

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 54.057:546.655.4:547.458.81:547.458.233.32

СИНТЕЗ CeO_2 и CeO_2/C С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ТЕМПЛАТА ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ-САХАРОЗЫ

© 2023 г. А. Б. Шишмаков^а, Ю. В. Микушина^{а, *}, О. В. Корякова^а

^аИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 22/20, Екатеринбург, 620108 Россия

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

Поступила в редакцию 19.12.2022 г.

После доработки 09.02.2023 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Проведен синтез наноксидов CeO_2 из нитрата церия(III) с использованием в качестве темплатов порошковой целлюлозы (ПЦ) и ее смеси с сахарозой. Удаление темплатов из композитов (ПЦ- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и ПЦ-сахароза- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) осуществляли двумя способами: непосредственным выжиганием ПЦ (ПЦ-сахароза) в токе воздуха и выжиганием карбонизата после пиролиза темплатов. Методами УФ- и ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА) и электронной микроскопии исследовано влияние состава темплата и способа его удаления на физико-химические характеристики наночастиц CeO_2 . Пиролизом композитов ПЦ- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и ПЦ-сахароза- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ синтезирован углерод-оксидный материал CeO_2/C . Установлено, что при пиролизе ПЦ- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и ПЦ-сахароза- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ в карбонизате формируются наночастицы CeO_2 (церинит) с размерами 3–4 и 1–2.5 нм соответственно. Средний диаметр наночастиц (по данным РФА) составляет 3.8 и 2.3 нм. В CeO_2/C , синтезированном из композита ПЦ-сахароза- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, фиксируется присутствие оксида церия(III). Все наночастицы CeO_2 в углеродной матрице имеют гидроксильно-гидратный покров. Выжигание органической или углеродной матрицы композитов приводит, вне зависимости от используемого темплата и условий синтеза, к формированию наночастиц CeO_2 (церинит) с одинаковым средним диаметром 25 ± 1 нм (по данным РФА), содержащих примесь фазы $\text{Ce}(\text{III})$ и обладающих гидроксильно-гидратным покровом. Углерод в материале присутствует в следовых количествах (≤ 0.15 вес. %). Разброс наночастиц CeO_2 по размерам при выжигании ПЦ из композита ПЦ- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ составляет 15–30 нм. В тех случаях, когда выжиганию подвергается органическая составляющая из ПЦ-сахароза- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ или в процесс синтеза включается стадия пиролиза обоих композитов, наблюдается появление фракции более крупных частиц CeO_2 (50–60 нм). Корректность полученных данных подтверждена в ходе модельного процесса распада пероксида водорода.

Ключевые слова: диоксид церия, темплатный синтез, полупроводниковый материал

DOI: 10.31857/S0044457X22602231, **EDN:** RNUWEQ

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря особым физико-химическим свойствам нанокристаллический диоксид церия представляет собой уникальный полупроводниковый материал с широким спектром областей практического применения: катализ селективного окисления и дегидрогенизации, наноэлектроника, хемосенсорика и оптика [1, 2]. Низкая токсичность CeO_2 делает его перспективным в биомедицине [3–9].

К настоящему времени известно значительное число методов получения диоксида церия в наноразмерном состоянии, включая методы синтеза из жидкой (осаждение гидратированного диоксида церия из растворов солей церия(III) и це-

рия(IV) при добавлении растворов сильных оснований), синтез в микроэмульсиях и обратных мицеллах), газовой (испарение металлического церия в вакууме с последующей конденсацией металла в холодной зоне и окислением его до CeO_2 , газофазный термолиз легколетучих органических соединений церия) и твердой фаз [10]. Твердофазные реакции термолиза солей церия при высоких температурах традиционно используют для синтеза наночастиц CeO_2 [10, 11]. Очевидными преимуществами данного метода получения нанодисперсного диоксида церия являются экологичность, экономичность и отсутствие необходимости использования специализированного дорогостоящего оборудования. Однако

следует отметить, что количество публикаций, где в высокотемпературном синтезе CeO_2 используется темплат, относительно невелико [12–15].

В работе [14] проведено исследование физико-химических свойств оксида церия(IV), полученного темплатным синтезом с использованием волокнистой целлюлозы. Установлено, что отжиг образцов, полученных пропиткой целлюлозы спиртовым раствором $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, при температурах 600–800°C приводит к формированию волокнистых структур, повторяющих форму исходного темплата. Размеры кристаллитов CeO_2 составили 18–30 нм. В работе [12], используя хлопья в качестве бишаблона, была получена биоморфная микротрубка CeO_2 с пористой структурой. Показано, что материал после термического разложения темплата (550°C) состоит из кристаллитов размером ~9 нм и имеет волокнистую морфологию, сходную с исходной матрицей.

В настоящей работе авторы предприняли попытку оценить, как влияет пиролиз темплата, предваряющий его выжигание, на физико-химические свойства получаемого наноксида церия. Следует отметить, что формирующийся в результате пиролиза материал CeO_2/C представляет и самостоятельный интерес в качестве носителя катализаторов платиновой группы [16, 17]. В качестве темплатов использовали порошковую целлюлозу (ПЦ) и ее смесь с сахарозой. В ходе кислотно-кислого гидролиза волокнистой целлюлозы в ПЦ происходит дополнительное удаление неорганических солей, содержащихся в исходном сырье, и конечный продукт имеет высокую степень чистоты. Кроме того, ПЦ обладает более высокой площадью удельной поверхности по сравнению с волокнистой целлюлозой. Сахароза при высокотемпературном воздействии формирует пористые массы, объем которых в несколько раз превышает объем исходного продукта. Ранее в [18] было установлено, что частицы палладия в Pd/C , синтезированном пиролизом ПЦ-сахароза- $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, обладают большей дисперсностью по сравнению с частицами, полученными в отсутствие сахарозы.

Цель настоящей работы – исследование влияния условий удаления темплата – ПЦ и ПЦ-сахароза (простое выжигание и выжигание после пиролиза) на физико-химические свойства частиц диоксида церия, а также сравнительный анализ CeO_2/C , синтезированного на основе ПЦ и ПЦ-сахарозы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПЦ получали гидролизом сульфатной целлюлозы Байкальского ЦБК (ТУ ОП 13-027 94 88-08-91) в 2.5 н соляной кислоте при 100°C. Гидролиз проводили в течение 2 ч. Полученный продукт промывали на фильтре дистиллированной водой до

нейтрального значения pH водной вытяжки. ПЦ отжимали на вакуум-фильтре до содержания в ней влаги 60 вес. %, прессовали в гранулы диаметром 6 мм и длиной 15–25 мм и сушили при 90°C до постоянного веса.

