

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Работа на конкурс им. Н.Н. Олейникова

**Синтез нанокристаллического диоксида церия с
контролируемым размером частиц и
шириной запрещенной зоны**

Ярошинская Наталья Владимировна

Студентка 1 курса

Факультета наук о материалах

Руководители: Иванов В.К.

Полежаева О.С.

Москва

2007г.

| | |
|---|----|
| 1. Введение | 3 |
| 3. Экспериментальная часть | 4 |
| 3.2. Синтез | 4 |
| 3.3 Методы исследования | 4 |
| 4. Результаты и их обсуждение | 5 |
| 4.1. Влияние температуры на ход процесса и микроморфологию конечного продукта | 5 |
| 4.2. Влияние исходного мольного соотношения нитрата церия и ГМТА..... | 9 |
| 4.3. Влияние концентрации раствора..... | 12 |
| 4.4. Влияние наличия растворенных в растворе газов | 12 |
| 5. Выводы: | 14 |
| 6. Список литературы | 15 |

1. Введение

Нанокристаллический диоксид церия является перспективным оксидным материалом, который находит широкое применение в различных областях промышленности вследствие своих уникальных физико-химических свойств, в том числе механической твердости, химической инертности, жаростойкости, высокой кислородной проводимости и др.

Такие свойства, как электрическая проводимость и кислородная диффузия, определяются наличием, концентрацией и мобильностью дефектов решётки. Диоксид церия относится к смешанным проводникам, то есть имеет как электронную, так и ионную проводимости, вклад которых в общую электрическую проводимость сильно зависит от температуры, внешнего парциального давления кислорода и от присутствия допантов.

Способность диоксида церия запасать во время окисления и выделять во время восстановления кислород обеспечивает его каталитическую активность. Было установлено, что CeO_2 является активным промотором катализаторов на основе меди, драгоценных металлов, оксидов РЗЭ.

Среди возможных перспективных применений диоксида церия наиболее интересным представляется использование его твердых растворов в качестве материала анода $((\text{CeO}_2)_{0.85}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.15})$, либо смесь состава 43% $\text{CeO}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, 42% $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$, 5% Ni) или электролита (диоксид церия, допированный Sm_2O_3) в твердотельных топливных элементах [7].

Следует также отметить, что в ряде работ отмечалась возможность использования нанокристаллического CeO_2 в биомедицинских приложениях.

Целью данной работы является получение наночастиц CeO_2 с контролируемым размером частиц и шириной запрещенной зоны методом гомогенного гидролиза нитрата церия (III) в растворах гексаметилентетрамина. В работе были поставлены следующие задачи:

- Изучить механизм образования CeO_2 в растворах ГМТА
- Выявить основные параметры синтеза и их влияние на микроморфологию конечного продукта
- Определить оптимальные условия синтеза для получения наночастиц диоксида церия заданного размера

3. Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись коллоидные растворы и порошки диоксида церия, полученные из растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{ГМТА}$ разных концентраций, с различным мольным соотношением реагентов и при разных температурах.

3.2. Синтез

Для получения наночастиц диоксида церия применяли метод синтеза, основанный на осаждении CeO_2 из водных растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и гексаметилентетрамина. Для приготовления исходных растворов использовали $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) и гексаметилентетрамин (х.ч.). Концентрации исходных растворов нитрата церия (III) составляли 0.03, 0,065, 0,08 и 0.1М, концентрации растворов ГМТА – 0.0110, 0.220, 0.0750, 0.15 и 0.31М. Полученные растворы смешивали в следующих мольных соотношениях 1:1.5, 1:3, 1:6, 1:10, 1:20, 1:40.

