

На правах рукописи



Загайнов Игорь Валерьевич

**Синтез и каталитические свойства мезопористых
наноматериалов на основе CeO_2**

02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в лаборатории функциональной керамики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
Белоусов Валерий Васильевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
кафедры общей и неорганической химии
РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина
Локтев Алексей Сергеевич

кандидат химических наук, вед.н.с.
Химического факультета
МГУ им. М.В. Ломоносова
Траскин Владимир Юрьевич

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Защита состоится 27 февраля 2014 года в 14:00 на заседании диссертационного совета Д 002.060.04 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИМЕТ РАН (<http://www.imet.ac.ru>).

Автореферат разослан « » января 2014 года

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.060.04
кандидат геолого-минералогических наук



Ивичева С.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

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 эффективным являются мезопористые катализаторы, в которых все поровое пространство используется в процессе реакции.

Для получения мезопористого диоксида церия применяют различные методы синтеза, среди которых наиболее эффективным является золь-гель метод, позволяющий целенаправленно контролировать размер частиц, удельную поверхность и пористую структуру материалов на разных стадиях синтеза. Например, добавление лигандов в исходный раствор позволяет управлять скоростью образования золь и гелей, а также стабилизировать коллоидные частицы в растворе. Известно, что применение для этой цели β -дикетонатов позволяет управлять функциональными свойствами материалов на основе ZrO_2 , TiO_2 и др.

В настоящее время методы направленного золь-гель синтеза мезопористых катализаторов на основе SeO_2 с использованием смешаннолигандных β -дикетонатных промежуточных соединений с определенным координационным окружением развиты недостаточно.

В этой связи, данная работа направлена на установление закономерностей образования мезопористых наночастиц диоксида церия и медно-цериевых оксидных композитов и зависимостей их свойств от условий синтеза.

Цель работы

Установление закономерностей формирования мезопористых наночастиц диоксида церия и медно-цериевых оксидных композитов в процессе направленного золь-гель синтеза с участием низкомолекулярных лигандов, а также каталитической активности полученных на их основе дисперсных материалов в реакции окисления СО.

Конкретные задачи, решаемые в рамках сформулированной цели:

1. Разработка способов синтеза и исследование физико-химических свойств мезопористых нанокристаллических материалов на основе диоксида церия.
2. Установление промежуточных комплексов и механизма роста наночастиц CeO_2 в условиях золь-гель синтеза.
3. Выявление взаимосвязи дисперсность – пористая структура – каталитические свойства CeO_2 и CuO-CeO_2 в реакции окисления СО кислородом воздуха.

Научная новизна и положения, выносимые на защиту

1. Разработан оригинальный способ направленного золь-гель синтеза мезопористого нанокристаллического CeO_2 с участием низкомолекулярных лигандов: N,N-диметилоктиламина (ДМОА), тетраэтиламмония гидроксида (ТЭАГ) и моноэтаноламина (МЭА), которые выполняют функции гидролизующих агентов и стабилизаторов наночастиц.

2. Установлено, что присутствие ацетилацетонатного лиганда в растворе способствует получению мезопористого диоксида церия с узким распределением пор по размерам. Применен метод масс-спектрометрии MALDI-TOF для установления состава промежуточных комплексов церия в растворах, золях и ксерогелях.

3. Впервые осуществлен синтез нанодисперсного мезопористого композита CuO-CeO_2 золь-гель методом с участием N,N-диметилоктиламина и ацетилацетона путем совместного гелеобразования из индивидуальных зольей CuO и CeO_2 .

Практическая значимость работы

1. Разработаны оригинальные способы направленного синтеза мезопористых нанокристаллических порошков диоксида церия и медно-цериевых оксидных композитов с контролируемой структурой, полученные из разнолигандных промежуточных соединений, содержащих β -дикетонатные группы. Также β -дикетоны можно применять в золь-гель процессе для формирования мезопористых материалов с узким распределением пор по размерам.

2. Полученные мезопористые порошки CeO_2 и CuO-CeO_2 могут быть применены в качестве высокоэффективных катализаторов процесса окисления CO при 350-400 и 55-65°C, соответственно.

Публикации и апробация работы

Основное содержание работы опубликовано в 4 статьях в рецензируемых журналах, 4 статьях в сборниках трудов научных мероприятий и 19 тезисах докладов на Российских и международных конференциях. Получено положительное решение о выдаче 1 патента РФ.

Основные результаты научной работы были представлены на следующих конференциях: Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, 2010), Solid State Chemistry (Прага 2010), Нанотехнологии функциональных материалов (Санкт-Петербург, 2010), VI Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2010), VII, VIII и IX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2010, 2011, 2012), III и IV International Competition of Scientific Papers in Nanotechnology for Young Researchers (Москва, 2010, 2011), IV Всероссийская конференция по наноматериалам (Москва, 2011), 12th Conference of the European Ceramic Society (Стокгольм, 2011), XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), Роскатализ (Москва, 2011), 15th International Congress on Catalysis (Мюнхен, 2012), II Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2012).

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 225 наименований. Работа изложена на 139 страницах печатного текста и содержит 58 рисунков и 10 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации. Сформулированы цель работы и конкретные задачи исследования. Отмечены научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

В **первой главе** представлен обзор литературы, который состоит из пяти основных разделов. В первом рассмотрены основные физико-химические свойства нанокристаллического диоксида церия. Во втором разделе описаны перспективные методы получения диоксида церия. В третьем обсуждены свойства и способы получения медно-цериевых оксидных композитов. В четвертом и пятом разделе дан аналитический обзор работ по применению материалов на основе CeO_2 и сформулирована постановка задачи исследования.

Во **второй главе** описаны методы синтеза и исследования.

Порошки CeO_2 получали золь-гель методом с использованием нитрата, ацетата или ацетилацетоната церия (III) в качестве источника металла и N,N-диметилоктиламина (ДМОА), тетраэтиламмония гидроксида (ТЭАГ) или моноэтаноламина (МЭА) в качестве гидролизующего агента и стабилизатора (Ст), ацетилацетона (НАсАс), этанола или метанола. При этом мольные отношения составляли: $\text{НАсАс/Ce}=2,4$; $\text{Ст/Ce}=0,67-20$; $\text{H}_2\text{O/C}_2\text{H}_5\text{OH}=32$. Растворы (водный или спиртовой (CH_3OH) раствор соли церия и раствор с Ст, НАсАс, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) смешивали при 90°C до образования коллоида, и далее выпаривали при температуре 95°C до получения геля, который высушивали при 100°C в течение 12 часов и прокачивали по ступенчатому графику до 500°C в течение 5 часов. Часть свежеприготовленных коллоидных растворов, полученных из нитрата церия, подвергали старению в автоклаве при 95°C в течение 12 часов, или гидротермальной обработке при температуре 130°C в течение 3 часов, или быстрой высокотемпературной обработке (500°C).

Порошки CuO-CeO₂ синтезировали аналогично, используя нитраты церия (III) и меди (II), ДМОА, НAcAc, путем совместного гелеобразования из индивидуальных золь CuO и CeO₂. Получили образцы со следующими мольными отношениями: НAcAc/Ce=НAcAc/Cu=2,4; ДМОА/Ce=ДМОА/Cu=1; Cu/Ce=0,2-2. Схема синтеза представлена на рис. 1. В табл. 1 и 2 приведены условия синтеза и основные характеристики синтезированных порошков.