Для получения ПЦ- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 5 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, США, cerium(III) nitrate hexahydrate, 99%) растворяли в 19 мл воды. Для ПЦ-сахароза- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 5 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 3 мл воды, добавляли 16 мл водного раствора сахарозы (ч. д. а., ГОСТ 5833-75) концентрации 750 г/л и перемешивали. Полученными растворами пропитывали 10 г гранул ПЦ. Выбранные соотношения ПЦ/раствор обеспечивают пропитку гранул до насыщения.

Образцы ПЦ- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и ПЦ-сахароза- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ сушили на воздухе при комнатной температуре в течение суток, а затем в сушильном шкафу при 90°C еще 2 сут.

В дальнейшем материал на основе ПЦ- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ маркировали цифрой 1, на основе ПЦ-сахароза- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ – цифрой 2.

Для синтеза образцов $\text{CeO}_2(1\text{В})$ и $\text{CeO}_2(2\text{В})$ (В – выжигание) гранулы ПЦ- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и ПЦ-сахароза- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ загружали в кварцевый реактор и нагревали со скоростью 10 град/мин до 600°C в токе воздуха (скорость подачи 0.075 м³/ч) с последующей выдержкой в течение 2 ч при заданной температуре.

Для синтеза образцов $\text{CeO}_2/\text{C}(1)$ и $\text{CeO}_2/\text{C}(2)$ гранулы ПЦ- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и ПЦ-сахароза- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ загружали в кварцевый реактор с гидрозатвором, нагревали (скорость нагрева 10 град/мин) до 600°C и выдерживали в течение 1 ч при заданной температуре в отсутствие подачи воздуха.

Для синтеза образцов $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$ и $\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$ (ПВ – пиролиз, выжигание) гранулы ПЦ- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и ПЦ-сахароза- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ загружали в кварцевый реактор с гидрозатвором, нагревали со скоростью 10 град/мин до 600°C в отсутствие подачи воздуха, а затем выдерживали при 600°C в течение 2 ч в токе воздуха (скорость подачи 0.075 м³/ч).

Элементный анализ образцов диоксида церия (определение содержания примеси углерода) проводили на элементном анализаторе CHN PE 2400, с.П 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 4000–400 см⁻¹ в виде твердых порошков с помощью 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 диапазонах записывали на спектрофотометре UV-2600 (Shimadzu, Япония) в интервале длин волн 190–400 нм с помощью приставки “Интегрирующая сфера” с использованием в качестве стандарта BaSO_4 .

Рентгенофазовый анализ образцов проводили методом порошковой дифрактометрии на дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Япония) с вертикальным гониометром в интервале углов $2\theta = 20^\circ\text{--}65^\circ$, скорость сканирования 1 град/мин (CuK_α -излучение, 40 кВ, 30 мА, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Для автоматической идентификации рентгеновских пиков использовали базу рентгенографических порошковых стандартов PDF-2. Оценку среднего размера частиц CeO_2 (размеров областей когерентного рассеяния) проводили с помощью уравнения Шеррера:

$$d = 0.9\lambda/(\beta\cos\theta),$$

где λ — длина волны CuK_α , β — ширина дифракционного рефлекса (111) на полувысоте.

Электронные фотографии 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 барботаж воздуха (скорость подачи 6.2 л/ч) при 50°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 H_2O_2 0.46 моль/л. Навеска образцов $\text{CeO}_2(1\text{В})$, $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$, $\text{CeO}_2(2\text{В})$ и $\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$ составляла 0.1 г. Навески образцов $\text{CeO}_2/\text{C}(1)$ и $\text{CeO}_2/\text{C}(2)$ рассчитывали так, чтобы в них содержалось по 0.01 г CeO_2 . Кинетические измерения осуществляли путем остановки реакции и определения содержания исходного вещества. Полученные функции концентраций аппроксимировали многочленами. Начальные скорости реакций находили методом численного дифференцирования и интерполирования. Погрешность их определения составляла не более $\pm 10\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После удаления темплата усадка гранул в поперечном сечении составила 40 и 25% для $\text{CeO}_2(1\text{В})$, $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$ и $\text{CeO}_2(2\text{В})$, $\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$ соответственно. Гранулы рыхлые и имеют кремово-белую окраску. С помощью элементного анализа установлено, что образцы $\text{CeO}_2(1\text{В})$, $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$, $\text{CeO}_2(2\text{В})$ и $\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$ содержат 0.10–0.15 вес. % углерода, т.е. практически следовые количества.

На дифрактограммах образцов $\text{CeO}_2(1\text{В})$, $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$, $\text{CeO}_2(2\text{В})$ и $\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$ фиксируются дифракционные пики, соответствующие граням (111), (200), (220), (311) и (222) гранецентрированной кубической кристаллической структуры церианита (рис. 1).

Средние размеры наночастиц диоксида церия, рассчитанные по уравнению Шеррера, для $\text{CeO}_2(1\text{В})$, $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$, $\text{CeO}_2(2\text{В})$ и $\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$ составили 24, 26, 25 и 25 нм соответственно.

УФ-спектры образцов $\text{CeO}_2(1\text{В})$, $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$, $\text{CeO}_2(2\text{В})$ и $\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$ (рис. 2) характерны для материала, содержащего церий в степенях окисления +3 и +4 [19]. Пики поглощения в диапазоне длин волн $\sim 230\text{--}260 \text{ нм}$ соответствуют Ce(III) , в диапазоне $\sim 300\text{--}380 \text{ нм}$ — Ce(IV) [20–22]. Таким образом, примесь фазы Ce(III) присутствует во всех четырех образцах, наибольшее ее содержание отмечено в $\text{CeO}_2(1\text{В})$.

Пиролиз ПЦ- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ приводит к формированию углерод-оксидного материала $\text{CeO}_2/\text{C}(1)$ с сохранением исходной формы целлюлозных волокон (рис. 3а). Диоксид церия образует слой на поверхности углеродных волокон. При выжигании целлюлозы (углерода) волокнистое строение материала (образцы $\text{CeO}_2(1\text{В})$ и $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$) сохраняется (рис. 3д). Длина оксидных волокон достигает 150 мкм, толщина — 20 мкм.

