



УДК 541.128

## СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИСТИКИ И КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ЦИРКОНИЙ-ФОСФАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С МЕДЬЮ, КОБАЛЬТОМ И НИКЕЛЕМ

И.И. Михаленко, Е.И. Поварова, А.И. Пылинина

Российский университет Дружбы народов,  
ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198, Россия, e-mail: [ei.povarova@mail.ru](mailto:ei.povarova@mail.ru)

**Аннотация.** Синтезированы с помощью золь-гель метода и охарактеризованы с использованием рентгенографии, растрового ионно-электронного анализа цирконийсодержащие фосфаты общей формулы  $\text{Na}_{(1-2x)}\text{Me}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,125$  и  $0,25$ , Me-Cu, Co, Ni) каркасного строения. Определено влияние металлов-модификаторов на кислотность поверхности  $\text{Me}^{+2}/\text{NZP}$  по данным спектрокинетического метода образования красителя в индикаторных реакциях. Идентифицированы несколько типов кислотных центров Na-Zr-фосфата.

**Ключевые слова:** Na-Zr-фосфат, «золь-гель» метод, индикаторная реакция, металл-модификатор, кислотность поверхности.

**Введение.** Интерес к материалам со структурой NASICON (Na Super Ionic CONductor)  $(\text{M}_x\text{A}_y(\text{PO}_4)_3)$ , где M – щелочной, A – поливалентный металл со степенью окисления 3-5) обусловлен возможностью их применения в качестве твердых электролитов в различных батареях, сенсорах и других электрохимических устройствах [1, 2]. Высокая ионная проводимость и термостабильность являются необходимыми условиями для эффективного применения. Структура данных фосфатов  $\text{M}_x\text{A}_y(\text{PO}_4)_3$  построена из октаэдров  $\text{AO}_6$  и тетраэдров  $\text{PO}_4$ , соединенных через общие атомы кислорода. Катионы M могут занимать два положения M1 и M2 в пустотах структуры, образованных атомами кислорода. Чередование таких пустот образует трехмерную сетку проводящих каналов, по которой осуществляется ионный перенос [3, 4]. Природа и размер катионов A и M влияют на структуру соединения, а значит и на его свойства.

Состав таких фосфатов можно варьировать, замещая полностью или частично ионы M или ионы A, без существенного нарушения кристаллической структуры [5]. Целенаправленное введение в NASICON различных ионов открывает перспективы использования таких веществ в качестве активных и селективных катализаторов с микропористой структурой, которая образуется каналами ионной проводимости, для окисления и восстановления субстратов различной природы. В работе [6] изучалось каталитическое дегидрирование спирта на натрий-цирконий-фосфатах (NZP), в которых ионы  $\text{Na}^+$  замещены ионами  $\text{M} = \text{Co}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Cu}^{+2}$ . Было установлено, что в интервале температур  $T^* = 310\text{-}340^\circ\text{C}$  изменяются электрофизические и кристаллографические свойства фосфата, связанные с обратимым переходом ионов  $\text{Me}^{+2}$  из позиции M1 в M2 в решетке NZP.

Каталитические свойства фосфатных катализаторов в превращениях различных органических веществ зависят от кислотности поверхности, для анализа которой используются методы адсорбции оснований и индикаторных реакций [7]. Для определения

содержания электроноакцепторных центров (льюисовских кислотных центров) катализаторов и адсорбентов можно использовать реакцию одноэлектронного окисления парафенилендиамина (ПФД) с образованием катион-радикала семихинона  $\text{SH}^+$ , а также более сложный процесс – реакцию каталитического образования красителя (КОК), первой и лимитирующей стадией которого является образование  $\text{SH}^+$  [8]. Семихинон затем окисляется до хинондиимина (ХДИ), который взаимодействует с нафтолом с образованием голубого красителя (Кр). Так авторам работы [9] удалось идентифицировать несколько типов кислотных центров Na-Zr-фосфата с нанесенной медью. И показано, что нанесение меди на поверхность NASICON-фазы, позволяет получать стабильные и селективные в реакции дегидрирования катализаторы.