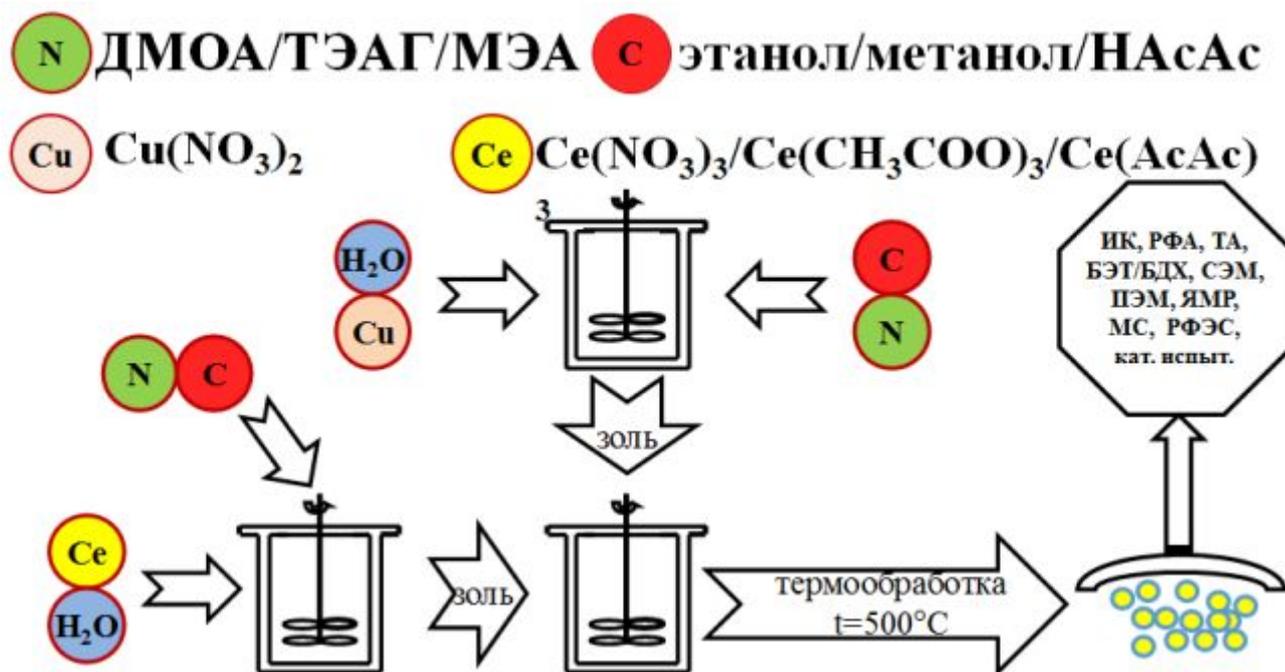


Рис. 1. Схема синтеза нанопорошков.

Исследование свойств готовых порошков и промежуточных соединений проводили с помощью комплекса инструментальных методов: РФА (ДРОН-3М), ТГ-ДСК (Netzsch STA 449 F3), низкотемпературная адсорбция азота (Micromeritics TriStar 3000 и Quantachrome Nova 2200), СЭМ (TESCAN VEGA II SBU LEO 1420), ПЭМ (Philips EM-301, Omega Leo-912AB, JEOL JEM-1011), ИК-спектроскопия с Фурье преобразованием (Thermo Nicolet AVATAR330 FT-IR), ЯМР (Bruker AVANCE 400), MALDI-TOF масс-спектрометрия (Bruker UltraFlex 2), РФЭС (Kratos XSAM-800). Каталитическую активность полученных образцов в реакции окисления СО исследовали в проточном микрореакторе. Модельная газовая смесь имела следующий состав (об.%): оксид углерода (II) – 17,7; кислород – 17,7; азот – 64,6. Испытания проводили при объемном расходе газовой смеси 22,6 мл/мин в интервале температур 30-500°C. Масса порошка катализатора составляла 0,15 г. Измерение

концентраций оксида углерода (II), кислорода и азота на выходе реактора проводили на газовом хроматографе Varian 450GC с детектором по теплопроводности (ДТП) и капиллярной колонкой (молекулярные сита 5А).

Средний размер кристаллитов рассчитывали методом Селякова-Шерера. Количественный фазовый анализ определяли методом Ритвельда. Удельную поверхность определяли многоточечным методом Брунауэра-Эммета-Теллера (ВЕТ), а распределение пор по размерам – Баррета-Джойнера-Халенда (ВН) по кривым десорбции азота. Тип изотерм адсорбции, петель гистерезиса и форму пор классифицировали в соответствии с рекомендациями ИЮПАК.

В **третьей главе** представлены экспериментальные результаты и их обсуждение.

Влияние исходной соли церия на морфологию CeO_2

Полученные образцы CeO_2 имели кубическую структуру типа флюорита с периодом кристаллической решетки 5,408-5,410Å.

Установлено, что исходная соль трехвалентного церия влияла на физико-химические характеристики нанокристаллического диоксида церия. Форма кривых адсорбции (рис. 2) для образцов соответствовала IV типу по ИЮПАК, типичной для мезопористой структуры. При этом, порошки А-Д1 и Ас-Д1 имели узкое распределение пор по размеру – 3-4 нм, а Н-Д1 – широкое распределение – 5-12 нм. Диоксид церия, полученный из ацетилацетоната церия, обладал наименьшей удельной поверхностью среди этих трех образцов. По-видимому, это связано с формой и размером образующихся пор. Форму пор можно предположить из петли гистерезиса процесса адсорбции-десорбции азота: для А-Д1 – Н2+Н3 (различные формы пор, в основном цилиндрические и щелевидные), для Н-Д1 – Н3 (щелевидные поры), для Ас-Д1 – Н4 (щелевидные микро-мезо поры). Различие в пористой структуре связано с разными противоионами двойного электрического слоя вокруг коллоидной частицы, что приводило к формированию различной пористой структуры. По данным ПЭМ, агрегаты (рис. 3) состояли из отдельных частиц с размерами 5-12 нм, что соответствует данным рентгеновской дифракции (табл. 1).

В результате старения свежеприготовленного золя Н-Д1 в автоклаве при 95°C в течение 12 часов и аутогенном давлении размер кристаллитов, а также удельная поверхность были сопоставимы как у образцов без (Н-Д1), так и при старении золя (Н-Д1-с). Однако это отразилось на форме петли гистерезиса с переходом Н3 на Н2 и сужению распределения пор по размерам (рис. 2). Образец Н-Д1-с состоял из частиц практически одного размера, которые образуют цилиндрические поры (6-8 нм).

Таблица 1. Условия синтеза и основные характеристики полученных порошков CeO_2

Обозначение	Ст	Ст/Се	Добавление НAcAc	Средний размер кристаллитов, нм	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
Н-Д1	ДМОА	1		12	91
Н-Д1-с	ДМОА	1		12	85
Н-Д1-вз	ДМОА	1		13	20
Н-Д1-вг	ДМОА	1		17	31
А-Д1	ДМОА	1		9	113
Н-Д5	ДМОА	5		25	36
Н-Д10	ДМОА	10		22	49
Н-Д15	ДМОА	15		19	-
Н-Д20	ДМОА	20		18	71
Н-Д0,67-ас	ДМОА	1/3	+	44	10
Н-Д1-ас	ДМОА	1	+	45	8
Н-Д2-ас	ДМОА	2	+	37	15
Н-Т1	ТЭАГ	1		15	61
А-Т1	ТЭАГ	1		8	129
Н-М1	МЭА	1		21	23
А-М1	МЭА	1		11	49
Ac-Д1	ДМОА	1		9	39
Ac-Д2	ДМОА	2		9	31
Ac-Д5	ДМОА	5		9	27
Ac-Д10	ДМОА	10		11	37
Ac-Д15	ДМОА	15		13	-
Ac-Д20	ДМОА	20		8	11
Ac-Т1	ТЭАГ	1		8	100
Ac-М1	МЭА	1		8	125
Н-Д1-г	ДМОА	1		12	89
Н-Д1-ас-г	ДМОА	1	+	15	-
Н-Т1-г	ТЭАГ	1		11	94
Н-Т1-ас-г	ТЭАГ	1	+	15	65
Н-М1-г	МЭА	1		12	89
Н-М1-ас-г	МЭА	1	+	15	50

Обозначения образцов диоксида церия, типа X-XX-xx, следует понимать так: первая буква означает исходную соль церия, вторая буква с цифрой – тип стабилизатора и его мольное отношение к церию (Ст/Се), третья – особые условия синтеза: Н – исходная соль нитрат церия, А – исходная соль ацетат церия, Ac – исходная соль ацетилацетонат церия, Д – ДМОА, Т – ТЭАГ, М – МЭА, ac – НAcAc, с – золь подвергали старению, быстрая высокотемпературная обработка: вз – золя, вг – геля, г – гидротермальная обработка золя

Воздействие термоудара на свежеполученный золь (образец Н-Д1-вз) или гель (образец Н-Д1-вг), которые помещали в печь при 500°C и прокаливали в течение 2 часов, значительно отразилось на формировании пористой структуры и величине удельной поверхности (табл. 1, рис. 2). При этом, размер частиц образца Н-Д1-вз ниже, чем у Н-Д1-вг. По-видимому, это связано с локальным временным понижением температуры в золе за счет более интенсивного испарения растворителя (количественно). Форма петель гистерезиса не изменилась – НЗ. В случае быстрой высокотемпературной обработки золя был получен образец с широким распределением пор по размерам (10-30 нм), а при обработке геля – с узким распределением пор (3-4 нм). Это связано с тем, что влажный гель имеет более сформировавшуюся упорядоченную структуру, т.е. трехмерную сетку близко расположенных частиц, которые при удалении всех летучих компонентов создают плотную структуру этих частиц, влияющую, таким образом, на поровое пространство. В свою очередь, при обработке золя существенное влияние могут оказывать капиллярные силы.