В $\text{CeO}_2/\text{C}(2)$ карбонизат из сахарозы покрывает (цементирует) углеродные волокна (рис. 3в). Частицы CeO_2 локализуются в массе карбонизата. Следует отметить особую перспективность композиционных материалов, в которых наночастицы включены в матрицу “хозяина”. Это позволяет преодолеть трудности, препятствующие внедрению нанопорошков в химической технологии, а именно: склонность частиц к агрегации, сложность отделения наноразмерных частиц от растворов, вероятность попадания наночастиц в окружающую среду с риском воздействия на живые организмы [23].

После выжигания ПЦ-сахарозы (углерода) поверхности $\text{CeO}_2(2\text{В})$ и $\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$ оказываются деформированными и покрытыми сетью трещин (рис. 3е), что указывает на значительную усадку материала.

Таким образом, введение пиролиза в качестве отдельной стадии процесса не оказывает влияния на морфологию синтезированных образцов.

Все частицы CeO_2 как в углеродной матрице (образцы $\text{CeO}_2/\text{C}(1)$ и $\text{CeO}_2/\text{C}(2)$), так и после ее выжигания, имеют форму, близкую к сферической (рис. 3б, 3г, 3з, 3ж). Разброс частиц оксида по размерам в $\text{CeO}_2/\text{C}(1)$ и $\text{CeO}_2/\text{C}(2)$ составляет 3–4 и 1–2.5 нм соответственно (рис. 3б, 3г). В образцах $\text{CeO}_2(1\text{В})$, $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$, $\text{CeO}_2(2\text{В})$ и

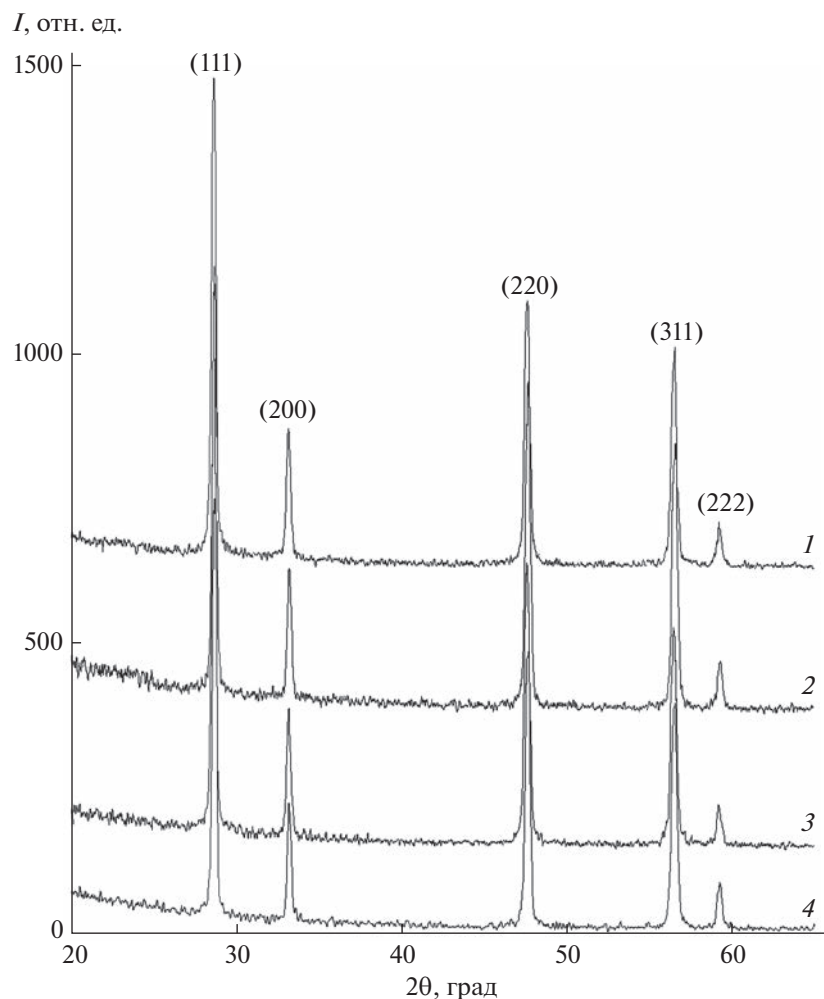


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм образцов: 1 – $\text{CeO}_2(1\text{В})$; 2 – $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$; 3 – $\text{CeO}_2(2\text{В})$ и 4 – $\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$.

$\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$ размер частиц находится в пределах 15–30, 20–60, 20–60 и 20–50 нм соответственно (рис. 3ж, 3з). Присутствие в образцах $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$, $\text{CeO}_2(2\text{В})$ и $\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$ частиц более крупной фракции по сравнению с $\text{CeO}_2(1\text{В})$, по-видимому, вызвано в $\text{CeO}_2(2\text{В})$ большим содержанием в исходном композите органической компоненты, а в $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$ и $\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$ наличием стадии пиролиза. При синтезе $\text{CeO}_2(2\text{В})$, $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$ и $\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$ в процессе выгорания карбонизата в материале развивается более высокая температура, которая, очевидно, способствует укрупнению частиц оксида.

Некоторое несоответствие частиц по размерам в образцах $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$, $\text{CeO}_2(2\text{В})$ и $\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$, по данным РФА и электронной микроскопии, может быть связано с тем, что крупные частицы состоят из нескольких областей когерентного рассеяния (ОКР), т.е. являются сростками монокристаллов, имеющих размер ОКР.