Целью данной работы является получение и изучение фазообразования каркасных Na-Zr-фосфатов с замещением ионов  $\text{Na}^+$  в катионной части ионами меди, кобальта и никеля. А также исследовать влияние ионов-модификаторов на кислотность поверхности  $\text{Me}^{+2}/\text{NZP}$  по данным спектрокинетического метода образования красителей в индикаторных реакциях.

**1. Экспериментальная часть.** Две серии образцов составов  $\text{Na}_{0,75}\text{M}_{0,125}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Na}_{0,5}\text{M}_{0,25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , где  $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  были синтезированы золь-гель методом по следующей схеме, представленной на рис. 1 [5].

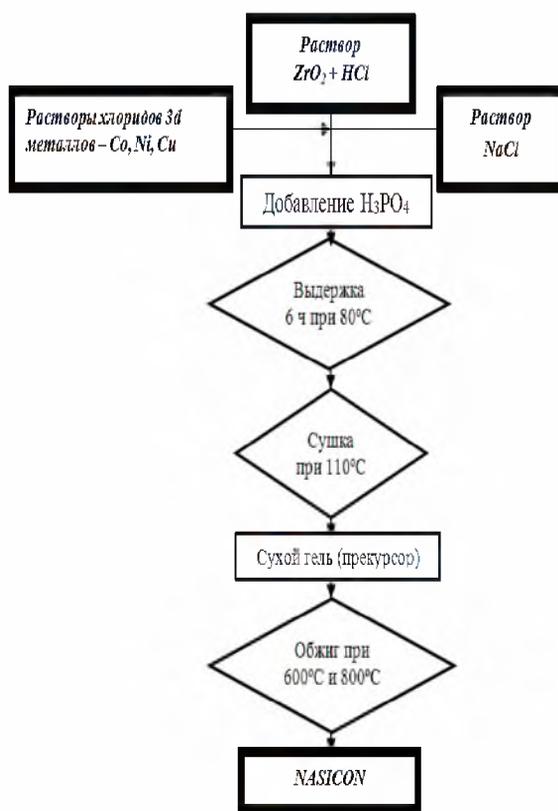


Рис. 1. Схема синтеза NASICON

В качестве исходных реагентов для синтеза  $\text{Na}_{(1-2x)}\text{Me}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  использовали реактивы марки х.ч.: оксид циркония  $\text{ZrO}_2$ , фосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , хлорид натрия и хлориды кобальта, никеля и меди (+2). Стехиометрические количества водных растворов  $\text{NaCl}$  и оксида циркония (предварительно растворенного в соляной кислоте) сливали при постоянном перемешивании при комнатной температуре, затем добавляли соль переходного металла и медленно по каплям приливали раствор фосфорной кислоты в соответствии со стехиометрией тройного фосфата. Образовавшийся при нагревании гель высушили при  $80^\circ\text{C}$  и подвергли термообработке сначала при  $400^\circ$ , а затем при  $800^\circ\text{C}$  в течении 8 часов с промежуточным растиранием на каждой стадии.

Образцы представляли собой поликристаллические порошки, окраска которых была характерна для соответствующего иона  $\text{Me}^{+2}$ : медь – голубого, никель – бледно-зеленого, кобальт – сиреневого цвета.

Химический состав и однородность образцов синтезированных фосфатов контролировали с помощью растрового ионно-электронного микроскопа Quanta 200 3D. Результаты микрозондового анализа фосфатов показали их гомогенность и соответствие теоретическому составу (рис. 2, табл. 1).

Фазовый состав синтезированных порошков определяли методом РФА на порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\text{K}\beta$  фильтр - Ni), в диапазоне углов  $2\theta$  от 10 до 70 градусов. Скорость записи составляла 1 град./мин. Рентгенографические данные полученных фосфатов свидетельствуют о близости положений и интенсивности дифракционных максимумов с приведенными в литературе [10–13]. Рассчитанные параметры элементарных ячеек приведены в табл. 1.

