

УДК 54.057:546.655.4:547.458.81

## УПРАВЛЕНИЕ РАЗМЕРОМ НАНОЧАСТИЦ $\text{CeO}_2$ ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$

© 2024 г. А. Б. Шишмаков<sup>1</sup>, Ю. В. Микушина<sup>1</sup>, \*, О. В. Корякова<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО Российской академии наук,  
ул. С. Ковалевской, 22/20, Екатеринбург, 620108 Россия

\*e-mail: Mikushina@ios.uran.ru

Поступила в редакцию 17.11.2023 г.

После доработки 15.03.2024 г.

Принята к публикации 15.03.2024 г.

Разработана методика синтеза нанопорошка  $\text{CeO}_2$  с использованием композита порошковая целлюлоза (ПЦ)/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$ , включающая следующие стадии: формирование ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$ , выжигание целлюлозного темплата (600°C), удаление хлорида натрия промывкой водой. Методами ИК-, УФ-спектроскопии, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии исследовано влияние концентрации хлорида натрия в исходном композите на физико-химические свойства получаемого  $\text{CeO}_2$ . В материале, синтезированном из ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$ , фиксируется наличие частиц  $\text{CeO}_2$  двух типоразмеров: первый – частицы диаметром 15–40 нм (объединены в бесформенные образования) и второй – частицы 1.5–2.2 нм. Последние слагают поверхность сферических агрегатов диаметром 30–200 нм. С ростом содержания  $\text{NaCl}$  в ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$  доля сферических агрегатов в нанопорошке увеличивается. Размеры самих сферических агрегатов и частиц, агрегированных на их поверхности, практически не зависят от содержания хлорида натрия в исходном композите. В отсутствие хлорида натрия (ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ) нанопорошок состоит только из частиц первого типа. Диоксид церия в материале из ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$  представлен в виде церианита и аморфной фазы. С ростом содержания хлорида натрия в ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$  наблюдается тенденция к увеличению содержания аморфной фазы в  $\text{CeO}_2$ . В том случае, когда исходный композит не содержит  $\text{NaCl}$ , аморфная фаза не формируется. Присутствие  $\text{Ce}(\text{III})$  в материале из ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$ , в отличие от материала из ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , не зафиксировано. С ростом содержания хлорида натрия в ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$  в нанопорошке наблюдается увеличение толщины гидроксильно-гидратного покрова. Установлено, что углеродсодержащие примеси в нанопорошке появляются в результате сорбции из внешней среды. Каталитическая активность нанопорошка  $\text{CeO}_2$  в модельной реакции распада пероксида водорода растет пропорционально увеличению содержания хлорида натрия в исходном композите.

**Ключевые слова:** диоксид церия, темплатный синтез, порошковая целлюлоза, хлорид натрия**DOI:** 10.31857/S0002337X24030107, **EDN:** LKPWEQ

### ВВЕДЕНИЕ

Нанодисперсный диоксид церия обладает уникальным комплексом физико-химических свойств, благодаря которым этот материал имеет значительный потенциал применения в области энергетики [1–3], оптики [4, 5], гетерогенного катализа [6–8] и биомедицины [9–15].

В ряду множества способов синтеза наночастиц  $\text{CeO}_2$  (золь–гель-технология [16], гидротермальный метод [17–21], синтез в микроэмульсиях [22], термическое испарение в вакууме [23], пиролиз аэрозолей [24] и др.) метод терми-

ческого разложения солей церия, нанесенных на целлюлозную подложку, выделяется простотой и доступностью [25, 26]. Однако к недостаткам метода нужно отнести относительно невысокую дисперсность получаемых наночастиц и достаточно большой разброс их по размерам. В этой части метод нуждается в дальнейшем усовершенствовании.

Ранее авторами [27] был проведен синтез  $\text{CeO}_2$  с использованием в качестве темплатов порошковой целлюлозы (ПЦ) и смеси ПЦ+сахароза. Было зафиксировано, что при пиролизе композитов ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  и ПЦ/сахароза/

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  в карбонизате формируются наночастицы  $\text{CeO}_2$  со средними диаметрами 3.8 и 2.3 нм соответственно. Однако после полного удаления темплата, вне зависимости от его типа (ПЦ или ПЦ+сахароза) и способа удаления (простое выжигание или выжигание после пиролиза), частицы  $\text{CeO}_2$  имеют одинаковый средний диаметр  $25 \pm 1$  нм. Очевидно, что укрупнение частиц происходит под действием высоких температур по мере удаления углеродной матрицы, блокирующей контакт между частицами. Таким образом, для стабилизации частиц  $\text{CeO}_2$  в высокодисперсном состоянии необходимо, чтобы действие фактора, препятствующего их укрупнению, распространялось на весь период высокотемпературного воздействия.

В настоящей работе авторы предложили ввести в исходный композит ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  добавку хлорида натрия (ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$ ).  $\text{NaCl}$  обладает высокой растворимостью в воде, устойчив при температуре выжигания ПЦ ( $600^\circ\text{C}$ ) и экологически безопасен. После выжигания ПЦ хлорид натрия продолжит выполнять функцию “разделителя” для частиц  $\text{CeO}_2$ . Впоследствии он легко может быть удален промывкой водой.

Полученные в работе результаты могут представлять интерес и для регулирования размеров частиц на стадии высокотемпературной обработки в синтезе  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ .

Цель работы – осуществить синтез  $\text{CeO}_2$  с использованием композита ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$  и исследовать влияние концентрации  $\text{NaCl}$  в композите на физико-химические свойства получаемого диоксида церия.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПЦ получали гидролизом сульфатной целлюлозы Байкальского ЦБК (ТУ ОП 13-027 94 88-08-91) в 2.5N соляной кислоте при  $100^\circ\text{C}$ . Гидролиз проводили в течение 2 ч. Полученный продукт промывали на фильтре дистиллированной водой до нейтрального pH водной вытяжки. ПЦ отжимали на вакуум-фильтре до содержания в ней влаги 60 мас. % и прессовали в гранулы диаметром 6, длиной 15–25 мм. Сушили при  $90^\circ\text{C}$  до постоянного веса.