В ИК-спектрах образцов $\text{CeO}_2(1\text{В})$, $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$, $\text{CeO}_2(2\text{В})$ и $\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$ (рис. 4) наблюдаются малоинтенсивные полосы поглощения с максимумами при 3696 и 3623 см^{-1} (валентные колебания не связанных водородной связью гидроксильных групп), широкое поглощение с максимумом в области 3368–3402 см^{-1} (валентные колебания связанных водородной связью гидроксильных групп и адсорбированной воды), полосы поглощения в интервале 2800–3000 см^{-1} (валентные колебания метиленовых CH_2 - и метиновых CH -групп), полоса с максимумом при 1632–1642 см^{-1} (деформационные колебания адсорбированной воды). Поскольку углерод в материале присутствует только в следовых количествах, интенсивную полосу сложной формы с максимумом при 1047 см^{-1} можно отнести к деформационным колебаниям гидроксильных групп оксида [24–26]. Полосы поглощения при 1573 и 1375 см^{-1} авторы [24, 25, 27, 28] относят к деформационным колебаниям воды разной сте-

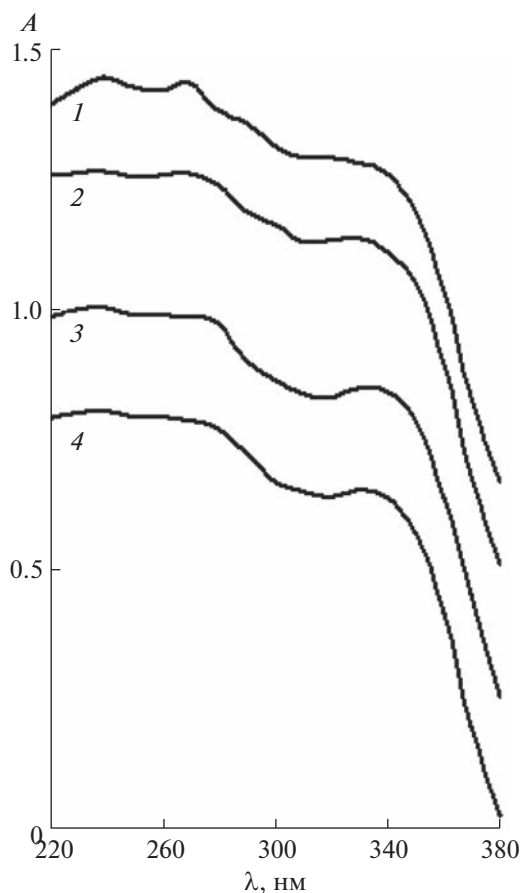


Рис. 2. УФ-спектры (спектры поглощения) образцов: 1 – $\text{CeO}_2(1\text{B})$; 2 – $\text{CeO}_2(1\text{PB})$; 3 – $\text{CeO}_2(2\text{B})$ и 4 – $\text{CeO}_2(2\text{PB})$.

пени связанности (или ОН-групп в H_2O). Малоинтенсивная полоса поглощения с максимумом при 1462 см^{-1} может быть отнесена к деформационным колебаниям метиленовых и метиновых групп [27].

Следует отметить, что вопрос отнесения ряда полос в ИК-спектрах наноразмерного диоксида церия однозначно не решен. Так, в работе [24] полосы в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ приписывают валентным колебаниям $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. В [30, 31] полосы в интервале $1000\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ также связывают с колебаниями сорбированного атмосферного углекислого газа (карбонат-иона). Высокая сорбционная способность наноразмерного диоксида церия зачастую препятствует однозначному определению того, какие примеси образовались в результате разложения прекурсора, а какие были захвачены оксидом из атмосферы. Кроме того, разные условия синтеза приводят к формированию материалов с разным соотношением кислотно-основных сорбционных центров. По-видимому, только в том случае, когда в процессе синтеза отсутствуют углеродсодержащие компоненты, примеси могут

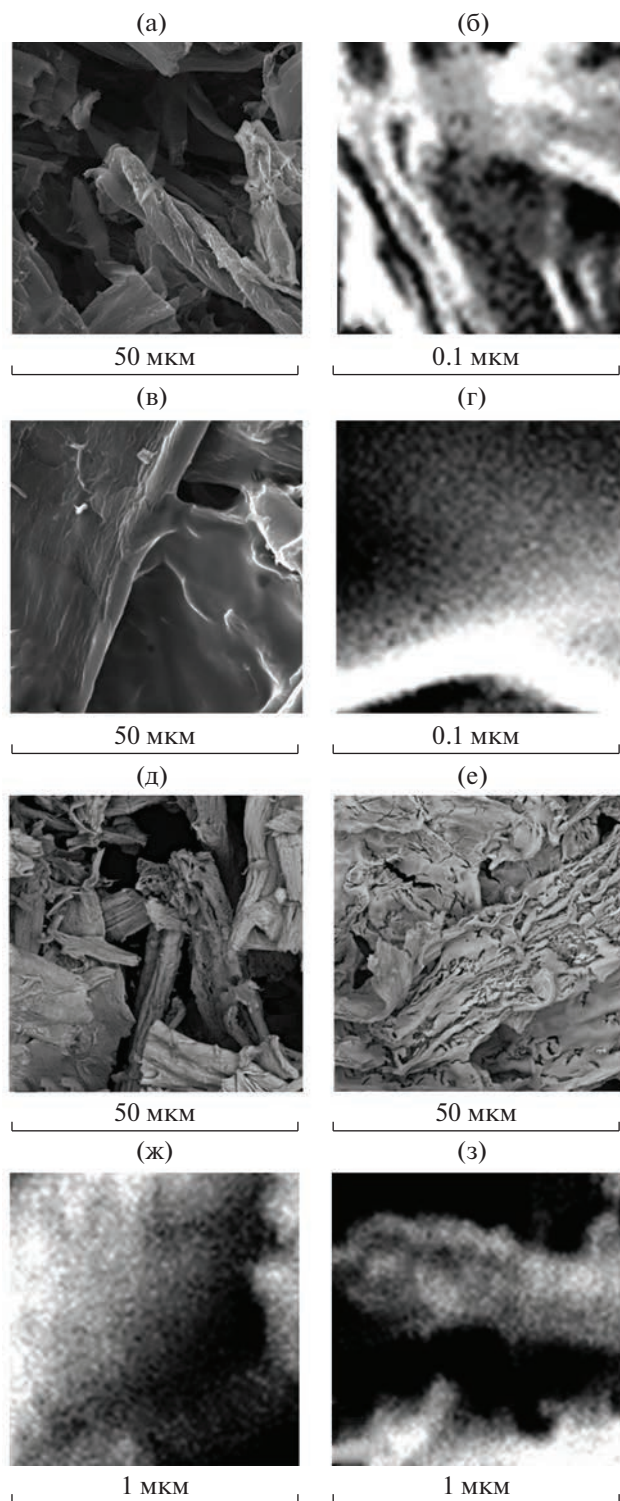


Рис. 3. Микрофотографии образцов: а, б – $\text{CeO}_2/\text{C}(1)$; в, г – $\text{CeO}_2/\text{C}(2)$; д – $\text{CeO}_2(1\text{PB})$; е, ж – $\text{CeO}_2(2\text{PB})$; з – $\text{CeO}_2(1\text{B})$.