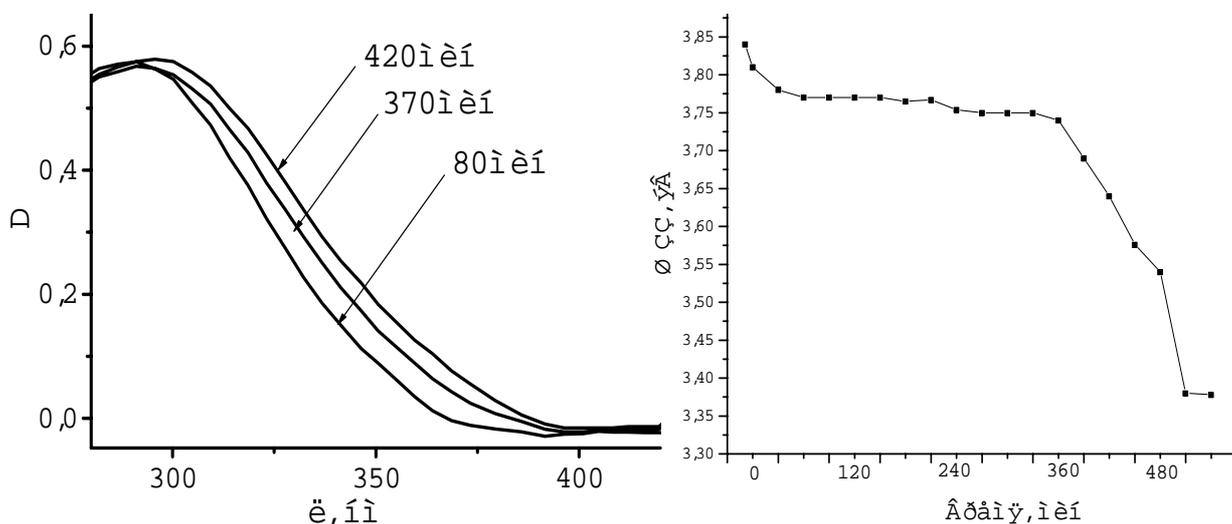


3.3 Методы исследования

- УФ-видимая спектроскопия
- Рентгенофазовый анализ
- рН-метрические измерения
- Просвечивающая электронная микроскопия

4. Результаты и их обсуждение

Согласно полученным с помощью УФ-видимой спектроскопии данным, по мере выдерживания растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{ГМТА}$ происходит постепенное смещение края полосы поглощения в область больших длин волн, свидетельствующее об уменьшении ширины запрещенной зоны и, следовательно, росте частиц диоксида церия.



В общем случае на зависимостях $E_g(t)$ можно выделить два участка, соответствующих двум основным стадиям процесса. На первой стадии наблюдается медленное уменьшение ширины запрещенной зоны, соответствующее постепенному росту наночастиц CeO_2 ; на второй стадии происходит помутнение раствора, сопровождающееся резким уменьшением величины, после чего частицы быстро укрупняются, при этом скорость их седиментации значительно возрастает и регистрация спектров поглощения суспензий CeO_2 становится невозможной. Типичная зависимость $\text{ШЗЗ}(\tau)$ представлена на рис. 1.

4.1. Влияние температуры на ход процесса и микроморфологию конечного продукта

Согласно визуальным наблюдениям, образование гетерофазы происходит как при высоких ($50\text{--}90^\circ\text{C}$), так и при низких ($20\text{--}40^\circ\text{C}$) температурах. По данным УФ-видимой спектроскопии, образование диоксида церия, регистрируемое по появлению полосы поглощения в области $280\text{--}300$ нм, наблюдается при изотермической выдержке смеси $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{ГМТА}$ только при относительно высоких температурах (от 50 до 90°C). При этом по мере протекания процесса наблюдается одновременное уменьшение

относительной интенсивности поглощения на длине волны 253 нм, соответствующей положению максимума поглощения ионов Ce^{3+} . При снижении температуры синтеза до 40°C процесс формирования диоксида церия существенно замедляется; наконец, при 20–30°C полоса поглощения CeO_2 в УФ-видимых спектрах не регистрируется даже при длительной выдержке растворов. Исходя из данных УФ-видимой спектроскопии, можно предположить, что состав твердофазных продуктов, образующихся в результате гидролиза при различных температурах, будут различаться.

Действительно, по данным РФА (рис.5), образцы, синтезированные при 50–90°C, представляют собой практически однофазный диоксид церия со структурой флюорита, содержащий небольшую примесь аморфной фазы. При понижении температуры синтеза до 40°C формируется смесь гидрокарбоната церия (III) ($\text{Ce}(\text{OH})(\text{CO}_3)$, PDF 41-13) и диоксида церия. Проведение синтеза при 20–30°C приводит к образованию гидрокарбоната церия (III) с примесью кристаллической фазы, не описанной в картотеке JCPDS, с межплоскостными расстояниями (d) 8.46, 6.00, 5.8 и 4.89 Å. На основании приведенных результатов можно предположить, что формирование диоксида церия при гидролизе нитрата церия (III) в присутствии гексаметилентетрамина происходит через промежуточные стадии образования карбонатов и гидрокарбонатов $\text{Ce}(\text{III})$, которые при низких температурах являются

