

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН**

на правах рукописи



ЗАГАЙНОВ ИГОРЬ ВАЛЕРЬЕВИЧ

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

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

(02.00.01 – неорганическая химия)

Научный руководитель:

д.ф.-м.н. Белоусов В.В.

Москва 2013

Работа выполнена в лаборатории функциональной керамики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института 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 Российской
академии наук

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

Содержание

Введение	5
Глава 1. Обзор литературы	9
1.1. Физико-химические свойства нанокристаллического диоксида церия	9
1.2. Способы получения диоксида церия	18
1.2.1. Золь-гель метод	18
1.2.2. Гидротермальный метод	27
1.3. Свойства и методы получения медно-цериевых оксидных композитов	35
1.4. Применение диоксида церия	37
1.5. Выводы по литературному обзору и постановка задачи	42
Глава 2. Экспериментальная часть	46
2.1. Синтез нанокристаллических оксидов CeO_2 и CuO-CeO_2	46
2.1.1. Получение диоксида церия	46
2.1.2. Получение медно-цериевых оксидных композитов	50
2.2. Методы исследования	51
2.2.1. Рентгенофазовый анализ	51
2.2.2. Термический анализ	51
2.2.3. Низкотемпературная адсорбция азота	52
2.2.4. Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия	52
2.2.5. ИК-спектроскопия с Фурье преобразованием	52
2.2.6. Ядерный магнитный резонанс	53
2.2.7. Масс-спектрометрия	53
2.2.8. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	54
2.2.9. Каталитическая активность	54
Глава 3. Результаты и их обсуждение	56
3.1. Структура и морфология мезопористого нанокристаллического диоксида церия	56
3.1.1. Влияние исходной соли церия на морфологию CeO_2	56

3.1.2. Зависимость размера частиц и пористой структуры от количества и типа стабилизатора	63
3.1.3. Роль ацетилацетонатной группы в формировании пористой структуры	81
3.1.4. Особенность гидротермальной обработки зольей	98
3.2. Структура и морфология мезопористых нанокристаллических медно-цериевых оксидных композитов	100
3.3. Каталитическая активность CeO_2 и CuO-CeO_2 в реакции окисления оксида углерода кислородом	110
Выводы	115
Список литературы	116

Введение

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.) [1]. В частности, для реакции окисления оксида углерода (II) кислородом, протекающей с малой скоростью (кинетический режим), оптимальной является однородная пористая структура катализатора с диаметром пор 1-10 нм. Поэтому наиболее эффективными являются мезопористые катализаторы, в которых все поровое пространство используется в процессе реакции [2].

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. [3].

В настоящее время методы направленного золь-гель синтеза мезопористых катализаторов на основе CeO_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.

Апробация работы

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).

Публикации

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. Работа выполнена в лаборатории функциональной керамики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

Объем и структура работы

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.

Личный вклад автора

Диссертантом выполнен весь объем синтетической части работы, обработка экспериментальных данных, анализ полученных результатов. 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).

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Физико-химические свойства нанокристаллического диоксида церия

Диоксид церия – твердое вещество бледно-желтого цвета из-за переноса электрона $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ и имеет кристаллическую структуру типа флюорита с пространственной группой $Fm\bar{3}m$. Элементарная ячейка диоксида церия изображена на рис. 1.

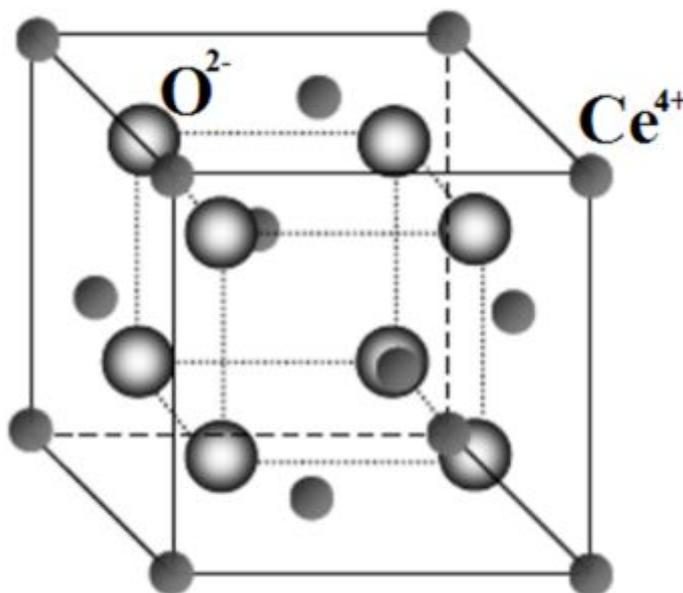


Рисунок 1. Элементарная ячейка диоксида церия.

В гранцентрированной кубической структуре диоксида церия ионы Ce^{4+} образуют кубическую плотную упаковку, все ионы кислорода O^{2-} занимают тетраэдрические позиции, а октаэдрические остаются вакантными.

В восстановительной атмосфере из диоксида церия образуется нестехиометрический диоксид церия с общей формулой CeO_{2-x} , где $0 < x < 0,5$. Структура флюорита сохраняется в восстановительной атмосфере до 650°C . При этом параметр элементарной ячейки увеличивается (рис. 2), что связано с уменьшением количества ионов Ce^{4+} и ростом Ce^{3+} (радиус Ce^{3+} больше радиуса иона Ce^{4+}). Нестехиометрический оксид, образующийся в восстановительной атмосфере, легко окисляется до CeO_2 на воздухе или в

мягких окислительных условиях. Восстановление диоксида церия происходит при температуре 800-900°C, при этом происходит образование кубической фазы Ce_2O_3 . Дальнейшее восстановление при температуре 1000°C приводит к образованию гексагональной фазы Ce_2O_3 . Способность иона церия восстанавливаться от Ce^{4+} до Ce^{3+} , зависящая от внешнего парциального давления кислорода, можно представить следующим образом [4-7]:

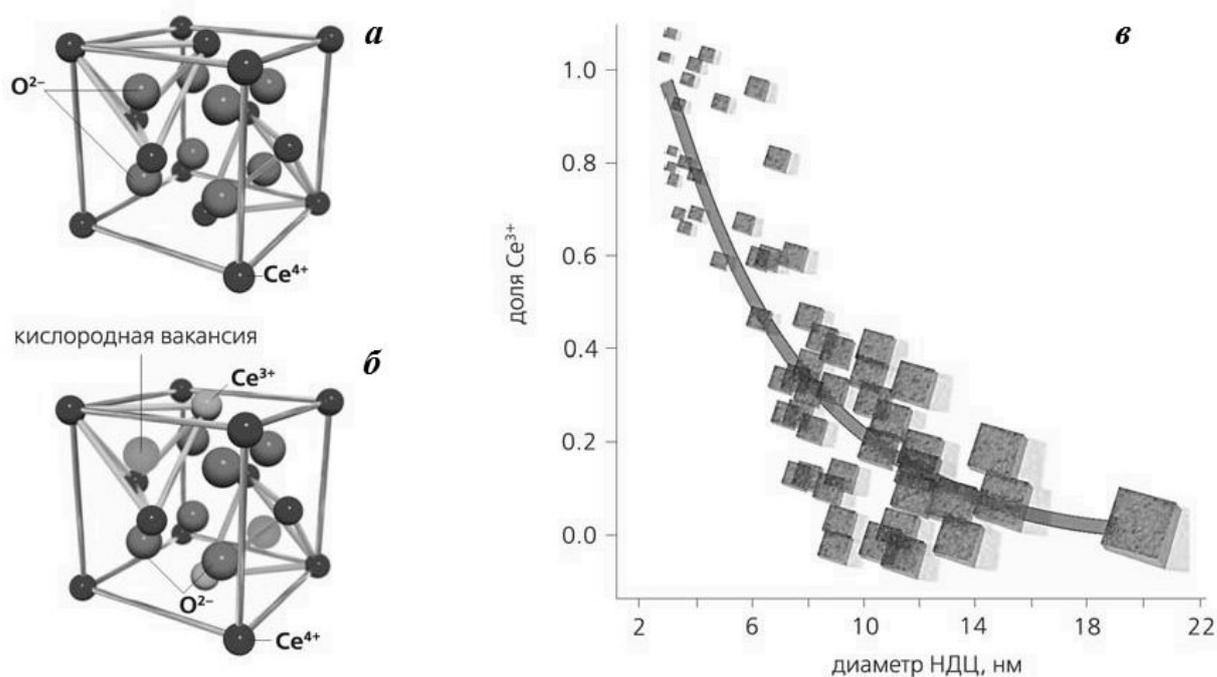
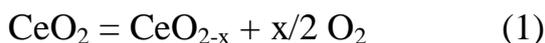
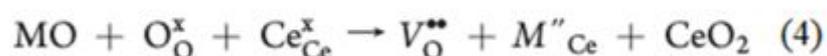
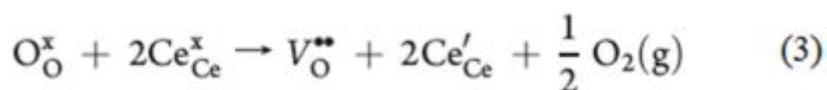


Рисунок 2. Схема кристаллической решетки макро (а) и наноразмерного (б) диоксида церия и график (в), отражающий зависимость содержания Ce^{3+} в кристаллической решетке от размера частиц НДЦ (нанокристаллический диоксид церия) [8, 9].

Количество кислорода, выделяемого в прямой реакции (восстановление), и кислорода, потребляемого в обратной реакции (окисление), называют кислородной емкостью (OSC). Кислородную емкость можно увеличить путем допирования диоксида церия различными оксидами. С помощью теории функционала плотности (DFT) [10] показано, что двухвалентные металлы принимают координацию собственного оксида,

вместо кубической координации церия в его диоксиде. В зависимости от электронной структуры добавок различные координационные возможности могут создать слабо или частично скоординированные ионы кислорода, которые смогут легче удаляться, чем в чистом диоксиде церия [11]. Аналогичная ситуация и в случае благородных металлов, которые образуют оксиды (PtO, PdO), а остальные три кислорода на плоскости являются более подвижными [12, 13]. В других случаях (Ti, Zr и др.) размер катиона допанта меньше, чем у церия, что приводит к образованию более длинных или коротких связей с кислородом решетки, а значит большей подвижности кислорода [14, 15].

Все вышесказанное можно представить в обозначениях Крегера-Винка:



С помощью DFT также рассчитаны кислородные вакансии на поверхности (111) чистого диоксида церия (рис. 3) [16, 17]. Поверхностные кислородные вакансии в этом направлении неподвижны при комнатной температуре, но линейные кластеры этих вакансий образуются при более высоких температурах. Таким образом, ионы Ce^{3+} , находящиеся на поверхности, сгруппированы в большие ансамбли, в то время как в непосредственной близости от вакансий остаются только ионы Ce^{4+} .

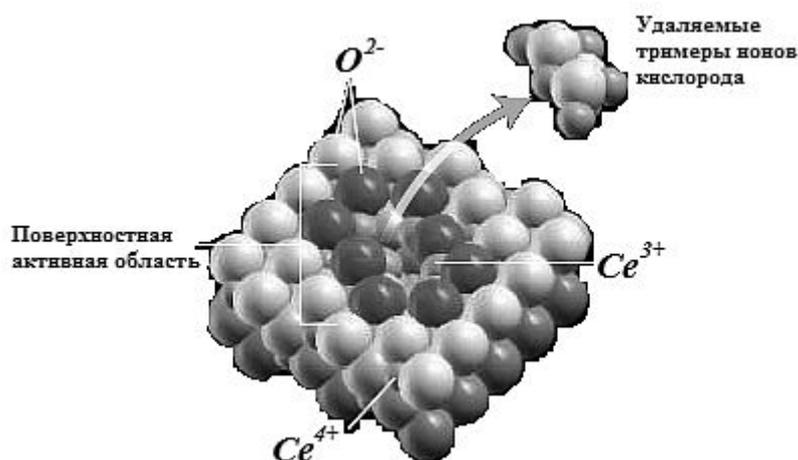


Рисунок 3. Схема образования вакансий [16].

Для того чтобы оценить кислородную нестехиометрию диоксида церия авторы [18] использовали подход, предложенный Tsunekawa с соавторами [19], которое основано на предположении, что недостаток кислорода можно связать с образованием твердого раствора кубического Ce_2O_3 в CeO_2 . В малых частицах с размером 2,2-2,3 нм параметр ячейки составляет 0,545-0,547 нм (у чистого CeO_2 0,541 нм, а кубического Ce_2O_3 0,556 нм), что соответствует $\text{CeO}_{1.85}$ - $\text{CeO}_{1.90}$, а значит, содержание Ce^{3+} составляет 20-30 ат.%. При этом критический размер частицы диоксида церия 1,2 нм характеризует полное восстановление Ce^{4+} в Ce^{3+} . В другой работе [20] с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) при разных температурах и измерения намагниченности показано, что концентрация ионов Ce^{3+} составляет 18 ат.% в частице размером 3 нм.

Также отмечено [21], что кислородные вакансии играют важную роль на границах зерен. При этом ионы церия Ce^{4+} способны легче восстанавливаться в большей степени, чем в объеме.

Для получения готового порошка необходимо прокаливание. При этом, независимо от метода получения диоксида церия, происходит увеличение размера частиц с ростом температуры, и особенно резкий рост наблюдают при температурах $>500^\circ\text{C}$. При изотермическом обжиге (рис. 4) размер частиц сохраняется независимо от его продолжительности отжига. Можно полагать, что при относительно низких температурах происходит разворот кристаллитов с наименьшей взаимной разориентацией, при дальнейшем повышении температуры начинается взаимное перемещение более разориентированных кристаллитов, и т.д. Последующее слияние сориентированных частиц в одну более крупную частицу происходит за счет процессов поверхностной (зернограничной) диффузии. Такое поведение системы хорошо согласуется с моделью роста частиц по механизму ориентированного присоединения, а не по механизму рекристаллизации Оствальда [22-24].

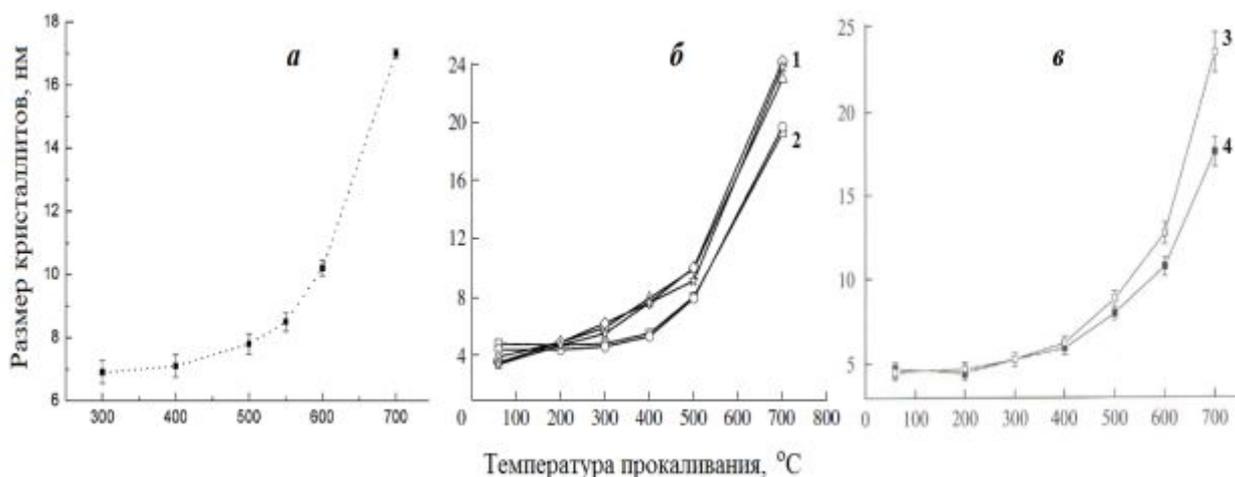


Рисунок 4. Зависимость размера кристаллитов от температуры прокаливания: *a* – [22]: осаждение аммиаком нитрата церия; *б* – [23]: 1 – гомогенный микроволновый гидролиз мочевиной гесканидратоцерата аммония, 2 – быстрый гидролиз аммиачной водой водно-изопропанольного раствора нитрата церия; *в* – [24]: 3 – осаждение аммиачной водой нитрата церия, 4 – суспензию (3) подвергли криообработке.

Спектр комбинационного рассеяния подтверждает дефектную структуру в диоксиде церия при низких температурах ($<300^{\circ}\text{C}$). Мода F_{2g} находится при 450 см^{-1} и смещается в сторону более низкой энергии по отношению к объемному диоксиду, что характерно для наноматериалов. Другое характеристическое колебание при 600 см^{-1} (вторая Рамановская мода) связана с кислородными вакансиями (V_O) из-за нестехиометрии наноразмерного диоксида церия. Она присутствует только при низких температурах ($<300^{\circ}\text{C}$). При более высоких температурах мода исчезает, в то время как F_{2g} смещается к более высокому значению энергии, становясь все более похожей на профиль Лоренцевого типа, показывая, что частицы растут с увеличением температуры прокаливания (рис. 5) [25-27].

Окислительно-восстановительные свойства диоксида церия изучены с помощью метода температурно-программированного восстановления (ТПВ). На ТПВ- H_2 профиле видно два пика при 400-600 и 800-1000 $^{\circ}\text{C}$, которые характеризуют поверхностное и объемное восстановление диоксида церия (рис. 7) до Ce_2O_3 . Более высокая подвижность поверхностных кислородных ионов ускоряет их удаление из решетки во время процесса восстановления.

При восстановлении диоксида церия координационно ненасыщенные поверхностные кислородные ионы после взаимодействия с водородом образуют молекулы воды и могут легко удаляться в низкотемпературной области. Ионы кислорода, находящиеся в объеме перед их удалением, диффундируют к поверхности, и скорость этого процесса растет с увеличением температуры. Следовательно, восстановление в объеме происходит в более высокой температурной области по сравнению с поверхностным низкотемпературным восстановлением диоксида церия [28, 29].

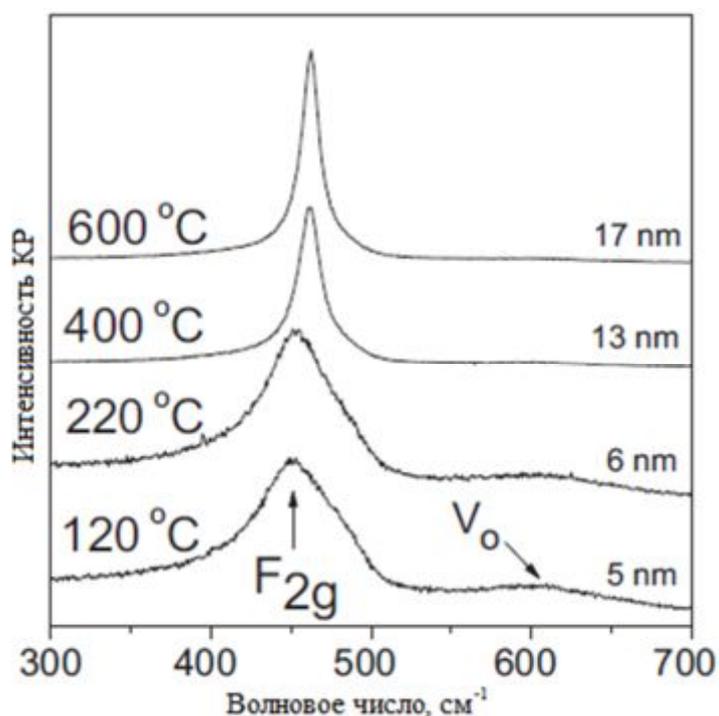


Рисунок 5. Спектр комбинационного рассеяния диоксида церия при комнатной температуре. Слева – температура прокаливания, справа – размер частиц диоксида церия [25].

Количество водорода, которое идет на восстановление (рис. 6а) возрастает с увеличением удельной площади поверхности. В области низких температур наблюдается линейная зависимость между количеством водорода и площадью поверхности диоксида церия. Ионы кислорода на поверхности находятся в различных координационных состояниях. Увеличение различных форм ионов кислорода происходит с увеличением поверхности.

Первый основной пик (рис. 6б) с центром в зоне II при 400°C, а второй в зоне III при 800°C. Другой пик в зоне I при температуре ниже 300°C связан с высокоподвижным кислородом поверхности CeO₂. Пик в зоне II (300-630°C) соотносится с восстановлением церия поверхности, в то время как пик в высокотемпературной зоне III (630-1000°C) – с восстановлением церия в объеме, так как это восстановление происходит при температурах выше 750°C [29-33].

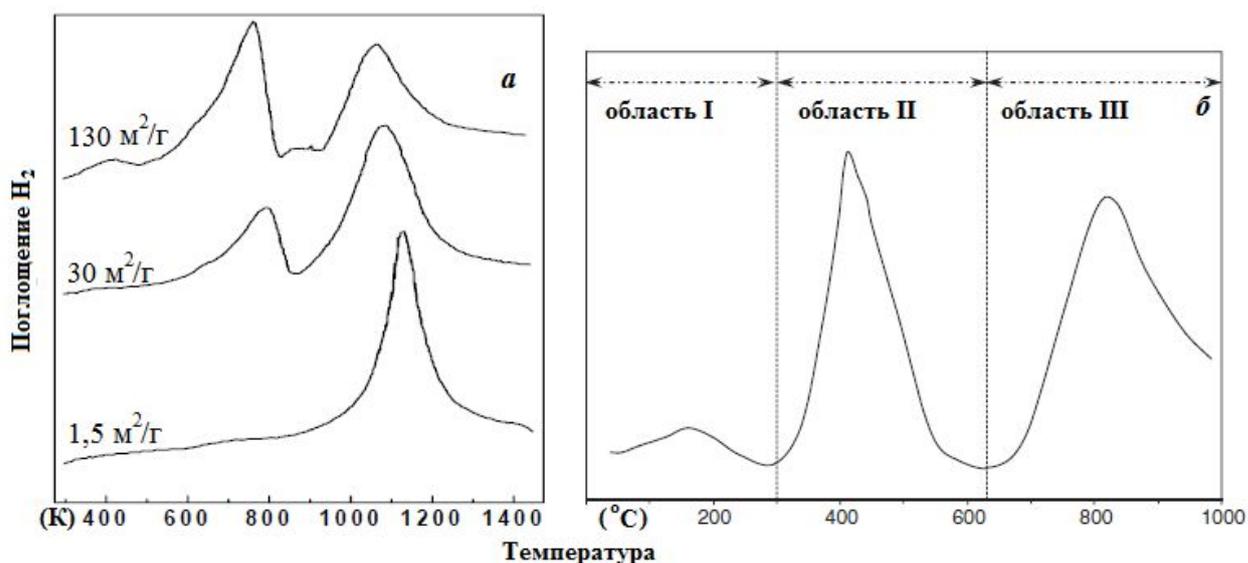


Рисунок 6. ТПВ-Н₂ профиль диоксида церия: *а* – при различной удельной поверхности [7], *б* – основные области восстановления диоксида церия [32].