Для получения ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}(1)-(3)$  2, 4 и 6 г  $\text{NaCl}$  (“х.ч.”, ГОСТ 4233-77) растворяли в 19 мл воды. В полученных растворах растворяли по 5 г  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, США, cerium(III) nitrate hexahydrate, 99%). Далее растворами пропитывали 10-граммовые навески гранул ПЦ. Выбранные соотношения

ПЦ/раствор обеспечивают полное поглощение раствора гранулами (пористость гранул по воде  $\sim 2.2$  мл  $\text{H}_2\text{O}/\text{г}$  ПЦ). Вся поверхность гранул при этом увлажнена, гранулы не деформируются.

Гранулы ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}(1)-(3)$  сушили на воздухе при комнатной температуре сутки, затем в сушильном шкафу при  $90^\circ\text{C}$  2 суток.

Затем гранулы ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}(1)-(3)$  загружали в кварцевый реактор и нагревали (скорость нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) до  $600^\circ\text{C}$  в токе воздуха (скорость подачи  $0.075$  м<sup>3</sup>/ч) с последующей выдержкой в течение 2 ч при заданной температуре. Соотношение компонентов в  $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(1)-(3)$  составило 1, 0.5 и 0.3 соответственно.

Для получения  $\text{CeO}_2(1)-(3)$  образцы  $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(1)-(3)$  промывали декантацией дистиллированной водой комнатной температуры до отсутствия в промывных водах хлор-ионов. Промытый порошок  $\text{CeO}_2(1)-(3)$  сушили на воздухе при  $20^\circ\text{C}$  до постоянного веса.

В качестве сравнения использовался образец диоксида церия [27], полученный аналогичным образом, только без добавления хлорида натрия. Маркировка образца –  $\text{CeO}_2^*$ .

Элементный анализ образцов диоксида церия (определение содержания примеси углерода) проводился на анализаторе CHN PE 2400, с. II Perkin Elmer Instruments (США). Показатель точности (границы абсолютной погрешности)  $\pm 0.3\%$ .

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Spectrum One фирмы Perkin Elmer в диапазоне частот  $4000-1000$  см<sup>-1</sup> в виде твердых порошков с использованием приставки диффузного отражения (DRA). Обработку и расчет интенсивностей спектров проводили с использованием специальных программ прикладного программного обеспечения спектрометра.

Спектры поглощения в УФ-, видимом и ближнем диапазоне записывали на спектрофотометре UV-2600 (Shimadzu, Япония) в диапазоне длин волн 190–400 нм с помощью приставки “интегрирующая сфера” с использованием в качестве стандарта  $\text{BaSO}_4$ .

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили методом порошковой дифрактометрии на дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония) с вертикальным гониометром в интервале  $2\theta = 20^\circ-70^\circ$ , скорость сканирования 1 град/мин. Использовали  $\text{CoK}_\alpha$ -излучение (40 кВ, 30 мА,  $\lambda = 1.7902\text{\AA}$ ). Для автоматической идентификации рентгеновских

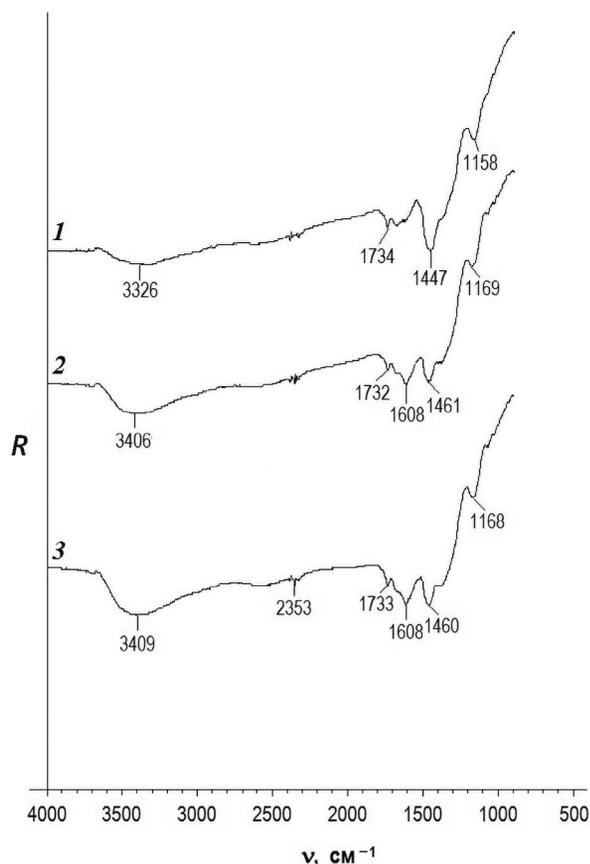


Рис. 1. ИК-спектры образцов: 1 –  $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(1)$ , 2 –  $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(2)$ , 3 –  $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(3)$ .

пиков использовали базу рентгенографических порошковых стандартов PDF-2.

Микрофотографии были получены на электронном микроскопе GSM-5900LV (JEOL, Япония).

Модельную реакцию распада пероксида водорода на образцах осуществляли в термостатируемом реакторе, снабженном обратным холодильником, при перемешивании реакционной смеси посредством барботажа воздухом (скорость подачи 6.2 л/ч) при  $50^\circ\text{C}$  с точностью термостатирования  $\pm 0.2^\circ\text{C}$ . Образцы были предварительно растерты в порошок с частицами  $< 0.1\text{ мкм}$ . Реакцию проводили при начальной концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  0.46 моль/л. Концентрацию пероксида водорода определяли иодометрическим методом: титровали 0.1Н раствором тиосульфата натрия в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{KI}$ . Навеска образцов  $\text{CeO}_2(1)-(3)$  – 0.1 г. Навески образцов  $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(1)-(3)$  рассчитывали так, чтобы в них содержалось по 0.1 г  $\text{CeO}_2$ .