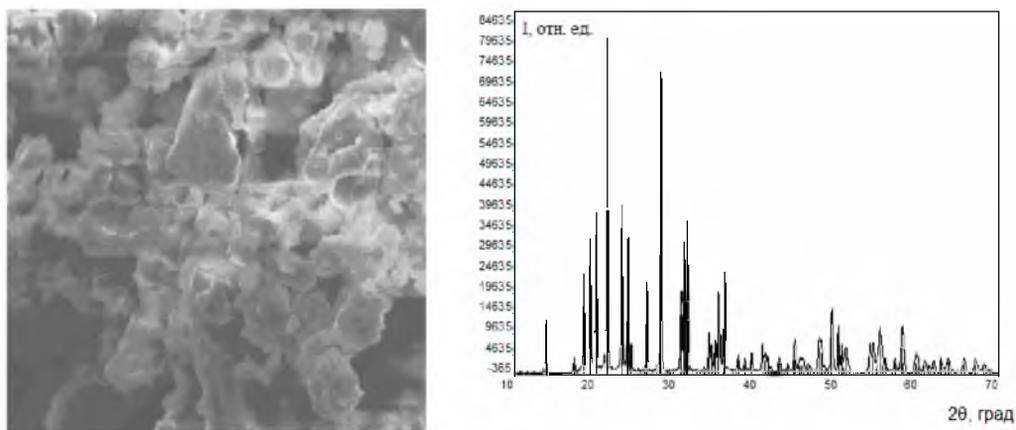


Рис. 2. Микрофотография и рентгенограмма фосфата  $\text{Na}_{0,75}\text{Co}_{0,125}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$

Кислотность поверхности образцов тестировали спектрокинетическим методом (спектрофотометр УТП-103) по индикаторной реакции – окислению производного парафенилендиамина (ПФД) до красителя (Кр). Концентрацию тест-молекул определяли по аналитической полосе 520 нм (Кр). В реакции образования Кр к навеске катализатора (5 мг) добавляли реакционную смесь (раствор ПФД,  $\alpha$ -нафтол с концентрацией 0,0093 моль/л и 0,1М раствор  $\text{NaOH}$ ) объемом 3 мл. Молярный коэффициент поглощения составляет  $0,67 \times 10^3$  для Кр.



Таблица 1

Результаты микрозондового анализа и параметры элементарных ячеек синтезированных фосфатов



Me <sub>x</sub>	Состав (по результатам микрозондового анализа)	Параметры элементарных ячеек			
		a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>
0,125	Na <sub>0,78</sub> Cu <sub>0,131</sub> Zr <sub>2,02</sub> P <sub>2,98</sub> O <sub>12</sub>	8,822(8)	8,822(8)	22,95(6)	328(4)
0,125	Na <sub>0,76</sub> Co <sub>0,127</sub> Zr <sub>2,05</sub> P <sub>2,95</sub> O <sub>12</sub>	8,797(9)	8,797(9)	22,75(3)	476(15)
0,125	Na <sub>0,76</sub> Ni <sub>0,123</sub> Zr <sub>2,01</sub> P <sub>3,03</sub> O <sub>12</sub>	8,801(4)	8,801(4)	22,791(13)	547,1(4)
0,25	Na <sub>0,48</sub> Cu <sub>0,254</sub> Zr <sub>1,98</sub> P <sub>3,01</sub> O <sub>12</sub>	5,1467(4)	5,2142(4)	5,3136(4)	551(2)
0,25	Na <sub>0,52</sub> Co <sub>0,251</sub> Zr <sub>2,03</sub> P <sub>2,99</sub> O <sub>12</sub>	8,788(4)	8,788(4)	22,82(2)	526(24)
0,25	Na <sub>0,45</sub> Ni <sub>0,261</sub> Zr <sub>2,02</sub> P <sub>2,95</sub> O <sub>12</sub>	8,835(10)	8,835(10)	22,83(3)	393(16)

## 2. Обсуждение результатов.

Кислотные свойства поверхности  $\text{Na}_{(1-2x)}\text{M}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  характеризовали по скорости образования тест-красителя – анилинового синего. Кинетические зависимости оптической плотности раствора Кр на образцах показаны на рис. 3,4. Из рисунков видно, что выход красителя, образующегося в гетерогенной реакции, увеличивается с ростом содержания иона-модификатора, следовательно, электроноакцепторные свойства поверхности определяют ионы заместители.