Модель восстановления диоксида церия можно представить в виде четырех этапов: 1) диссоциация хемосорбированного водорода с образованием гидроксильных групп, 2) образование анионных вакансий и восстановление соседних Ce⁴⁺ ионов до Ce³⁺, 3) десорбция воды путем рекомбинации водорода и гидроксильных групп, 4) диффузия поверхностных анионных вакансий в объем материала. Модель процесса схематически показана на рис. 7. Аналогичный механизм восстановления был подтвержден методом ТПВ-СО (прослеживаются два главных пика при восстановлении CeO₂) [33].

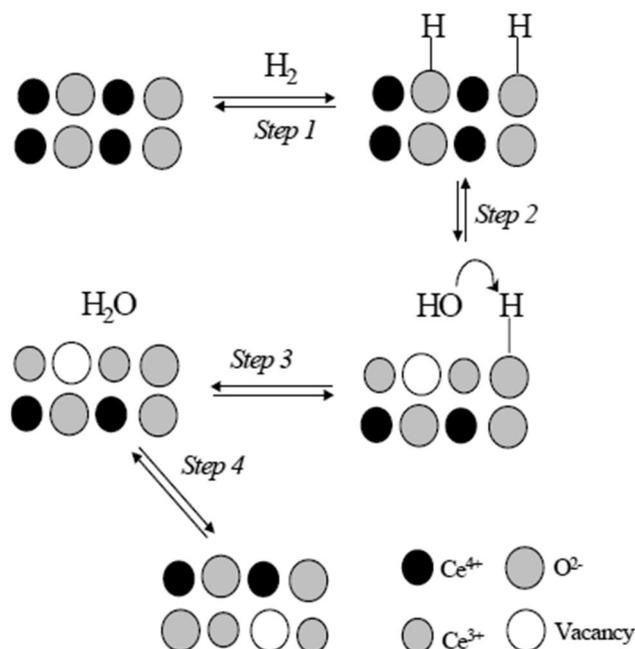


Рисунок 7. Механизм восстановления диоксида церия [7, 28].

Для изучения окислительно-восстановительных свойств оксида было проведено термическое разложение продуктов синтеза. При осаждении гидроксида церия (III) из нитрата щелочами или раствором аммиака образуется осадок, который при прокаливании на воздухе превращается в диоксид церия: $2\text{Ce}(\text{OH})_3 + 0.5\text{O}_2 = 2\text{CeO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Однако при старении осадка и последующей сушки в среде аргона превращения $\text{Ce}(\text{OH})_3$ в CeO_2 не происходит. Гидроксид церия (III) при осаждении на воздухе переходит в гидроксид церия (IV), который в свою очередь частично дегидратируется, образуя диоксид: $\text{Ce}(\text{OH})_4 = \text{CeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, еще не прокаленный продукт содержит смесь $\text{Ce}(\text{OH})_4$, CeO_2 и $\text{Ce}(\text{OH})_3$ [34]. На термограмме (рис. 8) ацетата церия (1) и нитрата церия (2а) зафиксировано три основных участка потери веса в интервалах температур: 100-200, 300-450, 500-700°C. На первом участке происходит удаление координационной воды, на втором – превращение ацетата церия (III) в гидроксид (IV), на третьем – разложение до диоксида церия. Для нитрата зафиксированы два участка (первый и третий) [35]. Другая термограмма показывает кривые потери веса для наночастиц диоксида церия, полученных из нитрата церия (III) (2б) и сульфата церия (IV)

(3) гидротермальным синтезом. Как видно из кривой 3 потеря веса до 500°C связана с удалением адсорбированной воды, а выше 700°C – с разложением сульфатных групп на поверхности наночастиц CeO_2 . Уменьшение массы до 700°C (рис. 8, кривая 2б) можно связать с обезвоживанием и разложением карбонатных групп (образуются в результате гидротермальной обработки), а при дальнейшем нагревании изменения массы не наблюдали. Количество адсорбированной воды на наночастицах из сульфата меньше, чем из нитрата. [36]. Если же наночастицы получали с использованием различных органических веществ, то на термограмме также видны две области потери массы: до 200°C – удаление адсорбированной воды, при более высоких – сгорание остаточной органики (на ДТА – экзотермические пики) [37, 38].

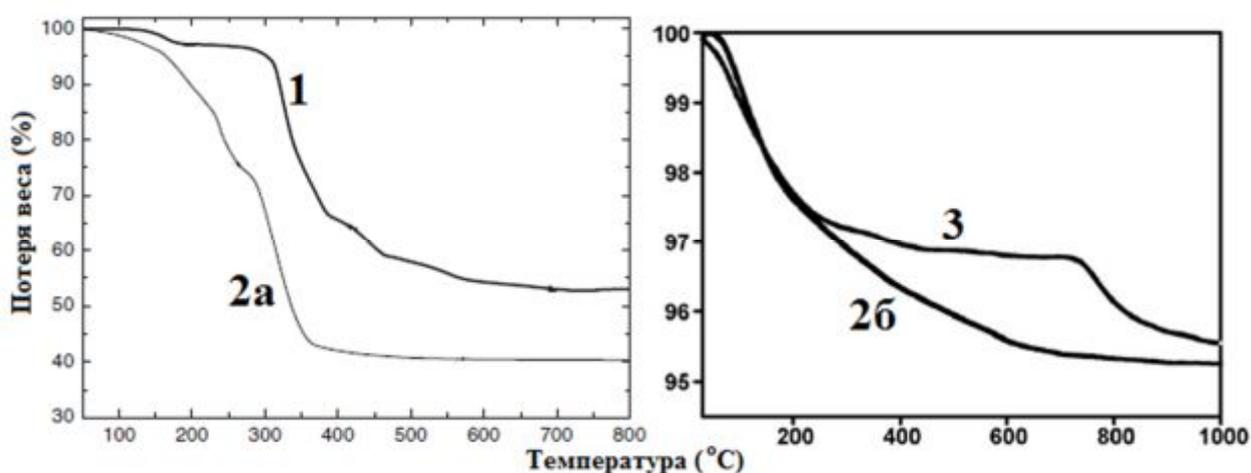


Рисунок 8. Термограмма исходных солей [35] церия (1, 2а) и наночастиц [36] диоксида церия (2б, 3) из: ацетата (1), нитрата (2), сульфата (3) церия.

1.2. Способы получения диоксида церия

Разработаны различные методы получения диоксида церия из твердой, жидкой, газообразной фаз [1]. Так применяют твердофазные реакции, в частности, термолиз солей церия при высоких температурах, механохимический синтез. К газофазным относятся методы испарения металлического церия в вакууме с последующей конденсацией частиц металла в холодной зоне и окисления до диоксида церия, газофазный термолиз легколетучих органических соединений церия, пиролиз спрея. Широко используют жидкофазные методы синтеза в водных и неводных растворах:

1) осаждение из неорганической соли церия водными растворами щелочи, аммиака, мочевины (рН раствора доводят до значения 9-12) в виде гидратированного диоксида. При этом установлено, что на размер частиц и удельную поверхность влияет концентрация исходной соли: чем больше концентрация, тем больше размер частиц; 2) синтез в микроэмульсиях и обратных мицеллах; 3) золь-гель метод; 4) гидротермальный и гидротермально-микроволновый синтезы; 5) темплатный метод, который заключается в ограничении роста частиц с помощью ПАВ и их выстраивание около этой ПАВ; 6) сонохимический метод – обработка растворов с помощью ультразвукового воздействия [37-46]. Использование коллоидных систем, ПАВ и полимеров направлено на то, чтобы улучшить физико-химические свойства, такие как удельная поверхность, сопротивление спеканию, активность по отношению к определенным реакциям и обеспечить контроль роста частиц (рис. 9).

1.2.1. Золь-гель метод

Этот метод используют для получения наноразмерных оксидов металлов при относительно низких температурах (до 90°C).

Процесс проводят следующим образом: соль церия растворяют в водно-органической смеси, добавляют ПАВ для предотвращения агрегации образующихся частиц в результате гидролиза с получением золя. При последующем удалении растворителя получают гель, который затем сушат и образуется ксерогель. Далее его прокаливают и в результате чего получают готовый порошок диоксида церия.



Рисунок 9. Методы получения диоксида церия.

Из состаренного геля можно получать помимо ксерогеля так же амбигель и аэрогель [37] с высокой удельной поверхностью и различным размером пор. Свежеполученные аэрогели имели удельную поверхность в $225 \text{ м}^2/\text{г}$ и средний размер пор около 50-60 нм. В другой работе [47] получили аэрогель с удельной поверхностью $350 \text{ м}^2/\text{г}$ и средним размером пор около 20-24 нм. По-видимому, это можно объяснить только использованием различных исходных прекурсоров: неорганической соли церия (хлорид) и органической (метоксиэтоксид), соответственно. У амбигелей поверхность также достигала $200 \text{ м}^2/\text{г}$ со средним размером пор 20-25 нм. У ксерогеля распределение пор по размерам было узкое (около 15-20 нм), однако в нем

получили наименьшую поверхность в $75 \text{ м}^2/\text{г}$. При прокаливании (600°C) удельная поверхность у аэрогелей и амбигелей уменьшалась более чем в 5 раз, а у ксерогелей всего в 2 раза. Распределение пор по размерам становилось уже. Размер частиц возрос в 2 раза с 5 до 10-12 нм для всех образцов. Аналогичные закономерности прослеживаются и в диоксиде церия, допированного гадолинием [48].

Основным недостатком использования алкоксидов церия, по сравнению с неорганическими солями, является формирование крупных агломератов за счет водородных связей между молекулами. В результате нанокристаллические порошки, полученные из алкоксида, имеют большую способность к уплотнению, чем порошки, полученные в результате водного гидролиза [49].

Неводные растворители также могут оказаться перспективными при синтезе нанопорошков диоксида церия с узким распределением частиц по размерам. В качестве растворителей используют спирты [50-53] и высокомолекулярные органические растворители, которые обычно являются одновременно ПАВ [54]. Размеры частиц, по данным РФА, ПЭМ и БЭТ, сопоставимы и составляют около 4-10 нм (прокаленные при 500°C), удельная поверхность около $70\text{-}140 \text{ м}^2/\text{г}$, и образцы получаются мезопористые с размерами пор около 10-20 нм.

В работе [55] с применением полиолов: DEG (диэтиленгликоль), TEG (триэтиленгликоль), PEG (полиэтиленгликоль), получили стабильные золи диоксида церия с узким распределением частиц по размерам (2-3 нм). Возможный механизм гидролиза для случая диоксид церия-триэтиленгликоль представлен на рис. 10.

Помимо используемых нитрата или хлорида церия, возможно применение в качестве исходной соли ацетилацетоната церия, так как в отличие от алкоксидов и неорганических солей ацетилацетонат гидролизуеться очень медленно (в течение 7 дней при комнатной температуре, при отсутствии алкокси-групп), что способствует формированию гелей. Для

того чтобы увеличить скорость гидролиза, добавляют воду и повышают температуру. Ацетилацетонат растворяют в спиртах, органических кислотах или углеводородах. В метаноле растворяется наибольшее количество ацетилацетоната церия. По данным ИК спектроскопии (рис. 11), растворенный ацетилацетонат церия имеет три характеристических пика с волновыми числами 1652, 1558 и 1520 см^{-1} , которые связаны с валентными колебаниями двойной связи углерод-кислород в кето-группе, двойной связи углерод-кислород в енольной группе, двойной связи углерод-углерод в енольной группе, соответственно [56].

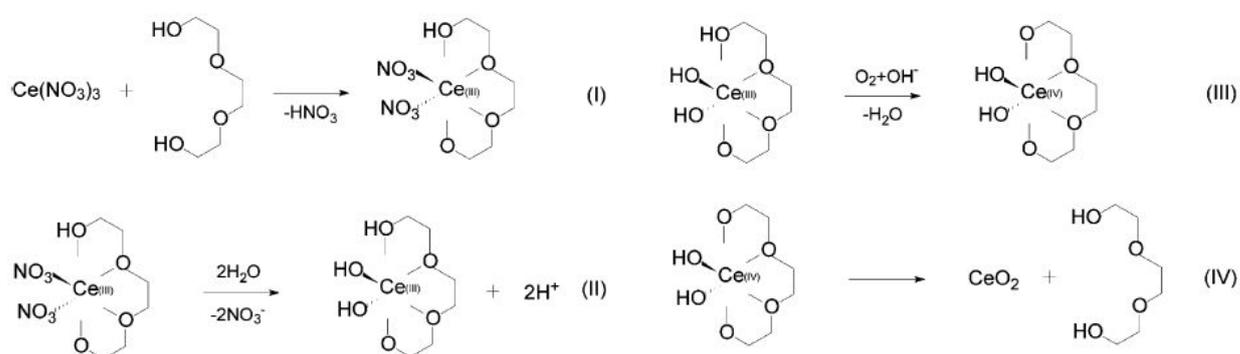


Рисунок 10. Возможный механизм формирования диоксида церия: образование хелатного комплекса церия (I), гидролиз комплекса (II), окисление и дегидрирование (III), разложение комплекса (IV) [55].

Установлено влияние ацетилацетона (НАсАс) на гидролиз изопропилат церия (IV). Показано, что в зависимости от количества добавляемого ацетилацетона (НАсАс/Ce=0,5-2), образуются разные промежуточные структуры, которые, в конечном счете, влияют на формирование геля. Так, при НАсАс/Ce=0,5 образуется димерная структура $\text{Ce}_2(\text{OPr}^i)_7-(\text{AcAc}) \cdot \text{HOPr}^i$ без дальнейшего образования более длинных олигомеров; при НАсАс/Ce=1 олигомерная структура проявляется через связь Ce–Ce, и димерная структура – в виде $\text{Ce}_2(\text{OPr}^i)_6-(\text{AcAc})_2 \cdot 2\text{HOPr}^i$; а при соотношении НАсАс/Ce=2 – $\text{Ce}_2(\text{OPr}^i)_4-(\text{AcAc})_4$.

При соотношении НАсАс/Ce<0,15 происходит осаждение аморфного материала, а в интервале от 0,15 до 1 гидролиз приводит к коллоидной суспензии, и гель формируется в течение недели, при увеличении

концентрации НАсАс ($\text{НАсАс}/\text{Се} > 1$) формирование геля не наблюдали в течение одного месяца (рис. 12). Средний размер образовавшихся частиц CeO_2 , по данным корреляционной спектроскопии квазиупругого рассеянного света (метод динамического светорассеяния) с использованием уравнения Стокса-Эйнштейна, уменьшался с увеличением мольного отношения $\text{НАсАс}/\text{Се}$ [57-59].

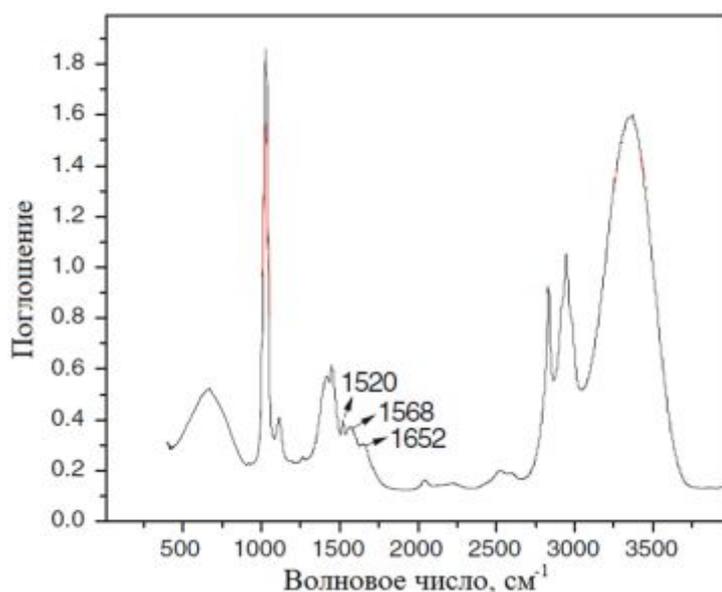


Рисунок 11. ИК-Фурье спектр ацетилацетоната церия (III) в метаноле [56].



Рисунок 12. Влияние отношения ацетилацетон/Се на гидролиз изопропилата церия (IV) [57].

Дополнительно к золю из ацетилацетонатного прекурсора добавляют различные структурообразующие агенты, например, блок-сополимеры. Были получены порошки с мезопористой структурой с широким распределением пор по размерам. Можно получать как мезо-, так и макропористые продукты путем варьирования количества добавляемого полимера или варьированием температурой прокаливания [60].

Для контроля роста частиц также добавляют различные лиганды. Например, можно влиять на скорость восстановления Ce (IV) до Ce (III) фосфор- или азотсодержащими лигандами (O- и N-донорные лиганды) или использовать различные β -дикетонатные комплексы. Во время гидролиза β -дикетонатов церия это позволит варьировать скорость золь/гель-образования, размер частиц. Было установлено, что в ряду лигандов: трибутилфосфат < оксид триоктилфосфина < оксид трифенилфосфина < 2,2'-дипиридил < о-фенантролин или в ряду β -дикетонатов: ацетилацетонат < бензоилацетонат < дибензоилметанид < дипивалоилметанид < теноилтрифторацетонат увеличивается влияние на скорость восстановления Ce (IV) [61-66].

Также β -дикетонаты церия применяют для получения пленок путем пиролиза этих комплексов, методами MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) и MOCSD (Metal-Organic Chemical Solution Deposition). Прекурсорами могут быть как однороднолигандные дикетонаты, так и разнолигандные комплексы состава $Ce(\beta\text{-дикетонат})_3(L)$, при этом более распространены на основе фторсодержащих β -дикетонатов $Ce(\text{гексафторацетилацетат})_3(L)$. Основная проблема использования гексафторацетилацетонатов является их олигомерное строение и нестабильность поведения в процессе испарения. Наиболее распространенный и эффективный способ предотвращения олигомеризации – введение в координационную сферу центральных ионов дополнительных лигандов, имеющих O- или N-донорные атомы, например, 2,2'-дипиридил или о-фенантролин. Весьма популярны комплексы с лигандами, способными к образованию макроциклов (краунэфиры и полиэфиры), где центральный ион

металла связывается с нейтральным лигандом за счет нескольких хелатных циклов, или с нециклическими полиэфирами – полиглимами [67-75].

Для получения композитов на основе диоксида церия также применяют β -дикетонаты. Основным преимуществом данного подхода является равномерное распределение компонентов за счет равномерного протекания процессов гидролиза (алкоголиза) и поликонденсации. Можно получать двух-, трех- и четырехкомпонентные системы [76-83].

Особый способ получения предложен для Si-содержащих композитов [84]. Проводят функционализацию β -дикетонатов карбофункциональными кремнийорганическими соединениями с последующим золь-гель синтезом. При гидролизе комплексов с периферийными триалкоксисилильными группировками $[(RO)_3SiCH_2CH_2CH_2L]_nMe$ получают гели, где ближайшее окружение атома металла составляют органические β -дикетонатные группы (лиганды L), которые отделяют его от силикатной матрицы. Эти гели не содержат связей Si–O–Me и состоят из структурных фрагментов Si–O–Si и Si–(CH₂)_n–L–Me (рис. 13, комплекс 1). На примере комплексов титана с кремнийсодержащими β -дикетонами показана возможность реализации таких процессов (рис. 13). 3-(3-Триметоксисилилпропил)пентан-2,4-дион (2) использовали для получения анатаза и смешанной фазы рутил-анатаз. Комплексы титана (3) и (4) синтезировали взаимодействием дикетона (2) с тетраизопророксидом титана в молярном отношении 1:1 и 1:2. Далее эти комплексы гидролизуют водой в присутствии основного катализатора (NH₃·H₂O) с образованием геля. Высушивание этих гелей в обычных условиях приводит к образованию ксерогелей в виде порошков, длительная термообработка – желтых прозрачных монолитных стекол, сверхкритическая сушка – опалесцирующих аэрогелей с высокой удельной поверхностью; дальнейшее прокаливание при 550°C – аморфной фазы TiO₂-SiO₂, а при 1200°C дает смешанную фазу рутил-кристобалит (из соединения 3) или чистый рутил в аморфном кремнеземе (из 4) [85, 86].

микрон. Этим методом можно получать как аморфные, так и кристаллические нано/микро частицы. Контроль размера и морфологии частиц осуществляется с помощью подбора исходного растворителя и концентрации β -дикетонатов в растворе, а также скоростью подачи раствора в сверхкритический CO_2 [87-92]. Так были получены мезопористые композиты $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ и $\text{Mn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ со средним размером пор 10-20 нм, однако удельная поверхность порошков, полученных по этому методу не превышала 30-40 $\text{м}^2/\text{г}$. По данным ПЭМ, эти системы состояли из полых сфер диаметром 40-50 нм (рис. 14), а размер отдельных частиц был 3-10 нм.

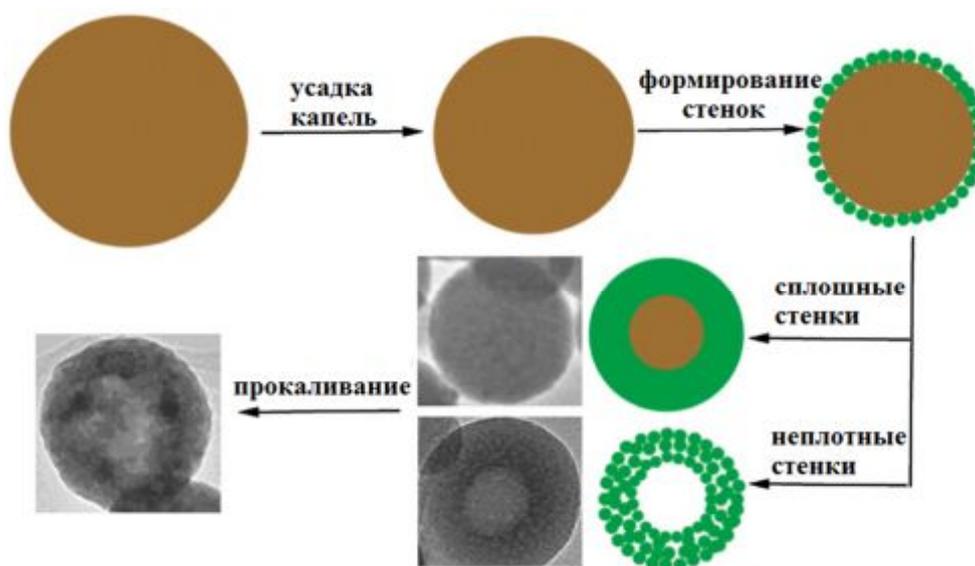


Рисунок 14. Схематический механизм формирования полых сфер, синтезированных методом SAS [92].

Для формирования ориентированного поликристаллического мезопористого диоксида церия используют различные блок-сополимеры. С помощью ПЭМ показано, что частицы имеют поры в виде каналов с диаметром около 10 нм, а длина канала достигает порядка 1 мкм [93].