быть однозначно отнесены к сорбированным из атмосферы. В работах [32, 33] синтез CeO_2 были проведен без участия углеродсодержащих веществ,

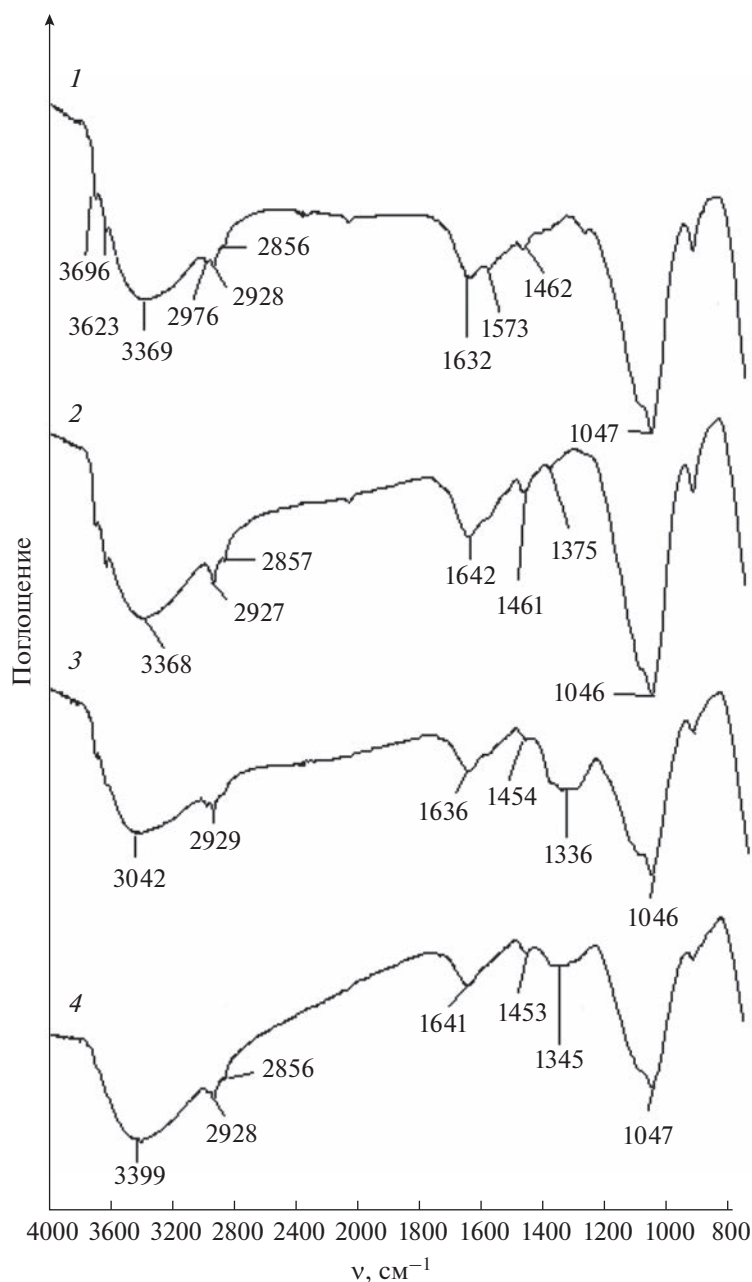


Рис. 4. ИК-спектры образцов: 1 – $\text{CeO}_2(1\text{В})$; 2 – $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$; 3 – $\text{CeO}_2(2\text{В})$, 4 – $\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$.

однако в ИК-спектрах полученных оксидов наблюдаются колебания в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$. При гидротермальном синтезе CeO_2 [34] в ИК-спектре готового продукта также появляется полоса при 2424 см^{-1} , отвечающая сорбированному CO_2 .

Выход образцов $\text{CeO}_2/\text{C}(1)$ и $\text{CeO}_2/\text{C}(2)$ после пиролиза равен 19 и 30% соответственно. Содержание в $\text{CeO}_2/\text{C}(1)$ и $\text{CeO}_2/\text{C}(2)$ оксидной компоненты составляет 69 и 24 вес. %.

В ИК-спектрах образцов $\text{CeO}_2/\text{C}(1)$ и $\text{CeO}_2/\text{C}(2)$ (рис. 5) в области $3100\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ на-

блюдается широкое поглощение валентных колебаний гидроксильных групп и адсорбированной воды. Поглощение имеет два максимума: при 3586 и 3435 см^{-1} . Первый отвечает поверхности углеродной матрицы, второй – поверхности оксида. Полосы с максимумами при 2856 , 2924 и 3055 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям связей $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}-$ и $=\text{C}-\text{H}$ углеродной матрицы. Полоса поглощения с максимумом при $1582\text{--}1589\text{ см}^{-1}$ является результатом наложения полосы деформационных колебаний воды, сорбированной карбонизатом и оксидом, и полосы