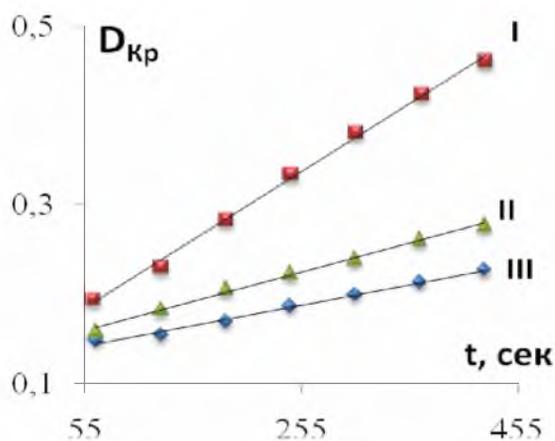


Рис. 3. Зависимость относительной оптической плотности раствора Кр на образцах I серии ( $x=0,125$ ): (I)-Cu, (II)-Co, (III)-Ni.

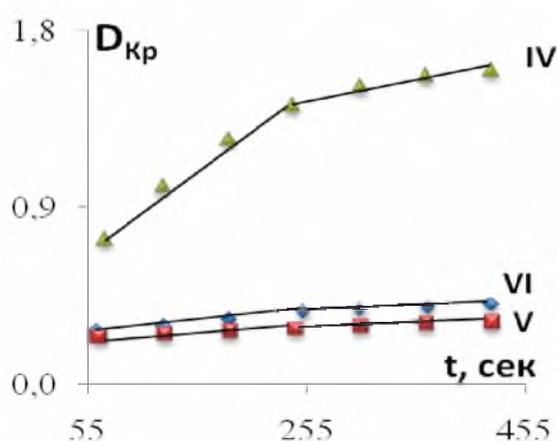


Рис. 4. Зависимость относительной оптической плотности раствора Кр на образцах II серии ( $x=0,25$ ): (IV)-Cu, (V)-Co, (VI)-Ni.

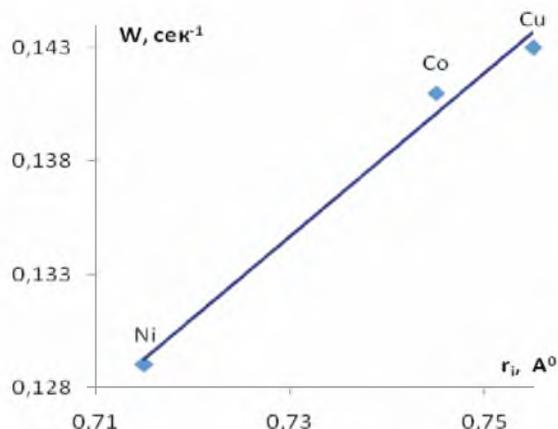


Рис. 5. Корреляция с радиусом иона скорости реакции на образцах I серии (x = 0,125).

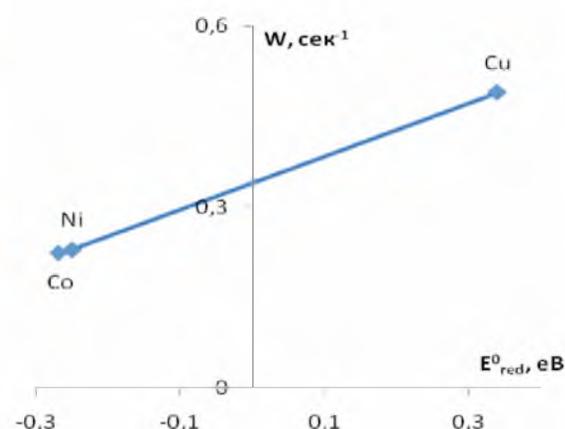


Рис. 6. Корреляция с потенциалом восстановления скорости реакции на образцах II серии (x = 0,25).