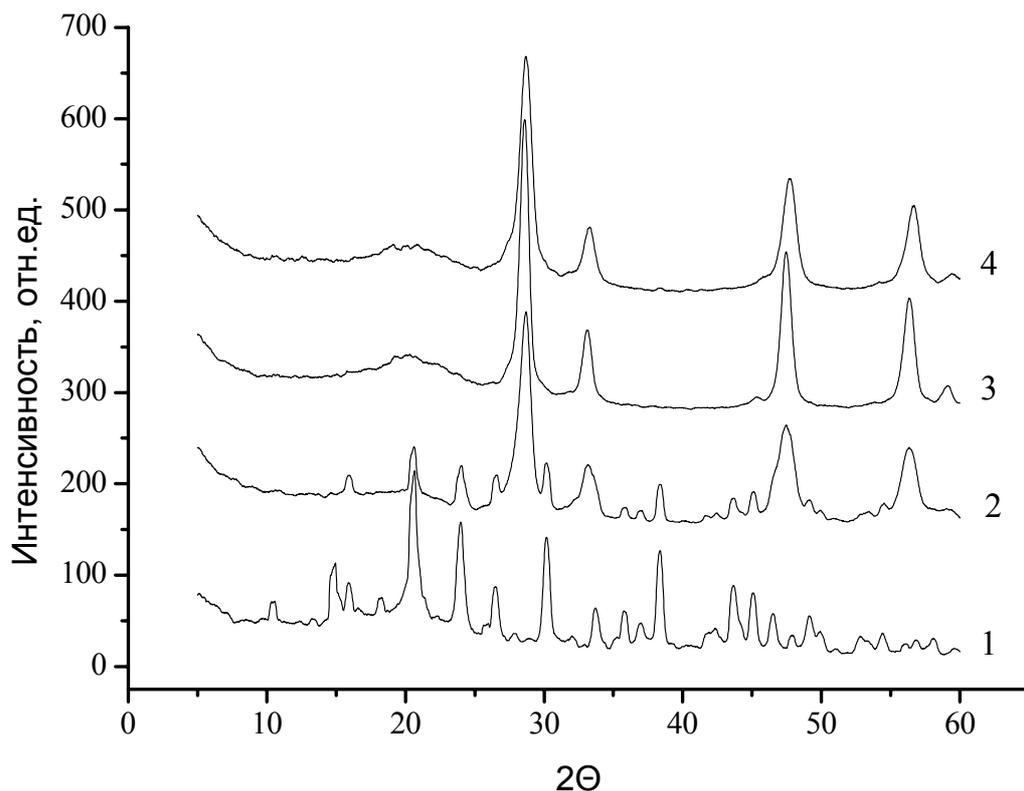


Рис.2. Рентгенограммы образцов CeO_2 , полученных из водных растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{ГМТА}$ в условиях изотермической выдержки при различных температурах (1 – 30, 2 – 40, 3 – 50, 4 – 90°C).

устойчивыми, а при более высоких (50–90°C) быстро окисляются с образованием CeO_2 .

Повышение температуры в целом способствует существенному сокращению общей продолжительности процесса формирования наночастиц CeO_2 . Так, например, при увеличении температуры от 60 до 80°C в растворах с десятикратным избытком ГМТА, как видно на рис. 6, продолжительность синтеза уменьшается более чем в 2 раза (от 130 до 60 мин). Одновременно с этим, повышение температуры приводит к

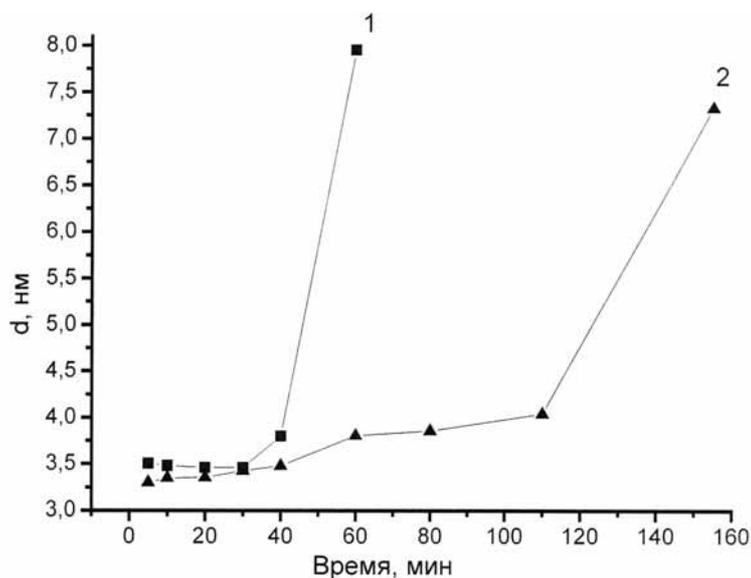


Рис.6. Зависимость диаметра частиц от времени для растворов с 10-кратным избытком ГМТА (1 – $T=80^\circ\text{C}$, 2 – $T=60^\circ\text{C}$)

увеличению размеров частиц CeO_2 , что, очевидно, может быть связано с увеличением скорости гидролиза ГМТА. Указанная зависимость скорости роста частиц от температуры позволяет приостанавливать процесс синтеза CeO_2 за счет быстрого охлаждения реакционной смеси. В частности, при охлаждении до 20°C раствора, содержащего наночастицы CeO_2 диаметром 3.8 нм, их размер остается неизменным в течение как минимум 2.5 ч.

