

## ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ МЕЗОПОРИСТОГО НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

**Загайнов И. В.,**

к.х.н. м.н.с., Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (Москва)

**Синицын И. Д.,**

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (Москва),

igorscience@gmail.com

**Аннотация.** В работе предложены простые подходы получения нанокристаллического мезопористого диоксида церия с узким распределением пор по размерам: осаждения и золь-гель. Проведена характеристика синтезированных образцов аналитическими методами. Показана перспективность применения данных методов для синтеза наночастиц заданного размера частиц и пористой структуры.

**Ключевые слова:** диоксид церия, мезопоры, осаждение, золь-гель.

## THE APPROACHES TO THE OBTAINING OF MESOPOROUS NANOCRYSTALLINE CERIA

**Zagaynov I. V.,**

A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science (Moscow)

**Sinicyn I. D.,**

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Moscow)

**Abstract.** It is propose the simple methods such as precipitation and sol-gel to obtain a mesoporous nanocrystalline ceria with a narrow pore size distribution. Synthesized samples were characterized by analytical methods. The promising of application of these methods have been demonstrated for the synthesis of nanoparticles of a given particle size and pore structure.

**Keywords:** ceria, mesopores, precipitation, sol-gel.

**Д**иоксид церия благодаря своим окислительно-восстановительным свойствам и высокой кислородной емкости может найти широкое практическое применение в качестве катализатора химических процессов (окисление CO, парциальное окисление углеводородов для получения синтез-газа, синтез Фишера-Тропша, фотокаталитическое окисление, и др.). В частности, для реакции окисления оксида углерода (II) кислородом, протекающей с малой скоростью (кинетический режим), оптимальной является однородная пористая структура катализатора с диаметром пор 1-10 нм. Поэтому наиболее эффективными являются мезопористые катализаторы, в которых все поровое пространство используется в процессе реакции.

Для получения мезопористого диоксида церия применяют различные методы синтеза (золь-гель, гидротермальный, микроэмульсионный, осаждение и др.), среди которых наиболее простыми в осуществ-

лении являются методы золь-гель и осаждения. Таким образом, в этой работе будет проанализированы свойства диоксида церия, полученного как с помощью золь-гель метода [1-5], так и осаждения [6]. В качестве исходной соли брали нитрат, ацетат или ацетилацетонат церия (III). Полученный гель или осадок, высушивали при 150°C в течение 12 ч и прокаливали при 500°C в течение 1 ч со скоростью нагрева печи 4°C/мин.

По данным РФА все порошки диоксида церия имели кубическую структуру типа флюорита. Средний размер частиц, оцененный по данным РФА, сопоставим с найденным по данным ПЭМ (рис. 1), и составляет порядка 7-40 нм, в зависимости от метода получения и условий синтеза.

Форма кривых адсорбции для всех образцов соответствует IV типу по ИЮПАК, что характерно при формировании мезопористой структуры, при этом обладали развитой поверхностью до 130 г/м<sup>2</sup>.

