрата церия, составил 101 нм, а из сульфата церия – 40 нм.

По результатам исследований можно сделать вывод, что частицы CeO_2 , синтезированные из сульфата церия, обладают большей способностью к дегидратации и меньшим размером. Это можно объяснить более мягкими условиями синтеза наночастиц CeO_2 из сульфата церия за счет использования в качестве осадителя карбамида.

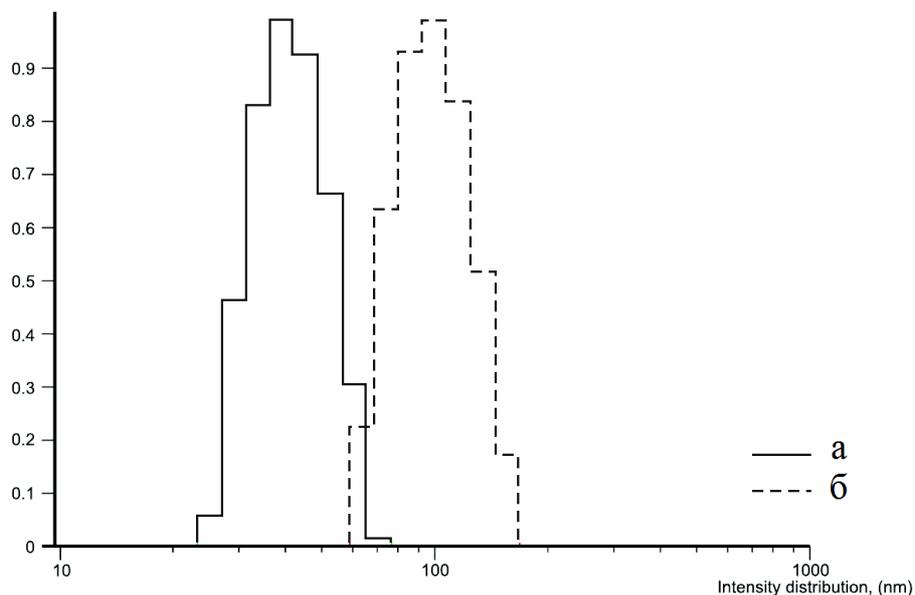


Рис. 5. Гистограммы распределения гидродинамических радиусов частиц, полученных из сульфата (а) и нитрата церия (б)

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Bera P., Gayen A., Hegde M.S., Lalla N.P., Spadaro L., Frusteri F., et al. // J Phys Chem B. – 2003; 107:6122–30.
2. Jacobs G., Williams L., Graham U., Sparks D., Davis B.H. // J Phys Chem B. – 2003; 107:10398–404.
3. Li R.X., Yabe S., Yamashita M., Momose S., Yoshida S., Yin S., et al. // Solid State Ionics. – 2002; 151:235–41.
4. Sohlberg K., Pantelides S.T., Pennycook S.F. // J Am Chem Soc. – 2001; 123:6609–11.
5. Jasinski P., Suzuki T., Anderson H.U. // Sens Act B. – 2003; 95:73–7.
6. Goubin F., Rocquefelte X., Whangbo M.H., Montardi Y., Brec R., Jobic S. // Chem Mat. – 2004; 16:662–9.
7. Shchukin D.G., Caruso R.A. // Chem Mat. – 2004; 16:2287–92.
8. Васильев Е.К. Качественный рентгенофазовый анализ. – Новосибирск: Наука, 1986. – 195 с.
9. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: МИР, 1991. – 536 с.
10. Динамическое рассеяние света: основные идеи метода динамического рассеяния света [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.photocog.ru/theory/dynamic-light-scattering/> (дата обращения: 02.12.2014).

Статья поступила в редакцию 28 января 2015 г.

STUDYING OF INFLUENCE OF PRECURSORS ON STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF NANOSIZED CeO₂ SYNTHESSED BY SOL-GEL METHOD

A.A. Kravtsov, A.V. Blinov, M.A. Jasnaja, N.S. Semenova

North-Caucasus Federal University
Russia, 355035, Stavropol region, Stavropol, Kulakova st., 2

The synthesis of nanosized CeO₂ was performed by sol-gel method. Studying of structure and phase composition of the obtained samples was carried out with X-ray diffraction and IR-spectroscopy. Studies have shown that obtained ceria nanoparticles having face-centered cubic crystal structure. The crystallinity of the samples increased with increasing temperature of calcination. IR spectroscopy showed the presence of chemically and physically bounded water in samples dried at a temperature below 250 ° C. Desorption of the bounded water and the decomposition of cerium hydroxide take place during drying at temperatures above 250 ° C. The dependence of the particle size of the precursor used was investigated.

Key words: *CeO₂ nanoparticles, sol-gel method, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, particle size.*

*Alexander A. Kravtsov, Postgraduate Student.
Andrey V. Blinov, Postgraduate Student.
Maria A. Jasnaja, Associate Professor.
Natalya S. Semenova, Graduate Student.*