Кинетические измерения осуществляли, останавливая реакцию и определяя содержа-

ние исходного вещества. Полученные функции концентраций аппроксимировали многочленами. Начальные скорости реакции ( $\omega_0$ ) находили методом численного дифференцирования и интерполирования. Погрешность их определения составляет не более  $\pm 10\%$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектры образцов  $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(1)-(3)$  (рис. 1) содержат широкое поглощение в области  $2700-3600\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания связанной водородной связью гидроксильных групп и сорбированной воды ( $\nu(-\text{OH}+\text{H}_2\text{O})$ ). Полоса поглощения с максимумом  $1734\text{ см}^{-1}$  – деформационные колебания иона оксония ( $\delta(\text{H}_3\text{O}^+)$ ). В области  $1300-1700\text{ см}^{-1}$  проявляются деформационные колебания сорбированной воды (пики  $1608$  и  $1447-1460\text{ см}^{-1}$ ) ( $\delta(\text{H}_2\text{O})$ ). Полоса с максимумом  $1158-1169\text{ см}^{-1}$  – деформационные колебания гидроксильных групп поверхности оксида ( $\delta(-\text{OH})$ ). Во всех спектрах также наблюдается полоса поглощения малой интенсивности с максимумом  $2353\text{ см}^{-1}$  – физически сорбированный поверхностью оксида углекислый газ. Поглощение хлорида натрия в исследуемом диапазоне не проявляется, однако вследствие его гигроскопичности в образцах может повышаться содержание воды.

В ряду образцов  $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(1)-(3)$  интенсивность полос поглощения  $\nu(-\text{OH}+\text{H}_2\text{O})$  и  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  увеличивается. Это может быть обусловлено как ростом дисперсности частиц  $\text{CeO}_2$ , так и увеличением содержания хлорида натрия. Одинаковая интенсивность полосы  $\delta(-\text{OH})$  в спектрах  $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(1)-(3)$  указывает на то, что содержание гидроксильных групп на поверхности всех образцов близко.

В спектрах образцов  $\text{CeO}_2(1)-(3)$  (рис. 2) присутствует интенсивная широкая полоса  $\nu(-\text{OH}+\text{H}_2\text{O})$ . В спектрах  $\text{CeO}_2(2)$  и  $\text{CeO}_2(3)$  ей сопутствует малоинтенсивная полоса валентных колебаний несвязанных водородной связью гидроксильных групп ( $3692\text{ см}^{-1}$ ). Колебания  $\delta(\text{H}_3\text{O}^+)$  проявляются в виде полосы с максимумом  $1699\text{ см}^{-1}$  (образец  $\text{CeO}_2(1)$ ). В спектрах  $\text{CeO}_2(2)$  и  $\text{CeO}_2(3)$  она проявляется в виде уступа на высокочастотном крыле полосы  $1554\text{ см}^{-1}$ . В области  $1200-1700\text{ см}^{-1}$  присутствует ряд полос, относящихся к  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  (вода разной степени связанности). Полоса сложной формы при  $1050-1081\text{ см}^{-1}$  –  $\delta(-\text{OH})$ . Физически сорбированный оксидом  $\text{CO}_2$  фиксируется только в образце  $\text{CeO}_2(3)$ .

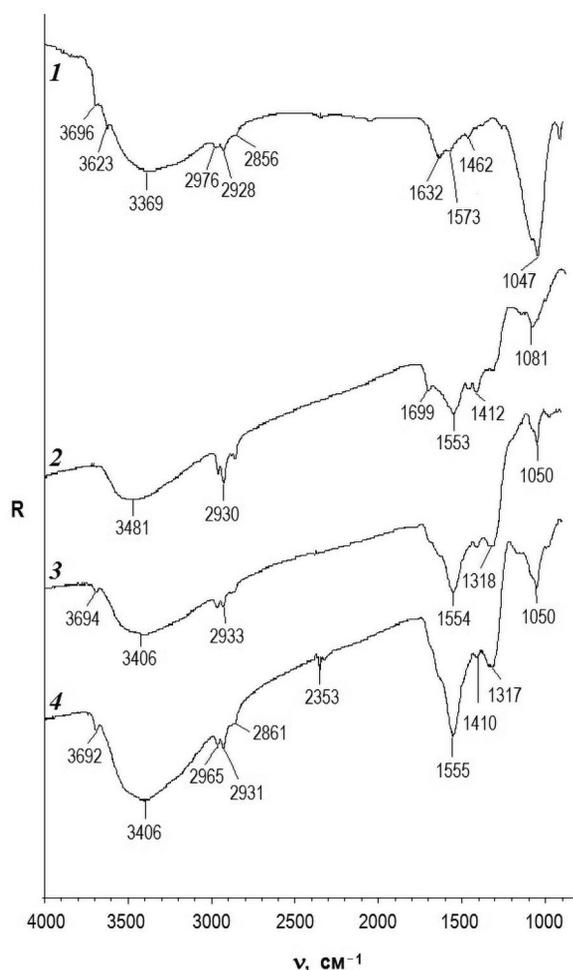


Рис. 2. ИК-спектры образцов: 1 –  $\text{CeO}_2^*$  [27], 2 –  $\text{CeO}_2(1)$ , 3 –  $\text{CeO}_2(2)$ , 4 –  $\text{CeO}_2(3)$ .

Обращает на себя внимание появление в спектрах  $\text{CeO}_2(1)–(3)$  полос поглощения в области  $2800–3000 \text{ см}^{-1}$ . Их обычно относят либо к валентным колебания метиленовых ( $\text{CH}_2$ ) и метиновых ( $\text{CH}$ ) групп, либо к валентным колебаниям  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  [28]. При этом, по данным элементного анализа, содержание углерода в образцах составило  $0.10–0.12 \text{ мас. } \%$ , т. е. практически следовые количества. Отсутствие полос в области  $2800–3000 \text{ см}^{-1}$  в спектрах  $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(1)–(3)$  (рис. 1) указывает на то, что легколетучие органические соединения и(или) углекислый газ были захвачены оксидом из атмосферы после удаления солевой оболочки.