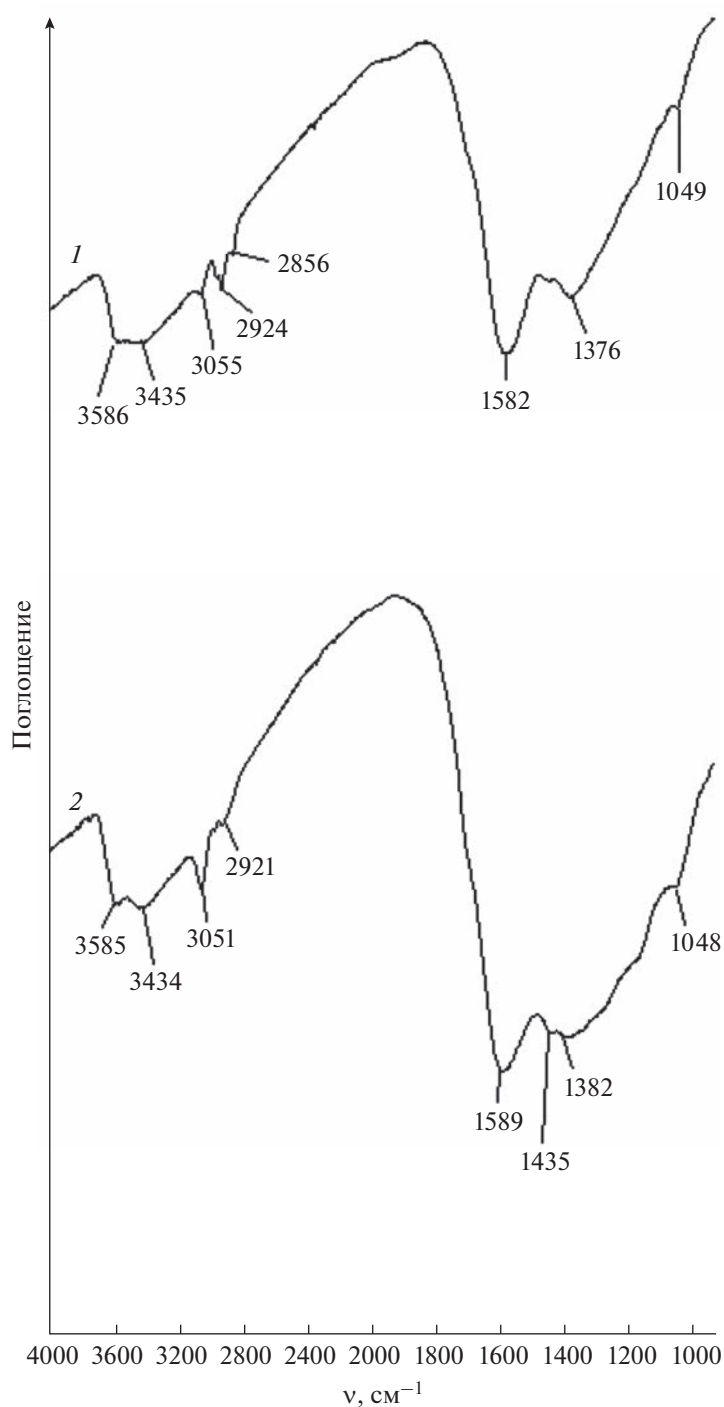


Рис. 5. ИК-спектры образцов: 1 – $\text{CeO}_2/\text{C}(1)$; 2 – $\text{CeO}_2/\text{C}(2)$.

валентных колебаний связи $-\text{C}=\text{C}-$ в ароматическом кольце карбонизата. Полосы поглощения при 1435 и 1376–1382 cm^{-1} относятся к деформационным колебаниям групп $-\text{CH}_2-$ (ножничные колебания) и $-\text{CH}-$. Полоса поглощения при 1049 cm^{-1} отвечает деформационным колебаниям гидроксильных групп оксида. Ее низкая интен-

сивность, очевидно, вызвана наложением низкочастотного крыла полосы поглощения карбонизата. Таким образом, ИК-спектры $\text{CeO}_2/\text{C}(1)$ и $\text{CeO}_2/\text{C}(2)$ являются простым наложением спектров карбонизата и оксида. Частицы оксида церия, находящиеся как на поверхности углеродных волокон, так и в массе карбонизата, имеют

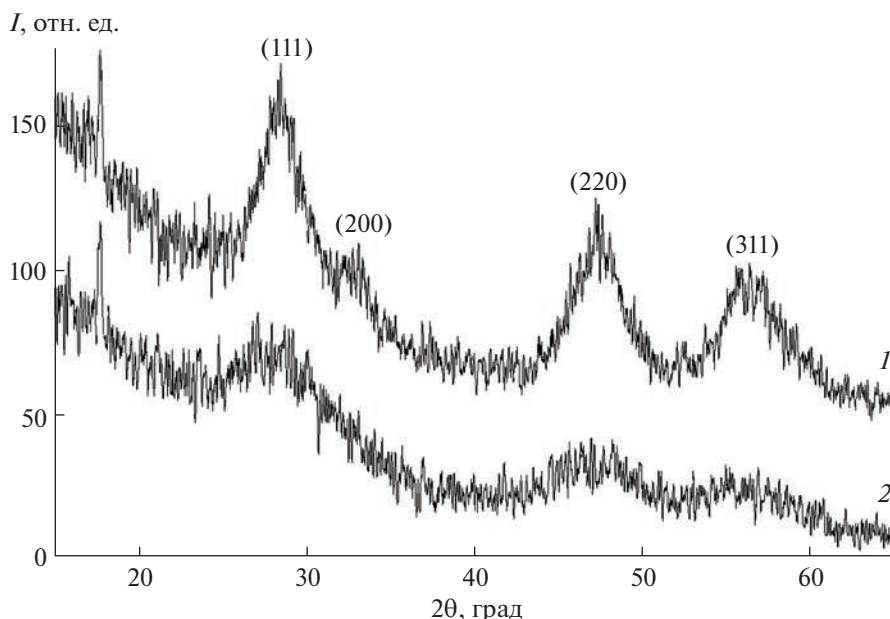


Рис. 6. Фрагменты дифрактограмм образцов: 1 – $\text{CeO}_2/\text{C}(1)$; 2 – $\text{CeO}_2/\text{C}(2)$.

сформированный гидроксильно-гидратный покров.

Дифрактограмма $\text{CeO}_2/\text{C}(1)$ (рис. 6) содержит пики, соответствующие оксиду церия(IV) (цериянит). На дифрактограмме образца $\text{CeO}_2/\text{C}(2)$ пик отражения (111) раздваивается (27.2° и 28.6° (2θ)). Пик в области меньших углов оказывается близким по значению 2θ с пиком стандарта фазы $\text{CeO}_{1.66}$ (27.4° (2θ)). Также наблюдается уширение рефлекса (220) со смещением в область меньших углов (2θ). Все это свидетельствует о наличии в $\text{CeO}_2/\text{C}(2)$ оксида церия(III).

Средние размеры частиц оксидной фазы для $\text{CeO}_2/\text{C}(1)$ и $\text{CeO}_2/\text{C}(2)$, по уравнению Шеррера, составили 3.8 и 2.3 нм.