Согласно данным ПЭМ, варьирование температуры в значительной степени сказывается на микроморфологии синтезируемых нанопорошков диоксида церия. На рис. 5 представлены микрофотографии образцов диоксида церия, полученных при температурах 50, 70 и 90°C . Температура $T=60^\circ\text{C}$ оказалась наиболее приемлемой с

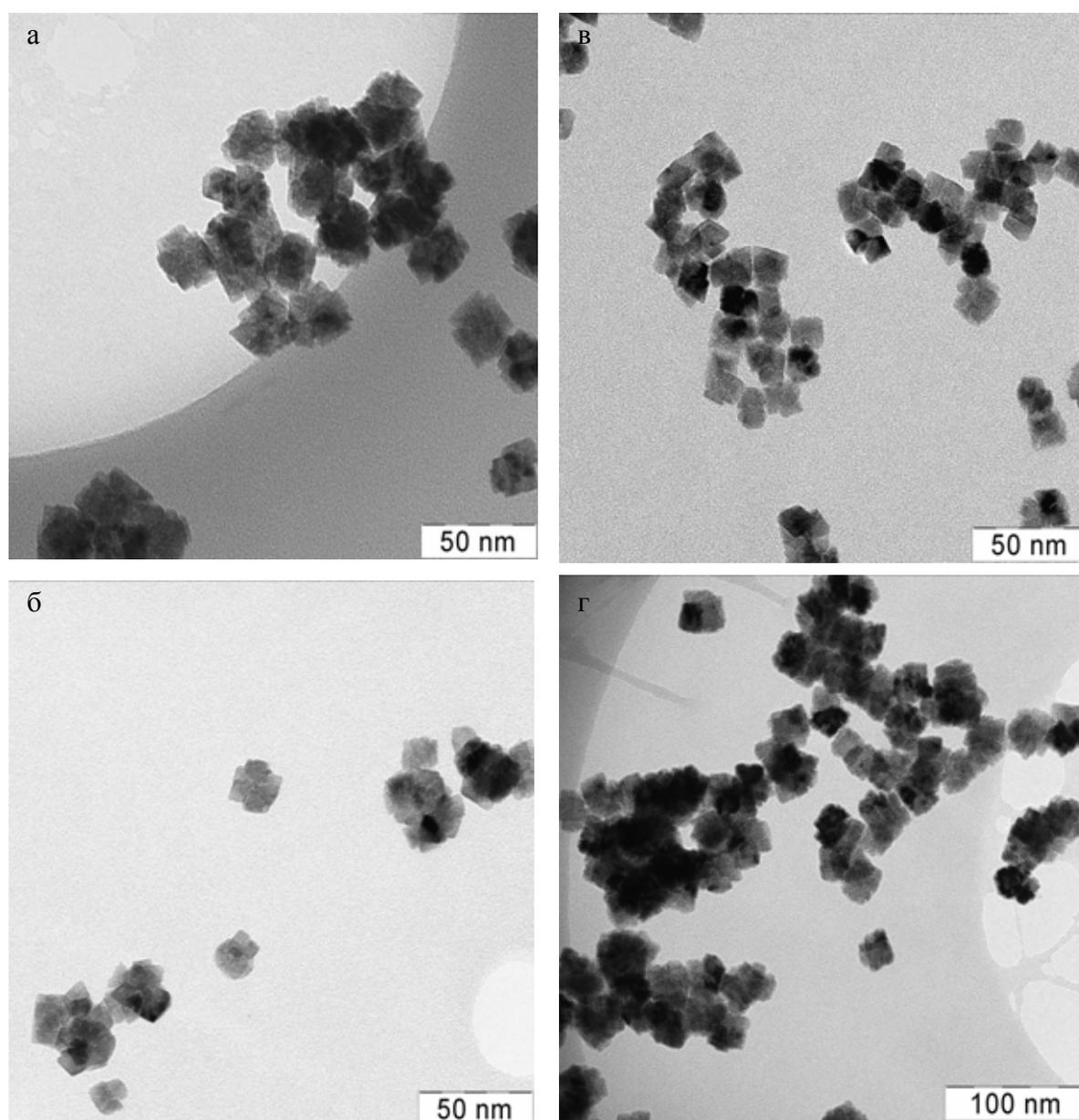


Рис. 3. Электронные микрофотографии образцов CeO_2 , полученных в изотермических условиях при 50 (а), 60 (б), 70 (в) и 90°C (г).