В ряду образцов  $\text{CeO}_2(1)–(3)$  интенсивность полос поглощения  $\nu(-\text{OH}+\text{H}_2\text{O})$ ,  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  и  $\delta(-\text{OH})$  увеличивается, что, очевидно, свидетельствует об увеличении дисперсности частиц оксида. Сравнивая интенсивность полос  $\delta(-\text{OH})$

в спектрах  $\text{CeO}_2(1)–(3)$  и  $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(1)–(3)$ , можно заключить, что частицы оксида в  $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(1)–(3)$  обладают менее развитым гидроксильным покровом. Следует отметить совпадение частоты максимума доминирующей полосы ( $1553 \text{ см}^{-1}$ ) в области  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  в спектрах  $\text{CeO}_2(1)–(3)$  с таковой в спектре ксерогеля диоксида циркония [29]. В последнем случае данный пик связывают с деформационными колебаниями мостиковой воды, координированной двумя атомами циркония [30]. Можно предположить, что и на поверхности образцов  $\text{CeO}_2(1)–(3)$  координация  $\text{H}_2\text{O}$  происходит аналогично.

Для сравнения на рис. 2 приведен спектр  $\text{CeO}_2^*$ , синтезированного без добавления хлорида натрия [27]. В спектре  $\text{CeO}_2^*$ , как и в спектрах  $\text{CeO}_2(1)–(3)$ , присутствуют полосы в области  $2800–3000 \text{ см}^{-1}$ . Наиболее интенсивная полоса в области  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  в спектре  $\text{CeO}_2^*$  имеет максимум  $1632 \text{ см}^{-1}$  в отличие от  $1553 \text{ см}^{-1}$  в  $\text{CeO}_2(1)–(3)$ . Это указывает на то, что расположение сорбционных центров и их энергетические параметры у материала из ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  и ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$  не идентичны. Полоса поглощения  $\delta(-\text{OH})$  в спектре  $\text{CeO}_2^*$  имеет большую интенсивность относительно таковой в спектрах  $\text{CeO}_2(1)–(3)$ , т. е. на поверхности всех образцов  $\text{CeO}_2(1)–(3)$  содержится меньшее количество гидроксильных групп. Однако содержание сорбированной воды разной степени связанности ( $\delta(\text{H}_2\text{O})$ ) в образцах  $\text{CeO}_2(1)–(3)$  больше, чем в  $\text{CeO}_2^*$ .

Таким образом, присутствие при синтезе диоксида церия  $\text{NaCl}$  оказывает влияние на характеристики гидроксильно-гидратного покрова в конечном продукте.

На рис. 3 приведены УФ-спектры  $\text{CeO}_2^*$  и  $\text{CeO}_2(1)–(3)$ . Как известно [31–33], пики поглощения  $\text{Ce}(\text{III})$  находятся в диапазоне длин волн  $230–260 \text{ нм}$ , а  $\text{Ce}(\text{IV})$  в диапазоне  $300–380 \text{ нм}$ . Присутствие  $\text{Ce}(\text{III})$  в образцах  $\text{CeO}_2(1)–(3)$  в отличие от образца  $\text{CeO}_2^*$  не фиксируется. По-видимому,  $\text{Ce}(\text{III})$  в образцах  $\text{CeO}_2(1)–(3)$  отсутствует либо его содержание ниже предела чувствительности спектроскопического метода.

На дифрактограммах образцов  $\text{CeO}_2(1)–(3)$  (рис. 4) в интервале  $2\theta = 30^\circ–68^\circ$  присутствуют четыре дифракционных пика (111, 200, 220 и 311), соответствующих гранцентрированной кубической кристаллической структуре церинита. Соотношение интенсивностей пика 111 в образцах  $\text{CeO}_2(1)–(3)$  составило  $1 : 0.93 : 0.91$ . Таким образом, в ряду  $\text{CeO}_2(1)–(3)$  происходит увеличение доли частиц оксида, не фиксируемых

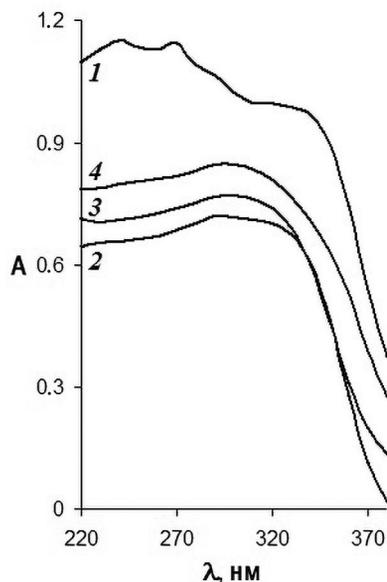


Рис. 3. УФ-спектры (спектры поглощения) образцов: 1 –  $\text{CeO}_2^*$ [27], 2 –  $\text{CeO}_2(1)$ , 3 –  $\text{CeO}_2(2)$ , 4 –  $\text{CeO}_2(3)$ .

методом РФА (аморфная фаза). В  $\text{CeO}_2^*$  присутствие аморфной фазы не обнаружено [27].

На рис. 5 приведены микрофотографии образцов  $\text{CeO}_2(1)$ –(3). Все образцы имеют вид фрагментов исходных волокон целлюлозы длиной до 75 мкм при толщине до 10 мкм (рис. 5а). Они состоят из двух типов частиц. Первый тип – шаровидные частицы диаметром 15–40 нм (рис. 5б). Аналогичные частицы были единственными в образце  $\text{CeO}_2^*$  [27]. Визуально в ряду  $\text{CeO}_2(1)$ –(3) диаметр частиц уменьшается. Частицы первого типа в материале агрегированы в неупорядоченные скопления. Второй тип – частицы диаметром 30–200 нм с формой, близкой к сферической, и “шероховатой” поверхностью (рис. 5в). При более высоком разрешении обнаруживается, что данные частицы являются агрегатами. Их пористую поверхность формируют высокодисперсные частицы диаметром 1.5–2.2 нм (рис. 5г–5е). Разброс по размерам как сферических агрегатов, так и высокодисперсных частиц, агрегированных на их поверхности, во всех образцах  $\text{CeO}_2(1)$ –(3) одинаков (рис. 5г–5е). Основной массив частиц (75–80%) в  $\text{CeO}_2(1)$ –(3) имеет размеры 30–110 нм. Следует отметить, что фиксируемые в  $\text{CeO}_2(1)$ –(3) сферические агрегаты полностью отсутствуют в  $\text{CeO}_2^*$ .