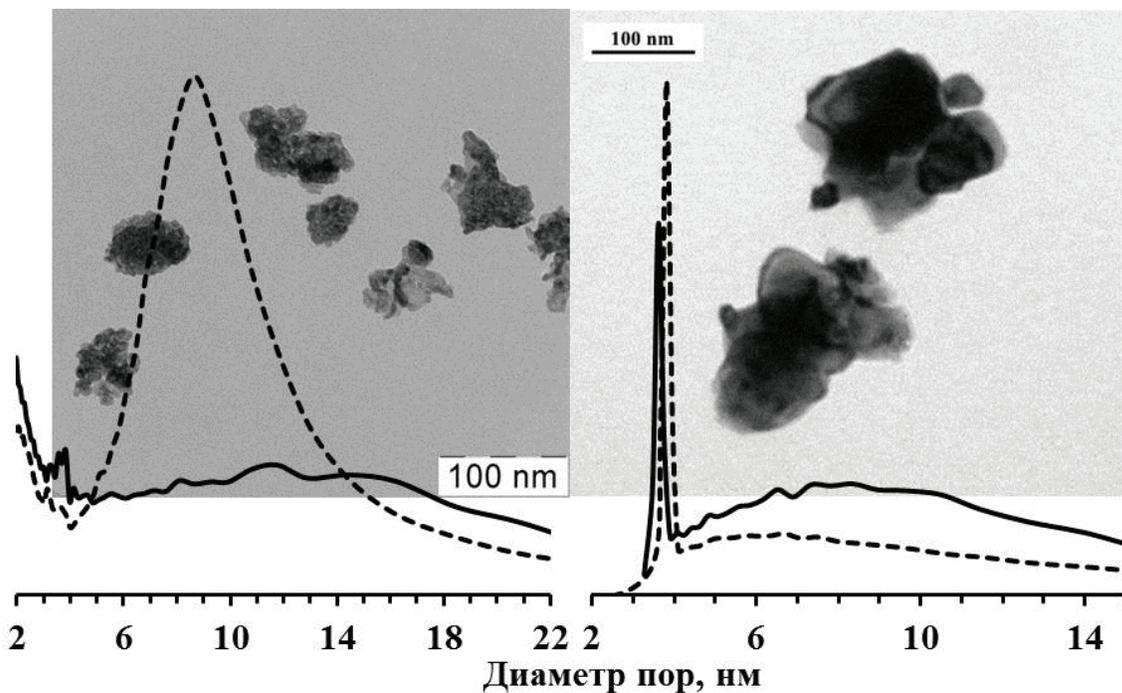


Рисунок 1. Распределение пор по размерам и микрофотографии ПЭМ порошков  $\text{CeO}_2$ .

В зависимости от исходной соли, количества и типа стабилизатора, присутствия ацетилацетонатной группы в золь-гель методе, или ультразвуковой обработки в методе осаждения, удается управлять пористой структурой, при этом всегда получаются мезопоры (2-50 нм по номенклатуре ИЮПАК, рис. 1). Порошки, полученные из ацетата или ацетилацетоната, независимо от типа стабилизатора золя, содержат поры преимущественно диаметром 2-4 нм, образованные малоугловыми границами частиц, а при использовании нитрата в методах золь-гель, где не использовали дополнительно ацетилацетон (в качестве дополнительного стабилизатора – хелатирующего лиганда, который защищал от быстрого гидролиза ионы церия), и осаждения поры имели широкое распределение – 2-20 нм. Формирование окончательной пористой структуры образцов происходило только после удаления всех остаточных органических компонентов в золь-гель синтезе, а в случае метода осаждения никаких дополнительных органических

стабилизаторов не использовали. Так показано, что порошки, прокаленные при  $200^\circ\text{C}$ , имели удельную поверхность ниже на 10-20 %, чем прокаленные при  $500^\circ\text{C}$  в случае золь-гель-метода, или наоборот выше в случае метода осаждения.

Таким образом, для получения диоксида церия в больших количествах с развитой поверхностью достаточно использовать метод осаждения с УЗ обработкой (сонохимический метод), а для получения порошков с определенной пористой структурой лучше применять золь-гель метод, с возможностью манипулирования условиями синтеза для достижения заданной цели. Использование других методов увеличивает стоимость готового продукта, или затруднено в технологическом плане, или воспроизводимость свойств невысокая. Стоит обратить внимание на гидротермальный метод [3, 7], который используют для получения слабо агрегированных частиц, а также различных форм  $\text{CeO}_2$  (нанокубики, нанопроволоки, нанотрубки, нановолокна, полые микросферы), где

ключевыми факторами при селективном формировании различных наноструктур является концентрация добавляемого основания, температура, минерализаторы, ПАВ, время реакции.

### Список литературы

1. Zagaynov I.V., Kutsev S.V. Formation of mesoporous nanocrystalline ceria from cerium nitrate, acetate or acetylacetonate // *Applied Nanoscience*, 2014, v. 4, p. 339-345.
2. Trusova E.A., Vokhmintcev K.V., V Zagaynov I.V. Wet-chemistry processing of powdery raw material for high-tech ceramics // *Nanoscale Research Letters*, 2012, v. 7, № 8.
3. Zagaynov I.V., Trusova E.A., Belousov V.V. Nanoscale ceria for new functional materials // *Journal of Physics: Conference Series*, 2012, v. 345, № 012022.
4. Трусова Е.А., Загайнов И.В., Вохминцев К.В. Приемы “мокрой” химии в синтезе наноструктур // *Перспективные материалы*, 2011, № 13, стр. 164-173.
5. Trusova E.A., Khrushceva A.A., Zagaynov I.V., Kutsev S.V., Trutnev N.S. Cryotreatment effect on the morphology of mesoporous ceria prepared by sol-gel technique // *Physics, chemistry and applications of nanostructures*, 2011, p. 466-468.
6. Zagaynov I.V., Vorobiev A.V., Kutsev S.V. Synthesis of mesoporous ceria-based nanopowders for functional materials application // *Materials Letters*, 2015, v. 139, p. 237-240.
7. Иванов В.К., Полежаева О.С., Третьяков Ю.Д. Нанокристаллический диоксид церия: синтез, структурно-чувствительные свойства и перспективные области применения // *Российский химический журнал*, 2009, т. LIII, № 2, стр. 56-67.