точки зрения получаемого в результате продукта. Кроме того, при высоких температурах общая продолжительность синтеза достаточно мала, поэтому для дальнейшего детального исследования динамики роста частиц диоксида церия при изменении концентрации и мольного соотношения исходных реагентов была выбрана температура 60°C.

4.2. Влияние исходного мольного соотношения нитрата церия и ГМТА

Начальный размер частиц CeO_2 не зависит от концентрации ГМТА и составляет около 3.5 нм. Напротив, дальнейший рост частиц в значительной степени определяется соотношением $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3]/[\text{ГМТА}]$. При 1.5-кратном избытке ГМТА рост частиц CeO_2 происходит с очень малой скоростью, при этом выпадения осадка не наблюдается даже при 6-часовой выдержке суспензий; при увеличении соотношения реагентов до 1:3, 1:6 и 1:10 наблюдается закономерное сокращение продолжительности стадии медленного роста наночастиц до 250, 80 и 60 мин, соответственно, после чего происходит быстрое уменьшение ширины запрещенной зоны до ~ 3.35 эВ, соответствующее увеличению диаметра частиц до ~ 6 нм. Следует также отметить, что динамика роста наночастиц в свежеприготовленных растворах $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и ГМТА и растворах, выдержанных при комнатной температуре в течение 15 часов, несколько различается; при этом зависимости $R(\tau)$ на стадии медленного роста полностью совпадают, тогда как дальнейший быстрый рост кристаллитов в свежеприготовленных растворах приводит к формированию существенно более крупных частиц, диаметр которых составляет до 10 нм.

Дополнительная информация о механизме образования CeO_2 из растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{ГМТА}$ была получена на основании данных рН-метрии. рН среды в течение некоторого времени (τ_0) плавно уменьшается, а затем увеличивается вплоть до значений, характерных для индивидуальных растворов ГМТА, выдержанных в аналогичных условиях. При этом значение τ_0 соответствует также моменту быстрого выпадения осадка CeO_2 . Совокупность приведенных данных позволяет также утверждать, что золи CeO_2 , формирующиеся при гидролизе и окислении $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, остаются относительно стабильными до тех пор, пока в растворе присутствуют остаточные ионы Ce^{3+} . В связи с тем, что синтез CeO_2 происходит при значениях рН, близких к рН изоэлектрической точки для частиц CeO_2 ($\text{pH}_{\text{ИЭТ}} = 5.7\text{--}6.7$) [34], можно предположить, что золи CeO_2 стабилизируются благодаря адсорбции ионов Ce^{3+} на

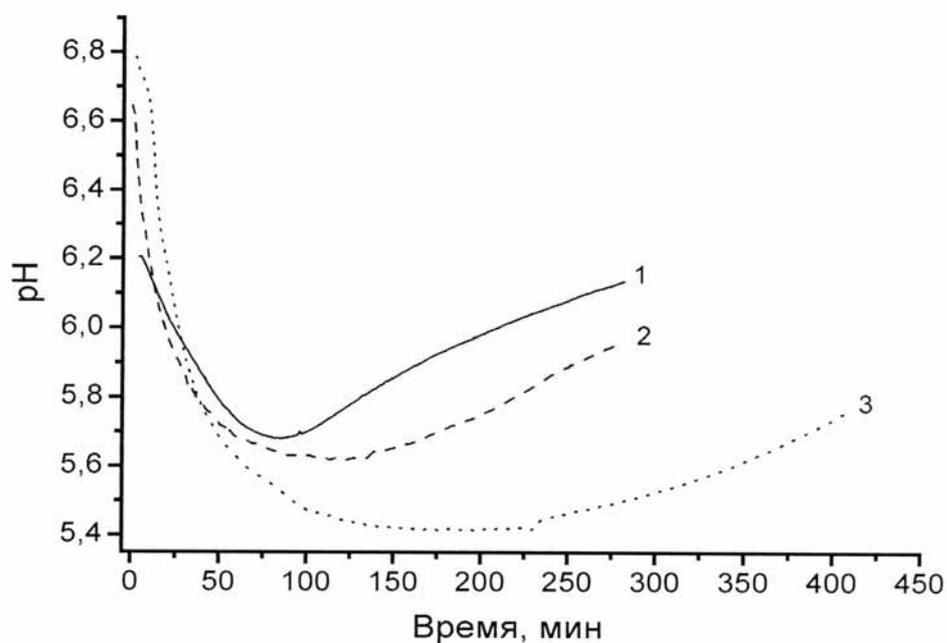


Рис. 4. Зависимость рН растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{ГМТА}$ с различным соотношением компонентов от продолжительности изотермической выдержки при 60°C (1 – 1:10; 2 – 1:6; 3 – 1:3).