Таблица 2. Основные характеристики полученных порошков CuO-CeO₂

Обозначение	Cu/Ce (синтез)	Cu/Ce (РФА)	Cu/Ce (ЭДС)	Cu/Ce (РФЭС)	Средний размер кристаллитов, нм		Удельная поверхность, м ² /г
					CeO ₂	CuO	
Cu-0,2	0,200	0,175	0,163	0,040	22	17	25
Cu-0,2-ас	0,200	0,162	-	0,097	11	20	58
Cu-0,3	0,333	0,340	-	-	14	30	72
Cu-0,3-ас	0,333	0,121	-	-	9	25	55
Cu-0,5	0,500	0,384	-	-	10	25	101
Cu-0,5-ас	0,500	0,300	-	-	9	16	54
Cu-1	1,000	1,003	1,182	0,330	21	27	22
Cu-1-ас	1,000	0,393	-	-	7	33	53
Cu-2	2,000	1,805	1,980	0,734	11	26	29
Cu-2-ас	2,000	1,089	-	-	7	27	25

Обозначения образцов композитов, типа Cu-x-ас, следует понимать так: первая буква означает медно-цериевый оксидный композит, цифра – мольное отношение меди к церию (Cu/Ce), третья буква – добавление ацетилацетона в раствор

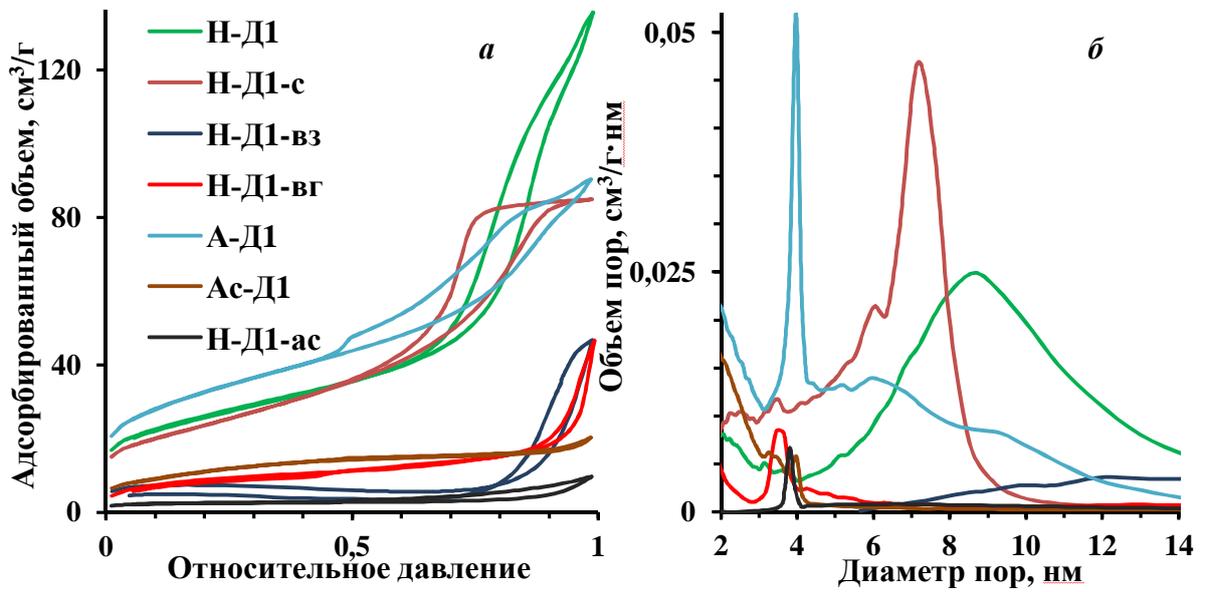


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции (а) и распределение пор по размерам (б).

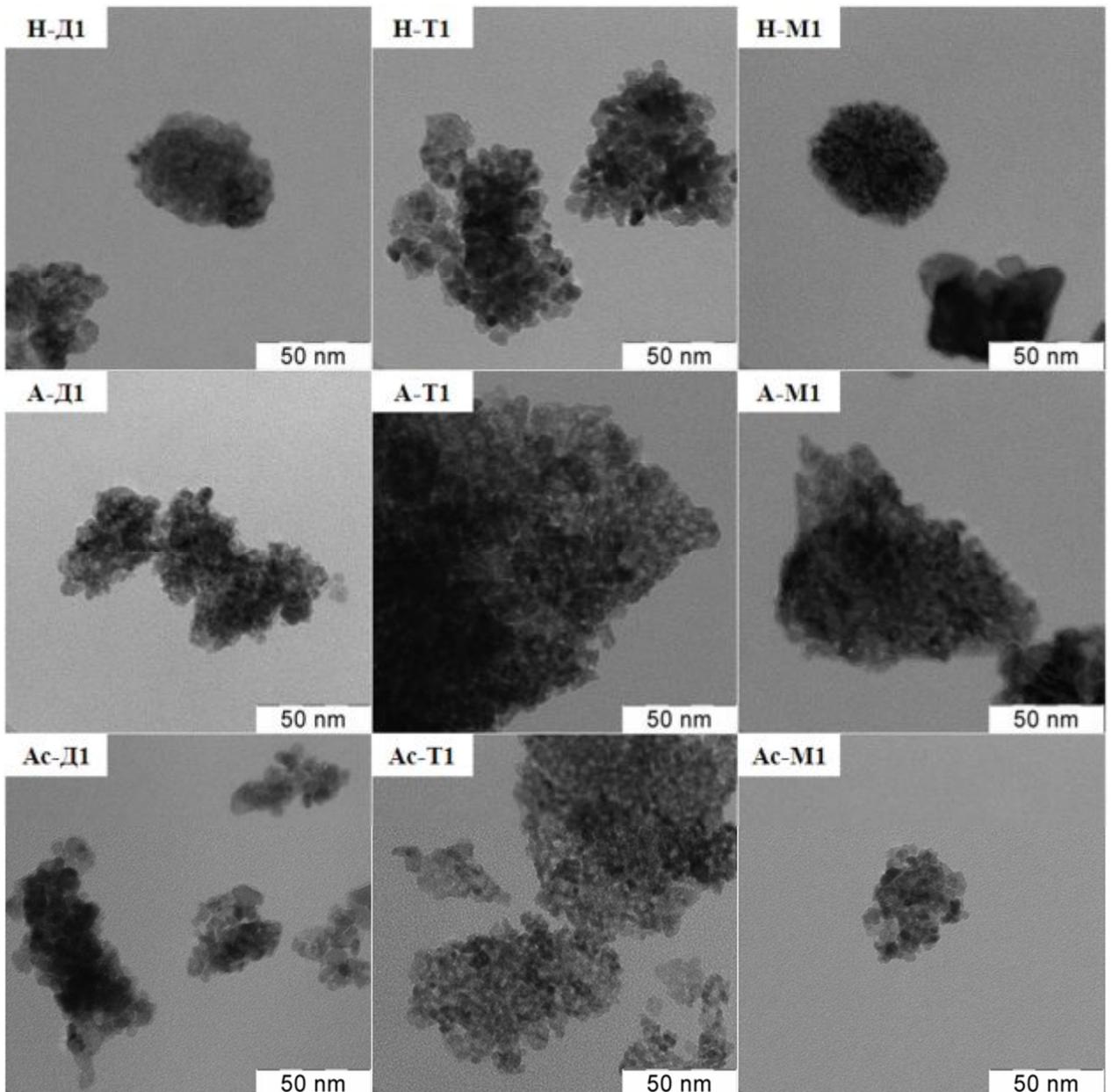


Рис. 3. Микрофотографии ПЭМ порошков CeO_2 .

Зависимость размера частиц и пористой структуры CeO₂ от количества и типа стабилизатора

Стабилизатор способствует гидролизу ионов церия путем депротонирования промежуточных комплексов по реакции: $[\text{Ce}(\text{OH})_z(\text{H}_2\text{O})_n\{\text{Ст}\}_m]^{(4-z)+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CeO}_{2-x}\{\text{Ст}\} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{СтH}^+$. При этом, Ст выполняет две функции: первая – участие в формировании диоксида церия при низких температурах (гидролизующий агент), вторая – предотвращение укрупнения и агломерации сформированных частиц (стабилизатор).

На примере использования ДМОА изучено влияние количества добавляемого стабилизатора золя на основные характеристики получаемого CeO₂. При мольном отношении ДМОА/Ce=0,67-2 и наличии НАсАс свойства порошков диоксида церия (образцы Н-Д0,67-ас, Н-Д1-ас, Н-Д2-ас) существенно не отличались (табл. 1). Образцы имели узкое распределение пор по размерам 3-4 нм и щелевидную форму пор (петля гистерезиса НЗ). По данным ПЭМ, порошки состояли из крупных агрегатов до 250 нм, размер отдельные частиц составил 30-50 нм.

