

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.

Диоксид 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/м².

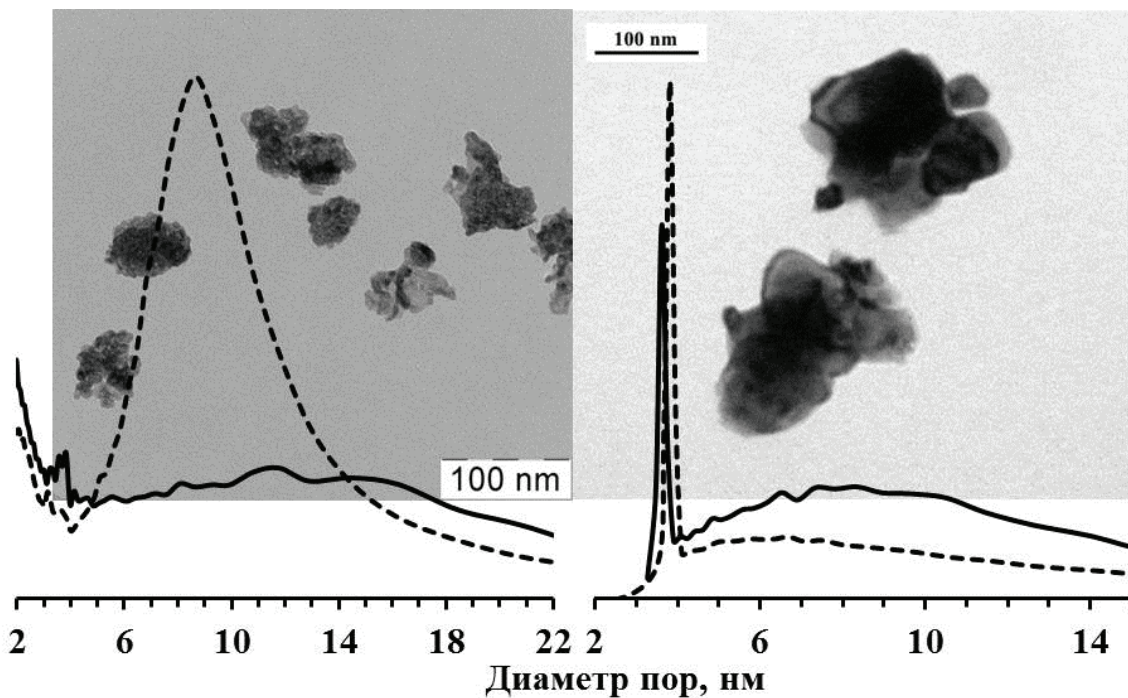


Рисунок 1. Распределение пор по размерам и микрофотографии ПЭМ порошков CeO_2 .

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°C , имели удельную поверхность ниже на 10-20 %, чем прокаленные при 500°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 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.