

УДК 546.561-31:544.723.5:548.75

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА МЕДИ

*В.Г.Харчук, О.В.Корякова, Е.Ф.Хмара, М.А.Уймин**
Институт органического синтеза УрО РАН
620219, Екатеринбург, С.Ковалевской/Академическая, 22/20
ir@ios.uran.ru

*Институт физики металлов УрО РАН
620219, Екатеринбург, Софьи Ковалевской, 18

Поступила в редакцию 22 июля 2005 г.

Приводятся результаты ИК спектроскопического изучения активных центров нанокристаллических оксидов меди, основанного на выделении специфических взаимодействий молекул-зондов: H_2O , CO_2 , NH_3 .

Харчук Валентина Георгиевна – научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН.

Область научных интересов: гетерогенный катализ

Автор более 170 публикаций и 17 авторских свидетельств.

Корякова Ольга Васильевна – научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: колебательная спектроскопия неорганических, органических и координационных соединений.

Автор более 170 публикаций.

Хмара Екатерина Федоровна – аспирантка Института органического синтеза УрО РАН.

Область научных интересов: колебательная спектроскопия неорганических, органических и координационных соединений.

Автор 4 публикаций.

Уймин Михаил Александрович – старший научный сотрудник Института физики металлов УрО РАН, кандидат физико-математических наук.

Область научных интересов: наноструктурные материалы, свойства поверхности, магнетизм.

Автор 25 публикаций, 1 патента, 10 авторских свидетельств.

К настоящему времени надежно установлено, что перевод вещества в ультрадисперсное состояние приводит к изменению его физико-химических свойств, которое обусловлено наличием поверхностных эффектов. В ультрадисперсных системах поверхностные эффекты проявляются особенно ярко, так как доля поверхностных атомов в наночастицах составляет десятки процентов. Вследствие этого происходит изменение свойств ультрадисперсных систем по сравнению с таковыми массивных веществ [1].

Колебательная спектроскопия позволяет получить информацию о молекулярных и химических взаимодействиях, происходящих при соприкосновении различных сред с поверхностью твердого тела, раскрывает природу и свойства центров поверхности, дает возможность определить строение поверхностных соединений [2, 3].

В настоящем сообщении обсуждаются результаты изучения природы и характера поверхностных центров нанокристаллических оксидов меди, полученных газофазным методом, на основании изменений спектральных свойств молекул-зондов (H_2O , CO_2 , NH_3) при взаимодействии с электроноакцепторными или электронодонорными центрами поверхности [4].

Экспериментальная часть

Для синтеза оксидов меди в нанокристаллическом состоянии был использован метод конденсации паров металла в газе. Принципиальная

схема установки описана в работе [5]. Суть метода такова. Капля расплавленного металла удерживается в подвешенном состоянии с помощью индуктора специальной конструкции. При достаточно высокой температуре капли начинается ее интенсивное испарение. Для поддержания объема капли в зону плавки непрерывно подается проволока испаряемого металла. Пары металла уносятся из горячей зоны потоком газа и конденсируются, образуя частицы металла или его оксида, если в газе содержится кислород. Затем частицы порошка охлаждаются и осаждаются на тканевом фильтре.

Микроаналитическое определение содержания элементов С и Н в образцах осуществлялось на автоматическом анализаторе элементного состава фирмы «Carlo Erba Instruments» модель EA 1108, Италия.

ИК спектры регистрировались на ИК Фурье спектрометре «Spectrum One В» фирмы «Perkin Elmer». Спектры отражения регистрировались с помощью автоматической приставки диффузного отражения. Для получения спектров поглощения образцы готовились в инертной атмосфере в виде суспензии на вазелиновом масле и в виде тонкого слоя порошка, напыленного на пластину из бромистого калия в процессе получения оксида меди (I). Для исследования сорбции аммиака на наноразмерном оксиде меди (I) такую пластину помещали в герметичную камеру термостатирующего устройства (фирмы «Carl Zeiss» Jena), вакуумировали при температуре 150°C и выдерживали 30 минут с целью очистки поверхности. После этого заполняли камеру аммиаком, выдерживали 15 - 30 минут для установления равновесия и снова откачивали с продувкой гелием при разных температурах до исчезновения в спектре тонкой вращательной структуры полос поглощения газообразного аммиака. В ряде случаев для удаления газообразного аммиака производилась продувка камеры воздухом.