Кинетические зависимости образования красителя на образцах  $Na_{0,5}M_{0,25}Zr_2(PO_4)_3$  (рис. 4) имеют нелинейный вид, поэтому скорости реакции определяли на различных участках кинетических кривых. По отрезку, отсекаемому на оси ординат, рассчитывали начальную скорость  $W_0$ , характеризующую быстрый период реакции. По линейному участку определяли скорость  $W_1$ . Определяли также скорость  $W_2$  на последнем временном отрезке при  $t > 4$  мин. Следовательно, в реакции образования Кр на образцах  $NaZr_2(PO_4)_3$  с содержанием ионов меди, кобальта и цинка 0,25, частично замещающие ионы натрия, входящие в катионную часть NZP, определяются три типа кислотных центров, в состав которых входит металл, отличающихся по скорости образования Кр. Значения скоростей и их соотношения представлены в табл. 2.

Таблица 2

Данные кинетики индикаторной реакции  
для образцов  $Na_{(1-2x)}M_xZr_2(PO_4)_3$  (M = Cu, Co, Ni), x = 0,125 и 0,25

Скорость образования красителей, W, сек <sup>-1</sup>	Серия I			Серия II		
	Cu (I)	Co (II)	Ni (III)	Cu (IV)	Co (V)	Ni (VI)
$W_0$	0,143	0,141	0,129	0,490	0,223	0,229
$W_1 \times 10^{-3}$	0,76	0,33	0,23	3,97	0,23	0,54
$W_2 \times 10^{-3}$	-	-	-	0,97	0,19	0,20
$W_0/W_1 \times 10^2$	1,88	4,27	5,61	1,23	9,70	4,24
$W_1/W_2$	-	-	-	4,1	1,2	2,7

Из данных табл. 2 видно, что скорости  $W_0$  и  $W_1$  для образцов первой серии с содержанием ионов-компенсаторов 0,125 увеличиваются в ряду Ni → Co → Cu. Из серии  $x_{Me} =$



0,125 наиболее активен  $\text{Cu}_{0,125}\text{-NZP}$  с наибольшим ионным радиусом из ряда  $\text{Ni}^{+2}(0,71) < \text{Co}^{+2}(0,74) \sim \text{Cu}^{+2}(0,75)$  значения  $r, \text{Å}$  (цифры в скобках) по Белову-Бокию взяты из [14]. Соотношение скоростей реакции  $W_0/W_1$  увеличивается с уменьшением ионного радиуса. Для образцов второй серии ( $x = 0,25$ ) в реакции образования красителя значения начальной скорости  $W_0$  и  $W_1$  увеличиваются в ряду  $\text{Co} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Cu}$ . В данной серии наиболее активным является также медный образец  $\text{Cu}_{0,25}\text{-NZP}$  с положительным потенциалом восстановления ( $E_{red}^0$ , эВ) в ряду  $\text{Co}^{+2}(-0,27) \sim \text{Ni}^{+2}(-0,25) < \text{Cu}^{+2}(+0,34)$  [15]. Итак, рост активности катализаторов  $\text{Na}_{0,75}\text{M}_{0,125}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  в ряду  $\text{Ni} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Cu}$  коррелирует с увеличением ионного радиуса  $r_i$ , а для серии  $\text{Na}_{0,5}\text{M}_{0,25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  ряд роста активности  $\text{Co} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Cu}$  соответствует увеличению потенциала восстановления  $E_{red}^0$  (рис. 5, 6).