Зависимость размера частиц от мольного отношения ДМОА/Ce=1-20 носит нелинейный характер и отличается для образцов, полученных из нитрата и ацетилацетоната церия. Различие в размере частиц и пористой структуре объясняется изменением количества стабилизатора-гидролизующего агента. При увеличении количества Ст происходит увеличение скорости гидролиза солей церия. Зарождение новой фазы инициируется в первоначально гомогенном растворе при достижении критической степени пересыщения. Чем выше пересыщение, тем меньше размер зародышей и больше скорость коагуляции, поэтому больше размер частиц. Дальнейшее уменьшение размера частиц (табл. 1) при ДМОА/Ce=10-20 может быть связано с повышением вязкости раствора, которое приводит к уменьшению коэффициента диффузии и размера частиц золя. Также не исключено образование различных форм мицелл ДМОА в растворе, которые влияют на размер и форму частиц. На основе данных фазовой диаграммы вода-диметилдиоктиламмоний хлорид [Langmuir, 2010, v. 26, p. 1716-1723] можно предположить, что при ДМОА/Ce=1

(концентрация ДМОА 0,045 М) наночастицы находятся в сферических мицеллах. Далее происходит укрупнение сферических и образование эллипсоидальных мицелл (ДМОА/Се=5-15, концентрация ДМОА 0,225-0,676 М), что приводит к росту частиц. Гексагонально упакованные мицеллы образуются при ДМОА/Се=10-20 (концентрация ДМОА 0,45-0,9 М) и способствуют уменьшению размера наночастиц в золе.

В образцах, полученных из нитрата церия, поры имели щелевидную форму (петля гистерезиса НЗ). Образцы Н-Д1 и Н-Д20 характеризовались широким распределением мезопор по размеру, а Н-Д5 и Н-Д10 – узким распределением (размер пор 3-4 нм). Такая разница связана с предысторией синтеза. Для образцов, полученных из ацетилацетоната, форма и размеры пор не зависели от количества добавляемого стабилизатора (щелевидные поры размером 2-4 нм), что обусловлено влиянием АсАс-группы.

Изучено влияние различных низкомолекулярных стабилизаторов (Ст) золь: ДМОА, ТЭАГ и МЭА. Для серий, полученных из нитрата или ацетата церия в условиях золь-гель синтеза, образцы при использовании ДМОА или ТЭАГ имели меньший размер кристаллитов, чем образцы, полученные с участием МЭА. Однако системы, синтезированные из ацетилацетоната церия, имели одинаковый размер кристаллитов в своей серии независимо от типа выбранного стабилизатора. Такое различие объясняется разным механизмом стабилизации образовавшихся наночастиц диоксида церия. Так, для первого случая (золи из нитрата или ацетата церия) стабилизация частиц в золе преимущественно осуществляется за счет стерического фактора, так как ДМОА и ТЭАГ имеют более объемную пространственную структуру, чем МЭА, что подтверждается данными по удельной поверхности, представленными в табл. 1.

Форма пор зависит только от исходной соли или наличия АсАс-группы. Для образцов, полученных из ацетилацетоната церия, наблюдается отличие в форме петли гистерезиса, а значит и в пористой структуре: Ас-Д1 – Н4, Ас-Т1 – Н2, Ас-М1 – Н2+Н3. Добавление ТЭАГ или МЭА приводило к сужению распределения пор по размерам. Различие в вышеприведенных характеристиках связано со следующими свойствами Ст: дентатность (ТЭАГ и ДМОА – 1, N-

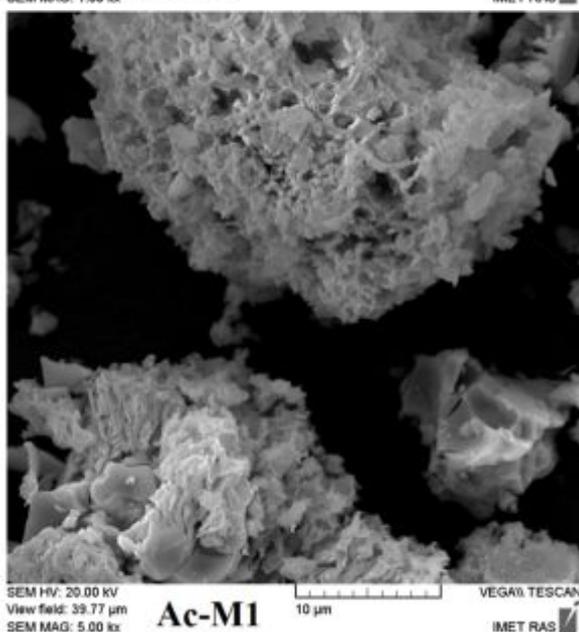
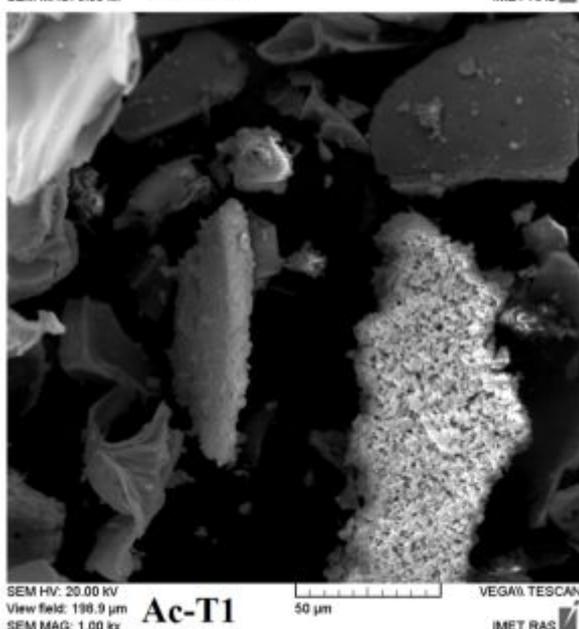
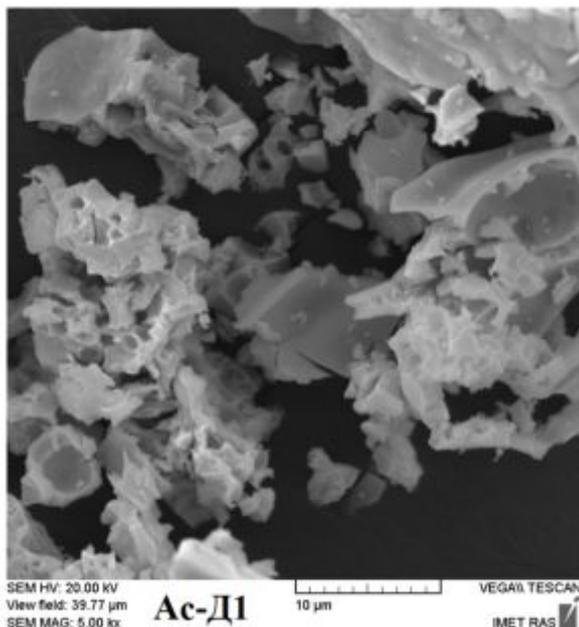


Рис. 4. Микрофотографии СЭМ порошков CeO_2 .

донорные лиганды; МЭА – 2, N,O-донорный лиганд), количество заместителей у азота (МЭА – первичный, ДМОА – третичный, ТЭАГ – четвертичный), стерический фактор, основность, температура кипения (ТЭАГ – 110, МЭА – 170, ДМОА – 195°C). Все эти свойства влияли на стабилизацию частиц диоксида церия, а в процессе термообработки – на их удаление и формирование, таким образом, пористой структуры.

По данным ПЭМ (рис. 3), существенных морфологических отличий среди трех серий образцов, в зависимости от типа стабилизатора, не наблюдалось. Порошки достаточно агрегированы, основная доля частиц имеет размеры 5-15 нм. Микрофотографии СЭМ (рис. 4) образцов Ac-D1, Ac-T1, Ac-M1 подтверждают различную пористую структуру. Ac-D1 имел монолитную структуру, Ac-M1 – более открытую пористую структуру, Ac-T1 – структуру, где видны отдельные агрегаты частиц, которые образовывали вторичное макропористое пространство между собой.

Роль ацетилацетонатной группы в формировании пористой структуры CeO_2

НAcAc применяли в качестве дополнительного стабилизатора –

хелатирующего лиганда, который защищает от быстрого гидролиза ионы церия. Для образцов Н-Д1 и Н-Д1-ас исследовано влияние АсАс-группы на свойства диоксида церия при сохранении остальных параметров синтеза.

Форма кривой адсорбции азота соответствовала IV типу, что предполагает наличие мезопор (рис. 2). Форма петель гистерезиса для Н-Д1-ас – НЗ, как и у Н-Д1 (преобладание щелевидных пор). При добавлении НАсАс происходило сужение распределения пор по размерам (в Н-Д1-ас основная доля мезопор имела размер 3-4 нм), а также увеличение размера частиц, и, соответственно, уменьшение удельной поверхности (табл. 1). Средний размер кристаллитов, по данным рентгеновской дифракции, увеличился в 4 раза, что также подтверждается данными ПЭМ, а удельная поверхность снизилась в 11 раз. В этой связи, для уменьшения размера частиц, увеличения удельной поверхности и сохранения пористой структуры использовали ацетилацетонат церия в качестве исходной соли (образец Ас-Д1).