Результаты и их обсуждение

ИК спектр оксида меди с размером частиц 88нм (эмульсия в вазелиновом масле приготовлена в боксе с инертной атмосферой сразу после синтеза образца) представлен на рис. 1. Полоса поглощения с частотой 634см⁻¹ обусловлена валентными колебаниями ν_{Cu-O} в решетке оксида меди [6]. Кроме того, в области 690-1130см⁻¹ наблюдаются дополнительные очень слабые полосы поглощения, которые можно рассматривать как колебания группировок, образующихся на поверхности в результате взаимодействия атомов

кислорода с поверхностными катионами меди, имеющими меньшую координационную насыщенность по кислороду [7]. Спектральный диапазон Cu-O колебаний характеризует энергетическую неоднородность группировок металл – кислород и поверхностных катионов Cu⁺ исследуемого образца. Эти же полосы мы наблюдаем и в спектре диффузного отражения (рис. 2), но относительная интенсивность их увеличивается вследствие более высокой чувствительности спектров диффузного отражения к колебаниям поверхностных групп.

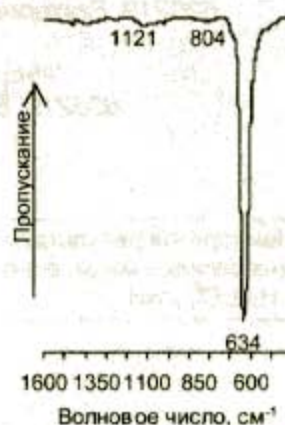


Рис.1. ИК спектр пропускания образца нанопорошка Cu₂O, приготовленного в боксе с инертной атмосферой

Кратковременный контакт (30-60сек) того же образца наноксиды Cu₂O с воздушной средой (относительная влажность воздуха 58-60%) сопровождается формированием гидроксильногидратного покрова. При этом сорбция электродонорного зонда – воды сопровождается как координационным взаимодействием с ионом Cu⁺, так и диссоциативным на более активных центрах поверхности с образованием поверхностных гидроксильных групп (ν_{OH} 3697см⁻¹, δ_{OH} 1052, 835см⁻¹) с одновременным появлением ионов двухвалентной меди. Полосы колебаний Cu²⁺-O проявляются в виде плеча с частотами 530, 488см⁻¹ на полосе колебаний Cu⁺-O [6] (рис.2).

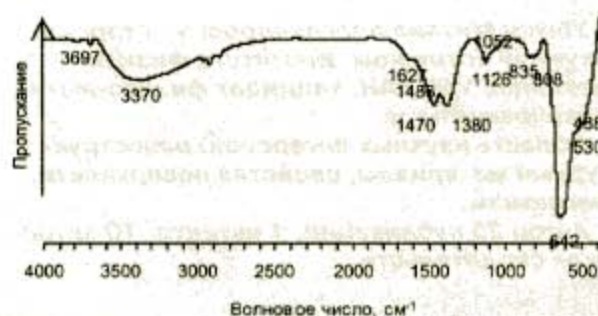


Рис.2. ИК спектр диффузного отражения нанопорошка Cu₂O

Молекулы H_2O , сорбирующиеся без диссоциации, локализируются на поверхности Cu_2O в координированном состоянии (аквакомплекс), образуя пятиатомные кластеры $Cu^{+1}-H_2O-Cu^{+1}$ (ν_{H_2O} 3000 – 3600, δ_{H_2O} 1627, 1470, 1380 cm^{-1}) [8]. Отмеченные обстоятельства свидетельствуют о ярко выраженной гидрофильности исследуемых наноксидов.