Таким образом, образование сферических агрегатов является результатом присутствия при синтезе хлорида натрия. Очевидно, что после выгорания целлюлозы в условиях продолжающегося высокотемпературного воздействия

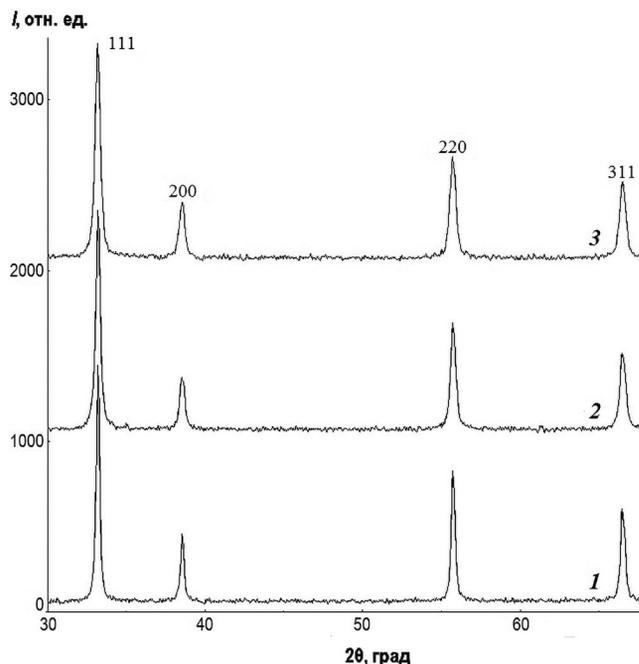


Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм образцов: 1 –  $\text{CeO}_2(1)$ , 2 –  $\text{CeO}_2(2)$ , 3 –  $\text{CeO}_2(3)$ .

только те высокодисперсные частицы оксида, которые имеют солевую оболочку, защищены от дальнейшего укрупнения. В случае отсутствия защитной оболочки, как на образце  $\text{CeO}_2^*$ , размер кристаллитов увеличивается до 15–40 нм. Ранее [27] при пиролизе композита ПЦ/сахароза/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , когда в роли защитной оболочки выступал карбонизат из сахарозы, частицам  $\text{CeO}_2$  также удавалось сохраниться в высокодисперсном состоянии (1–2.5 нм).

При промывке образцов  $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(1)$ –(3) солевая оболочка удаляется и частицы оксида начинают объединяться между собой, формируя сферические агрегаты. Образование агрегатов происходит по гидроксильным группам поверхности частиц. Так как частицы сферические, каждая пара частиц образует только одну связь  $\text{Ce}-\text{O}-\text{Ce}$ .

Визуально, на основании данных электронной микроскопии, можно констатировать, что количество частиц первого типа в ряду  $\text{CeO}_2(1)$ –(3) уменьшается. Так, в образце  $\text{CeO}_2(1)$  они составляют ~30% образований, а в  $\text{CeO}_2(2)$  и  $\text{CeO}_2(3)$  – <5%. Сферические агрегаты могут состоять как только из одних высокодисперсных частиц, так и из частиц первого типа, покрытых одним или несколькими слоями высокодисперсных частиц. Вследствие этого достоверные данные о соотно-

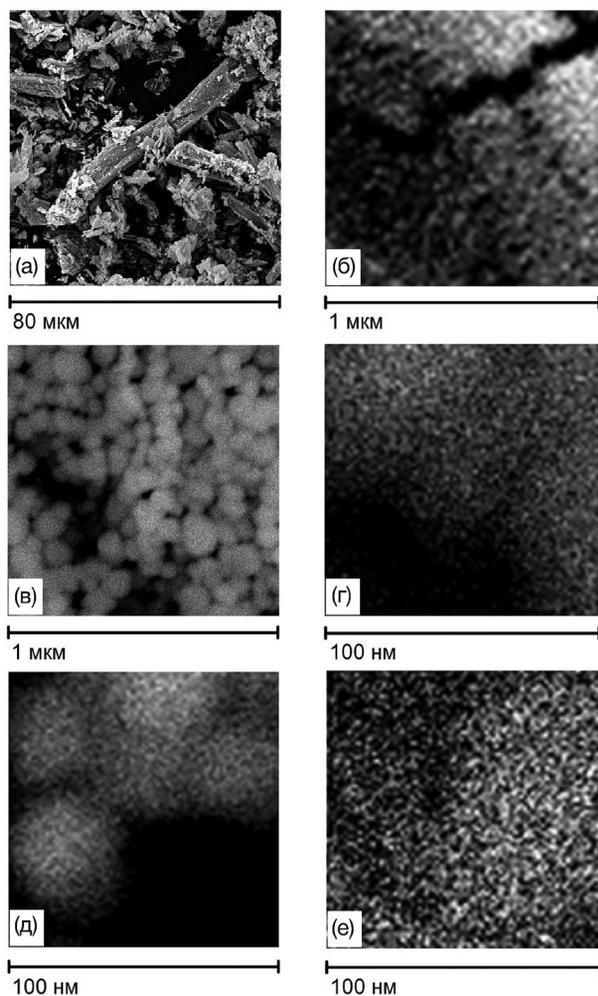


Рис. 5. Микрофотографии образцов  $\text{CeO}_2(1)$  (а–г),  $\text{CeO}_2(2)$  (д),  $\text{CeO}_2(3)$  (е).