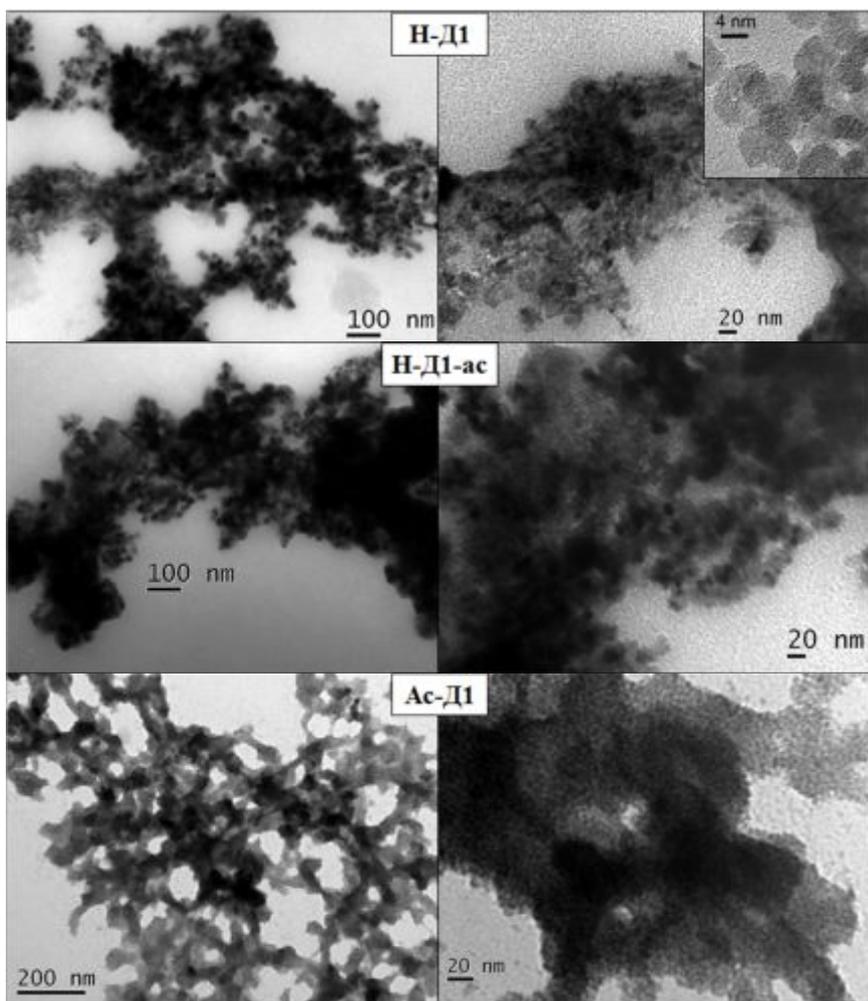


Рис. 5. Микрофотографии ПЭМ зольей CeO_2 .

Коллоидные частицы имели агрегативную структуру (по данным ПЭМ зольей диоксида церия образцов Н-Д1, Н-Д1-ас, Ас-Д1 (рис. 5)). Размер частиц Н-Д1-ас сопоставим с размером Н-Д1, поэтому влияние АсАс-группы проявлялось во время термообработки. Золь Ас-Д1 имел наименьший размер частиц (2-3 нм), что, по-видимому, связано со стабилизацией частиц с одно-

временным участием ДМОА и АсАс-группы.

При растворении ацетилацетоната церия в метаноле происходила замена АсАс-группы на метоксильную или присоединение метанола с образованием метилацетата и ацетона. Добавлении воды приводило к гидролизу промежуточных комплексов и образованию гидратированного диоксида церия, на котором адсорбированы стабилизатор и АсАс-группа. Образование метилацетата подтверждено данными ЯМР. Однако из-за низкой концентрации образующихся основных компонентов и невозможности идентифицирования их на ЯМР-спектре, была впервые использована масс-спектрометрия MALDI-TOF зольей диоксида церия. Основные промежуточные комплексы положительных ионов исходных растворов, зольей и ксерогелей образцов, полученных как из водного (Н-Д1), так и из спиртового (Ас-Д1) растворов, зафиксированные с помощью масс-спектрометрии (рис. 6), приведены в табл. 3. Установлены мономерные, димерные и олигомерные (Ce_3) комплексы церия с НАсАс. В целом, гидролиз этих комплексов осуществляется с поэтапным отщеплением каждой АсАс-группы или, в случае образца Ас-Д1, также с разрушением АсАс-группы метанолом с образованием метилацетата и ацетона. Олигомеры зафиксированы только в исходном растворе Ас-Д1, а при гидролизе в золе и в ксерогеле находились димерные комплексы. У образца Н-Д1-ас в золе зафиксированы димерные комплексы. В ксерогеле комплексов Се с НАсАс не обнаружено, по-видимому, АсАс-группа остается адсорбированной на поверхности CeO_2 . Возможный механизм представлен на рис. 7.

Ксерогели исследовали методом ИК спектроскопии. Для Н-Д1 и Н-Д1-ас спектры существенно не отличались. Однако для Н-Д1-ас колебаний, характерных для АсАс-группы не отмечено, по-видимому, они перекрываются модами других групп. Также на поверхности CeO_2 обнаружены адсорбированные нитрат-ионы, гидроксильные ионы, остатки этанола, карбонатные и ацетатные группы (присутствие таких групп вызвано окислением этанола). В ксерогеле Ас-Д1 помимо остаточных количеств ДМОА и метанола, присутствовали АсАс-группы и, возможно, карбонатные ионы, локализованные на поверхности наночастиц CeO_2 .

Таблица 3. Основные структурные фрагменты в масс-спектрах

Катион-радикалы*	m/z, Да	Н-Д1- ас золь	Н-Д1- ас ксер.	Ас-Д1 р-р	Ас-Д1 золь	Ас-Д1 ксер.
Ce ⁺	140	+	+	+	+	+
CeO ⁺	156	+	+	+	+	+
CeO ₂ ⁺	172	+	+	+	+	+
CeO ₂ ·H ₂ O ⁺	190	+	+	+	+	+
CeO ₂ (ДМОА-H ⁺)	330	+	+	+	+	+
Ce(NO ₃) ⁺	202	+	+			
Ce(CH ₃ COOCH ₃) ⁺	214			+		
Ce(AcAc) ⁺	239	+	+	+	+	+
Ce(AcAc)(OCH ₃) ⁺	270			+	+	+
Ce(AcAc)(OCH ₃) ₂ ⁺	301			+	+	
Ce(AcAc)(OCH ₃) ₃ ⁺	332			+	+	
Ce(AcAc)(OCH ₃) ₄ ⁺	363			+	+	
Ce(AcAc)(OH) ⁺	256	+		+	+	+
Ce(AcAc)(OH) ₂ ⁺	273	+				
Ce(AcAc)(OH) ₃ ⁺	290	+				
Ce(AcAc)(OH)(OCH ₃) ⁺	287				+	
Ce(AcAc) ₂ ⁺	338	+		+	+	+
Ce(AcAc) ₂ (OH) ₂ ⁺	372	+				
Ce(AcAc) ₃ ⁺	437	+		+	+	+
Ce ₂ (AcAc) ⁺	379	+		+	+	+
Ce ₂ (AcAc)(OH) ⁺	396	+				
Ce ₂ (AcAc)(OH) ₂ ⁺	413	+				+
Ce ₂ (AcAc) ₂ ⁺	478	+		+	+	+
Ce ₂ (AcAc) ₂ (OCH ₃) ⁺	509				+	
Ce ₂ (AcAc) ₂ (OCH ₃) ₂ ⁺	540			+		
Ce ₂ (AcAc) ₂ (OH) ₂ ⁺	512			+		
Ce ₂ (AcAc) ₃ ⁺	577	+		+	+	+
Ce ₂ (AcAc) ₃ (OH) ⁺	594	+		+		
Ce ₂ (AcAc) ₄ ⁺	676			+		
Ce ₂ (AcAc) ₅ (OCH ₃) ₂ ⁺	837			+	+	
Ce ₂ (AcAc) ₅ (OH) ⁺	792			+	+	
Ce ₂ (AcAc) ₆ ⁺	874			+		
Ce ₃ (AcAc) ₂ ⁺	618			+		
Ce ₃ (AcAc) ₂ (OCH ₃) ⁺	649			+		
Ce ₃ (AcAc) ₃ ⁺	717			+		
Ce ₃ (AcAc) ₃ (OCH ₃) ⁺	748			+		
Ce ₃ (AcAc) ₄ ⁺	816			+		
Ce ₃ (AcAc) ₅ ⁺	915			+		
Ce ₃ (AcAc) ₆ ⁺	1014			+		
(CH ₃) ₂ NH ⁺	45	+	+	+	+	+
C ₈ H ₁₇ ⁺	113	+	+	+	+	+
ДМОА-H ⁺	158	+	+	+	+	+
O=CH ⁺	29	+		+	+	+
C ₃ H ₅ O ⁺	57	+	+	+	+	+
C ₃ H ₅ O ₂ ⁺	73			+	+	+
НAcAc ⁺	100	+	+	+	+	+