Одним из способов синтеза материалов с высокой дисперсностью и равномерным распределением компонентов, высокой удельной поверхностью и определенной пористой структурой является метод полимерного предшественника (метод Пекини) [94-96]. Первоначально он был разработан для синтеза оксидной керамики, применяемой в

радиоэлектронике, но позднее получил широкое распространение в процессах синтеза и других материалов. При этом методе используют лимонную кислоту. Образование цитратных комплексов металлов сглаживает различия в свойствах катионов в растворе, что способствует их более полному смешению и позволяет избежать разделения компонентов на последующих стадиях синтеза. При нагревании выше 100°C молекулы этиленгликоля и лимонной кислоты вступают в реакцию поликонденсации, которая приводит к образованию полимерного геля с включенными в него молекулами цитратов. При нагревании выше 400°C начинаются процессы окисления и пиролиза полимерной матрицы, приводящие к образованию рентгеноаморфного оксидного и/или карбонатного прекурсора. Последующая термическая обработка этого прекурсора позволяет получить материал с высокой степенью однородности и дисперсности. Недостатками метода Пекини являются использование токсичного этиленгликоля и большой массы органических реагентов в расчете на единицу массы получаемого материала, отсутствие устойчивых цитратных комплексов некоторых элементов (висмут, кремний и др.) для синтеза композитов церия, частичное или полное восстановление одного из компонентов в ходе пиролиза полимерного геля (например, меди, свинца, цинка, рутения и др.).

1.2.2. Гидротермальный метод

Гидротермальный метод, как и золь-гель метод, является перспективным методом получения наночастиц диоксида церия, позволяющий контролировать физико-химические характеристики получаемых оксидных порошков за счет варьирования параметров обработки: температурного режима, продолжительности синтеза, концентрации и pH раствора, давления в системе.

Суть гидротермального метода заключается в следующем: на первом этапе получают гидратированный диоксид церия, который образуется при

осаждении неорганической соли церия водными растворами аммиака, щелочи, мочевиной, пероксидом водорода и др. Далее суспензии переносят в автоклав и подвергают обработке при температурах 120-600°C и различных давлениях.

Гидротермальный метод используют для получения слабо агрегированных частиц диоксида церия, а также для получения диоксида церия в различных формах: нанокубики [97], нанопроволоки [98], нанотрубки [99, 100], нановолокна [101], наноцветки [102], полые микросферы [103, 104].

Было исследовано [105] влияние концентрации осадителя гидроксида натрия и температуры гидротермальной обработки на форму и размер частиц (табл. 1, рис. 15). Частицы CeO_2 в форме многогранников образуются в ходе гидротермального синтеза при малой концентрации основания и температурах 100-180°C, однако с увеличением концентрации NaOH образуются нанопроволоки при 100°C, а при 140-180°C – нанокубики. В работе установлено, что формирование нанокубиков диоксида церия при высокой концентрации основания и высоких температурах происходило не только из-за быстро ускоряющегося процесса растворения/рекристаллизации, но также из-за перехода $\text{Ce}(\text{OH})_3$ в CeO_2 .

Таблица 1. Влияние исходных условий на форму и размер частиц [105]

C_{NaOH} , М	T, °C	t, ч	Структура	Форма	Размер, нм
0,01	100	24	кубическая	многогранники	11,5±1,8
0,01	180				9-25
1	100			многогранники, проволоки	
3	100				
6	100			проволоки	(9,6±1,2)×(50-200)
6	140			проволоки, кубики	
6	180			кубики	36,1±7,1
9	100			проволоки	(13,3±2,8)×(100-400)

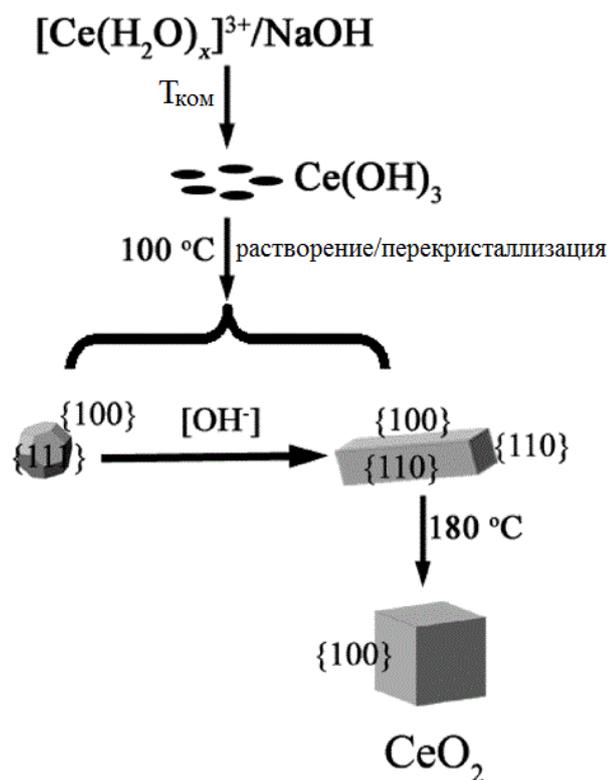


Рисунок 15. Влияние исходных условий на форму и размер частиц [105].

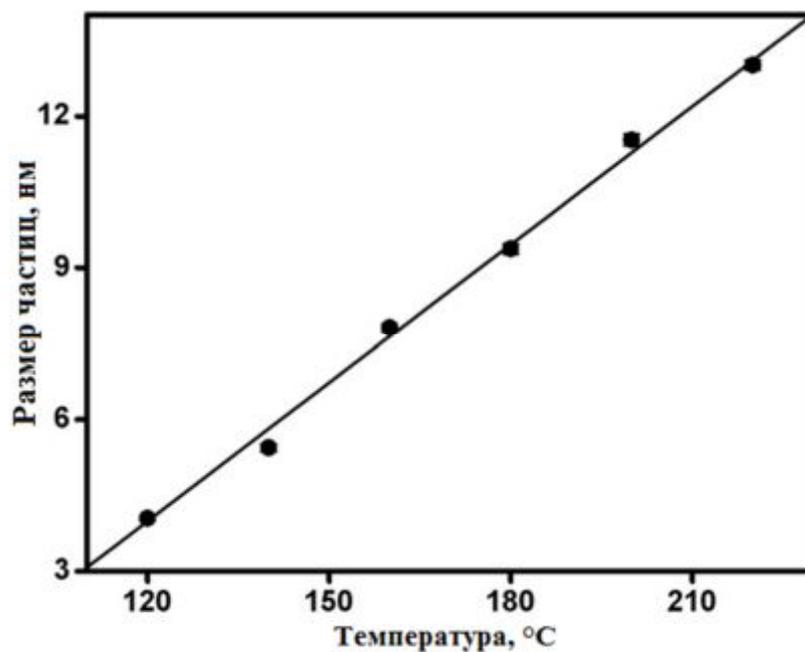
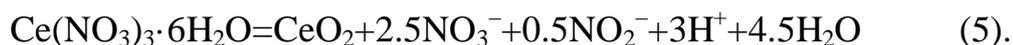


Рисунок 16. Зависимость размера частиц CeO_2 от температуры гидротермальной обработки [36].

В работе [36] была показана зависимость размера частиц от температуры гидротермальной обработки гидратированного диоксида церия, полученного осаждением сульфата церия (IV) водным раствором аммиака. Показано, что

размер частиц линейно увеличивается с повышением температуры (рис. 16). В другой работе [106] установлено, что на размер частиц и размер пор влияет также вид осадителя и температура прокаливания.

Изучено влияние исходного прекурсора: нитрата и хлорида церия (III) [107] на форму и размер частиц. С помощью РФА установлено, что свежеприготовленные образцы (после сольвотермальной обработки) из хлорида имели фазы $\text{Ce}(\text{OH})_3$ и $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, в то время как из нитрата – только диоксид церия. По данным ПЭМ установлено, что образцы из хлорида имеют форму стержней с диаметром 200-500 нм или 500-800 нм и 1-2 мкм в длину, а из нитрата – сферическую форму с диаметром 300-500 нм или 400-500 нм, соответственно при использовании этанола или метанола в качестве растворителя. Механизм формирования частиц в виде стержней при использовании хлорида может происходить через формирование гексагонального $\text{Ce}(\text{OH})_3$ как основной фазы и CH_3COOH как побочного продукта разложения органических растворителей, который потом взаимодействует с ионами церия, образуя $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$. С другой стороны, при использовании нитрата напрямую получается диоксид церия по следующей реакции:



В другой работе [108] установлено, что при получении наностержней диоксида церия исходный прекурсор (нитрат или хлорид) не влияет на формирование CeO_2 . Наностержни имеют средние размеры 100-300 нм в длину и 12-20 нм в диаметре, удельная поверхность различалась на $5 \text{ м}^2/\text{г}$. При этом данные ПЭМ ВР показали, что диоксид церия, полученный из хлорида церия, имеет, в основном, плоскости (100) и (111), а из нитрата – (100) и (110). По данным РФА выявлено, что формирование частиц в виде стержней при использовании хлорида может происходить через формирование гексагонального $\text{Ce}(\text{OH})_3$, в то время как из нитрата образуются стержни в виде флюоритной структуры диоксида церия.

При использовании аминокислот (глутаминовая и аспарагиновая кислоты, лизин, валин, гистидин, глицин, пролин) в качестве темплатов установлено формирование коралловидных структур с узким центром, соединяющим два конуса с более широким диаметром по сторонам [109]. Результаты показывают прямую зависимость между положениями карбоксильной и аминогруппами в структуре линейных, разветвленных и кольцевых аминокислот и размером кристаллита CeO_2 , который колеблется от 6 до 30 нм в диаметре. Размер частиц увеличивался при использовании кислот в следующем порядке: кольцевые < разветвленные < линейные.

Установлено влияние гидротермально-микроволновой обработки золя при различных температурах и времени на размер частиц (рис. 17а). Были получены слабо агрегированные частицы размером 6-8 нм. Распределение частиц по размерам остается практически неизменным как при повышении температуры, так и при увеличении продолжительности гидротермально-волнового синтеза [110], однако более ранние работы этих же авторов не показали такового (рис. 17б) [111].

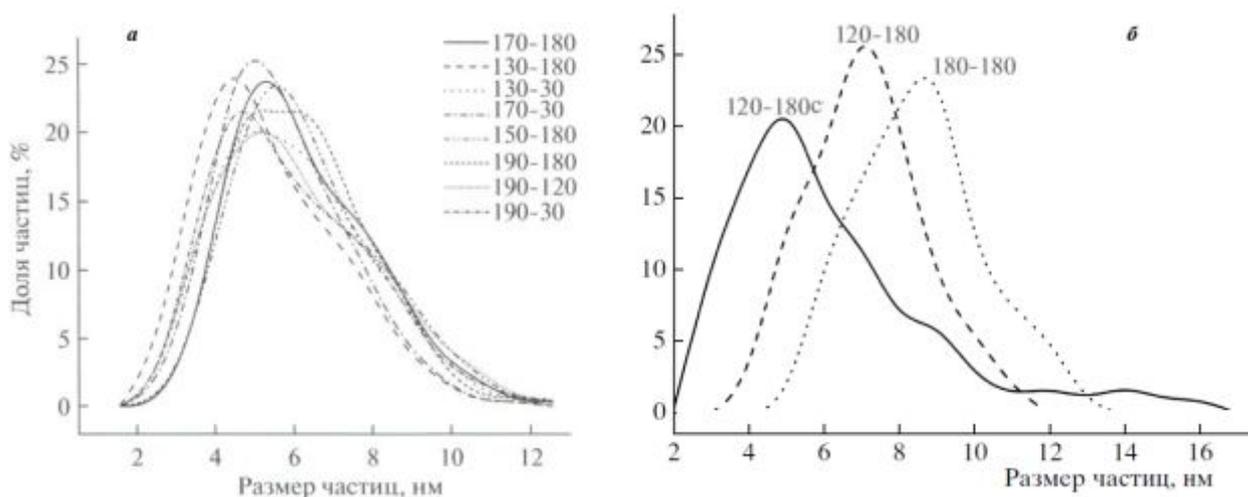
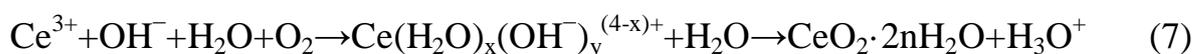


Рисунок 17. Влияние температуры ($^{\circ}\text{C}$, первое число) и продолжительности (мин, второе число) гидротермально-волновой обработки золь. С – суспензия. *a* – [110], *б* – [111].

При помощи гидротермальной обработки без использования ПАВ также можно получить диоксид церия с различной формой частиц, используя или

окислитель, например, пероксоуксусная кислота, для получения полых нанокубиков [112], или минерализаторов, например, фосфат натрия, для получения диоксида в форме октаэдров или наностержней [113]. Предполагают, что как ориентированное присоединение, так и Оствальдово созревание были основными механизмами образования данных форм оксида. При этом если не были добавлены минерализаторы, то происходило образование нерегулярных форм. Механизм реакции может быть следующий:



Концентрация ионов фосфатов играла важную роль в формировании наноструктур диоксида церия (рис. 18). Если концентрация фосфат-ионов была меньше 0,1 мМ, то получались смешанные структуры, с другой стороны если концентрация превышала 1 мМ, то в конечном продукте вообще не происходило образование диоксида церия, а получали только соли фосфатов церия.

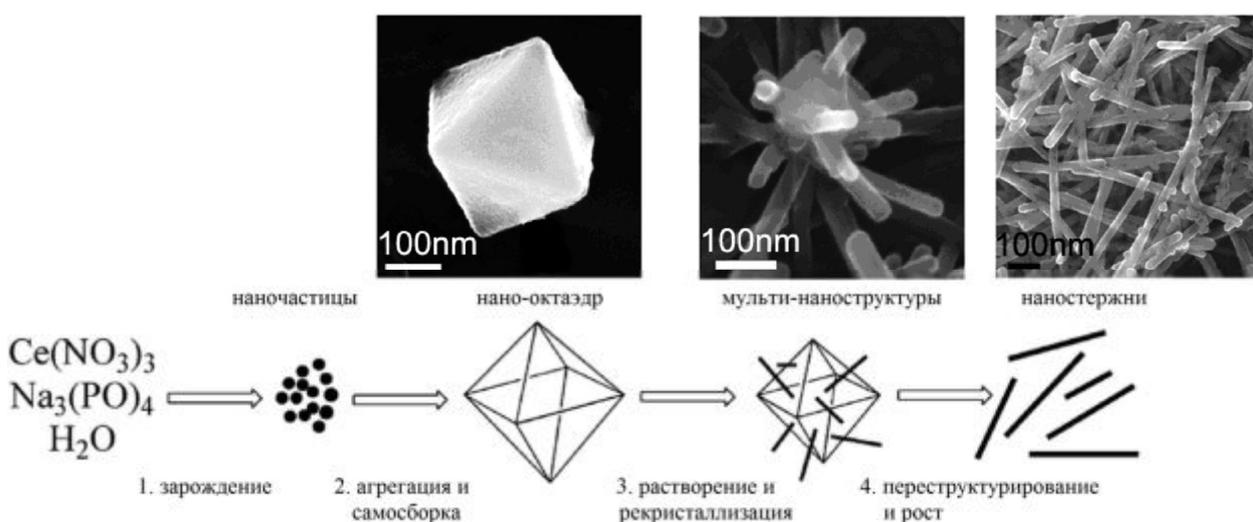


Рисунок 18. Схематическое изображение эволюции микроструктур CeO_2 [113].

Механизм роста наноструктур CeO_{2-x} в гидро- и сольвотермальных условиях достоверно не установлен. Существуют три основные модели формирования наностержней диоксида церия [39]:

- 1) топотактическое наследование структуры твердофазных прекурсоров;
- 2) рост частиц по механизму растворения-кристаллизации (Оствальдово созревание);
- 3) ориентированное присоединение изотропных кристаллов с образованием анизотропных наноструктур.

При гидротермальной обработке суспензий, получающихся при смешивании водных растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и NaOH , нагретых до кипения, формируются монокристаллические наностержни CeO_2 , которые растут вдоль направлений [211] и [110]. Серия дополнительных экспериментов позволила установить, что промежуточной стадией образования наностержней является ориентированное сращивание изотропных наночастиц. Сформировавшиеся агрегаты при последующей гидротермальной обработке подвергаются рекристаллизации (рис. 19) [42, 114].

Однако в другой работе [115] показано, что ориентированное присоединение в условиях гидротермальной обработки не происходило, а наблюдалось только в условиях старения осадка гидроксида церия (III) (рис. 20).

Таким образом, ключевыми факторами при селективном формировании различных наноструктур CeO_2 является концентрация добавляемого основания, температура, минерализаторы и время реакции [116].

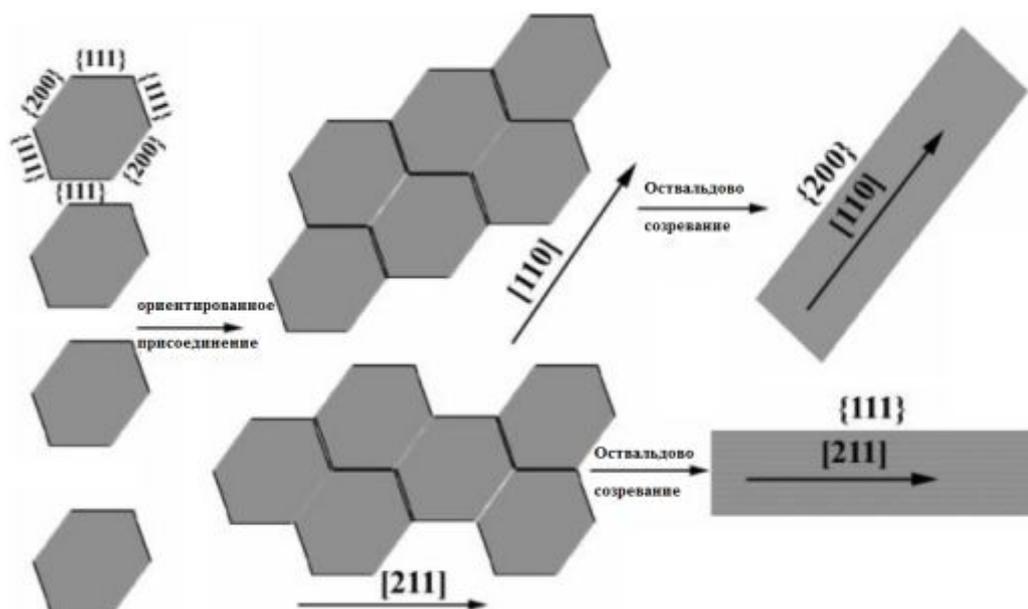


Рисунок 19. Схема формирования наностержней диоксида церия по механизму ориентированного присоединения изотропных кристаллитов и последующего Оствальдова созревания [114].

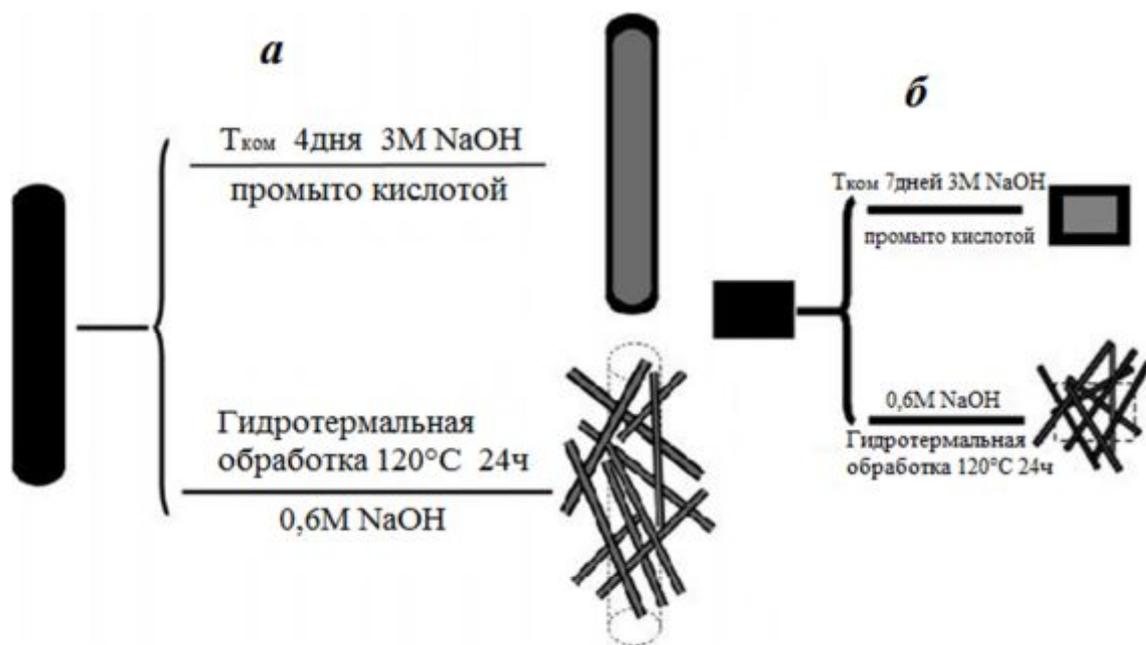


Рисунок 20. Процесс формирования различных форм CeO_2 : наностержней (а) и полых нанокубиков (б) [115].

1.3. Свойства и методы получения медно-цериевых оксидных композитов

Медно-цериевые композиты используют в качестве катализаторов окисления CO и CH₄, избирательного окисления CO в водородсодержащих смесях (COPROX). Для получения таких композитов применяют следующие методы синтеза: соосаждение [117-125], пропитка [123, 126-132], золь-гель метод [122, 133-135], гомогенный гидролиз смеси нитратов меди и церия в присутствии мочевины [123, 135-137], темплатный метод [124, 138], обработка раствора смеси солей меди и церия лимонной кислотой в обычных условиях [124, 139, 140], гидротермальный режим [123, 140], метод Пекини [141].

При малом содержании меди (CuO/(CeO₂+CuO)~5мол.%) дифрактограммы чистого диоксида церия и композита не различаются, т.е. нет пиков, характерных для CuO, независимо от метода получения [142].

На рис. 21 показаны H₂-TPR профили для образцов с различным содержанием меди [143]. При низких температурах (100-300°C) в спектре чистого диоксида церия (CeCuO) нет пиков, но наблюдаются два пика при высоких температурах (>450°C) (см. рис. 7). А в медно-цериевых образцах при 500°C пика не наблюдали. Таким образом, в присутствии меди повышается восстановительная способность диоксида церия, в котором происходит поверхностное восстановление даже при низких температурах. На профиле чистого CuO имеется только один пик – при 242°C, температура которого выше, чем температура восстановления в композитах. Это связано с тем, что в композитах есть взаимодействие на границе между оксидом меди и поверхностными кислородными вакансиями диоксида церия. Восстановление оксида меди происходит в несколько этапов. Обнаружено два пика восстановления [144-147]: первый пик связан с Cu²⁺→Cu⁺, а второй Cu⁺→Cu⁰. В других работах [123, 143, 148, 149] установлены три пика восстановления оксида меди. Первый пик соответствует восстановлению

малых кластеров оксида меди, взаимодействующих с диоксидом церия, при этом относительная интенсивность этого пика не зависит от содержания меди. Второй пик связан с восстановлением крупных частиц CuO, у которого интенсивность зависит от количества меди в композите. Третий пик можно отнести к восстановлению объемного CuO, менее связанного с поверхностью диоксида церия, или в некоторой степени поверхностным восстановлением диоксида церия, который находится на поверхности восстановленной меди.