поверхности CeO_2 .

Конечный размер частиц диоксида церия, полученных из смеси растворов нитрата церия (III) и гексаметилентетрамина с мольным соотношением 1:3 составляет 30–40 нм. При последующем увеличении избытка ГМТА размер полученных частиц диоксида церия уменьшается до 7–8 нм. Данный результат, очевидно, обусловлен тем, что при повышении концентрации ГМТА увеличивается и концентрация продуктов его гидролиза, в частности, гидроксида аммония, и процессы образования зародышей новой фазы доминируют над процессами роста частиц. Таким образом, для получения

наночастиц CeO_2 минимального размера синтез следует вести с большим избытком гексаметилентетрамина. Увеличение избытка ГМТА целесообразно в пределах 20/1 и 40/1, однако его дальнейшее повышение уже не будет давать заметных результатов.

По данным РФА, размер частиц CeO_2 , синтезируемых из смеси растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{ГМТА}$ при постепенном уменьшении концентрации ГМТА меняется от 31 до ~ 10 нм.

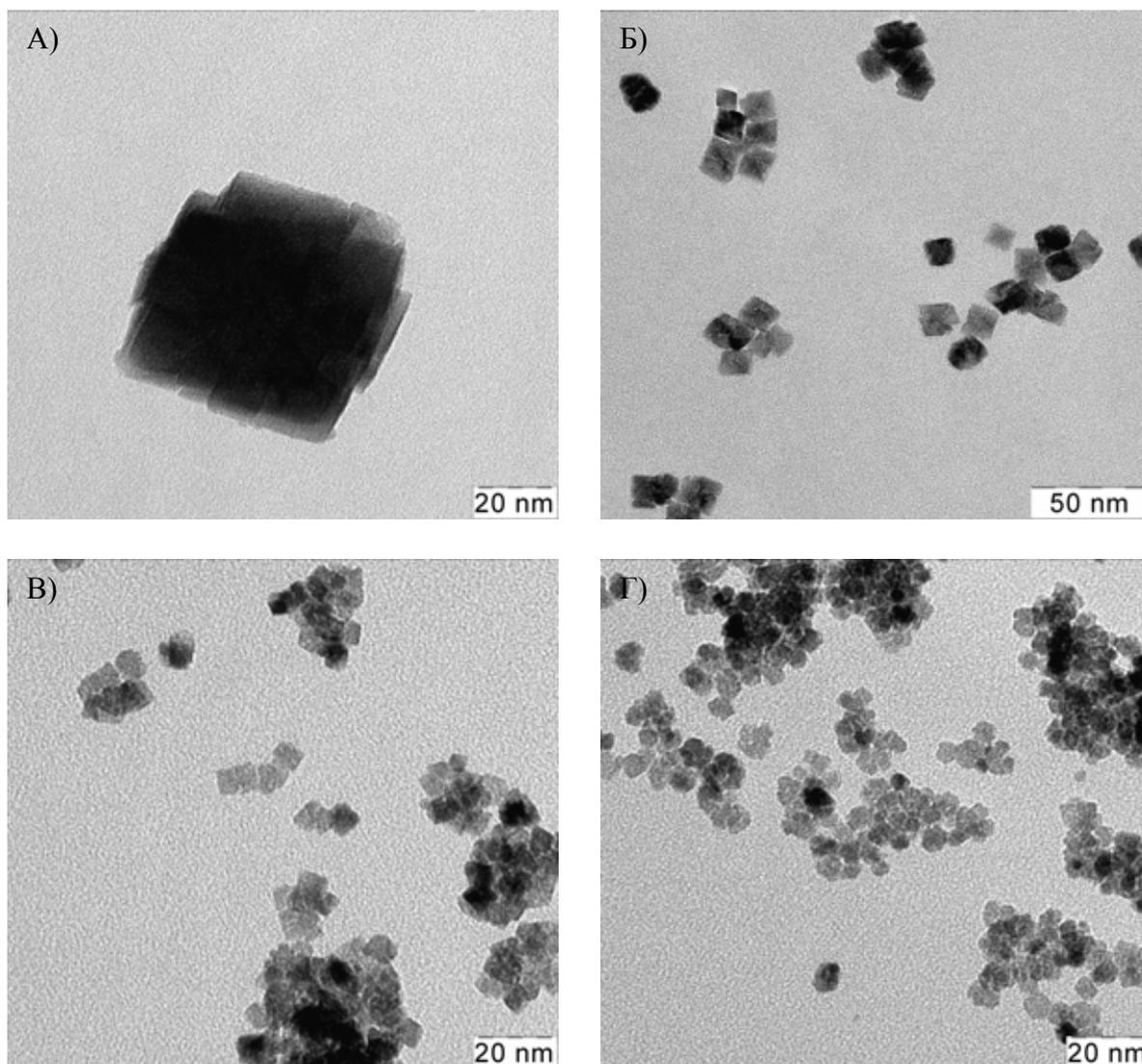


Рис. 5. Электронные микрофотографии образцов CeO_2 , полученных из растворов с различным мольным соотношением реагентов $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3]/[\text{ГМТА}]$ (А – 1:3, Б – 1:10, В – 1:20, Г – 1:40).

4.3. Влияние концентрации раствора

Исходя из спектров поглощения, начальный размер частиц CeO_2 при варьировании концентрации нитрата церия (III) также можно считать постоянными (~3.5 нм). Повышение концентрации $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ до 0.065–0.1М приводит к тому, что процесс роста частиц CeO_2 становится формально одностадийным, при этом размер частиц увеличивается более плавно. В свою очередь, при варьировании концентрации нитрата церия (III) от 0.03 до 0.1М конечный размер частиц диоксида церия практически не меняется.