*В спектрах и таблице не приведены фрагменты с ионами K⁺ и Na⁺, хотя их наличие было установлено

Ксерогели состояли только из CeO₂. Размер кристаллитов, по данным рентгеновской дифракции, был меньше, чем у порошков прокаленных при 500°С. Для Ас-Д1 средний размер кристаллитов в ксерогеле составлял 3 нм, а

для готового образца – 8 нм, для Н-Д1 – 10 и 12 нм, для Н-Д1-ас – 40 и 46 нм, соответственно. Увеличение размера кристаллитов в Н-Д1-ас можно объяснить следующим образом: АсАс-группа остается адсорбированной на поверхности сформировавшихся частиц при переходе золя в гель и далее ксерогель, а ее роль заключается в ориентировании одинаковых кристаллографических плоскостей диоксида церия, которые во время термообработки, а значит десорбции/сгорания АсАс-группы, срачиваются (размер частиц в золе Н-Д1 и Н-Д1-ас сопоставим, а прокаленных ксерогелей различается). Не исключено, что ускорение процесса роста частиц происходило по механизму ориентированного присоединения. Это косвенно подтверждалось масс-спектрометрией MALDI-TOF ксерогеля Н-Д1-ас, где выявлены линейные структурные фрагменты Се–О (рис. 6). Данная особенность характерна только при синтезе из водных растворов, в случае спиртового раствора – таких закономерностей не выявлено.

Формирование окончательной пористой структуры образцов происходило только после удаления всех остаточных органических компонентов (рис. 8). Так для порошков Н-Д1 и Н-Д1-ас, прокаленных при 200°C удельная поверхность ниже на 10-20 %, чем для прокаленных при 500°C. Для Н-Д1 распределение пор по размерам имеет широкий разброс, а для Н-Д1-ас распределение пор совпадает с распределением окончательно прокаленного порошка.

Структура и морфология мезопористых нанокристаллических медно-цериевых оксидных композитов

По данным РФА образцы состояли из СеО₂ со структурой флюорита (сF12) и моноклинной CuO (mC8). Однако, содержание оксида меди в них (табл. 2) было ниже, чем изначально заданный состав. Не исключено, что часть оксида меди находилась в высокодисперсном состоянии (размер частиц менее 2 нм). Удельная поверхность порошков уменьшалась с увеличением содержания CuO. По-видимому, основной вклад в формирование поверхности композитов вносил СеО₂. Добавка НАсАс уменьшала удельную поверхность, за исключением пар Cu-0,2 и Cu-0,2-ас, Cu-1 и Cu-1-ас, где удельная поверхность последних выше.

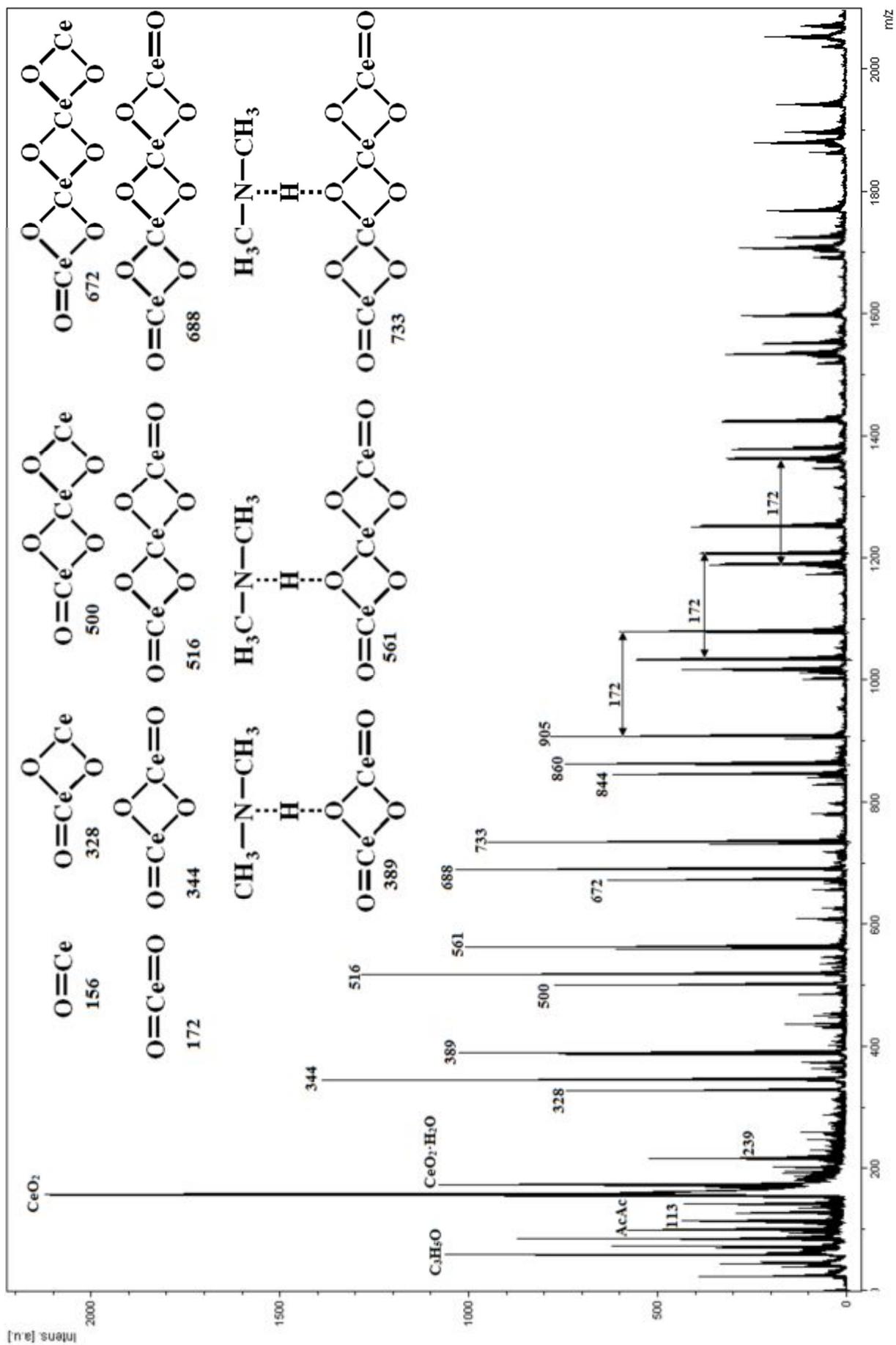


Рис. 6. Масс-спектр ксерогеля CeO_2 , высушенного при 100°C , образца Н-Д1-ас

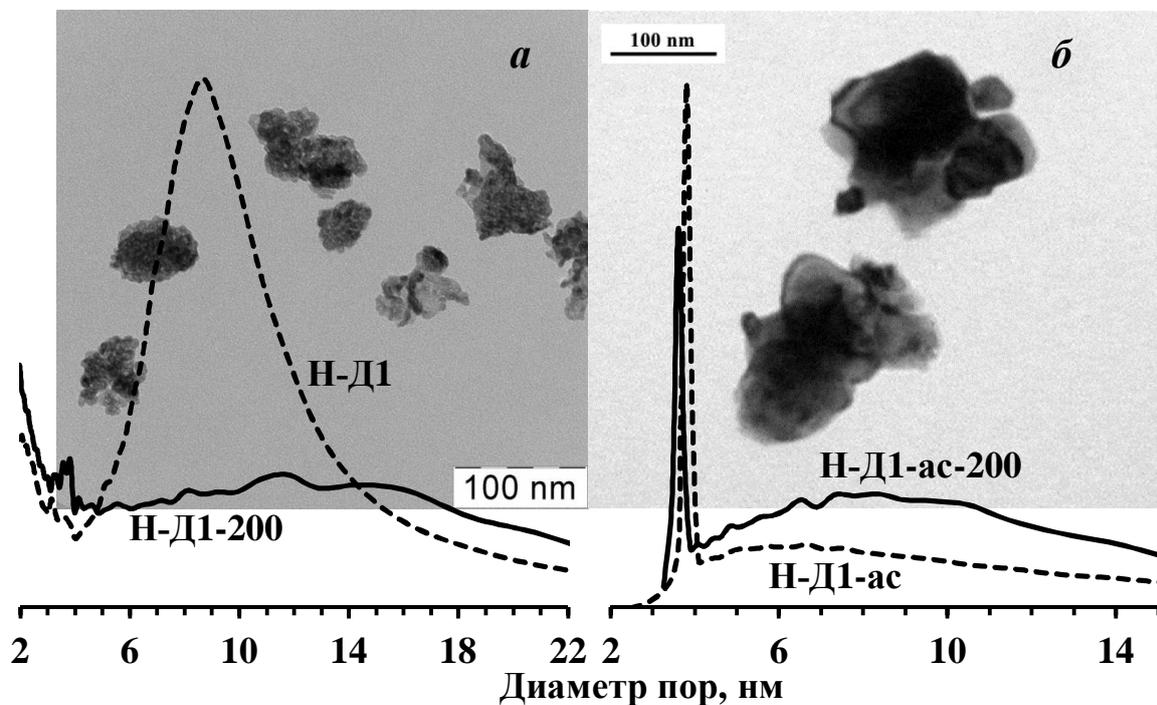


Рис. 8. Распределение пор по размерам и микрофотографии ПЭМ порошков CeO_2 , прокаленных при 500°C .