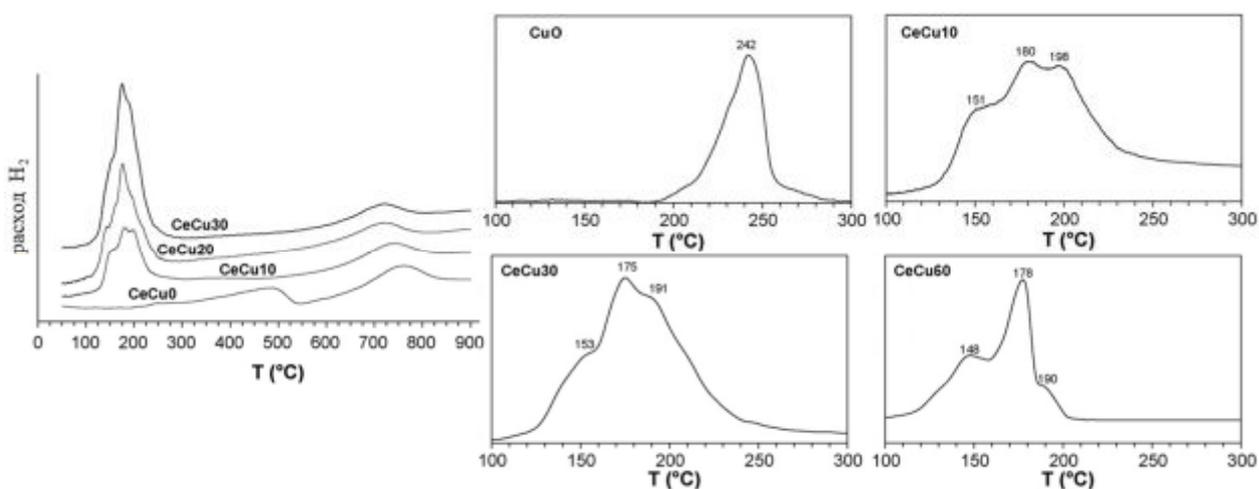


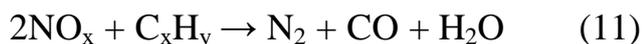
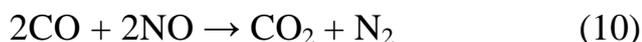
Рисунок 21. H₂-TPR профили медно-цериевых оксидных образцов [143].

Состояние меди в медно-цериевых композитах является основным показателем эффективности этих систем в катализе. Основной метод определения состояния меди – РФЭС (XPS) [127, 150-155]. В свежеприготовленных катализаторах, полученных как с помощью пропитки, так и соосаждением, медь присутствует в виде Cu²⁺ и Cu⁺. Значительная часть меди находится в виде фазы CuO, оставшаяся, которая методом РФА не наблюдается, – в мелкодисперсном состоянии преимущественно в виде Cu⁺. При этом подтверждается, что количество меди в высокодисперсном состоянии в композите, полученный пропиткой, больше, чем в соосажденном. В любом случае медь, в основном, сегрегируется на поверхности диоксида церия.

1.4. Применение диоксида церия

Основная область применения диоксида церия – это каталитические процессы: окисление CO, очистка водородсодержащих смесей от CO (COPROX), использование в качестве катализаторов дожигания выхлопных газов (TWC), окисление углеводородов, топливные элементы (SOFC) и др. [1].

При каталитическом превращении компонентов выхлопных газов на трехмаршрутном катализаторе могут протекать следующие реакции:



Сложность реализации такого процесса заключается в том, что для полного дожигания CO и C_xH_y необходим избыток кислорода, который замедляет процесс восстановления NO_x .

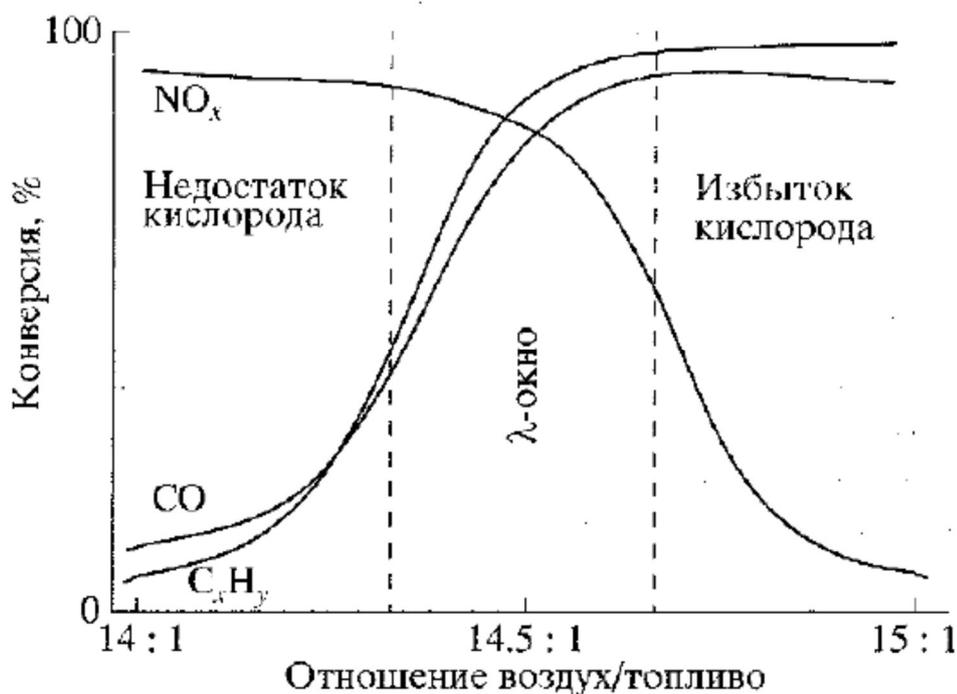


Рисунок 22. Зависимость конверсии CO, C_xH_y и NO_x от избытка воздуха в трехмаршрутных катализаторах [157].

Полное удаление экологически опасных компонентов (CO , C_xH_y и NO_x) при наличии эффективного катализатора может быть достигнуто путем регулирования соотношения воздух/топливо в области стехиометрических количеств кислорода и компонентов выхлопного газа. Диапазон этих значений, соответствующий наиболее полному превращению CO , C_xH_y и NO_x , принято условно называть « λ -окном» (рис. 22). Его ширина характеризует возможности данного катализатора [156, 157].

Наиболее изученным и наглядным является процесс окисления оксида углерода (II), протекающий по следующему механизму (рис. 23).

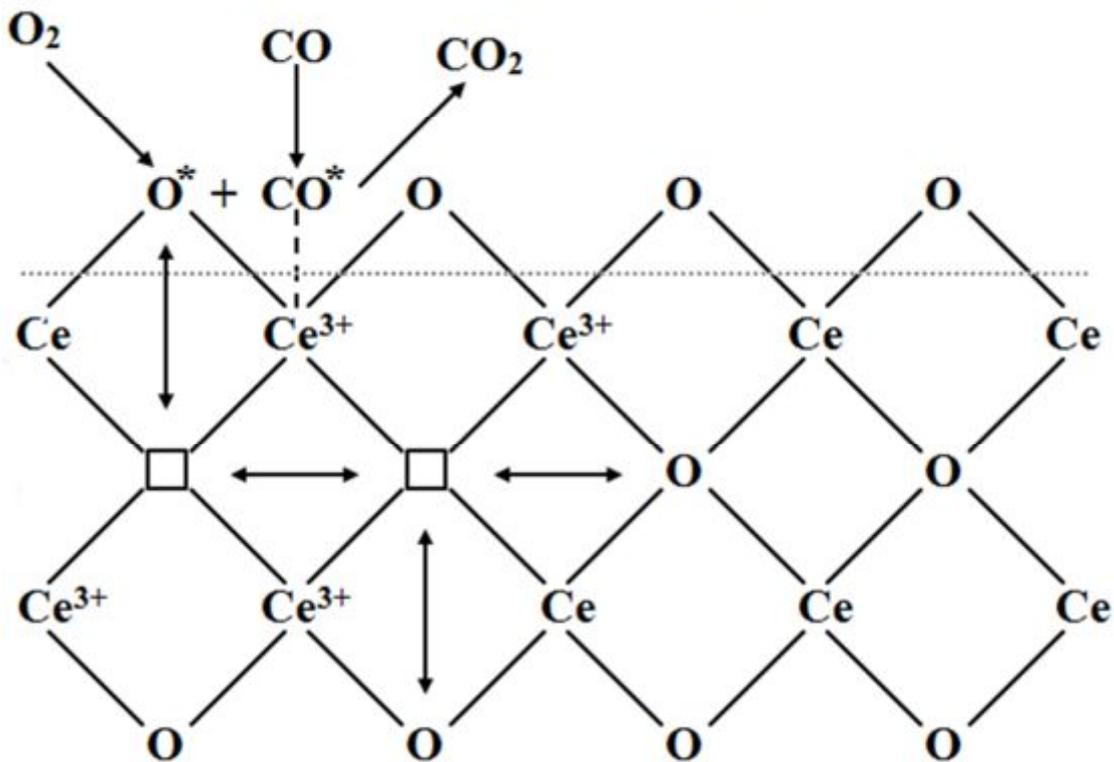
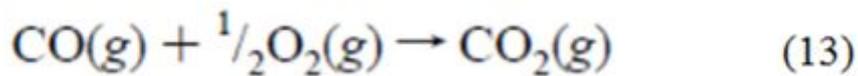
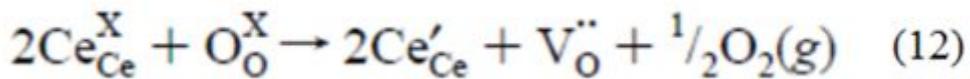


Рисунок 23. Механизм окисления CO кислородом на диоксиде церия.

Процесс описывается на основе механизма Марса-ван Кревелена [33], который подтверждается с помощью *in situ* инфракрасной спектроскопии – квадрупольной масс-спектрометрии (IR-QMS), используя изотоп $^{18}\text{O}_2$. При

начальном доминировании $C^{16}O_2$, образующемся в результате окисления CO с помощью кислорода решетки ($^{16}O_L$), далее в ходе реакции образуется меченый изотопами CO_2 вследствие «залечивания» вакансий кислородом из газовой фазы ($^{18}O_2$) (рис. 24).

Окисление CO в данной реакции может происходить тремя путями. Первый – окисление CO кислородом решетки диоксида церия, при этом образуется газообразный CO_2 , как это наблюдается в стационарной реакции. Из-за высокой скорости этого процесса нельзя получить промежуточную информацию с помощью ИК исследования. Второй путь – разложение карбонатных групп, связанных с восстановленным диоксидом церия. В этом случае CO_2 выделяется при окислении восстановленного диоксида церия кислородом воздуха. Образовавшиеся карбонатные группы (мостиковые или одиночные связи), связанные с восстановленным диоксидом церия, нестабильны в процессе окисления CO и не наблюдаются в ИК-спектре [158, 159].

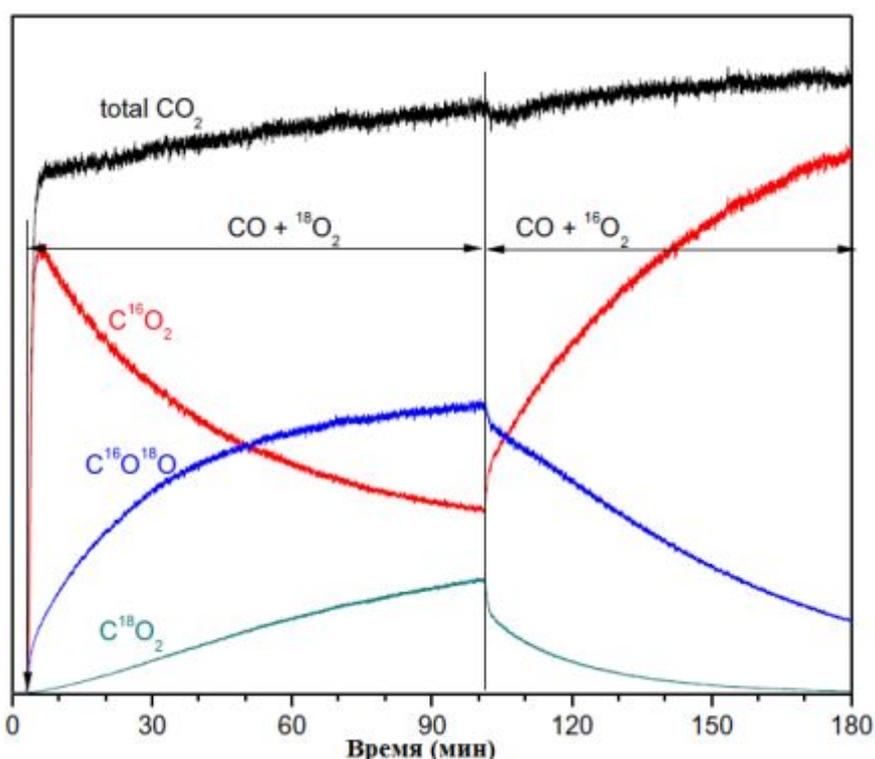


Рисунок 24. QMS-профиль в ходе реакции окисления CO с $^{18}O_2$ и дальнейшем переходе на $^{16}O_2$ при температуре 420°C [33].

При реализации процесса по третьему пути часть карбонатных групп, сформированная на поверхности окисленного диоксида церия, разлагается. Поскольку лишь часть карбонатных групп (монодентатная связь) подвергается изотопному обмену с очень низкой скоростью, эта доля может играть незначительную роль в реакции окисления СО. Большинство карбонатных групп не участвует в изотопном обмене и являются стабильными в реакции.

На каталитическую активность также влияют следующие параметры: кристаллическая плоскость, количество определенных кристаллических плоскостей, частота использования этих плоскостей, и, соответственно, форма частиц диоксида церия. Проанализировав большинство имеющихся в литературе данных по окислению монооксида углерода, можно сделать следующие выводы по каталитической активности [33, 100, 104, 105, 112, 160-166]:

1) каталитически активными являются следующие кристаллические плоскости диоксида церия: $(100) > (110) > (111)$, что связано с более высокой скоростью диффузии ионов кислорода решетки к поверхности;

2) частота использования кристаллических плоскостей имеет обратный порядок: $(100) < (110) < (111)$, это связано с количеством этих плоскостей в частице определенной формы;

3) учитывая активность и частоту использования кристаллических плоскостей, следует отметить, что форма получаемых частиц диоксида церия в конечном итоге будет определять каталитическую активность CeO_2 , которую можно расположить в следующий ряд по форме частиц: веретенообразные \approx стержни $>$ сферы \approx кубики $>$ октаэдры.

При добавлении оксидов металлов к диоксиду церия происходит увеличение каталитической активности – синергетический эффект. Наиболее значительный синергетический эффект происходит при добавлении оксидов марганца или меди в количестве до 10 мол.% металла в катализаторе $\text{CuO}(\text{Mn}_x\text{O}_y)\text{-CeO}_2$. Суть синергетического эффекта заключается в

следующем: учитывая восстановительную способность $\text{Cu}^{2+}(\text{Mn}^{4+})\text{-O-Ce}^{4+}$ группы, ионы металлов на поверхности могут быть восстановлены оксидом углерода, формируя поверхностные кислородные вакансии, сопровождающиеся образованием Cu^+ (Mn^{3+}) и соседними Ce^{3+} , таким образом, являясь адсорбционными центрами для CO и O_2 . Образовавшийся активный кислород вступает в реакцию с CO и «залечивает» кислородные вакансии [29, 167-169].

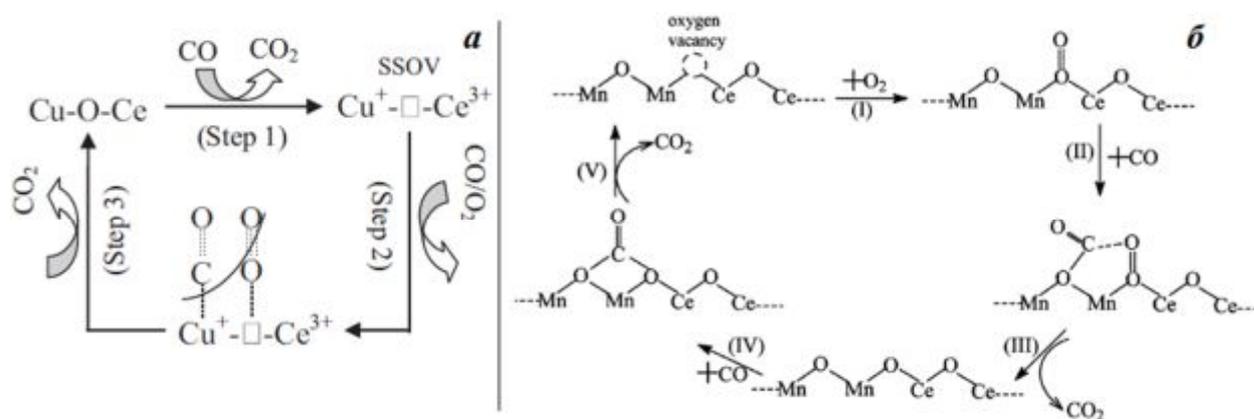


Рисунок 25. Механизм окисления CO кислородом на медно-цериевом (*a*) и марганец-цериевом (*б*) оксидных катализаторах [*a* – 167, *б* – 29].

Диоксид церия используют и в других каталитических реакциях: в органическом синтезе; фотокаталитическом разложении органических и неорганических примесей в водных растворах совместно с диоксидом титана; в паровой конверсии монооксида углерода; в паровом и сухом риформинге метана, парциальном окислении метана; в синтезе спиртов. Это связано с высокой подвижностью кислорода кристаллической решетки CeO_2 [7, 52, 170-178].

Перспективным является также применение диоксида церия в топливных элементах (SOFC), мембранах со смешанной электрон-ионной проводимостью, фильтрах УФ-излучения, электрохромных устройствах, солнечных батареях, солнцезащитных составах и в бионанотехнологиях в качестве антиоксиданта [9, 39, 42, 110, 179-191].

1.5. Выводы по литературному обзору и постановка задачи

На основании обзора литературы можно заключить, что диоксид церия является перспективным материалом, который можно использовать в различных областях. Основное применение – каталитические процессы, в частности, окисление оксида углерода кислородом воздуха. В имеющихся работах изучали окисление CO с его низким содержанием в газовой смеси (до 5-7 об.%), а работ с большой долей CO в смеси – обнаружить не удалось. В этой связи представляет интерес выявление каталитических возможностей материалов на основе диоксида церия при значительно большем содержании CO в исходной газовой смеси, например до 20 об.%, и чтобы полная конверсия происходила при низких температурах. Это расширит область применения такого катализатора: возгорание в помещениях, в домашних каминах и печках «буржуйках», где в результате форс-мажорных обстоятельств окисление до CO₂ происходить не будет, но установки, содержащие катализатор, способны сберечь здоровье и жизнь человека.

Разрабатываемые катализаторы должны иметь высокую удельную поверхность и определенную пористую структуру. В этой связи наиболее востребованными являются мезопористые материалы, в которых все поровое пространство может эффективно использоваться в ходе реакции, а также увеличит селективность реакции. Для получения таких систем перспективным является золь-гель метод, при котором путем изменения различных параметров синтеза: температуры, концентрации, добавления стабилизаторов и минерализаторов, позволит получать материалы с заданными свойствами. Поэтому, необходимо разработать метод целенаправленного синтеза мезопористых материалов на основе CeO₂.

Как было отмечено выше, для дополнительной стабилизации золь используют ацетилацетон, который, образуя хелатные комплексы, изменяет скорость гидролиза и поликонденсации. Однако его применение рассмотрено только в органических растворителях. Вероятно, следует исследовать

использование ацетилацетона и в водных растворах, а также необходимо детально изучить механизм образования частиц диоксида церия в таких условиях.

Альтернативным способом изменения условий золь-гель синтеза является добавление N-содержащих лигандов, которые будут выполнять две функции: участвовать в формировании диоксида церия при низких температурах (гидролизующий агент) и предотвращать укрупнение сформированных частиц (стабилизатор – Ст). В вышеупомянутых работах, в основном, используют высокомолекулярные соединения, которые относительно дорогие. В данной работе предложено использовать следующие низкомолекулярные лиганды: N,N-диметилоктиламин (ДМОА), тетраэтиламмоний гидроксид (ТЭАГ) и моноэтаноламин (МЭА). Их выбор обусловлен следующими условиями: МЭА является первичным аминосиртом (N,O-донор, т.е. дентатность 2), ДМОА – третичным амином с C₈-углеводородным радикалом, ТЭАГ – четвертичным амином и сильным основанием.

В литературе работ по применению ДМОА в золь-гель синтезе в качестве Ст обнаружить не удалось, поэтому представляет интерес изучить влияние этого лиганда на свойства получающихся систем.

ТЭАГ применяли в качестве темплата (структурообразующий агент) для создания силикатных молекулярных сит с высокой удельной поверхностью, однако, такие материалы были микропористые [192-195]. При синтезе оксидов металлов с помощью золь-гель или гидротермального методов в присутствии ТЭАГ в качестве гидролизующего агента показано, что можно получать стабильные золи за счет стерического эффекта углеводородного радикала тетраэтиламмония, адсорбированного на поверхности частиц. Однако ТЭАГ в полной мере не обеспечивает стабилизацию за счет стерического эффекта, как высокомолекулярные ПАВ, что приводит к агломерации частиц [196-199]. Пористая структура в данных композитах

исследована не была, или из-за добавки других ПАВ оценить влияние ТЭАГ не представлялось возможным.

В качестве Ст также может быть выбран МЭА, который является N,O-донорным лигандом. В зависимости от окружения центрального атома, т.е. наличия других лигандов, МЭА может быть как монодентатным (O- или N-донор), так и бидентатным (O, N-донор) (рис. 26) [200-202].

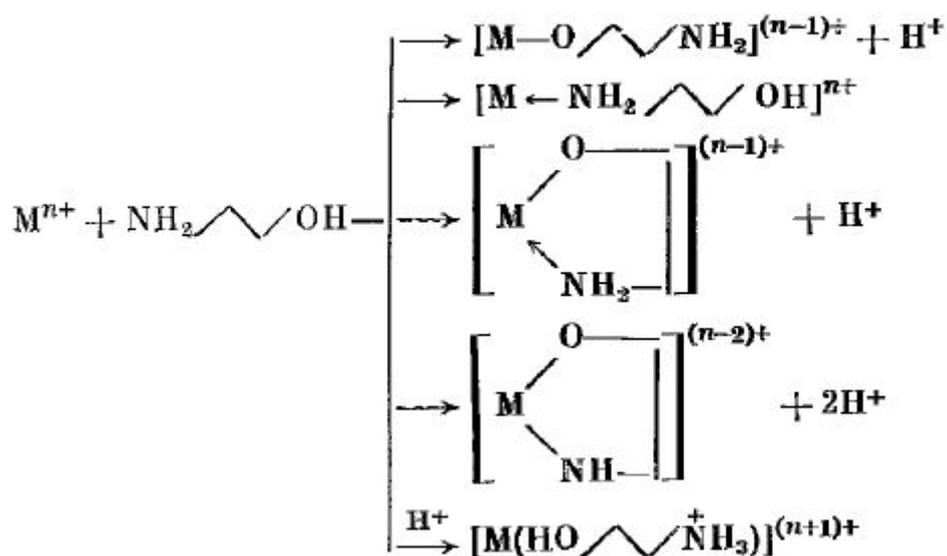


Рисунок 26. Возможные способы формирования комплексов с МЭА [200].