Таким образом, присутствие сахарозы в исходном композите приводит к формированию в CeO_2/C частиц оксида большей дисперсности. Однако, когда разделительное действие углеродной матрицы на частицы после ее выжигания прекращается, происходит укрупнение частиц. При этом первоначальные различия в размерах нивелируются и частицы приобретают, по-видимому, оптимальный в условиях эксперимента средний диаметр 25 ± 1 нм.

Корректность полученных данных о размерах наночастиц CeO_2 была проверена в модельной реакции распада пероксида водорода. Процесс разложения H_2O_2 наночастицами диоксида церия имеет сложный вид и протекает в несколько стадий [10]. На первой стадии ионы трехвалентного церия, находящиеся на поверхности CeO_2 , окисляются пероксидом водорода с образованием

Ce(IV) . Одновременно с этим H_2O_2 необратимо адсорбируется на поверхностных гидратированных ионах Ce(IV) , образуя гидропероксид церия $\text{Ce(OH)}_3\text{OON}$, который постепенно разлагается с образованием кислорода. Через некоторое время часть ионов четырехвалентного церия за счет реконструкции (восстановления) кристаллической решетки частицы возвращается в исходное состояние Ce(III) [35]. С уменьшением размера частиц CeO_2 происходит увеличение как доли поверхностных ионов Ce(IV) , так и относительного содержания Ce(III) , что сопровождается ростом способности частиц CeO_2 разлагать H_2O_2 [10, 36].

Кинетические результаты тестирования образцов CeO_2 и CeO_2/C приведены на рис. 7. Ход кинетических кривых одинаковый для всех образцов. Рассчитанные значения начальных скоростей реакции для $\text{CeO}_2(1\text{В})$, $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$, $\text{CeO}_2(2\text{В})$ и $\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$ составили: 0.26, 0.15, 0.2, 0.2 моль/(л ч) соответственно. Более высокая активность $\text{CeO}_2(1\text{В})$ по сравнению с остальными образцами диоксида церия, очевидно, обусловлена большей дисперсностью частиц (по данным электронной микроскопии) и большим содержанием Ce(III) (рис. 2). В CeO_2/C углеродная матрица активности в реакции распада H_2O_2 практически не проявляется (распадается $<1\%$ за 30 мин), т.е. распад осуществляется исключительно на частицах диоксида церия. Эксперимент показал, что активность CeO_2 в составе углерод-оксидного материала значительно выше, чем вне его (рис. 7), даже несмотря на десятикратное уменьшение навески диоксида церия. Начальные ско-

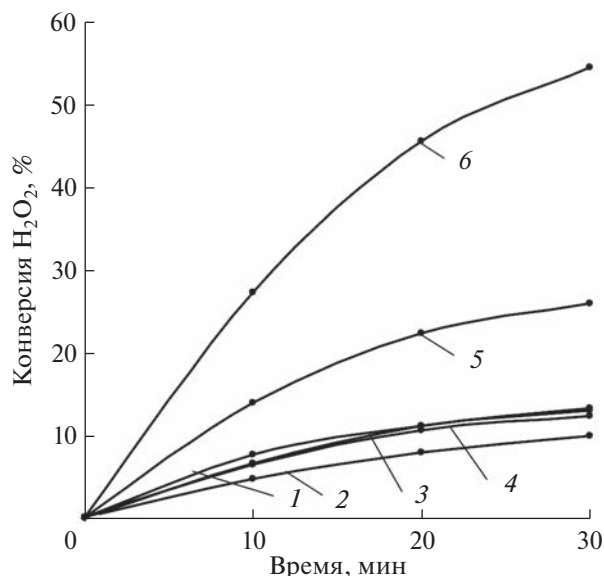


Рис. 7. Кинетические кривые конверсии пероксида водорода на образцах: 1 — CeO_2 (1В) (навеска 0.1 г); 2 — CeO_2 (1ПВ) (навеска 0.1 г); 3 — CeO_2 (2В) (навеска 0.1 г); 4 — CeO_2 (2ПВ) (навеска 0.1 г); 5 — $\text{CeO}_2/\text{C}(1)$ (навеска композита 0.015 г); 6 — $\text{CeO}_2/\text{C}(2)$ (навеска композита 0.042 г).

рости реакции для $\text{CeO}_2/\text{C}(1)$ и $\text{CeO}_2/\text{C}(2)$ составляют 0.51 и 0.87 моль/(л ч). Меньший средний размер частиц и зафиксированное методом РФА присутствие Ce(III) объясняют более высокую активность $\text{CeO}_2/\text{C}(2)$ по сравнению с $\text{CeO}_2/\text{C}(1)$. Таким образом, полученные в модельной реакции результаты хорошо согласуются с ранее определенными размерами наночастиц CeO_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При пиролизе композитов ПЦ- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и ПЦ-сахароза- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ в карбонизате формируются наночастицы CeO_2 (церианит) со средним диаметром (ОКР) 3.8 и 2.3 нм соответственно. Разброс частиц оксида по размерам составляет 3–4 и 1–2.5 нм. В частицах CeO_2 , синтезированных из ПЦ-сахароза- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, методом РФА зафиксировано присутствие церия(III). Все частицы CeO_2 имеют гидроксильно-гидратный покров.

Выжигание органической или углеродной матрицы композитов приводит, вне зависимости от используемого темплата и условий синтеза, к формированию наночастиц CeO_2 (церианит) с одинаковым средним диаметром ОКР 25 ± 1 нм, содержащих примесь фазы Ce(III) и обладающих гидроксильно-гидратным покровом. Углерод в материале присутствует в следовых количествах (≤ 0.15 вес. %).