Одновременно с гидроксильногидратным образуется и гидроксикарбонатный $Cu_2CO_3(OH)_2$ покровы. Последний является результатом сорбции углекислого газа на электронодонорных кислородных атомах поверхности и характеризуется полосами $\nu_{(O-C-O)}$ 1497, 1477, $\nu_{(O-C-O)}$ 1436, 1376, ν_{C-O} 1109, 1071 и δ_{O-C-O} 803 и 781 cm^{-1} монодентатных гидроксикарбонатных комплексов Cu^{+2} на энергетически различных атомах кислорода [9] (рис.3).

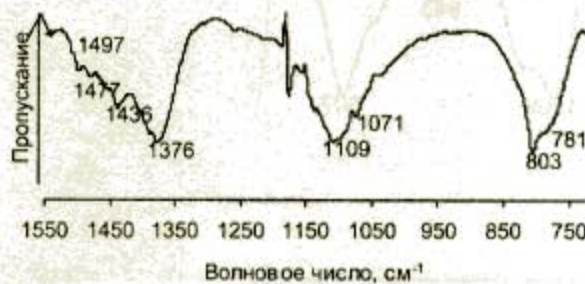


Рис.3. ИК спектр наноксида меди после десорбции H_2O

Термическая обработка исследуемого образца при 150°C приводит к десорбции координированной воды, о чем свидетельствует исчезновение соответствующих полос. Последнее позволяет провести более корректное отнесение полос колебаний связей карбонатного соединения, которому препятствовало перекрытие полос карбонатных групп и координированной воды.

Массовая доля сорбированных из воздушной среды соединений (гидроксильногидратный и гидроксикарбонатный покровы) составляет ~3% [10], а мольное соотношение $CO_2 : H_2O$ на поверхности Cu_2O с размером 35 нм равняется ~ 1 : 1.25.

Сорбция аммиака (классический зонд для обнаружения льюисовских и бренстедовских кислотных центров на поверхности) на исследованных нанодисперсных образцах после контакта с воздушной средой выявляет образование нескольких форм поверхностных азотсодержащих соединений: координированный NH_3 , ион NH_4^+ , N_2N – группы, полосы валентных колебаний которых проявляются в виде широкой полосы с максимумами 3026, 3072, 3147, 3212 и 3316 cm^{-1} (рис.4).

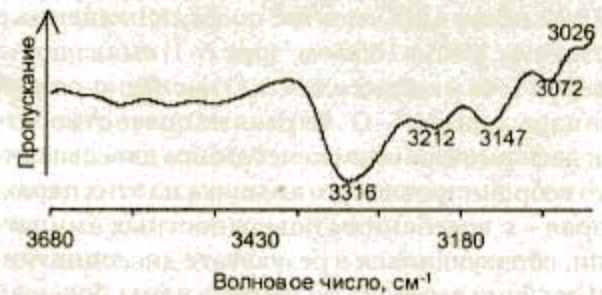


Рис.4. ИК спектр пропускания наноксида меди после сорбции аммиака

На рис.5 приведены ИК спектры поглощения наноксида меди, помещенного в вакуумируемую, термостатируемую кювету и обработанного аммиаком в различных условиях. После напуска аммиака и отдувки избытка его гелием (рис.5-1) в спектре обнаруживается полоса деформационных колебаний координированного аммиака δ_s 1260 cm^{-1} . Обращает на себя внимание, что эта частота претерпевает высокочастотный сдвиг на 104 cm^{-1} по сравнению с таковой для массивного образца, фиксируя тем самым значительно меньшую электроноакцепторную силу (льюисовскую кислотность) координационно-ненасыщенных ионов меди последнего [4]. Наблюдаемая величина δ_s близка к частоте деформационных колебаний NH_3 на поверхности дегидрированных при 500°C пористых оксидов алюминия и галлия [11, 12]. Протонирование молекул аммиака с образованием ионов аммония ($\delta_{NH_4^+}$ 1457 cm^{-1}) предполагает наличие на исследованных поверхностях бренстедовских кислотных центров. Ими могут быть обладающие подвижными протонами гидроксильные группы, либо координированная вода. Примечательно, что при сорбции аммиака в спектрах исчезает полоса поглощения свободной гидроксильной группы гидроксикарбоната меди ν_{OH} 3694 cm^{-1} , показывая таким образом, что именно она является носителем подвижных протонов. Продувка гелием при 150°C (рис.5-2) обнаруживает полосы поглощения δ_s 1706 cm^{-1} и расщепление полосы его асимметричного деформационного колебания δ_{as} на две: 1413, 1441 cm^{-1} , что демонстрирует участие иона NH_4^+ в образовании водородной связи с электронодонорным центром поверхности (кислородный атом фрагмента Cu-O) [13].