Как было показано [203], при взаимодействии карбоксилатов церия с моноэтаноламином, можно получить как гели, так и осадки. Гидролиз соединений церия (III) при взаимодействии с МЭА сопровождается окислением до церия (IV). Так, в спектре раствора присутствуют пики ионов гидроксокомплексов, содержащих МЭА, например, $[\text{Ce}(\text{OH})(\text{MЭА-N})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{MЭА})]^+$, $[\text{Ce}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2(\text{MЭА})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, $[\text{Ce}(\text{OH})(\text{MЭА-N})_2]^+$. При замене нитрата на ацетат в структуре комплексов не происходит существенных изменений. В целом, карбоксилатные лиганды не оказывают определяющего влияния на состав ионов, содержащих Ce^{4+} . В спектрах растворов как с ацетатными, так и пивалатными лигандами (Piv) доминируют ионы $[\text{Ce}(\text{OH})(\text{MЭА-N})_2]^+$, $[\text{Ce}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, $[\text{Ce}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2(\text{MЭА})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$. Увеличение количества МЭА в растворах сопровождается увеличением

содержания МЭА в гидроксоионах. В спектре раствора комплекса $[\text{Ce}(\text{Piv})_3(\text{МЭА})]$ наиболее значимыми являются разнолигандные комплексы Ce(III): $[\text{Ce}(\text{Piv})_2(\text{МЭА})_2]^+$, $[\text{Ce}(\text{Piv})_3(\text{МЭА-Н})]^+$, $[\text{Ce}_2(\text{Piv})_4(\text{МЭА-Н})]^+$. Гидролиз и окисление Ce^{3+} протекают и в этом случае – обнаружены гидроксокомплексы состава $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})(\text{МЕА})_2]^+$. Получающимся гелям можно приписан общий состав $[\text{Ce}(\text{Carb})_{4-x}(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_y(\text{МЭА})_w(\text{H}_2\text{O})_z]$, где значение коэффициентов x , y , w , z зависят от состава растворов и режима термообработки. Поэтому разнолигандные комплексы по-разному будут вести себя в условиях золь-гель синтеза, что даст возможность получать как частицы с разной формой, так и материалы с разной пористостью [204-207].

Таким образом, данная работа направлена на получение мезопористых материалов на основе CeO_2 золь-гель методом и изучение их свойств. Для достижения этой цели предложено использовать различные лиганды: ацетилацетон, диметилноктиламин, тетраэтиламмоний гидроксид и моноэтаноламин. Путем изменения условий синтеза, а именно, изменением типа и количества добавляемых лигандов будет показана возможность их применения в золь-гель синтезе мезопористых систем, а также будут установлены закономерности формирования и роста частиц CeO_2 в данных условиях.

Глава 2. Экспериментальная часть

В качестве исходных реактивов для синтеза нанокристаллического диоксида церия в работе использовали: нитрат церия (III) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), ацетат церия (III) $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), ацетилацетонат церия (III) $\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), нитрат меди (II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (х.ч.), метанол CH_3OH (х.ч.), N,N-диметилоктиламин $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{N}$ (Acros), тетраэтиламмоний гидроксид $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{NO}$ (Fluka), моноэтаноламин $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$ (х.ч.), 25 % водный раствор аммиака (о.с.ч.), ацетилацетон $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ (ч.), деионизованная вода. Реактивы дополнительной очистке не подвергались. При проведении экспериментов использовались только свежеприготовленные растворы.

2.1. Синтез нанокристаллических оксидов CeO_2 и CuO-CeO_2

2.1.1. Получение диоксида церия

При перемешивании и одновременном подогреве (90°C) на магнитной мешалке были приготовлены 0,05 М водные растворы нитрата или ацетата церия. Смесь диметилоктиламина (ДМОА), тетраэтиламмоний гидроксида (ТЭАГ) или моноэтаноламина (МЭА), ацетилацетона (НАсАс) и этанола получали при перемешивании и одновременном подогреве (60°C). Ацетилацетон и соль церия брали в отношении НАсАс/Ce=2,4 (мольное), причём отношение стабилизатора и металла составляло Ст/Ce=0,67-20 (мольное). Соотношение содержания воды и этанола было $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=32$ (мольное). Полученные растворы смешали при 90°C до образования коллоида, и далее выпаривали при температуре 95°C , до того момента, когда смесь загустела. Полученный гель высушили при 100°C в течение 12 часов и прокалили по ступенчатому графику до 500°C в течение 5 часов.

Часть свежеприготовленных коллоидных растворов, полученных из нитрата церия, подвергли старению в автоклаве при 95°C в течение 12 часов, гидротермальной обработке при температуре 130°C в течение 3 часов, быстрой высокотемпературной обработке (500°C).

Гидротермальную обработку и старение зольей проводили в автоклаве Autoclave Engineers при аутогенном давлении. Полученную суспензию отфильтровали при комнатной температуре, и также подвергли термообработке как описано выше.

Быструю высокотемпературную обработку проводили следующим образом: полученный свежий золь или гель из нитрата церия поместили в разогретую печь до 500°C и прокалили при этой температуре в течение 2 часов.

Из ацетилацетоната церия получали другим методом. Исходную соль растворили в метаноле при перемешивании и одновременном подогреве (55°C). Концентрация церия составила 0,015 М. Потом добавляли стабилизатор, причём мольное отношение стабилизатора и металла составляло $St/Ce=1-20$. Далее к раствору добавляли деионизованную воду или водный раствор аммиака ($CH_3OH/H_2O(NH_3-H_2O)=2$ (об.)). Мольное отношение аммиака к церию составило 4. Потом полученный раствор перемешали при 70°C до образования коллоида, и далее выпарили при температуре 95°C, до того момента, когда смесь загустела. Полученный гель сушили при 100°C в течение 12 часов и прокалили по ступенчатому графику до 500°C в течение 5 часов.

Обозначения образцов диоксида церия, типа X-X3-xx, следует понимать так: первая буква означает исходную соль церия, вторая буква с цифрой – тип стабилизатора и его мольное отношение к церию (St/Ce), третья – особые условия синтеза.

Таблица 2. Условные обозначения образцов, полученных из нитрата или ацетата церия с помощью золь-гель метода

Условные обозначения образцов	Стабилизатор	Ст/Се	Добавление НАсАс
Н-Д1	ДМОА	1	-
Н-Д1-с	ДМОА	1	-
Н-Д1-вз	ДМОА	1	-
Н-Д1-вг	ДМОА	1	-
А-Д1	ДМОА	1	-
Н-Д5	ДМОА	5	-
Н-Д10	ДМОА	10	-
Н-Д15	ДМОА	15	-
Н-Д20	ДМОА	20	-
Н-Д0,67-ас	ДМОА	0,67	+
Н-Д1-ас	ДМОА	1	+
Н-Д2-ас	ДМОА	2	+
Н-Т1	ТЭАГ	1	-
А-Т1	ТЭАГ	1	-
Н-М1	МЭА	1	-
А-М1	МЭА	1	-
<p>Обозначения: Н – исходная соль нитрат церия, А – исходная соль ацетат церия, Д – ДМОА, Т – ТЭАГ, М – МЭА, ас – НАсАс, с – золь подвергали старению, быстрая высокотемпературная обработка: вз – золя, вг – геля</p>			

Таблица 3. Условные обозначения образцов, полученных из ацетилацетоната церия с помощью золь-гель метода

Условные обозначения образцов	Стабилизатор	Ст/Се
Ас-Д1	ДМОА	1
Ас-Д2	ДМОА	2
Ас-Д5	ДМОА	5
Ас-Д5-ам	ДМОА	5
Ас-Д10	ДМОА	10
Ас-Д15	ДМОА	15
Ас-Д20	ДМОА	20
Ас-Д1-эт	ДМОА	20
Ас-Т1	ТЭАГ	1
Ас-М1	МЭА	1
Обозначения: Ас – исходная соль ацетилацетонат церия, ам – был добавлен водный раствор аммиака, эт – в качестве растворителя использовали этанол		

Таблица 4. Условные обозначения образцов, полученных из нитрата церия с помощью гидротермальной обработки

Условные обозначения образцов	Стабилизатор	Ст/Се	Добавление НАсАс
Н-Д1-г	ДМОА	1	-
Н-Д1-ас-г	ДМОА	1	+
Н-Т1-г	ТЭАГ	1	-
Н-Т1-ас-г	ТЭАГ	1	+
Н-М1-г	МЭА	1	-
Н-М1-ас-г	МЭА	1	+
Обозначения: г – гидротермальная обработка золя			

2.1.2. Получение медно-цериевых оксидных композитов

При перемешивании и одновременном подогреве (90°C) на магнитной мешалке был приготовлен 0,05 М водный раствор нитрата церия. Смесь N,N-диметилоктиламина (ДМОА), ацетилацетона (НАсАс) и этанола получили также при перемешивании и одновременном подогреве (60°C). Соотношение содержания воды и этанола составило 10:1 по объему. Затем растворы смешивали, получив при этом водно-органическую фазу, а затем при дальнейшем перемешивании (90°C) довели состояние смеси до образования коллоида. Аналогичный порядок действий проводили и с нитратом меди. Количество взятой меди, соответственно и концентрацию, изменяли при постоянном исходном объеме раствора. Получили образцы со следующими мольными отношениями: НАсАс/Ce=НАсАс/Cu=2,4 и ДМОА/Ce=ДМОА/Cu=1, Cu/Ce=0,2-2.

Таблица 5. Условные обозначения медно-цериевых оксидных образцов

Условные обозначения образцов	Cu/Ce	Добавление НАсАс
Cu-0,2	0,2	-
Cu-0,2-ас	0,2	+
Cu-0,3	0,333	-
Cu-0,3-ас	0,333	+
Cu-0,5	0,5	-
Cu-0,5-ас	0,5	+
Cu-1	1	-
Cu-1-ас	1	+
Cu-2	2	-
Cu-2-ас	2	+

Смесь коллоидных растворов выпарили при температуре 95°C до того момента, когда смесь загустела. Полученный гель сушили при 100°C в течение 12 часов и далее прокалили по ступенчатому графику при 500°C в течение 5 часов.

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

2.2. Методы исследования

2.2.1. Рентгенофазовый анализ

РФА проводили на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α или CoK_α излучение) при скорости вращения гониометра 1-2 град./мин. Идентификацию проводили с использованием базы данных JCPDS. Средний размер кристаллитов рассчитывали методом Селякова-Шерера, при этом брали среднее уширение дифракционных максимумов (111), (200), (220), (311) после вычитания инструментального уширения, используя германий в качестве стандарта [208, 209]. Относительная погрешность определения размеров кристаллитов составила не более 5%. Количественный фазовый анализ был рассчитан методом Ритвельда, т.е. полнопрофильной аппроксимацией всего экспериментального спектра. Модельной (подгоночной) функцией является линейная комбинация расчетных спектров фаз и полиномиального фона. В случае рентгеновски дисперсной смеси фаз (когда включения фаз прозрачны для рабочего излучения) оптимальный коэффициент при расчетном спектре каждой фазы пропорционален объемной доле этой фазы в компактированном образце.

2.2.2. Термический анализ

Термогравиметрический и дифференциальный сканирующий калориметрический анализы проводили на термоанализаторе Netzsch STA

449 F3. Образцы нагревали до 900°C со скоростью 10°C/мин в потоке воздуха 260 мл/мин.

2.2.3. Низкотемпературная адсорбция азота

Измерение удельной поверхности и пористости порошкообразных образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на установках Micromeritics TriStar 3000 и Quantachrome Nova 2200. Удельную поверхность определяли многоточечным методом Брунауэра-Эммета-Теллера (ВЕТ), а распределение пор по размерам – Баррета-Джойнера-Халенда (ВЖН) по кривым десорбции азота. Тип изотерм адсорбции, петель гистерезиса и форму пор классифицировали в соответствии с рекомендациями ИЮПАК [210, 211]. Перед измерением образцы дегазировали при температуре 110°C в течение 2 часов.

2.2.4. Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия

Морфологию синтезированных образцов изучали методом СЭМ на электронном микроскопе TESCAN VEGA II SBU LEO 1420, оснащенном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA Energy 300 (предназначен для регистрации рентгеновского излучения, которое формируется при взаимодействии электронного пучка с поверхностью образца), при ускоряющем напряжении 5-30 кВ, и ПЭМ на электронном микроскопе Philips EM-301, Omega Leo-912AB или JEOL JEM-1011 при ускоряющем напряжении 100 кВ.

2.2.5. ИК-спектроскопия с Фурье преобразованием

ИК-спектры отражения снимали на спектрометре Thermo Nicolet AVATAR330 FT-IR в диапазоне 400-4000 см⁻¹ с разрешением 0,9 см⁻¹.

Образцы с KBr спрессовали в форме таблеток. Анализ спектров проводили с использованием справочных и литературных данных.

2.2.6. Ядерный магнитный резонанс

ЯМР-спектры регистрировали на импульсном ЯМР спектрометре высокого разрешения с Фурье-преобразованием Bruker AVANCE 400. Съёмку 0,5 мл раствора проводили при комнатной температуре на ядрах ^1H (400,13 МГц) и ^{13}C (100,6 МГц), в качестве растворителя использовали дейтерированный диметилсульфоксид (d₆-ДМСО). При съёмке спектра ^{13}C использовали широкополосное подавление ^1H . Химические сдвиги ^1H и ^{13}C приведены относительно тетраметилсилана (ТМС).

2.2.7. Масс-спектрометрия

Масс-спектрометрический анализ осуществляли с помощью времяпролетного MALDI-TOF масс-спектрометра Bruker UltraFlex 2, оснащенного азотным лазером с длиной волны 337 нм и энергией 110 мкДж. Все измерения проводили в линейном режиме, детектируя положительные и отрицательные ионы. Диапазон масс 10-5000 Да. Масс-спектры регистрировали при энергии лазера 80-95% от максимальной. “Выстрелы” лазера проводили в различные участки исследуемого образца. На поверхность мишени из нержавеющей стали помещали исследуемый образец (золь или раствор). На основании молекулярно-массовой картины изотопного распределения рассчитывали формулы предполагаемых соединений, соответствующих соотношениям m/z. Точность измерения масс составляла $\pm 0,5$ Да.

2.2.8. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали на спектрометре Kratos XSAM-800. В качестве источника возбуждения применяли магниевый анод с энергией характеристического излучения $MgK_{\alpha}=1253,6$ эВ. Мощность, выделяемая на аноде во время регистрации спектров, не превышала 90 Вт. Фон, обусловленный вторичными электронами и фотоэлектронами, потерявшими энергию, был аппроксимирован прямой линией. Измерения проводили при давлении $\sim 5 \cdot 10^{-8}$ Па. Образцы закрепляли на титановом держателе. Регистрация спектров проводилась при комнатной температуре. Калибровку спектрометра осуществляли по пикам Au $4f_{7/2}$ и Ni $2p_{3/2}$, энергии которых соответствовали 84,0 и 852,7 эВ. Учет поверхностной зарядки проводился по сателлитному пику в спектре Ce $3d$, которому была приписана энергия 916,7 эВ [212, 213].

2.2.9. Каталитическая активность

Каталитическую активность полученных образцов в реакции окисления CO исследовали в проточном микрореакторе с внутренним диаметром 6 мм. Схема лабораторной установки для исследования кинетики окисления оксида углерода приведена на рис. 27. Измерение концентраций оксида углерода (II), кислорода и азота на выходе реактора проводили с помощью газового хроматографа Varian 450GC с детектором по теплопроводности (ДТП). Была использована капиллярная колонка с внутренним диаметром 0,53 мм и длиной 25 м с молекулярными ситами 5А. Регенерацию колонки проводили при температуре 150°C в течение 1 ч. Анализ осуществляли в изотермическом режиме при температуре 60°C .

Использованная 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. Для испытания брали 0,15 г порошка катализатора.

Конверсию оксида углерода (II) x рассчитывали по формуле:

$$x = \frac{[CO]_{ИСХ} - [CO]_{ТЕК}}{[CO]_{ИСХ}} \cdot 100\% ,$$

где $[CO]_{ИСХ}$ – начальная концентрация СО в исходной смеси, об.%,
 $[CO]_{ТЕК}$ – текущая концентрация СО, об.%.
 Относительное стандартное отклонение составляло не более 2 % для каждого определяемого компонента.

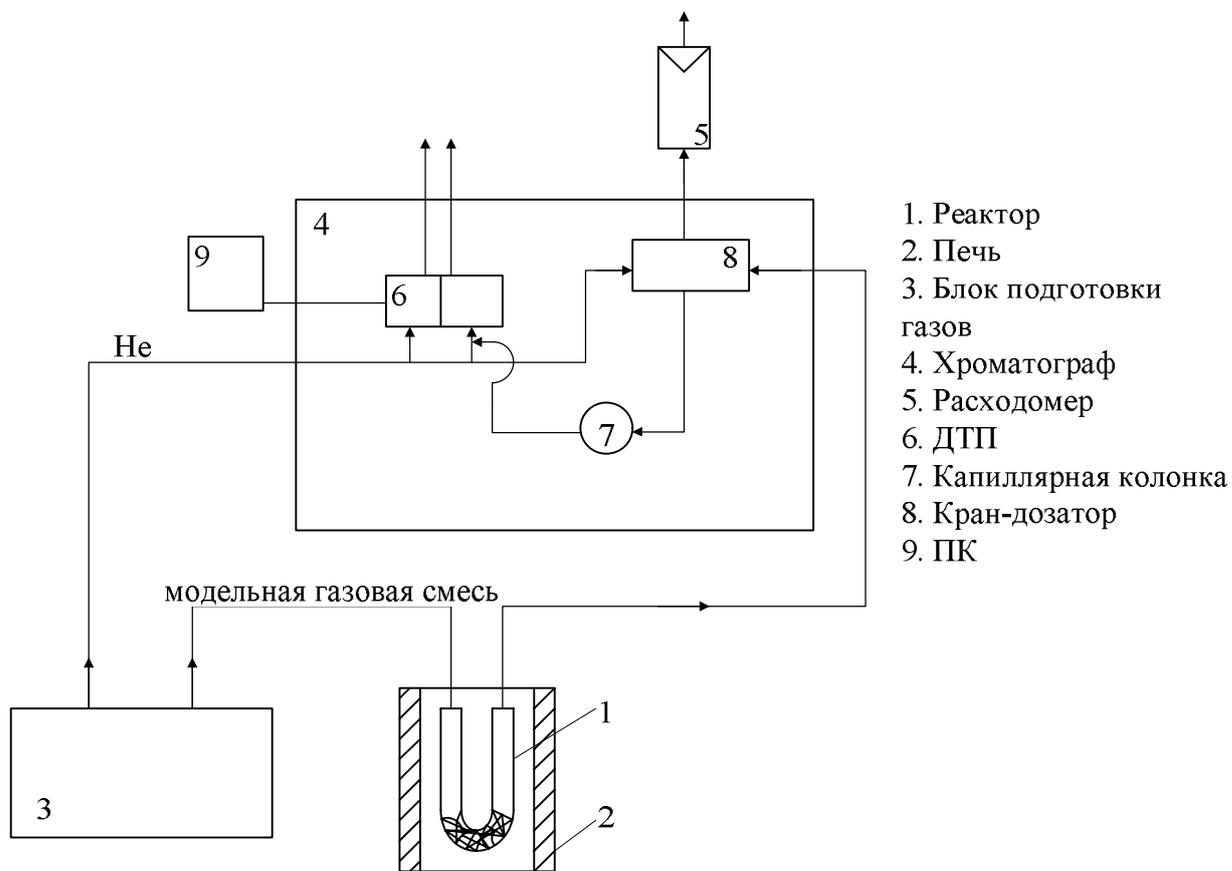


Рисунок 27. Схема проточной экспериментальной установки.

Глава 3. Результаты и их обсуждение

3.1. Структура и морфология нанокристаллического диоксида церия

Все полученные образцы CeO_2 имели кубическую структуру типа флюорита с периодом кристаллической решетки 5,408-5,410Å. На рис. 28 приведены типичные дифрактограммы для образцов Н-Д1, А-Д1, Ас-Д1, Н-Д1-г.

Основные характеристики синтезированных порошков CeO_2 представлены в табл. 6.

3.1.1. Влияние исходной соли церия на морфологию CeO_2

Установлено, что исходная соль трехвалентного церия влияла на физико-химические характеристики получаемого нанокристаллического диоксида церия. Так средний размер кристаллитов (табл. 6), по данным РФА, для образцов Н-Д1, А-Д1, Ас-Д1, полученных из нитрата, ацетата и ацетилацетоната, был 12, 9 и 9 нм, соответственно.

Форма кривых адсорбции для образцов (рис. 29а) соответствует IV типу по ИЮПАК, типичной для мезопористой структуры. При этом, как видно на рис. 29б, порошкам А-Д1 и Ас-Д1 соответствует узкое распределение пор по размеру – 3-4 нм, а Н-Д1 – широкое распределение – 5-12 нм.

Диоксид церия, полученный из ацетилацетоната церия, имеет наименьшую удельную поверхность среди рассмотренных 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 (имеются 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, все рассмотренные порошки состояли из агрегатов (рис. 30), при этом на микрофотографиях различимы отдельные частицы с размерами 5-12 нм, что соответствует данным рентгеновской дифракции (табл. 6).

Если свежеприготовленный золь Н-Д1 подвергали старению в автоклаве при 95°C в течение 12 часов и аутогенном давлении, то оказалось, что размер кристаллитов, а также удельная поверхность сопоставимы у образцов без старения золь (Н-Д1) и при старении золь (Н-Д1-с). Однако старение повлияло на пористую структуру – привело к изменению петли гистерезиса с Н3 на Н2 и сужению распределения пор по размерам (рис. 29). Поэтому в образце Н-Д1-с содержатся частицы почти одного размера, которые будут образовывать цилиндрические поры (6-8 нм).