Локализация CuO на поверхности диоксида церия вследствие конкурентного роста частиц CeO_2 и CuO приводило к образованию собственной новой поверхности, следовательно, и уменьшению удельной поверхности. Эта гипотеза подтверждалась данными энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии поверхности (мольное отношение $\text{Cu}/\text{Ce}=1,182$ при заданном составе $\text{Cu}/\text{Ce}=1$).

Меньший размер частиц CeO_2 в композитах, по сравнению с чистым CeO_2 , обусловлен защитной оболочкой из частиц CuO на поверхности CeO_2 в золях (помимо ДМОА и АсАс-группы) за счет протекания гетерокоагуляции (частицы гидрозоля оксида меди защищают от окисления промежуточные оксиды церия). Однако нельзя исключать и возможность простого взаимодействия частиц, приводящего к образованию смешанного оксида, либо смешанной коллоидной частицы (за счет сил Ван-дер-Ваальса), более устойчивых к окислению кислородом воздуха [Коллоидный Журнал, 2001, № 6, с. 728-734].

Форма кривых адсорбции для образцов (рис. 9а) соответствует IV типу, типичному для мезопористой структуры. Форма петель гистерезиса сложная, что, по-видимому, соответствует типу H_2+H_3 , т.е. присутствуют различные формы пор с преобладанием цилиндрических и щелевидных. При этом распределение пор по размерам для всех образцов, синтезированных с

применением НАсАс, узкое, они имели размер 3-4 нм (рис. 9б), а для образцов, синтезированных без использования НАсАс, распределение пор по размерам более широкое. Аналогичную зависимость наблюдали и при синтезе чистого диоксида церия. Таким образом, получены мезопористые CuO-CeO₂ композиты с узким распределением пор по размерам, в отличие от традиционного метода соосаждения.

По данным ПЭМ с увеличением содержания оксида меди форма агрегатов частиц преимущественно изменялась от сферической к разупорядоченной.

Уменьшение удельной поверхности при увеличении мольного отношения Cu/Ce, как отмечено выше, связано с образованием разных агрегатных структур, что подтверждается СЭМ (рис. 10). При Cu/Ce=0,2 порошки имели

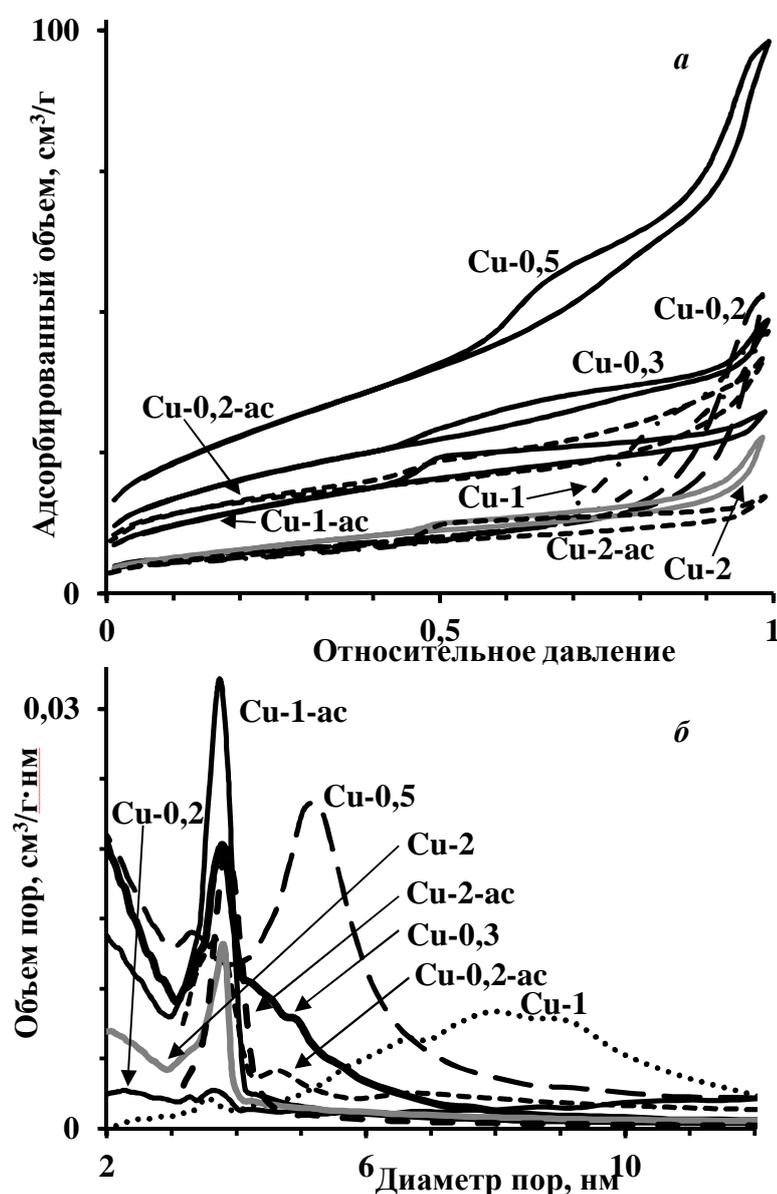


Рис. 9. Изотермы адсорбции-десорбции (а) и распределение пор по размерам (б).

более пористую структуру (макропоры вторичного пористого пространства между агрегатами), чем при отношении Cu/Ce=2. Образцы, полученные с использованием НАсАс, обладали «вспененной» структурой (Cu-2-ac), а без использования НАсАс состояли из плоских пластинчатых агрегатов (Cu-2).

РФЭ-спектры Ce 3d указывают на присутствие только состояния Ce⁴⁺. Этот вывод основан на энергетическом положении фотоэлектронных пиков и их относительных интенсивностях. Используя те же критерии, что и в случае спектров Ce 3d,

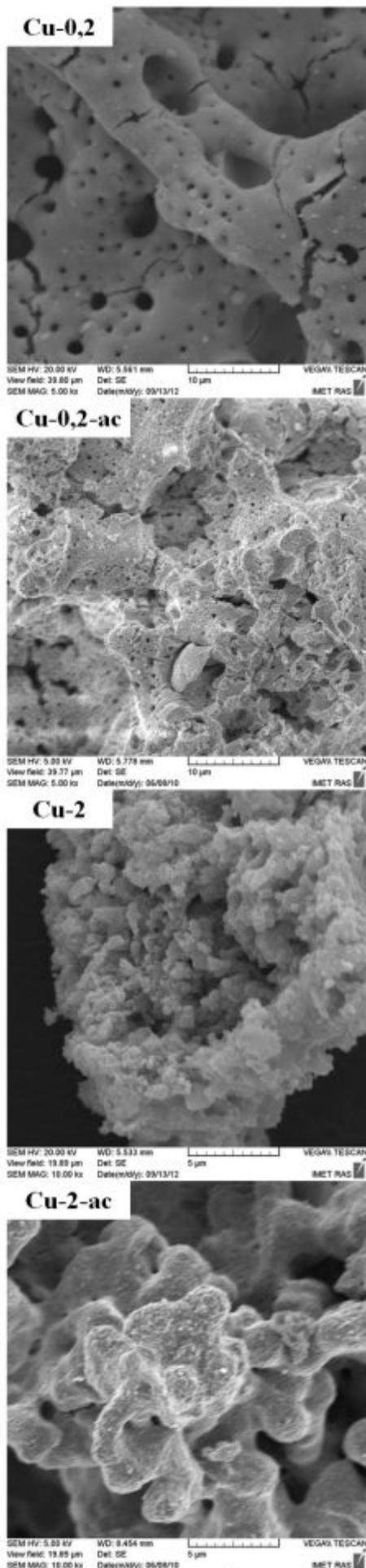


Рис. 10. Микрофотографии СЭМ порошков CuO-CeO₂.