шении в материале частиц первого типа и высокодисперсных частиц получить затруднительно.

Оценка влияния добавки хлорида натрия при синтезе  $\text{CeO}_2$  на каталитические свойства оксида проведена с использованием модельной реакции распада пероксида водорода. Кинетические результаты приведены на рис. 6. Наименьшую каталитическую активность проявил  $\text{CeO}_2^*$  – образец, в синтезе которого  $\text{NaCl}$  не использовался [27]. Активность в модельном процессе у образцов  $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(1)–(3)$  выше, чем у  $\text{CeO}_2(1)–(3)$ . В рядах  $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(1)–(3)$  и  $\text{CeO}_2(1)–(3)$  активность растет. Следует отметить, что присутствие хлорида натрия в реакции распада  $\text{H}_2\text{O}_2$  не оказывает влияния на процесс. Таким образом, рост содержания хлорида натрия в ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$  приводит к росту каталитической активности синтезированного материала.

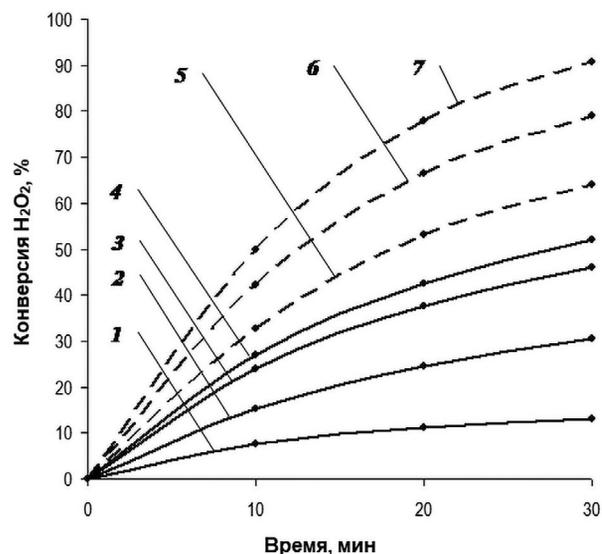
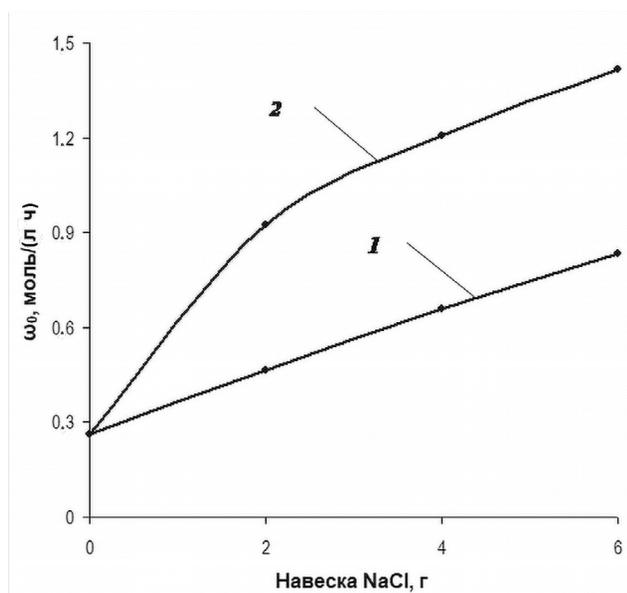


Рис. 6. Кинетические кривые конверсии пероксида водорода на образцах: 1 –  $\text{CeO}_2^*$  [27], 2 –  $\text{CeO}_2(1)$ , 3 –  $\text{CeO}_2(2)$ , 4 –  $\text{CeO}_2(3)$ , 5 –  $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(1)$ , 6 –  $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(2)$ , 7 –  $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(3)$ .

Каталитическая активность напрямую связана с дисперсностью частиц: чем меньше размеры частиц, тем большей активностью они обладают. Из результатов микроскопического исследования следует, что наибольшей дисперсностью (1.5–2.2 нм) обладают частицы, расположенные на поверхности сферических агрегатов. Очевидно, появление сферических агрегатов и рост их доли в общем количестве частиц обуславливает рост активности в ряду  $\text{CeO}_2^*–\text{CeO}_2(1)–\text{CeO}_2(2)–\text{CeO}_2(3)$ . В  $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(1)–(3)$  активным началом выступают высокодисперсные частицы оксида, еще не объединенные в агрегаты, чем и можно объяснить более высокую активность данных образцов относительно  $\text{CeO}_2(1)–(3)$ .

На основании данных рис. 6 был проведен расчет начальной скорости распада пероксида водорода  $\omega_0$  на синтезированных образцах. Зависимость  $\omega_0$  от содержания хлорида натрия в ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$  представлена на рис. 7. Для образцов  $\text{CeO}_2^*$  и  $\text{CeO}_2(1)–(3)$  зависимость  $\omega_0$  имеет характер, близкий к прямопропорциональному (рис. 7). Соответственно, можно утверждать, что с ростом содержания хлорида натрия на стадии синтеза происходит практически пропорциональный рост доли высокодисперсных частиц.

Начальная скорость распада пероксида водорода при переходе от  $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(1)–(3)$  к соответствующим образцам  $\text{CeO}_2(1)–(3)$  уменьшается практически на одинаковую величину (в



**Рис. 7.** Зависимости начальной скорости распада пероксида водорода от массы навески хлорида натрия для образцов: 1 –  $\text{CeO}_2$  \* [27],  $\text{CeO}_2(1)-(3)$ ; 2 –  $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(1)-(3)$ .