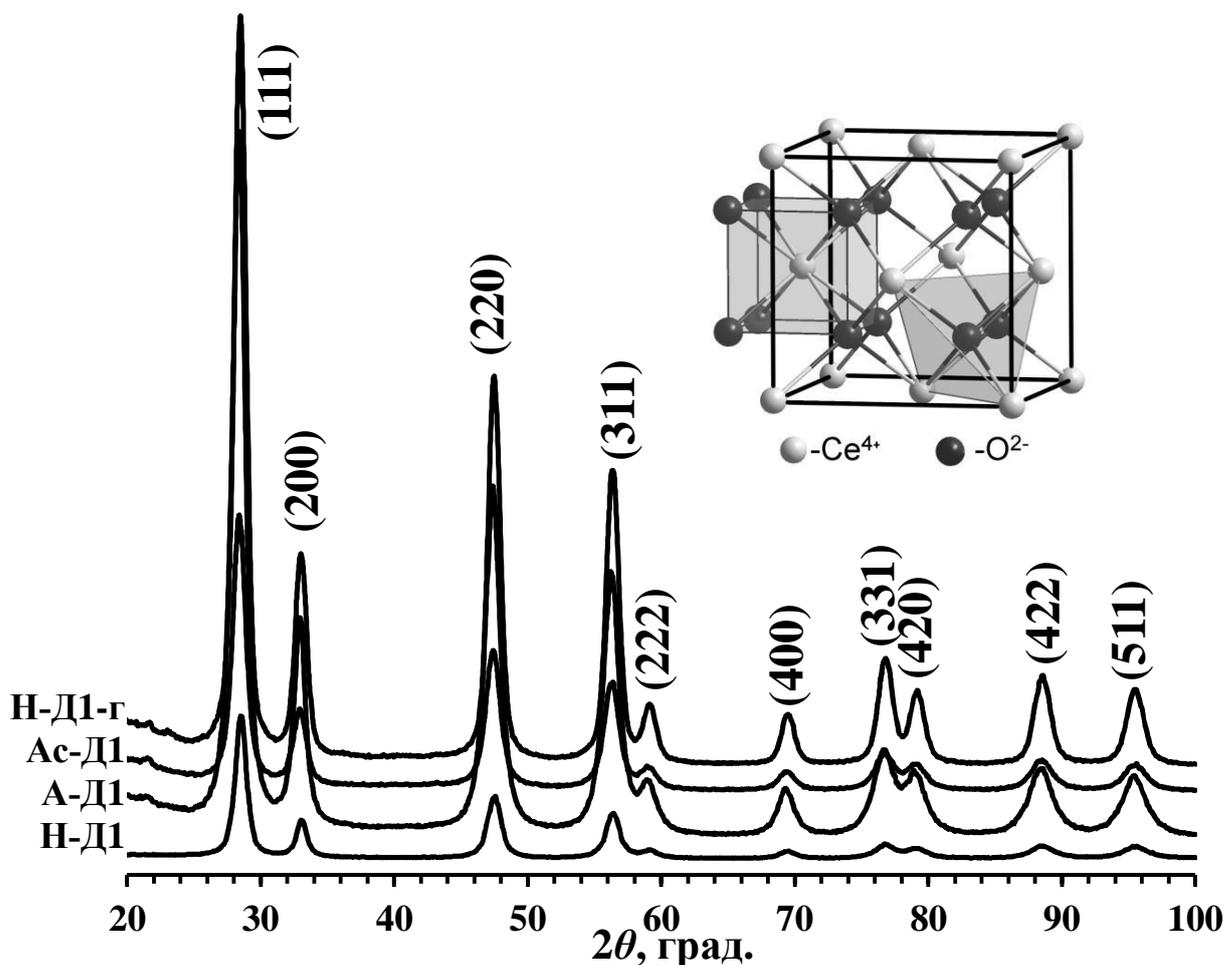


Рисунок 28. Дифрактограммы порошков CeO₂.

Таблица 6. Основные характеристики полученных порошков CeO_2

Образец	Средний размер кристаллитов, нм	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
Н-Д1	12	91
Н-Д1-с	12	85
Н-Д1-вз	13	20
Н-Д1-вг	17	31
А-Д1	9	113
Н-Д5	25	36
Н-Д10	22	49
Н-Д15	19	-
Н-Д20	18	71
Н-Д0,67-ас	44	10
Н-Д1-ас	45	8
Н-Д2-ас	37	15
Н-Т1	15	61
А-Т1	8	129
Н-М1	21	23
А-М1	11	49
Ас-Д1	9	39
Ас-Д2	9	31
Ас-Д5	9	27
Ас-Д5-ам	17	26
Ас-Д10	11	37
Ас-Д15	13	-
Ас-Д20	8	11
Ас-Д20-эт	5	-
Ас-Т1	8	100
Ас-М1	8	125
Н-Д1-г	12	89
Н-Д1-ас-г	15	-
Н-Т1-г	11	94
Н-Т1-ас-г	15	65
Н-М1-г	12	89
Н-М1-ас-г	15	50

Изучено воздействие термоудара. Свежеполученный золь (образец Н-Д1-вз) или гель (образец Н-Д1-вг) сразу помещали в печь при 500°C и прокаливали в течение 2 ч. Это значительно отразилось на формировании пористой структуры и величине удельной поверхности (табл. 6, рис. 29), при этом размер частиц образца Н-Д1-вз ниже, чем у Н-Д1-вг. Это связано с локальным временным понижением температуры в золе за счет более интенсивного испарения (количественно). Форма петель гистерезиса остается НЗ, в отличие от образца Н-Д1-с. 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, которое было 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.

Наряду с метанолом в качестве растворителя при синтезе золь-гель методом из ацетилацетоната церия использовали и этанол. Так как растворимость исходной соли меньше в этаноле, то было увеличено количество введенного стабилизатора: ДМОА/Се=20. Установлено, что при этом происходит уменьшение размера получаемых кристаллитов: Ас-Д20 – 8 нм, Ас-Д20-эт – 5 нм. Такое уменьшение можно связать с увеличением длины углеводородного радикала. Как было показано ранее [214], при увеличении длины углеводородного радикала спирта, который используется как растворитель, происходит уменьшение размера частиц как за счет стерического эффекта молекул растворителя, так и потому что при выпаривании растворителя соотношение спирт/вода у оставшегося золя выше в случае использования этанола, чем при использовании метанола, а это влияет на вязкость и диэлектрическую проницаемость раствора, а значит

на скорость диффузии «строительного материала» частиц и, соответственно, на размер получаемых частиц.

Для образца, полученного из ацетилацетоната церия, было изучено влияние добавления водного раствора аммиака, а значит увеличение рН среды и скорости гидролиза церия. Чтобы не происходило выпадение осадка, было увеличено количество стабилизатора ДМОА до мольного отношения $Ст/Сe=5$.

Можно отметить, что при увеличении скорости гидролиза происходит увеличение размера частиц в 2 раза при неизменной площади поверхности (табл. 6, образцы Ас-Д5 и Ас-Д5-ам). При добавлении к раствору соли церия водного раствора аммиака, происходило частичное выпадение белого осадка $Сe(OH)_3$, однако с течением времени этот осадок растворялся, причем выпадения осадка при добавлении только деионизованной воды не наблюдалось. Можно предположить, что рост частиц в таких условиях синтеза происходил следующим образом: выпавший осадок, а также наиболее мелкие частицы, находящиеся в золе (размеры таких частиц не более 1 нм), растворялись, а более крупные частицы становились центрами кристаллизации, что приводило к их укрупнению. Также увеличение размеров частиц, по-видимому, связано с перезарядкой адсорбционного слоя мицелл диоксида церия в золе: часть мицелл имеет положительный адсорбционный слой ($Сe^{3+}$, NR^+ , NH_4^+), а некоторая часть перезарядается (OH^-), таким образом, приводя к более интенсивному процессу коагуляции.

Следует также отметить изменение форм петель гистерезиса (рис. 29): переход от формы Н4 (Ас-Д5) к форме Н2+Н3 (Ас-Д5-ам), причем поры имеют более узкое распределение по размеру 3,5-4 нм.

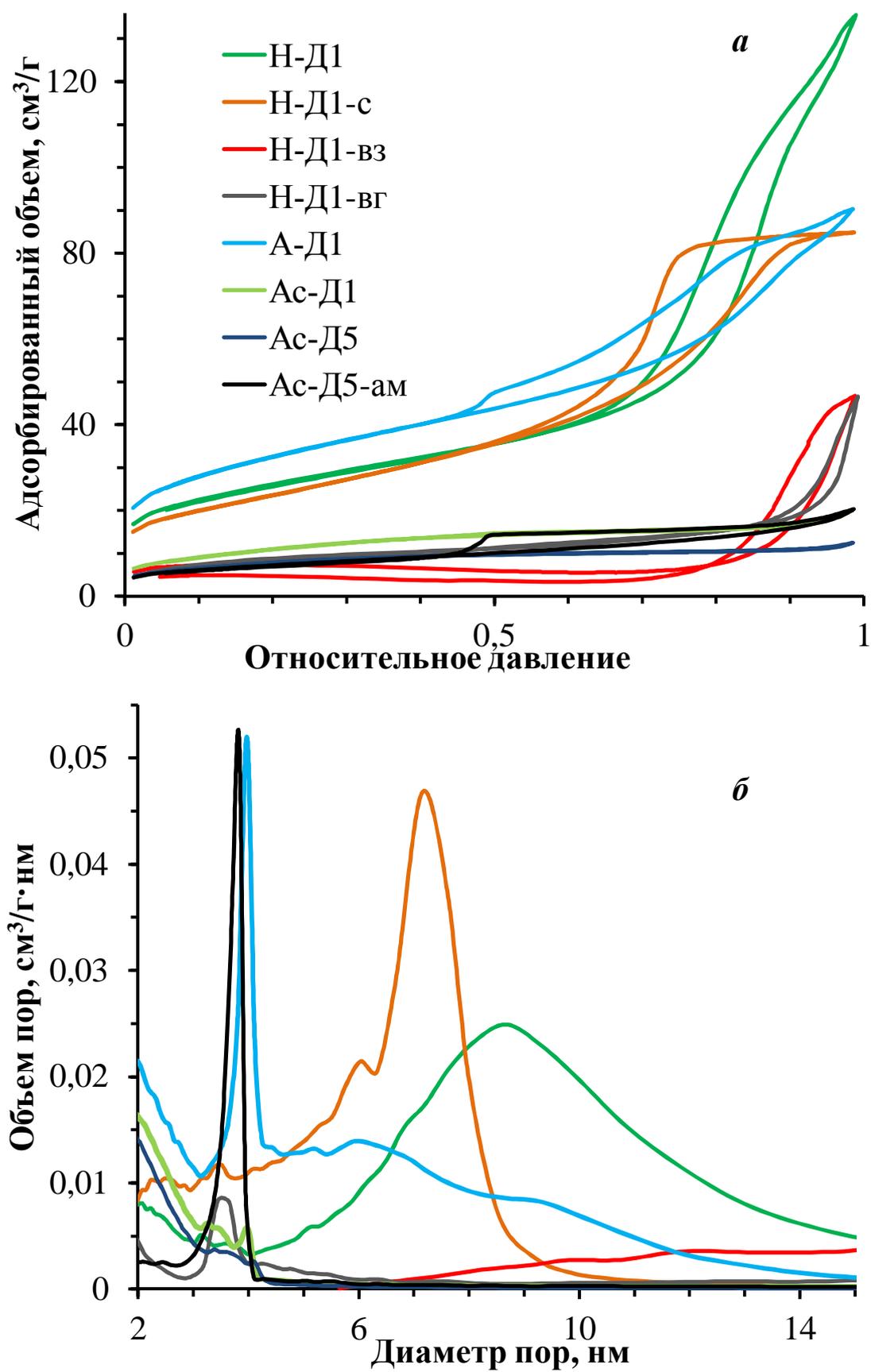


Рисунок 29. Изотермы адсорбции (а) и распределение пор по размерам (б).

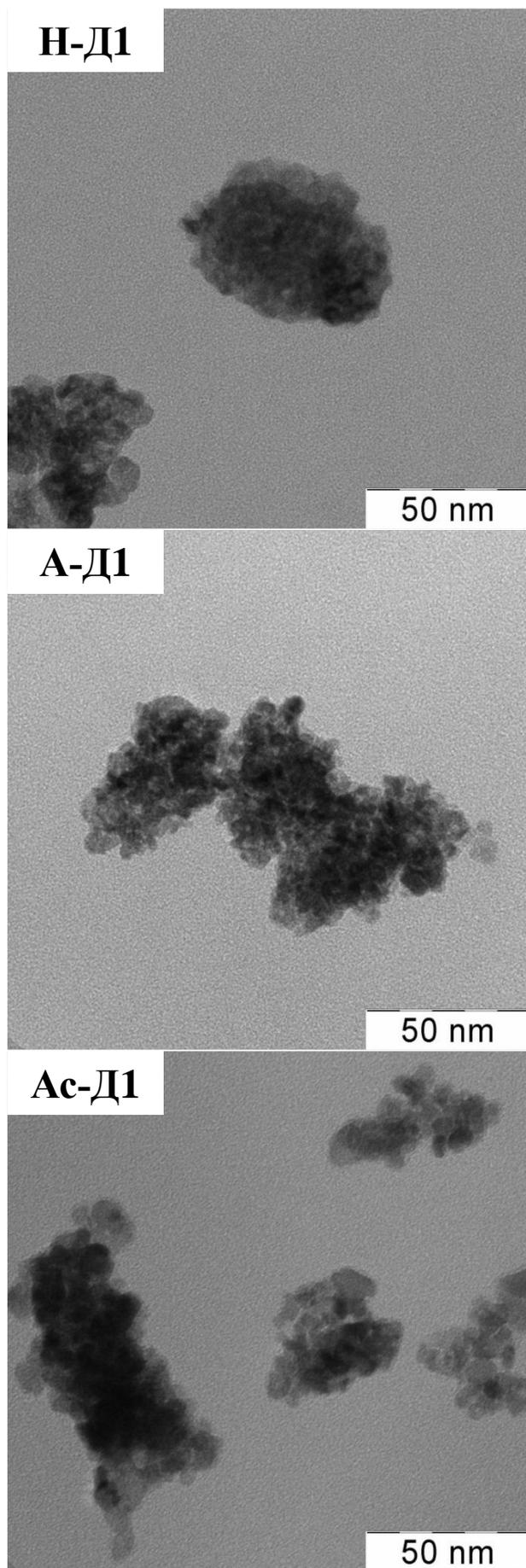


Рисунок 30. Микрофотографии ПЭМ порошков CeO₂.

3.1.2. Зависимость размера частиц и пористой структуры от количества и типа стабилизатора

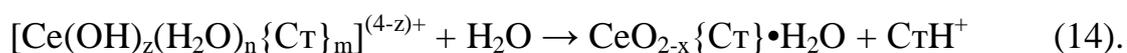
На примере ДМОА изучено влияние количества добавляемого стабилизатора золя на основные характеристики получаемого CeO_2 .

При мольном отношении ДМОА/Ce=0,67-2 и наличии НАсАс свойства получаемых порошков диоксида церия образцов Н-Д0,67-ас, Н-Д1-ас, Н-Д2-ас были близки (табл. б): размер кристаллитов составлял 40 ± 5 нм, удельная поверхность была 10-15 $\text{м}^2/\text{г}$. Они имеют узкое распределение пор по размерам в 3-4 нм (рис. 31б), при этом поры имеют щелевидную форму (петля гистерезиса НЗ). Полученные образцы состояли из крупных агрегатов до 250 нм, а отдельные частицы были 30-50 нм (рис. 32).

При сравнении в более широком мольном отношении ДМОА/Ce, можно отметить нелинейный характер зависимости размера частиц от мольного отношения ДМОА/Ce (рис. 33), причем зависимость для образцов, полученных из нитрата и ацетилацетоната церия, различная.

Основная защита наночастиц золя приходится на структурную составляющую выбранных стабилизаторов (стерический фактор), помимо двойного электрического слоя у частиц.

Поскольку стабилизатор способствует гидролизу ионов церия за счет депротонирования промежуточных комплексов по следующей реакции:



Таким образом, данные стабилизаторы выполняют две функции: первая – участие в формировании диоксида церия при низких температурах (50-90°C) в условиях синтеза, а вторая – предотвращают укрупнение сформировавшихся частиц.

Поэтому различие в размере частиц и их пористой структуре можно объяснить изменением количества стабилизатора-гидролизующего агента. 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 при ДМОА/Се=10-20 может быть связано с повышением вязкости раствора [215], которое приводит к уменьшению коэффициента диффузии и размера частиц золя.

Можно предложить и другое объяснение такой зависимости: следует учитывать и возможное образование мицелл ДМОА в растворе, влияющих на размер и форму частиц. На основе данных фазовой диаграммы вода-диметилдиоктиламмоний хлорид [216] можно предположить, что при ДМОА/Се=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 (рис. 34б), 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 (рис. 35) не зависели от количества добавляемого стабилизатора (щелевидные поры размером 2-4 нм), что обусловлено влиянием АсАс-группы (гл. 3.1.3).

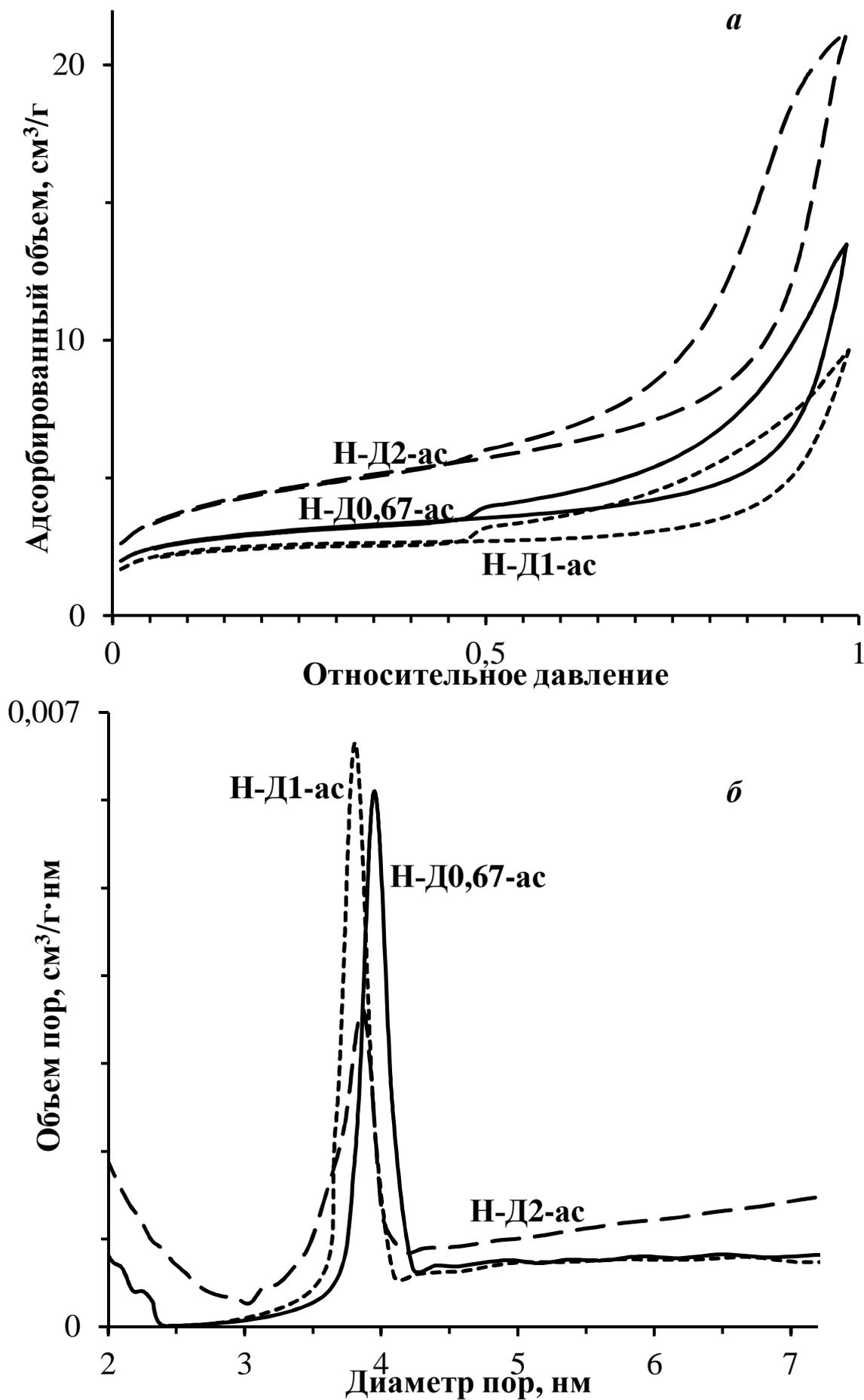


Рисунок 31. Изотермы адсорбции (а) и распределение пор по размерам (б).

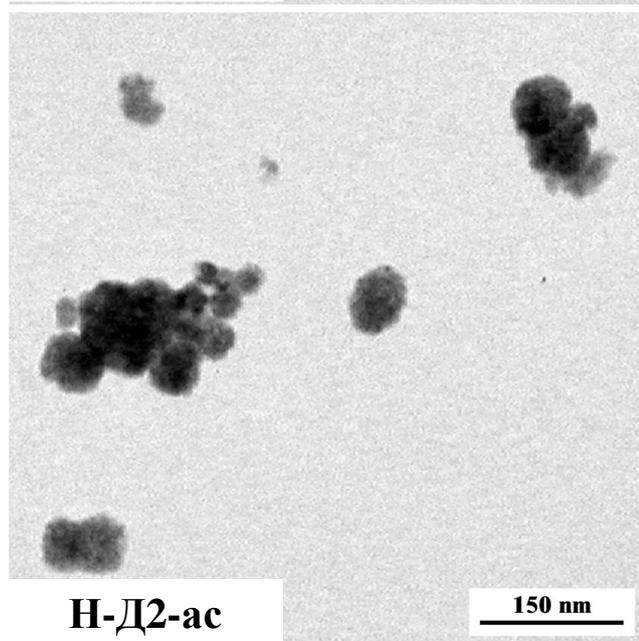
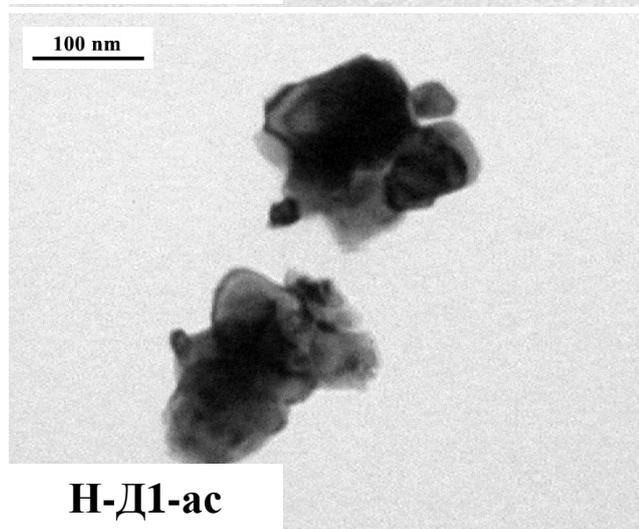
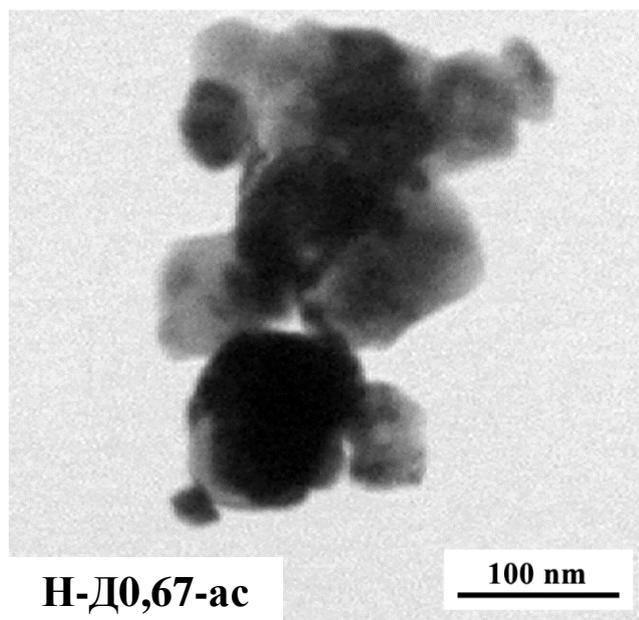


Рисунок 32. Микрофотографии ПЭМ порошков CeO₂.