Ранее наличие бренстедовских кислотных центров, способных протонировать молекулы аммиака, установлено для оксидов V_2O_5 , Sb_6O_{13} , $\gamma-Al_2O_3$, WO_3 , MoO_3 , а в случае бинарных систем – для всех соединений, содержащих катионы Al, V, Mo, Sb, W в высших степенях окисления. На поверхности массивного оксида Cu_2O бренстедовские кислотные центры отсутствуют [4].

Появление в ИК спектре полос поглощения с частотами 1593 и 1555 см^{-1} (рис.5-1) выявляет на поверхности наноксида Cu_2O кислотно-основные пары типа $\text{M}^n - \text{O}$. Первая из полос относится к деформационным колебаниям двоясвязанного координированного аммиака на этих парах, вторая – к колебаниям поверхностных аминогрупп, образующихся в результате диссоциативной сорбции аммиака на ионных парах большей силы [12]. Спектральные проявления сорбции пре-

дсорбированного аммиака меняются при напуске воздуха, содержащего пары воды (рис.5-3). Как видно из рисунка интенсивность полосы δ_{NH_3} 1457 см^{-1} при этом увеличивается, а полоса координированного аммиака значительно уменьшается относительно полосы $\nu_{\text{N-O-C-O}}$ 1384 см^{-1} . Последнее мы связываем с протонированием координированного аммиака молекулами H_2O , приводящим к образованию иона аммония.

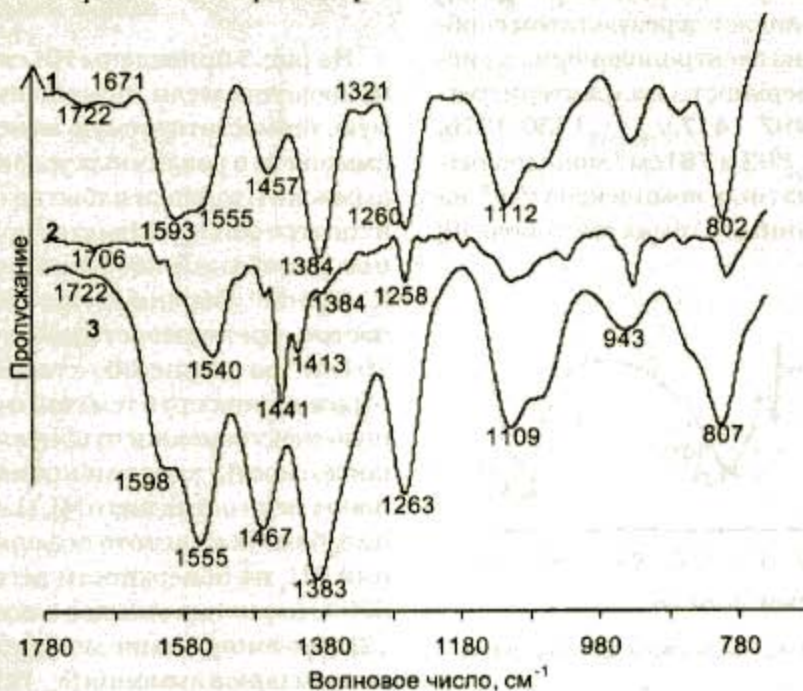


Рис.5. ИК спектры пропускания нанопорошка оксида меди (I) после сорбции аммиака:

1. с последующей отдувкой гелием при комнатной температуре
2. с отдувкой гелием при 150°C
3. с отдувкой воздухом при комнатной температуре

Резюмируя вышеизложенное, следует заключить, что спектральные исследования взаимодействий наноксидов меди (I) с молекулами – зондами выявили на их поверхности льюисовские кислотные и основные центры, а также ионные пары типа $\text{M}^n - \text{O}$. Сорбция CO_2 из воздуха обогащает поверхность наноксидов центрами брэнстедовской кислотности (протоны гидро-

кисльных групп гидроксикарбоната меди). По электроноакцепторной активности ионов Cu^{II} исследованные наносоединения близки к дегидратированному при 500°C $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке правительства Республики Корея (грант «Изучение каталитических свойств и реакционной способности наноразмерных оксидов меди»).

ЛИТЕРАТУРА

1. Yermakov A. Ye. Magneto-modified catalyst on the base of nanocrystalline CuO / Feduschak T.A., Sedoi V.S., Uimin M.A., Mysik A.A // JMMM 272-276 (2004) 2445.
2. Sakanini B.H. Structural changes of the Cu of a $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst, resulting from oxidation and reduction, probed by CO infrared spectroscopy / Tabatabaei J., Watson M.J., Waugh K.C. // Journal of molecular catalysis. 2000. Vol. 162. P.297-306.
3. Scarano D. FTIR study of the interaction of CO with pure and silica-supported copper (I) oxide / Bordiga S., Lamberti C., Spoyo G., Ricchiardi G., Zecchina A. // Surface science. 1998. Vol. 411. P. 272-285.
4. Давыдов А.А. ИК спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука. 1984. 245 с.
5. Ген М.Я. Дисперсные конденсаты металлического пара / М.Я.Ген, Ю.И.Петров // Успехи химии. 1969. № 12. С.2249-2278.
6. Букетов Е.А. Дегидратация гидроокисей метал-

лов в щелочных растворах / Угорец Н.З., Ахметов К.М // Алма-Ата: Наука. 1971. 165 с.

7. Баданов С.С. Влияние валентности и координации атомов на положение и форму ИК полос поглощения в неорганических соединениях / Дербенева С.С. // Журн. структ. химии. 1969. Т. 10. С. 602-608.

8. Макадун В.Н. Химия неорганических гидратов. Минск: Наука и техника. 1985. 60 с.

9. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. / А.И. Григорьева, Э.Г. Тетерина. М.: Мир, 1966. 441 с.

10. Yermakov A.Ye. Structure and surface states of Cu-O based nanocrystalline powders / Uimin M.A., Mysik A.A., Koryakova O.V., Kharchuk V.G., Vykhodetz V.A.,

Ignatenkov A., Gaviko V.S., Shegoleva N.N // Abstracts of 11-th Intern. Symp. on metastable, mechanically alloyed and nanocrystalline materials. Sendai, Japan. 2004. P. 44.

11. Филимонов В.Н. Исследование электроноакцепторных свойств окисных катализаторов методом ИК спектроскопии / Лопатин Ю.Н., Сухов Д.А. // Кин. и кат. 1969. Т. 10. № 1. С. 458-464.

12. Гордымова Т.А. Спектральные проявления форма адсорбции аммиака на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / Давыдов А.А // Журн. прикл. спектр. 1983. Т. 30. № 4. С. 621-627.

13. Nakamoto K. IR and Raman Spectra of inorganic and coordination compounds. New York: Wiley, 1978. 448 p.

* * *

FTIR STUDY OF THE ACTIVE CENTERS ON SURFACE OF ULTRAFINE COPPER OXIDE

V.G.Kharchuk, O.V.Koryakova, E.F.Khmara, M.A.Uimin

FTIR spectroscopic study of the active centers of ultrafine copper oxide has been carried out based on interaction of specified "molecular-probe": H_2O , CO_2 , NH_3