Найденные закономерности могут быть использованы для получения мелких частиц с заданным размером без изменения других параметров синтеза, так как плавность протекания процесса дает возможность достаточно точного прогнозирования

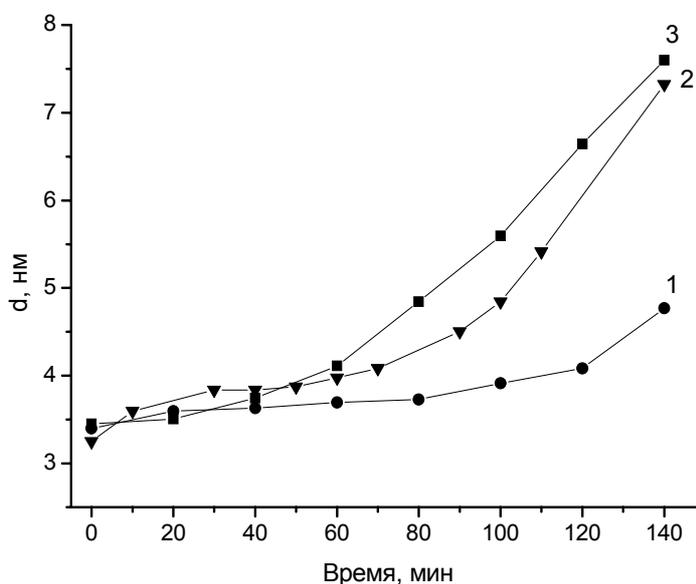


Рис.6. Зависимость диаметра частиц диоксида церия от продолжительности синтеза при 60°C для растворов с разной концентрацией нитрата церия (III) (1 – 0.1, 2 – 0.08, 3 – 0.065М).

размера частиц в тот или иной момент времени. А как было сказано выше, при быстром охлаждении раствора размер частиц сохраняется, то есть имея зависимость, подобную представленной на рис. 11, можно получать частицы любого промежуточного размера.

4.4. Влияние наличия растворенных в растворе газов

В отсутствие перемешивания рост частиц CeO_2 существенно подавляется. Так, согласно приведенным на рис. 12 данным, при 60°C размер частиц остается неизменным на протяжении всего эксперимента, а при повышении температуры до

80°C увеличивается достаточно медленно. Таким образом, формирование диоксида церия из растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{ГМТА}$ лимитируется не только гидролизом гексаметилентетрамина и образованием гидроксида аммония, но растворением атмосферного кислорода в воде.

Как было сказано выше, формирование диоксида церия происходит через образование промежуточных стадий гидроксокарбонатов церия, поэтому существенно важным является наличие в реакционной смеси не только растворенного кислорода, но и углекислого газа. Подтверждение этому предположению было получено путем проведения дополнительных экспериментов с предварительной мощной ультразвуковой обработкой (20 кГц, 38 Вт/см²) реакционных смесей. В соответствии с полученными данными, вызываемая ультразвуковым воздействием дегазация растворов приводит к резкому замедлению процесса формирования диоксида церия.