Изучено влияние различных низкомолекулярных стабилизаторов (Ст) золей: ДМОА, ТЭАГ и МЭА.

На рис. 36 приведена зависимость среднего размера кристаллитов от типа стабилизатора. Из рисунка видно, что 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 использованием МЭА. Однако системы, синтезированные из ацетилацетоната церия или золи, полученные из нитрата и подвергшиеся гидротермальной обработке, имеют 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.

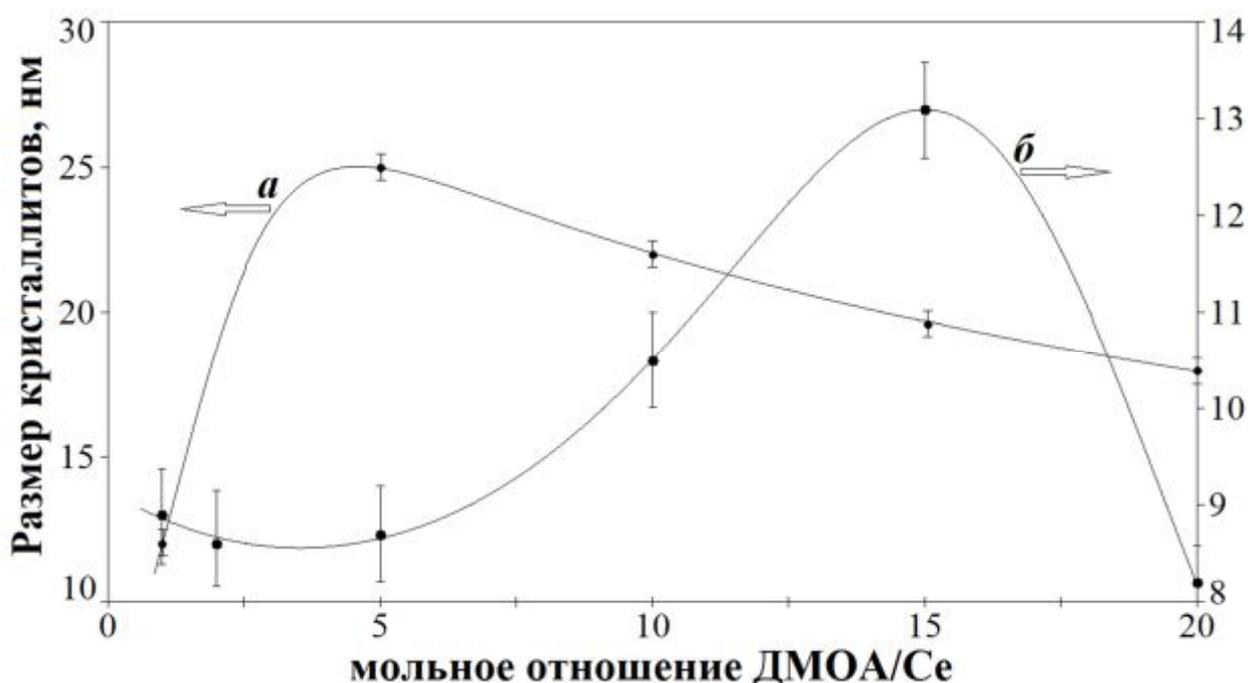


Рисунок 33. Зависимость размера кристаллитов от мольного отношения ДМОА/Се: *а* – серия образцов Н-Д1, Н-Д5, Н-Д10, Н-Д15, Н-Д20; *б* – серия образцов Ас-Д1, Ас-Д2, Ас-Д5, Ас-Д10, Ас-Д15, Ас-Д20.

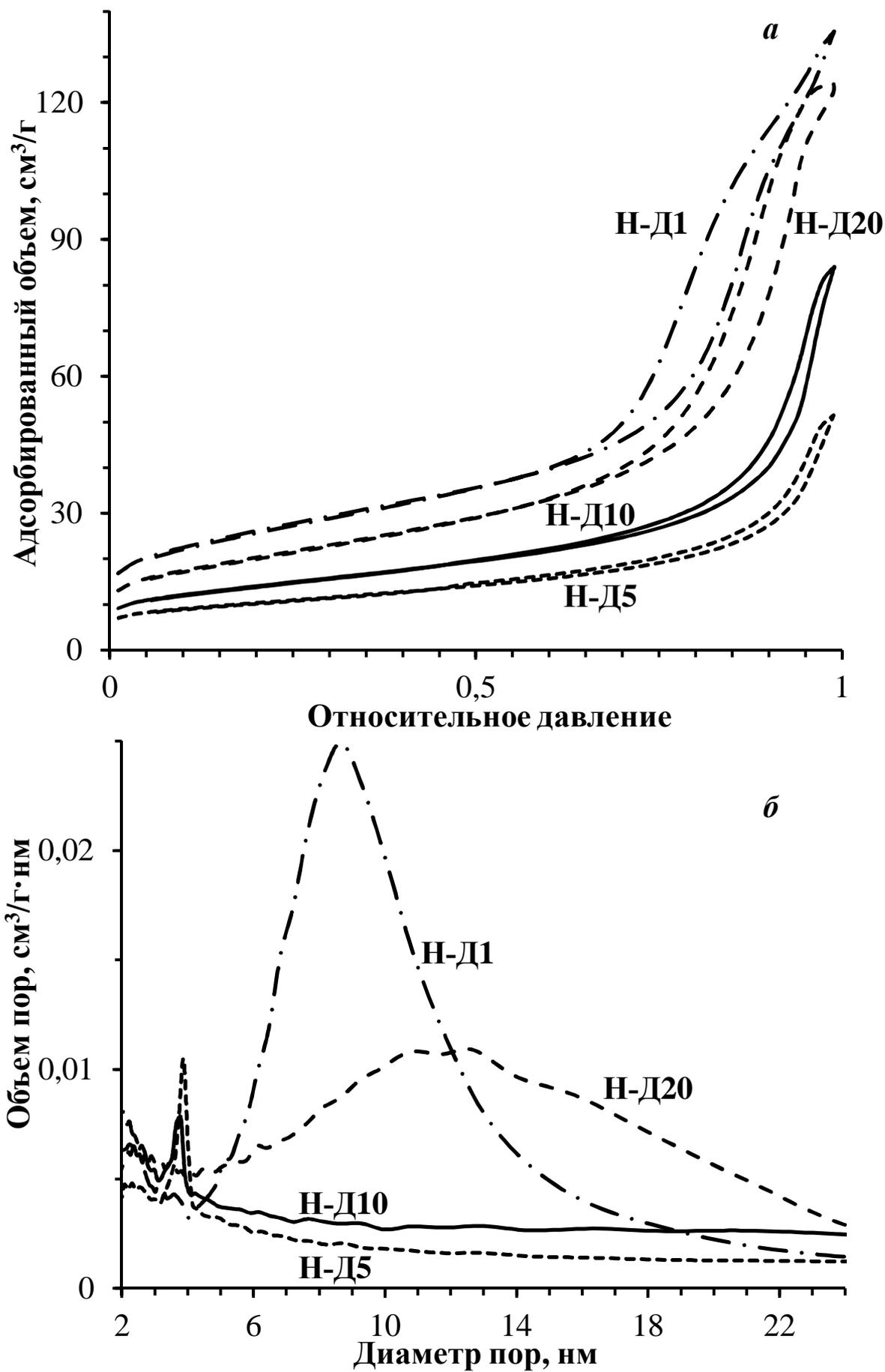


Рисунок 34. Изотермы адсорбции (а) и распределение пор по размерам (б).

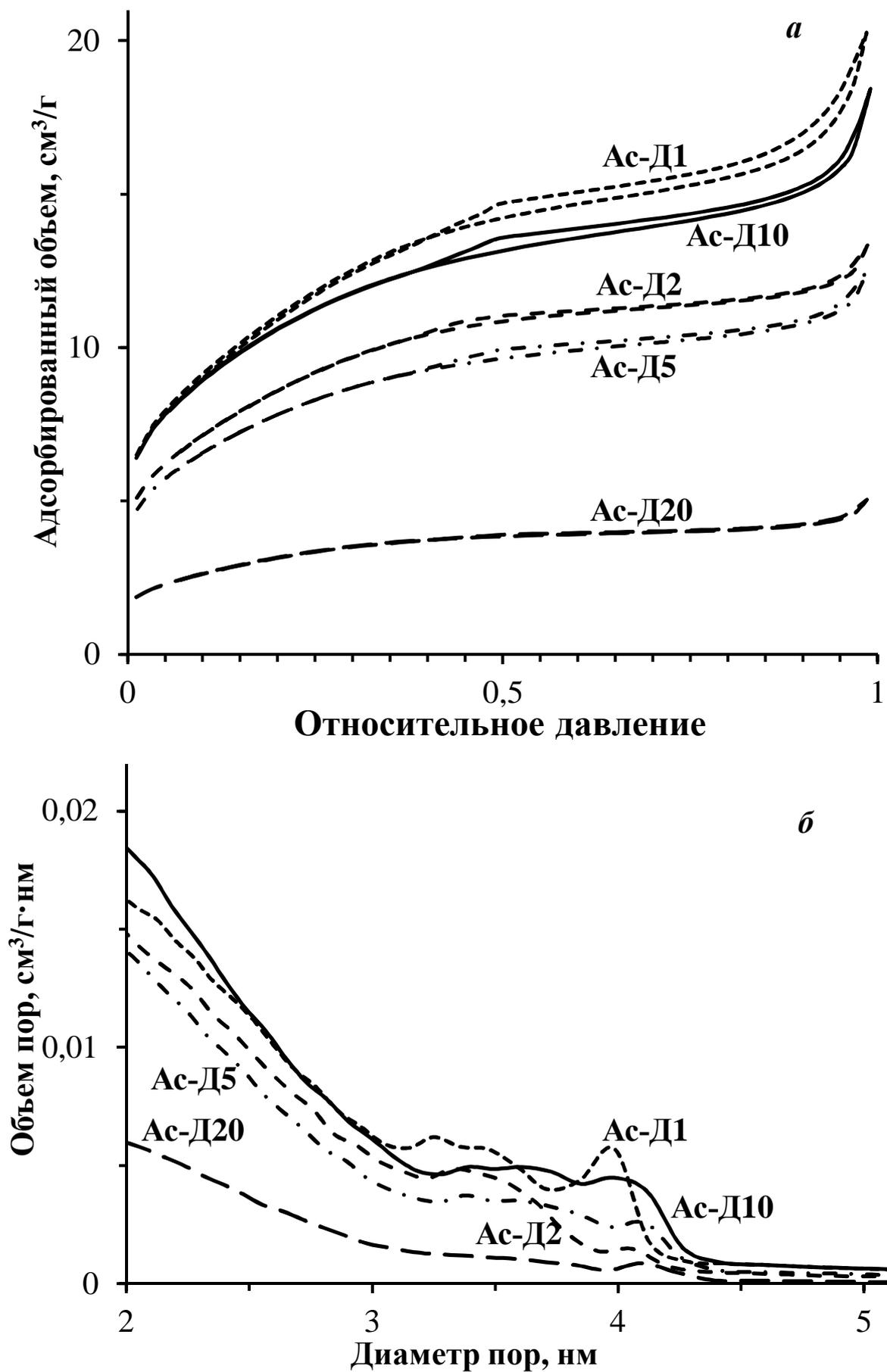


Рисунок 35. Изотермы адсорбции (а) и распределение пор по размерам (б).

В случае использования ацетилацетоната церия происходит дополнительная защита частиц в золе с помощью ацетилацетонатных групп, которые, как и стабилизатор, адсорбированы на поверхности наночастиц. Адсорбция стабилизаторов на поверхности частиц CeO_2 и влияние разных стабилизаторов связано с тем, что Ст являются жесткими основаниями Льюиса, а CeO_2 (Ce^{4+}) – жесткой кислотой Льюиса [217].

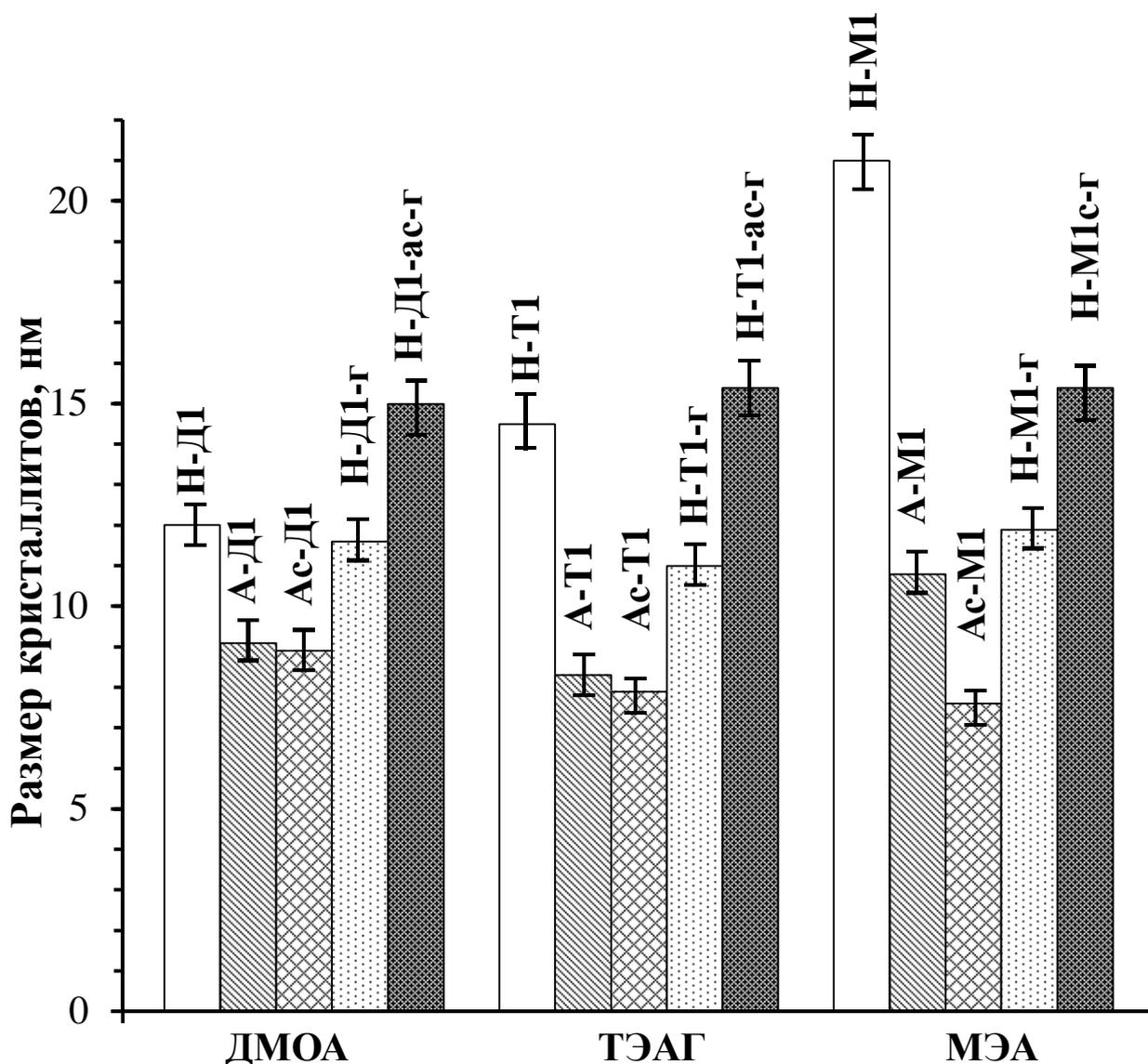


Рисунок 36. Зависимость среднего размера кристаллитов от типа стабилизатора при мольном отношении Ст/Ce=1.

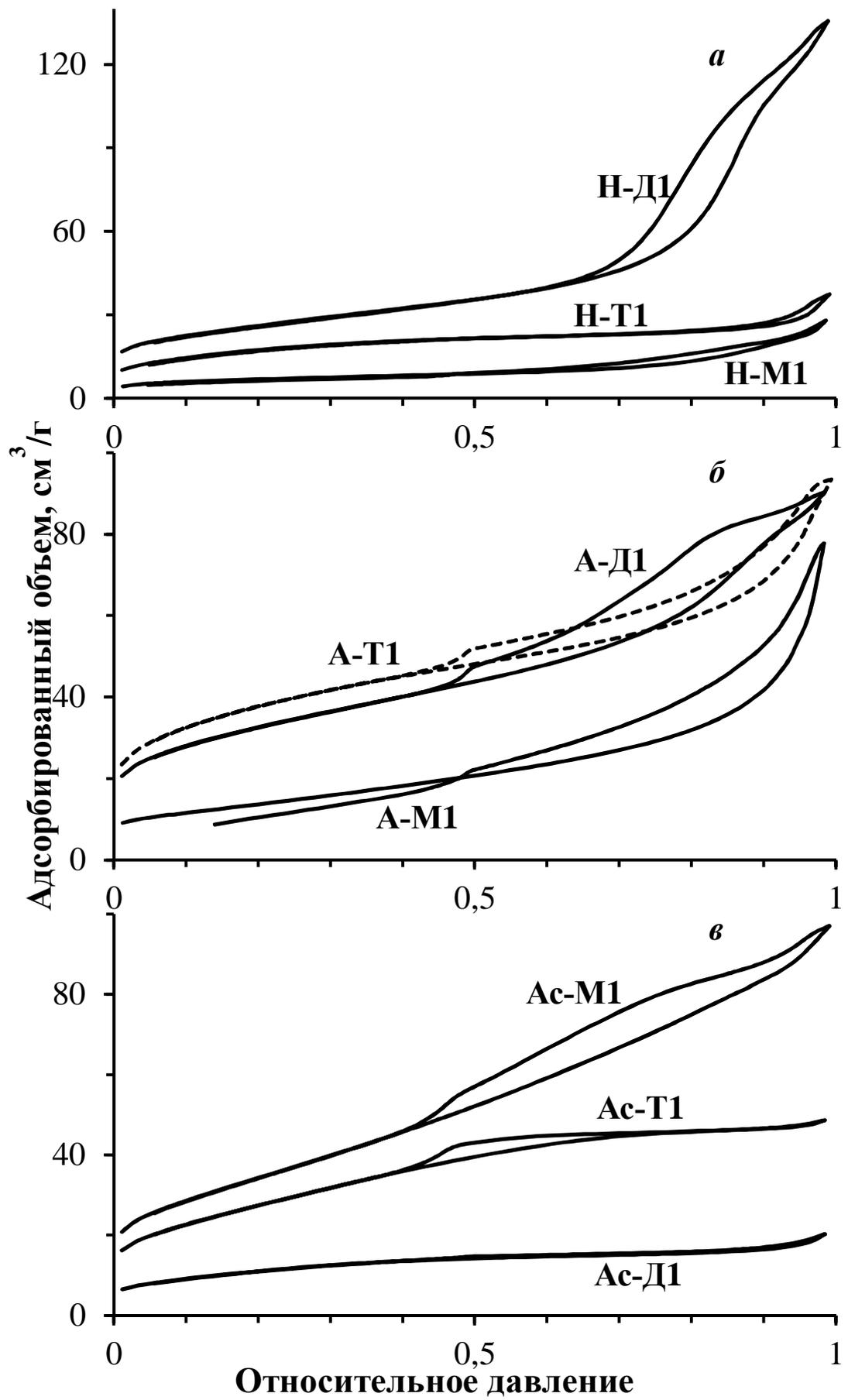


Рисунок 37. Изотермы адсорбции.

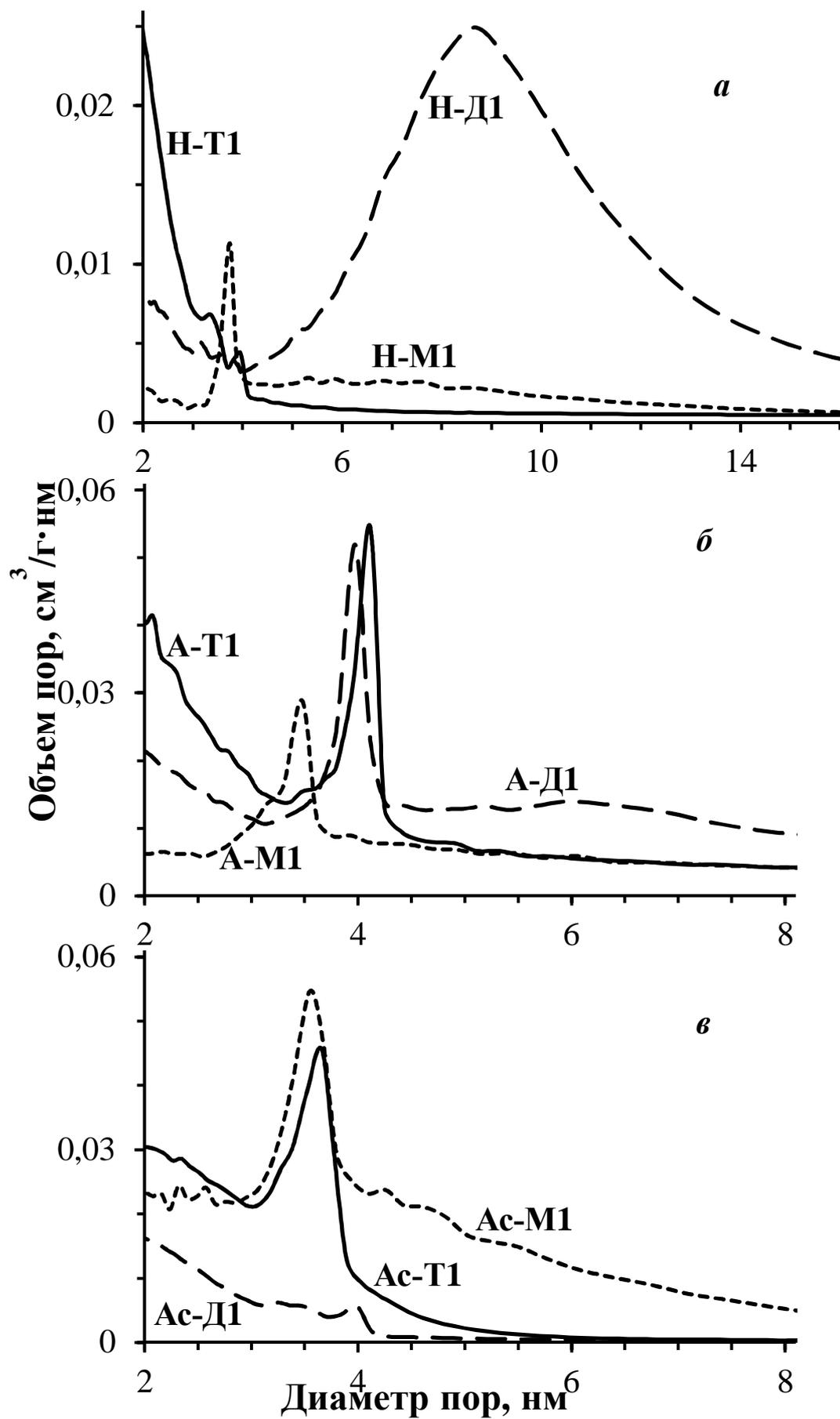


Рисунок 38. Распределение пор по размерам.