$1.8 \pm 1$  раза) (рис. 7). Это указывает на то, что во всех случаях в снижении активности задействован один фактор. Очевидно, данным фактором выступает образование агрегатов. Объединение частиц в агрегаты приводит к тому, что часть частиц становится недоступной для взаимодействия с субстратом. Можно предположить, что доля таких частиц составляет  $\sim 50\%$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика синтеза нанопорошка  $\text{CeO}_2$  с использованием композита ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$ . Установлено, что  $\text{CeO}_2$  присутствует в виде церианита и аморфной фазы. Зафиксировано присутствие в нанопорошке частиц  $\text{CeO}_2$  двух типоразмеров: диаметром 15–40 и 1.5–2.2 нм. Частицы первого типа объединены в бесформенные образования. Частицы второго типа формируют поверхность агрегатов сферической формы. С ростом содержания  $\text{NaCl}$  в ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$  доля сферических агрегатов и аморфной фазы в нанопорошке увеличивается. Размеры самих сферических агрегатов и частиц, составляющих их поверхность, практически не зависят от содержания хлорида натрия в исходном композите. С ростом содержания хлорида натрия в ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$  толщина гидроксильно-гидратного покрова в  $\text{CeO}_2$  увеличивается. Наличие фазы  $\text{Ce}(\text{III})$  в материале не обнаружено. Углеродсодержащие примеси в

нанопорошки попадают из атмосферы. Каталитическая активность нанопорошка  $\text{CeO}_2$  в модельной реакции распада пероксида водорода увеличивается пропорционально росту содержания хлорида натрия в исходном композите.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания (тема № гос. рег. 124020200072-0).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вашук В.В., Цозел Й, Шельтер М., Шперлинг Е., Поссекрэдт Ю., Василечко Л.О., Мацукевич И.В., Крутько Н.П., Гут У, Мертиг М. Нанокпозиционная керамика на основе оксидов магния, церия и самария // Электрохимия. 2018. Т. 54. № 12. С. 1124–1134. <https://doi.org/10.1134/S0424857018140116>
2. Chen J., Feng W., Zhao W. Anion-doped  $\text{CeO}_2$  for High-performance Lithium-sulfur Batteries // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 584. P. 152613. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152613>
3. Li Y., Liu H.-Y., Shi L.-N., Zhu Y.-R., Yi T.-F. Improved Lithium Storage Performance of  $\text{CeO}_2$ -decorated  $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$  Material as an Anode for Li-ion Battery // J. Ind. Eng. Chem. 2021. V. 101. P. 144–152. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.06.019>
4. Qian G., Baccaro S., Guerra A., Xiaoluan L., Shuanglong Y., Iurlaro G., Chen G. Gamma Irradiation Effects on ZnO-based Scintillating Glasses Containing  $\text{CeO}_2$  and/or  $\text{TiO}_2$  // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B: Beam Interact. Mater. At. 2007. V. 262. № 2. P. 276–280. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.06.005>
5. Marzouk S.Y., Ezz-Eldin F.M. Optical Study of  $\text{Ce}^{3+}$  Ion in Gamma-irradiated Binary Barium-borate Glasses // Phys. B Condens. Matter. 2008. V. 403. № 18. P. 3307–3315. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.04.041>
6. Садливская М. В., Михеева Н. Н., Зайковский В. И., Мамонтова Г. В. Влияние способа получения на структуру катализаторов  $\text{Ag-CeO}_2$  и их активность в окислении сажи // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 4. С. 464–470. <https://doi.org/10.1134/S0453881119040178>
7. Черных М.В., Михеева Н.Н., Зайковский В.И., Мамонтов Г.В. Катализаторы на основе  $\text{CeO}_2$  для сорбционно-каталитического окисления толуола // Материалы IV Российско-