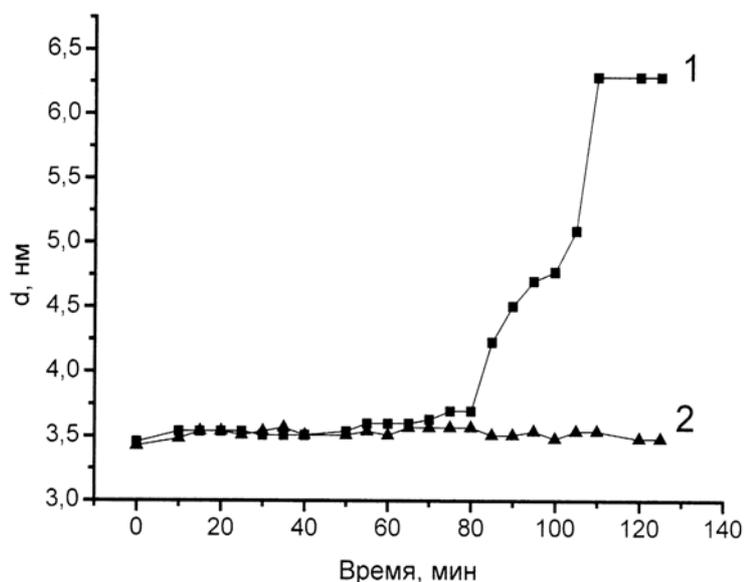


Рис.7. Зависимость диаметра частиц от продолжительности синтеза (1-с перемешиванием, 2-без перемешивания) при 60 °С для растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{ГМТА}=1/10$

5. Выводы:

- Проведены детальные исследования механизма и динамики формирования нанокристаллического диоксида церия из растворов нитрата церия (III) и гексаметилентетрамина (ГМТА).
- Выявлены основные факторы, влияющие на скорость роста CeO_2 и предложены способы получения наночастиц с контролируемым размером и шириной запрещенной зоны
- Показано, что формирование диоксида церия происходит через промежуточную стадию образования гидроксокарбоната церия (III) ($\text{Ce}(\text{OH})(\text{CO}_3)$), который при низких температурах является устойчивым.
- Изучено влияние основных факторов на микроморфологию получаемых порошков диоксида церия.

6. Список литературы

1. Feng X., Sayle D.C., Wang Z.L. Converting Ceria Polyhedral Nanoparticles into Single-Crystal Nanospheres // *Science*. 2006. V. 312. №5779. P. 1504–1508.
2. Казарян М.А., Шаманин И.В.. Использование нетрадиционных электрофизических методов в решении проблемы комплексной переработки торийсодержащих ядерных сырьевых материалов // *Int. Sci. J. Altern. Energy and Ecology*. 2005. №9. P. 29.
3. Izu N., Shin W.. Evaluation of response characteristics of resistive oxygen sensors based on porous cerium oxide // *Sensors and Actuators B: Chem.* 2006. V. 113. P. 207–213.
4. Trovarelli A., de Leitenburg C., Boaro M., Dolcetti G. The utilization of ceria in industrial catalysis // *Cat. Today*. 1999. V. 50. P. 353–367.
5. Dikmen S. Hydrothermal Synthesis and Properties of Ceria-based Solid Solutions as solid Electrolytes for Potential Solid Oxide Fuel Cell Applications. Ph. D. Thesis, the State University of New Jersey. 2005. P. 533-549
6. Chen J., Patil S., Seal S., McGinnis J.F. // *Nature Nanotechnology*. 2006. V. 1. P. 142.
7. Frank Herbert, Popular library of chemical elements: cerium // N.Y.T. 2003. V. 3. P. 788-790
8. Картоотека JCPDS-ICDD, 1997.
9. Kummerle E.A., Heger G. The Structures of $C-Ce_2O_{3+x}$, Ce_7O_{12} and $Ce_{11}O_{20}$ // *J. Solid State Chem.* 1999. V. 147. P. 485-500.
10. Полежаева О.С., Ярошинская Н.В., Иванов В.К. Синтез нанодисперсного диоксида церия с контролируемым размером частиц и шириной запрещенной зоны // *Журнал Неорганической Химии*. 2007. В печати.
11. Willard M.A., Kurihara L.K., Carpenter E.E., Calvin S.. Chemically prepared magnetic nanoparticles // *Int. Mat. Rev.* 2004. V. 49. №3–4. P. 145–147.