Разброс наночастиц CeO_2 по размерам при выжигании целлюлозы из ПЦ- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ составляет 15–30 нм. В тех случаях, когда выжиганию подвергается органическая составляющая из ПЦ-сахароза- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ или когда в процесс синтеза включается промежуточная стадия пиролиза ПЦ- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (ПЦ-сахароза- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$), наблюдается появление фракции более крупных частиц CeO_2 (50–60 нм).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке конкурсной программы Уральского отделения РАН (проект № АААА-А19-119011790132-7).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scire S., Palmisano L. // Cerium Oxide (CeO_2): Synthesis, Properties and Applications. 2019. 402 p.
2. Исаева Е.И., Гурьев Н.В., Бойцова Т.Б. и др. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92. № 10. С. 1603. <https://doi.org/10.31857/S0044460X22100110>
3. Sozarukova M.M., Proskurnina E.V., Popov A.L. et al. // RSC Adv. 2021. V. 11. № 56. P. 35351. <https://doi.org/10.1039/d1ra06730c>
4. Abramova A.V., Abramov V.O., Fedulov I.S. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 10. P. 2704. <https://doi.org/10.3390/nano11102704>
5. Sozarukova M.M., Proskurnina E.V., Ivanov V.K. // Nanosyst. Phys. Chem. Math. 2021. V. 12. P. 283. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-3-283-290>
6. Popov A.L., Andreeva V.V., Khohlov N.V. et al. // Nanosyst. Phys. Chem. Math. 2021. V. 12. P. 329. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-3-329-335>
7. Shcherbakov A.B., Reukov V.V., Yakimansky A.V. et al. // Polymers. 2021. V. 13. P. 924. <https://doi.org/10.3390/polym13060924>
8. Popov A.L., Kolmanovich D.D., Popova N.R. et al. // Nanosyst. Phys. Chem. Math. 2022. V. 13. № 1. P. 96. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2022-13-1-96-103>
9. Кузнецова М.Н., Жилкина В.Ю. // Фармацевтическое дело и технология лекарств. 2021. № 2. С. 38. <https://doi.org/10.33920/med-13-2102-02>
10. Щербаков А.Б., Иванова О.С., Спивак Н.Я. и др. // Синтез и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия. Томск: Изд. дом ТГУ, 2016. 476 с.
11. Масленников Д.В., Матвиенко А.А., Сидельников А.А. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. № 3. С. 323. <https://doi.org/10.15372/KhUR2019141>

12. *Huang J.-J., Wang C.-C., Jin L.-T. et al.* // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2017. V. 27. № 3. P. 578.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60064-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60064-5)
13. *Moyer K., Conklin D.R., Mukarakate C. et al.* // Front. Chem. 2019. V. 7. P. 730.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00730>
14. *Волков А.А., Бойцова Т.Б., Стожаров В.М. и др.* // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 2. С. 308.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X20020183>
15. *Kaplin I.Y., Lokteva E.S., Golubina E.V. et al.* // Molecules. 2020. V. 25. P. 4242.
<https://doi.org/10.3390/molecules25184242>
16. *Фролова Л.А., Леонова Л.С., Арсланова А.А. и др.* // Электрохимия. 2013. Т. 49. № 8. С. 915.
<https://doi.org/10.7868/S0424857013080082>
17. *Кибис Л.С., Коробова А.Н., Федорова Е.А. и др.* // Журн. структур. химии. 2022. Т. 63. № 3. С. 311.
https://doi.org/10.26902/JSC_id89211
18. *Шишмаков А.Б., Микушина Ю.В., Корякова О.В.* // Хим. технология. 2022. Т. 23. № 7. С. 290.
<https://doi.org/10.31044/1684-5811-2022-23-7-290-296>
19. *Babitha K.K., Sreedevi A., Priyanka K.P. et al.* // Ind. J. Pure Appl. Phys. 2015. V. 53. № 9. P. 596.
<https://doi.org/10.56042/ijpap.v53i9.5542>
20. *Hu Z., Haneklaus S., Sparovek G. et al.* // Commun. Soil. Sci. Plant. Anal. 2006. V. 37. № 9–10. P. 1381.
<https://doi.org/10.1080/00103620600628680>
21. *Стоянов А.О., Стоянова И.В., Чивирева Н.А. и др.* // Методы и объекты хим. анализа. 2013. Т. 8. № 3. С. 104.
22. *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. ... канд. техн. наук. Томск, 2014. 22 с.
23. *Земскова Л.А., Егорин А.М., Токарь Э.А.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 9. С. 1168.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21090178>
24. *Кравцов А.А., Блинов А.В., Ясная М.А. и др.* // Вестн. Самар. гос. техн. ун-та. Сер. техн. науки. 2015. Т. 47. № 3. С. 208.
25. *Кравцов А.А.* Разработка процессов получения и исследование физико-химических свойств наноматериалов для электронной техники на основе оксидов титана и церия. Дис. ... канд. техн. наук. Ставрополь, 2016. 186 с.
26. *Pang J.-H., Liu Y., Li J. et al.* // Rare Met. 2019. V. 38. № 1. P. 73.
<https://doi.org/10.1007/s12598-018-1072-4>
27. *Singh R.D., Koli P.B., Jagdale B.S. et al.* // SN Appl. Sci. 2019. № 1. P. 315.
<https://doi.org/10.1007/s42452-019-0246-5>
28. *Abid S.A., Taha A.A., Ismail R.A. et al.* // Envir. Sci. Poll. Res. 2020. V. 27. P. 30479.
<https://doi.org/10.1007/s11356-020-09332-9>
29. *Farahmandjou M., Zarinkamar M., Firoozabadi T.P.* // Rev. Mex. Fis. 2016. V. 62. P. 496.
30. *Ayodele B.V., Khan M.R., Cheng C.K.* // Bull. Chem. React. Eng. Catal. 2016. V. 11. № 2. P. 210.
<https://doi.org/10.9767/bcrec.11.2.552.210-219>
31. *Calvache-Muñoz J., Prado F.A., Rodríguez-Páez J.E.* // Colloids. Surf., A. 2017. V. 529. P. 146.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.05.059>
32. *Dezfuli A.S., Ganjali M.R., Naderi H.R. et al.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 57. P. 46050.
<https://doi.org/10.1039/C5RA02957K>
33. *Saranya J., Sreeja B.S., Padmalaya G. et al.* // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2019. № 30. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s10904-019-01403-w>
34. *Syed Khadar Y.A., Balamurugan A., Devarajan V.P. et al.* // Orient. J. Chem. 2017. V. 33. № 5. P. 2405.
<https://doi.org/10.13005/ojc/330533>
35. *Бажукова И.Н., Мышкина А.В., Соковнин С.Ю. и др.* // Физ. тв. тела. 2019. Т. 61. № 5. С. 974.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2019.05.47604.16F>
36. *Abakshonok A.V., Kvasyuk A.A., Eryomin A.N. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. Belarus. Chem. series. 2017. V. 3. P. 7.