можно полагать, что во всех спектрах Cu 2p присутствовали состояния Cu⁺ и Cu²⁺. Мольная доля CuO (в смеси оксидов CuO и Cu₂O) рассчитана по относительной интенсивности сателлита и положения оже-пика (Cu-1 – 1; Cu-0,2 – 0,83; Cu-0,2-ac – 0,73; Cu-2 – 0,71). По данным РФЭС, на поверхности диоксида церия находилось не более 40% меди в виде CuO (т.к. Cu⁺ легко окисляется до CuO при прокаливании), по-видимому, оставшаяся медь, в основном в виде ионов Cu⁺, входит в решетку диоксида церия [J Catal, 1995, v. 153, p. 304-316], однако данные рентгеноструктурного анализа не подтверждали образование твердых растворов (период кристаллической решетки CeO₂ сопоставим с периодом решетки диоксида церия).

Каталитическая активность CeO₂ и CuO-CeO₂ в реакции окисления оксида углерода кислородом

Полученные образцы тестировали в качестве катализаторов реакции окисления CO. В результате испытаний получены S-образные кривые зависимости конверсии CO от температуры. Основные данные по конверсии приведены в табл. 4. Полная конверсия оксида углерода на CeO₂ происходила при 350-400°C. Наиболее высокую каталитическую активность показал катализатор Cu-0,5 за счет высокой удельной поверхности и дисперсности активного компонента. Были рассчитаны значения константы скорости (*k*), энергии активации (*E_a*),

удельной активности (A_s), TOF и TOF' (turnover frequency, частота оборотов активного центра).

$$k = \frac{V}{m} \ln\left(\frac{1}{1-x}\right), A_s = \frac{k(1-x)}{22400 \cdot S_{y\partial}}$$

$$\text{TOF} = \frac{k(1-x)}{22400 \cdot D}, D = \frac{100}{d}, \text{TOF}' = \frac{\text{TOF}}{S_{y\partial}},$$

где V – объемный расход CO (4 мл/мин); m – масса катализатора (0,15 г); x – конверсия CO; $S_{y\partial}$ – удельная поверхность ($\text{м}^2/\text{г}$); 22400 – молярный объем, мл/моль; D – дисперсность активного компонента, то есть доля доступных атомов; d – средний размер частиц, нм.

Таблица 4. Зависимость конверсии CO от температуры

Образец	Температура (°C) при конверсии (%)					
	10	25	50	75	90	100
Н-Д1	233	250	325	350	378	390
Н-Д5	145	290	330	375	395	420
Н-Д10	256	285	330	360	382	400
Н-Д20	205	285	320	350	390	410
Н-Д0,67-ас	232	287	345	390	427	460
Н-Д1-ас	260	323	385	447	520	545
Н-Д2-ас	183	275	334	370	430	475
Н-Т1	257	280	317	353	380	390
Н-М1	143	224	290	336	357	365
А-Д1	190	255	290	321	340	356
А-Т1	160	265	298	330	342	375
А-М1	-	250	389	433	446	455
Ас-Д1	225	300	337	372	387	395
Ас-Т1	270	310	332	358	389	408
Ас-М1	-	160	256	308	340	370
Н-Т1-г	150	240	290	330	368	385
Н-Т1-ас-г	-	248	290	330	369	385
Н-М1-ас-г	160	240	284	320	345	370
Cu-0,2	50	85	110	120	132	140
Cu-0,2-ас	60	75	80	82	85	90
Cu-0,3	48	56	57	58	61	65
Cu-0,3-ас	50	76	78	79	85	105
Cu-0,5	40	49	55	56	57	60
Cu-0,5-ас	51	69	75	77	79	80
Cu-1	91	105	120	127	139	145
Cu-1-ас	50	54	57	58	60	65
Cu-2	54	86	89	92	95	100

Установлено, что каталитическая реакция по характеру воздействия дисперсности (или размера частиц) на величину TOF является структурно-

чувствительной. При этом происходило увеличение значения TOF с увеличением размера частиц, следовательно, скорость реакции определялась активностью всей поверхности, так как число активных центров росло быстрее доступной поверхности активного компонента. Каталитическая активность CeO_2 снижалась при увеличении размера частиц, однако величина TOF линейно росла с размером. Это объясняется тем, что при расчете TOF учитывается вся доступная поверхность, а не активная.

На этом основании предлагается применять катализаторы Н-Д0,67-ас, Н-Д1-ас, Н-Д2-ас, т.к. их поверхность более эффективно используется для окисления CO (по параметру A_s и TOF'), однако, по причинам, отмеченным выше, и вследствие их низкой удельной поверхности, полная конверсия достигалась только при 450-500°C (табл. 4). Среди катализаторов CeO_2 наименьшую температуру полной конверсии (360-370°C) имели А-Д1, Н-М1, Ас-М1, Н-М1-ас-г, А-Т1. Установлено, что форма и размер пор, распределение пор по размерам при близких значениях размера частиц и удельной поверхности несущественно влияли на температуру полной конверсии CO, которая составляла 390-420°C. Это связано с тем, что молекулы CO и O_2 имеют малый размер и легко «проникают» в пору. Среди медно-цериевых оксидных катализаторов наиболее предпочтительными являются Cu-0,3, Cu-0,5, Cu-1-ас с температурой полной 60-65°C. По-видимому, это связано как с высокой удельной поверхностью, так и эффективным её использованием (фактор TOF').

ВЫВОДЫ

Таким образом, на основании анализа приведенных выше экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Разработан оригинальный способ направленного золь-гель синтеза мезопористых нанокристаллических CeO_2 и CuO-CeO_2 с использованием низкомолекулярных лигандов: N,N-диметилоктиламина (ДМОА), тетраэтиламмоний гидроксида (ТЭАГ) и моноэтаноламина (МЭА).

2. Показано, что наличие ацетилацетонатной группы в растворе позволяет получать мезопористые материалы на основе диоксида церия с узким распределением пор по размерам (2-4 нм).

3. Методом масс-спектрометрии MALDI-TOF установлены промежуточные разнолигандные комплексы β -дикетонатов церия в исходных растворах, золях и ксерогелях. На основании полученных данных предложен механизм роста наночастиц CeO_2 .

4. Определены значения энергии активации процесса окисления СО ($\text{CO} - 17,7$; $\text{O}_2 - 17,7$; $\text{N}_2 - 64,6$ об.%), составившие 30-100 кДж/моль, что соответствует кинетическому режиму. Мезопористый композит CuO-CeO_2 ($\text{Cu/Ce}=0,5$) с высокой удельной поверхностью и дисперсностью активного компонента показал высокую каталитическую активность. Полная конверсия СО достигалась при 60°C .

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ СТАТЬИ В РЕЦЕНЗИРУЕМЫХ ЖУРНАЛАХ

1. Трусова Е.А., **Загайнов И.В.**, Вохминцев К.В. Приемы “мокрой” химии в синтезе наноструктур // Перспективные материалы, 2011, № 13, стр. 164-173.

2. Trusova E.A., Vokhmintsev K.V., **Zagaynov I.V.** Wet-chemistry processing of powdery raw material for high-tech ceramics // Nanoscale Research Letters, 2012, v. 7, № 58.

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. **Zagaynov I.V.**, Kutsev S.V. Formation of mesoporous nanocrystalline ceria from cerium nitrate, acetate or acetylacetonate // Applied Nanoscience, 2013, DOI 10.1007/s13204-013-0210-4.

ПАТЕНТЫ

1. Способ получения мезопористого наноразмерного порошка диоксида церия. Патент на изобретение. Заявка № 2012135636 с положительным заключением от 23.09.2013 г. Трусова Е.А., **Загайнов И.В.**

А также 4 статьи в сборниках трудов научных мероприятий и 19 тезисов докладов на российских и международных конференциях, перечисленных в разделе «Публикации и апробация работы».

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит за помощь в проведении инструментальных анализов и обсуждении результатов к.х.н. Куцева С.В. (ИМЕТ РАН), к.ф.-м.н. Шелехова Е.В. (НИТУ МИСиС), д.х.н. Сахарова С.Г. (ИОНХ РАН, ИМЕТ РАН), д.х.н. Буряка А.К. (ИФХЭ РАН), к.х.н. Наумкина А.В. (ИНЭОС РАН), к.х.н. Трусову Е.А. (ИМЕТ РАН), д.х.н. Иванова В.К. (ИОНХ РАН), а также научного руководителя д.ф.-м.н. Белоусова В.В. (ИМЕТ РАН).