**Заключение.** Были синтезированы золь-гель методом и охарактеризованы с использованием рентгенографии, растрового ионно-электронного анализа цирконийсодержащие фосфаты общей формулы  $\text{Na}_{(1-2x)}\text{Me}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,125$  и  $0,25$ , Me-Cu, Co, Ni). По данным рентгенофазового и ионно-электронного анализа было установлено, что структуры фосфатов являются родственными друг другу и относятся к каркасному типу. Спектрокинетическим методом с использованием индикаторной реакции образования красителя, катализируемых электрооакцепторными центрами, идентифицированы несколько типов кислотных центров Na-Zr-фосфата с ионами-модификаторами, замещающими ионы натрия в катионной части фосфата. Два типа центров находятся на поверхности кристалла, а третий тип – в объеме, предположительно в микропорах решетки фосфата.

Работа выполнена в рамках ГК № 14.740.12.0855 «Изучение влияния особенностей структуры на физические свойства перспективных функциональных и конструкционных материалов (наноматериалов)» на оборудовании Центра коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» БелГУ.

### Литература

1. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции / М.: Химия, 1978. – 360 с.
2. Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах / М.: МИСИС, 2005. – 362 с.
3. Иванов-Шиц А.К., Муринов И.В. Ионика твердого тела / СПб.: изд-во С-Петербург Университет, 2000. – 616 с.
4. Степина И.А., Ярославцев А.Б. // Журн. неорганической химии. – 2006. – 51. – С.97.
5. Суханов М.В., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Петьков В.И., Терещенко Г.Ф. // Журн. Прикл. Химии. – 2006. – 79;4. – С.622-626.
6. Поварова Е.И., Пылинина А.И., Михаленко И.И. // Журн. физ. химии (в печати).
7. Крылов О.В. Гетерогенный катализ / М.: Академкнига, 2004.
8. Krasnyi-Admoni L.V., Alfimov M. V. // Usp. Nauchn. Fotogr. – 1980. – 20. – P.114.
9. Koroleva O.V., Pylinina A.I., Mikhaleiko I.I. // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2006. – 80;Suppl.1. – P.S111–S115.
10. Hong H.Y.-P. // Mat. Res. Bull. – 1976. – 11; 2. – P.173-182.



11. Sljukic M., Matkovic B., Prodic B., Anderson D. // Z. Kristallogr. Kristallgeometrie. Kristallphysik. Kristallchemie. – 1969. – 130. – P.148-161.
12. Гобечия Е.Р., Кабалов Ю.К., Петьков В.И., Суханов М.В. // Кристаллография. – 2004. – 49. – 5. – С.829-834.
13. Alamo J., Rodrigo J.L. // Solid State Ionics. – 1993. – 63-65. – P.678-683.
14. Л.Т. Бугаенко, С.М. Рябых, А.Л. Бугаенко // Вест. Моск. Унив. Сер. Химия. – 2008. – 49;6.
15. Справочник химика. Том 1 / М.-Л.: Химия, 1966. – 1072 с.

**SYNTHESIS, CHARACTERISTICS AND ACID PROPERTIES  
OF THE ZIRCONIUM-PHOSPHATE CATALYSTS SURFACE  
WITH COPPER, COBALT AND NICKEL**

**I.I. Mikhailenko, E.I. Povarova, A.I. Pylinina**

Russian University of Peoples' Friendship,  
Miklukho-Maklay St., 6, Moscow, 117198, Russia, e-mail: [eipovarova@mail.ru](mailto:eipovarova@mail.ru)

**Abstract.** Phosphates containing zirconium and having general formula  $\text{Na}_{(1-2x)}\text{Me}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,125$  и  $0,25$ , Me-Cu, Co, Ni) are synthesized on the basis of the sol-gel method. They have been characterized using X-rays, scanning the ion-electron analysis. It is determined the effect of metal modifiers in the surface acidity  $\text{Me}^{+2}/\text{NZP}$  by spectral data of kinetics and monitoring the formation of dye by indicator reactions. Several types of Na-Zr-phosphate containing acidic sites were identified.

**Keywords:** Na-Zr-phosphate, sol-gel method, indicator reaction, metal modifier, surface acidity.