- го конгресса по катализу “РОСКАТАЛИЗ” (20–25 сентября). Казань. 2021 С. 548–549. <http://vital.lib.tsu.ru/vital/access/manager/Repository/koha:000891776>
8. *Chen H., Ding Z., Yan J., Hou M., Bi Y.* One-pot Hydrothermal Synthesis of a Novel Pt@CeO<sub>2</sub> Nanocomposite for Water-gas Shift Reaction // *Catal. Commun.* 2021. V. 149. P. 106206. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106206>
  9. *Sozarukova M.M., Proskurnina E.V., Popov A.L., Kalinkin A.L., Ivanov V.K.* New Facets of Nanozyme Activity of Ceria: Lipo- and Phospholipoperoxidase-Like Behaviour of CeO<sub>2</sub> Nanoparticles // *RSC Adv.* 2021. V. 11(56). P. 35351–35360. <https://doi.org/10.1039/d1ra06730c>
  10. *Abramova A.V., Abramov V.O., Fedulov I.S., Baranchikov A.E., Kozlov D.A., Veselova V.O., Kameneva S.V., Ivanov V.K., Cravotto G.* Strong Antibacterial Properties of Cotton Fabrics Coated with Ceria Nanoparticles under high power ultrasound // *Nanomaterials.* 2021. V. 11(10). P. 2704. <https://doi.org/10.3390/nano11102704>
  11. *Sozarukova M.M., Proskurnina E.V., Ivanov V.K.* Prooxidant Potential of CeO<sub>2</sub> Nanoparticles towards Hydrogen Peroxide // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* 2021. V. 12. P. 283–290. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-3-283-290>
  12. *Popov A.L., Andreeva V.V., Khohlov N.V., Kamenskikh K.A., Gavrilyuk V.B., Ivanov V.K.* Comprehensive Cytotoxicity Analysis of Polysaccharide Hydrogel Modified with Cerium Oxide Nanoparticles for Wound Healing Application // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* 2021. V. 12. № 3. P. 329–335. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-3-329-335>
  13. *Shcherbakov A.B., Reukov V.V., Yakimansky A.V., Krasnopeeveva E.L., Ivanova O.S., Popov A.L., Ivanov V.K.* CeO<sub>2</sub> Nanoparticle-Containing Polymers for Biomedical Applications: a Review // *Polymers.* 2021. V. 13(6). P. 924. <https://doi.org/10.3390/polym13060924>
  14. *Popov A.L., Kolmanovich D.D., Popova N.R., Sorokina S.S., Ivanova O.S., Chukavin N.N., Shcherbakov A.B., Kozlova T.O., Kalashnikova S.A., Ivanov V.K.* Synthesis and Biocompatibility Study of Ceria-Mildronate Nanocomposite in vitro // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* 2022. V. 13(1). P. 96–103. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2022-13-1-96-103>
  15. *Кузнецова М.Н., Жилкина В.Ю.* Наночастицы оксида церия. Применение и оценка токсичности наночастиц оксида церия // *Фармацевтическое дело и технология лекарств.* 2021. № 2. С. 38–43. <https://doi.org/10.33920/med-13-2102-02>
  16. *Fudala A.Y., Salih W.M., Alkazaz F.F.* Synthesis Different Sizes of Cerium Oxide CeO<sub>2</sub> Nanoparticles by Using Different Concentrations of Precursor via Sol–Gel Method // *Mater. Today: Proc.* 2022. V. 49. № 7. P. 2786–2792. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.452>
  17. *Maria Magdalane C., Kaviyarasu K., Siddhardha B., Ramalingam G.* Synthesis and Characterization of CeO<sub>2</sub> Nanoparticles by Hydrothermal Method // *Mater. Today: Proc.* 2020. V. 36. № 2. P. 130–132. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.283>
  18. *Pastor-Pérez L., Ramos-Fernández E.V., Sepúlveda-Escribano A.* Effect of the CeO<sub>2</sub> Synthesis Method on the Behaviour of Pt/CeO<sub>2</sub> Catalysis for the Water-Gas Shift Reaction // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. № 39. P. 21837–21846. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.206>
  19. *Syed Khadar Y.A., Balamurugan A., Devarajan V.P., Subramanian R., Dinesh Kumar. S.* Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of Cobalt Doped Cerium Oxide (CeO<sub>2</sub> : Co) Nanoparticles by Using Hydrothermal Method // *J. Mater. Res. Technol.* 2019. V. 8. № 1. P. 267–274. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.12.005>
  20. *Bugrov A.N., Vorobiov V.K., Sokolova M.P., Kopitsa G.P., Bolshakov S.A., Smirnov M.A.* Hydrothermal Synthesis of CeO<sub>2</sub> Nanostructures and Their Electrochemical Properties // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* 2020. V. 11. № 3. P. 355–364. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-3-355-364>
  21. *Chen H., Ding Z., Yan J., Hou M., Bi Y.* One-pot Hydrothermal Synthesis of a Novel Pt@CeO<sub>2</sub> Nanocomposite for Water-Gas Shift Reaction // *Catal. Commun.* 2021. V. 149. P. 106206. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106206>
  22. *Kockrick E., Schrage C., Grigas A., Geiger D., Kaskel S.* Synthesis and Catalytic Properties of Microemulsion-Derived Cerium Oxide Nanoparticles. // *J. Solid State Chem.* 2008. V. 181. P. 1614–1620. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.04.036>
  23. *Максимчук Н.В., Шмырева А.Н., Борисов А.В.* Свойства и практическое применение нанокристаллических пленок оксида церия // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре.* 2010. № 5–6. С. 54–59.
  24. *Абдуллин Х.А., Кемельбекова А.Е., Лисицын В.М., Мухамедшина Д.М., Немкаева Р.Р., Тулегенова А.Т.* Аэрозольный синтез высокодисперсного люминофора Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> с интенсивной фотолюминесценцией // *Физика твердого тела.* 2019. Т. 61. № 10. С. 1884–1889. <https://doi.org/10.21883/FTT.2019.10.48265.501>
  25. *Huang J.-J., Wang C.-C., Jin L.-T., Chen F., Chen Z.-G.* Synthesis of Biomorphic Hierarchical CeO<sub>2</sub> Microtube with Enhanced Catalytic Activity // *TNMSC.* 2017. V. 27. № 3. P. 578–583. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60064-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60064-5)
  26. *Волков А.А., Бойцова Т.Б., Стожаров В.М., Исаева Е.И.* Синтез и фотокаталитическая активность

- волокнистых наноструктур оксида церия(IV) // ЖОХ. 2020. Т. 90. № 2. С. 308–314.  
<https://doi.org/10.31857/S0044460X20020183>
27. Шишмаков А.Б., Микушина Ю.В., Корякова О.В. Синтез  $\text{CeO}_2$  и  $\text{CeO}_2/\text{C}$  с использованием в качестве темплата порошковой целлюлозы и порошковой целлюлозы–сахарозы // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 7. С. 867–876.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22602231>
28. Кравцов А.А., Блинов А.В., Ясная М.А., Семенова Н.С. Исследование влияния типа прекурсора на структуру и фазовый состав наноразмерного  $\text{CeO}_2$ , синтезированного золь-гель методом // Вестн. Самар. гос. техн. ун-та. Сер. Технические науки. 2015. № 3(47). С. 208–212.
29. Шишмаков А.Б., Микушина Ю.В., Валова М.С., Корякова О.В., Паршина Е.В., Петров Л.А. Ксерогель диоксида циркония, модифицированный порошковой целлюлозой // ЖПХ. 2009. Т. 82. № 12. С. 1971–1975.
30. Кузнецова О.В., Харчук В.Г., Корякова О.В., Петров Л.А. Активность гидрогеля диоксида циркония в реакции жидкофазного окисления 2,3,5-триметил-1,4-гидрохинона // Аналитика и контроль. 2006. Т. 10. № 2. С. 126–130.
31. Hu Z, Haneklaus S.H., Sparovek G, Schnug E. Rare Earth Elements in Soils // Commun. Soil Sci. Plant Anal. 2006. V. 37. № 9–10. P. 1381–1420.  
<https://doi.org/10.1080/00103620600628680>
32. Стоянов А.О., Стоянова И.В., Чивирева Н.А. Антонович В.П. Методы определения разновалентных форм церия и европия (обзор) // Методы и объекты химического анализа. 2013. Т. 8. № 3. С. 104–118.
33. Халипова О.С. Технология получения оксидных систем  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$  и  $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$  в тонкопленочном и дисперсном состояниях из пленкообразующих растворов и их свойства. Автореф. дис. ... к.т.н. Томск. 2014. 22 с.