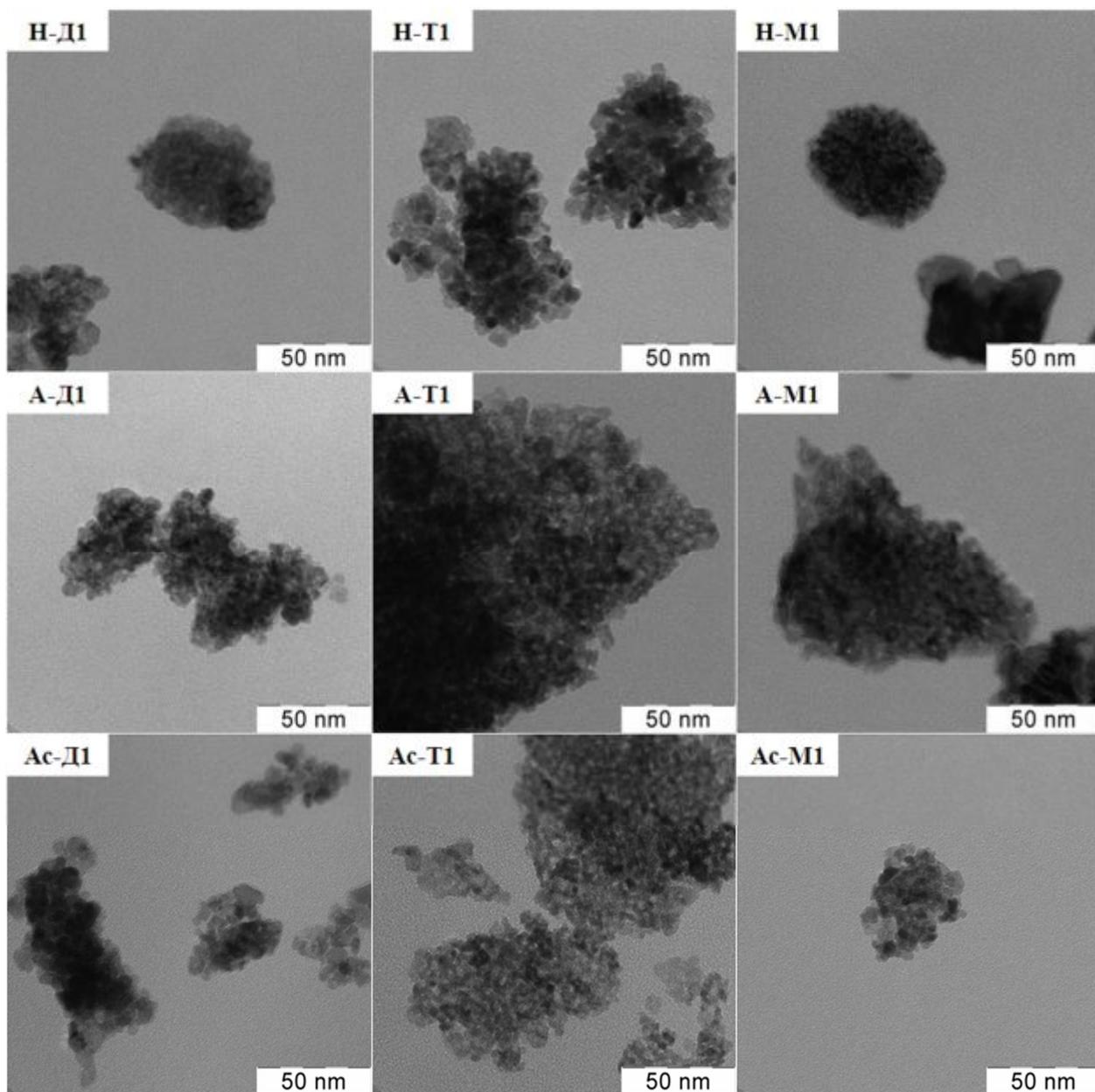


Рисунок 39. Микрофотографии ПЭМ порошков SeO₂.

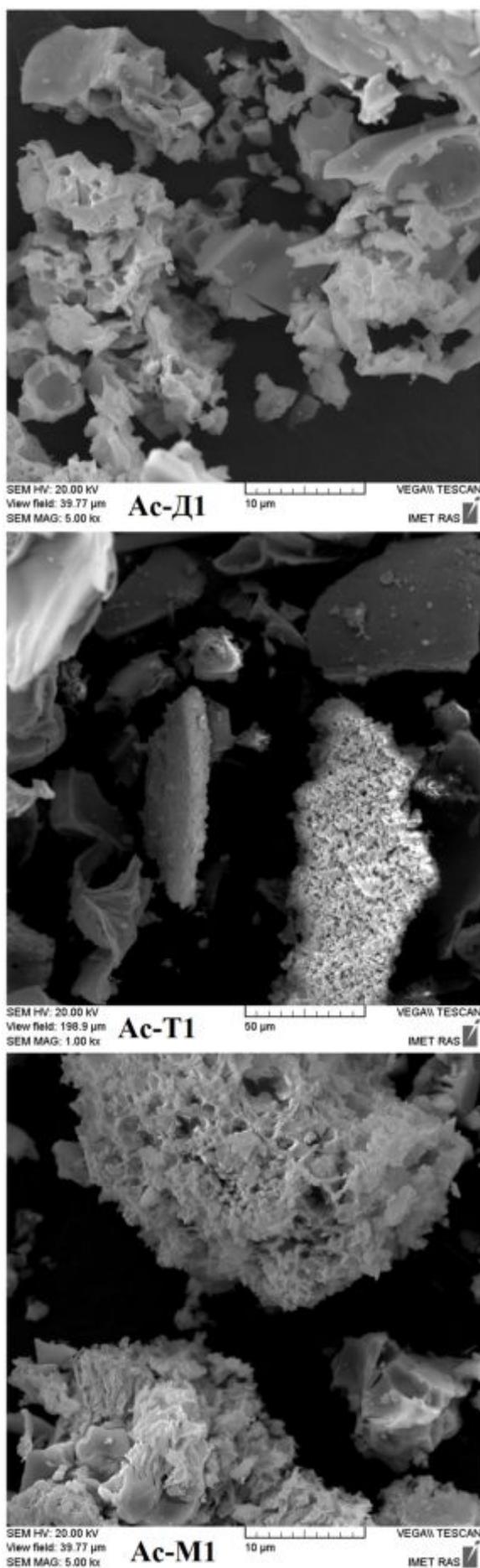


Рисунок 40. Микрофотографии СЭМ порошков CeO_2 .

Данные по удельной поверхности (табл. 6) подтверждают выводы, сделанные при сопоставлении размеров кристаллитов: наибольшая поверхность у систем, где использовали ДМОА и ТЭАГ при синтезе из нитрата или ацетата, или значение удельной поверхности не зависит от типа стабилизатора при гидротермальной обработке золя.

Форма пор зависит только от исходной соли или наличия АсАс-группы. В случае образцов, полученных из ацетилацетоната церия, наблюдается отличие в форме петли гистерезиса, а значит и пористой структуре: Ас-Д1 – Н4, Ас-Т1 – Н2, Ас-М1 – Н2+Н3 (рис. 37). Установлено, что добавление ТЭАГ или МЭА приводит к сужению распределение пор по размерам (рис. 38).

По-видимому, различие в вышеприведенных характеристиках связано со следующими свойствами стабилизаторов: дентатность (ТЭАГ и ДМОА – 1, N-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 влияют на стабилизацию частиц диоксида церия, а в процессе термообработки – на их удаление и формирование, таким образом, пористой структуры.

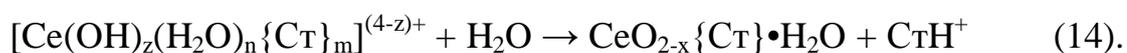
По данным ПЭМ (рис. 39) морфологических особенностей среди трех серий образцов в зависимости от типа стабилизатора не наблюдалось. Порошки были достаточно агрегированы, основная доля частиц имеет размеры 5-15 нм.

Микрофотографии СЭМ (рис. 40) образцов Ас-Д1, Ас-Т1, Ас-М1 подтверждают различную пористую структуру. Ас-Д1 имел монолитную структуру, Ас-М1 – более открытую пористую структуру, Ас-Т1 – структуру, где видны отдельные агрегаты частиц, которые образовывали вторичное макропористое пространство между собой.

Теперь рассмотрим механизм формирования частиц диоксида церия. Происходит окисление Ce^{3+} до Ce^{4+} с последующим гидролизом ионов церия

и образованием гидратированного диоксида церия. Такое окисление возможно из-за растворенного кислорода и высокого электродного потенциала пары $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. После того как частицы CeO_2 сформировались, их дальнейший рост происходит по механизму растворения-кристаллизации и ориентированного присоединения. Такая особенность характерна для диоксида церия, получаемого с помощью жидкофазных методов [114]. Это общий механизм образования золь диоксида церия, однако, в зависимости от условий синтеза кинетика этого процесса, а также размер частиц будут различными. Коллоидную частицу от коагуляции защищает адсорбированный на ней стабилизатор. Выбранные нами низкомолекулярные стабилизаторы в своем составе имеют аминогруппу, которая в водной среде приобретает положительный заряд (аммониевое основание), образующую промежуточные комплексы с церием. Как было показано, рост частиц сдерживается собственной объемной структурой этого стабилизатора.

На рис. 41 показано изменение pH в ходе синтеза для образца А-М1: раствор 1 – это растворенная соль ацетата церия в деионизованной воде, раствор 2 – смесь этанола и МЭА. Как видно, после образования золя происходит уменьшение значения pH вплоть до образования геля. Это связано с тем, что от промежуточного комплекса уходят протоны, в результате чего формируется гидратированный CeO_2 (уравнение 14 [49]). На рис. 42а схематически показана роль выбранных Ст в качестве гидролизующего агента, а на рис. 42б, в – в качестве стабилизатора золя.



На рис. 43 показаны микрофотографии ПЭМ золь диоксида церия образцов Н-Д1, Н-Д20. Как видно, коллоидные частицы имеют агрегативную структуру, причем в образцах Н-Д1 отдельные частицы более различимы, а частицы в золях Н-Д20 плотно упакованы. Различия в размере частиц Н-Д1 и Н-Д20 связано, как предположено ранее одно из обоснований, с количеством добавляемого стабилизатора, т.е. формой мицеллярной структуры ДМОА. Размер частиц Н-Д1 составляет 9-11 нм, Н-Д20 – 15-17 нм. Таким образом,

более эффективная защита частиц осуществляется в сферических мицеллах, чем в мицеллах другой формы. Возможный механизм формирования частиц CeO_2 в данных условия синтеза представлен на рис. 44.



Рисунок 41. Изменение значение pH в ходе синтеза.

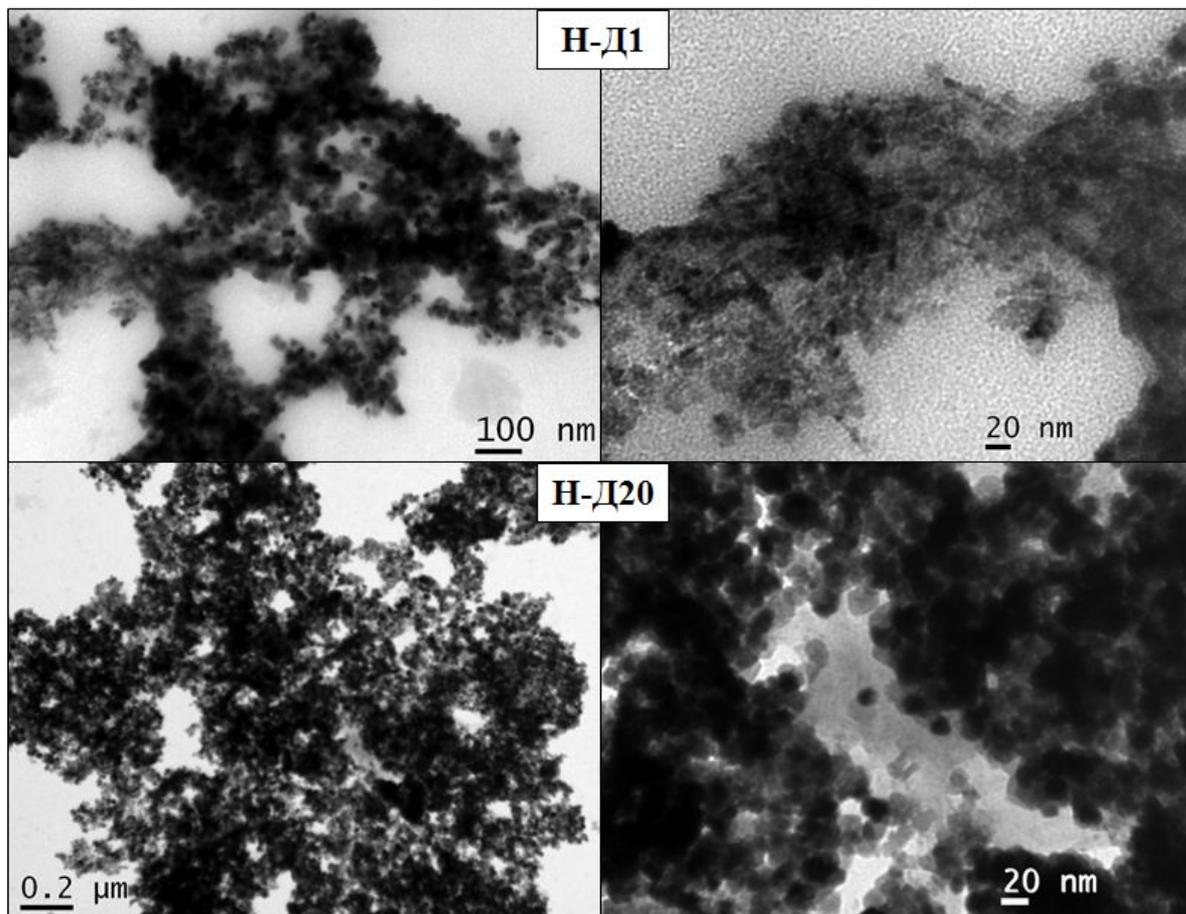


Рисунок 43. Микрофотографии ПЭМ зольей CeO_2 .

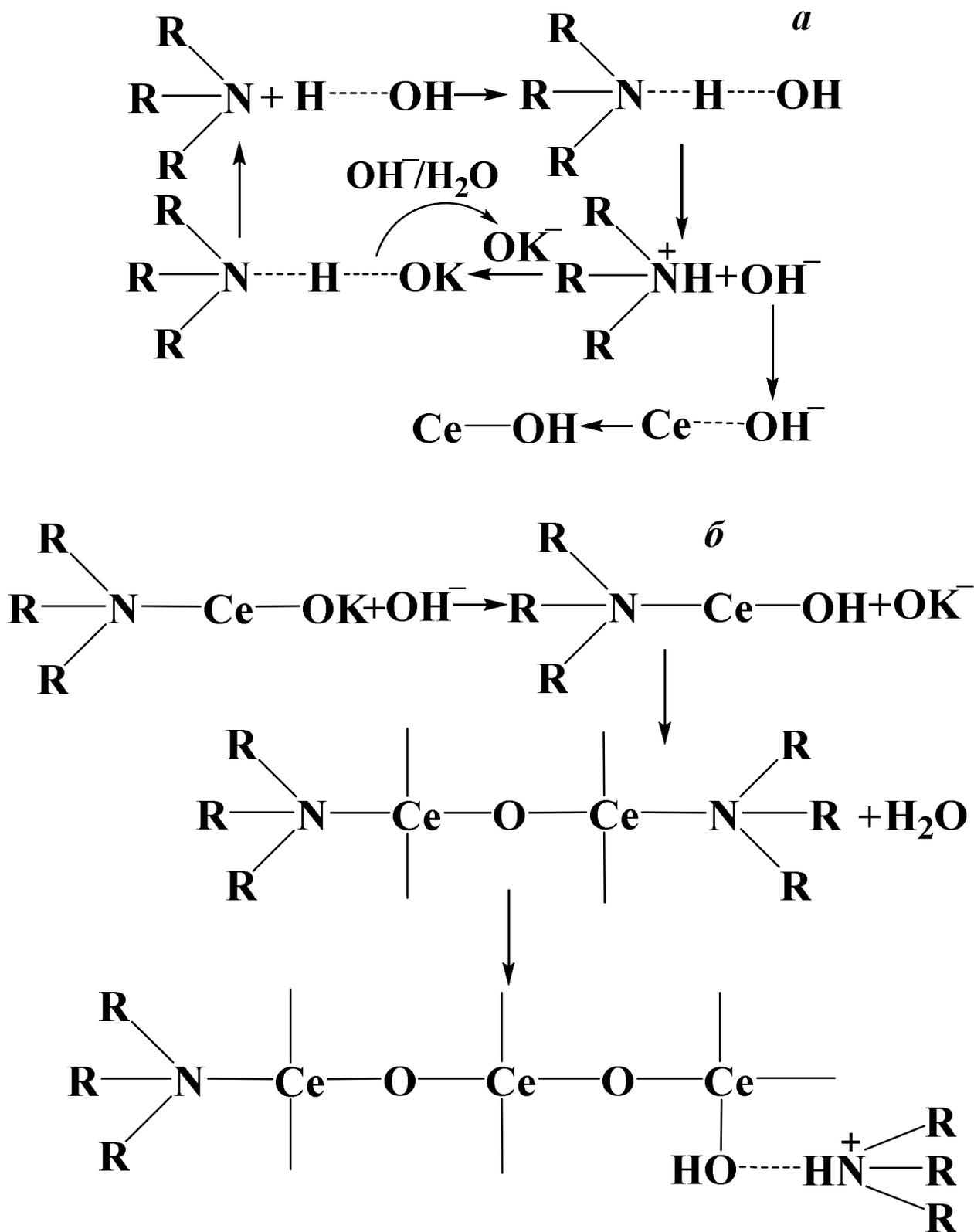


Рисунок 42. Роль Ст: в качестве гидролизующего агента – *a* и в качестве стабилизатора золя – *б*, *в* (*б* – для ДМОА и ТЭАГ, *в* – для МЭА). ОК – кислотный остаток соли церия.

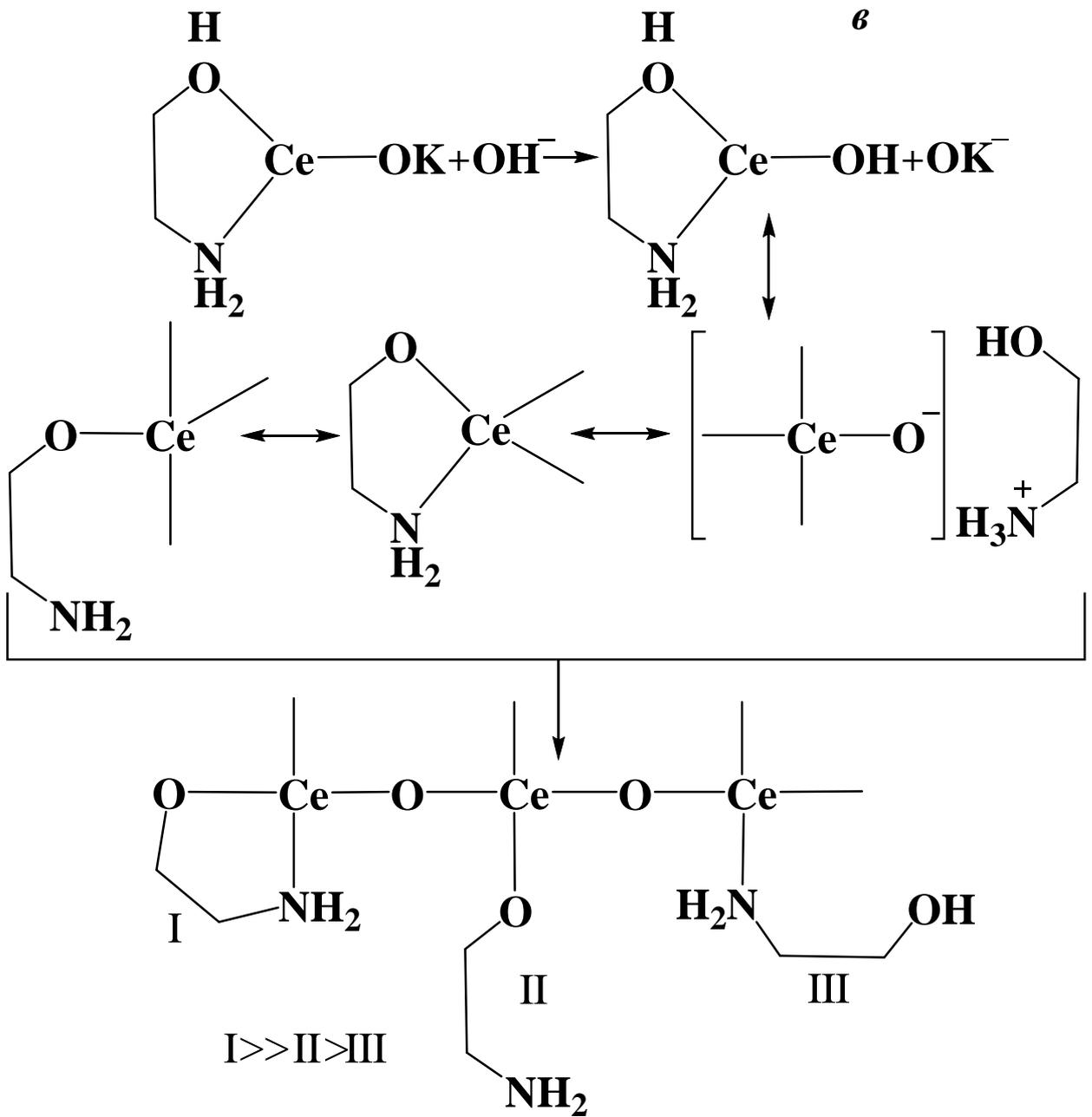


Рисунок 42. Роль Ст (продолжение).

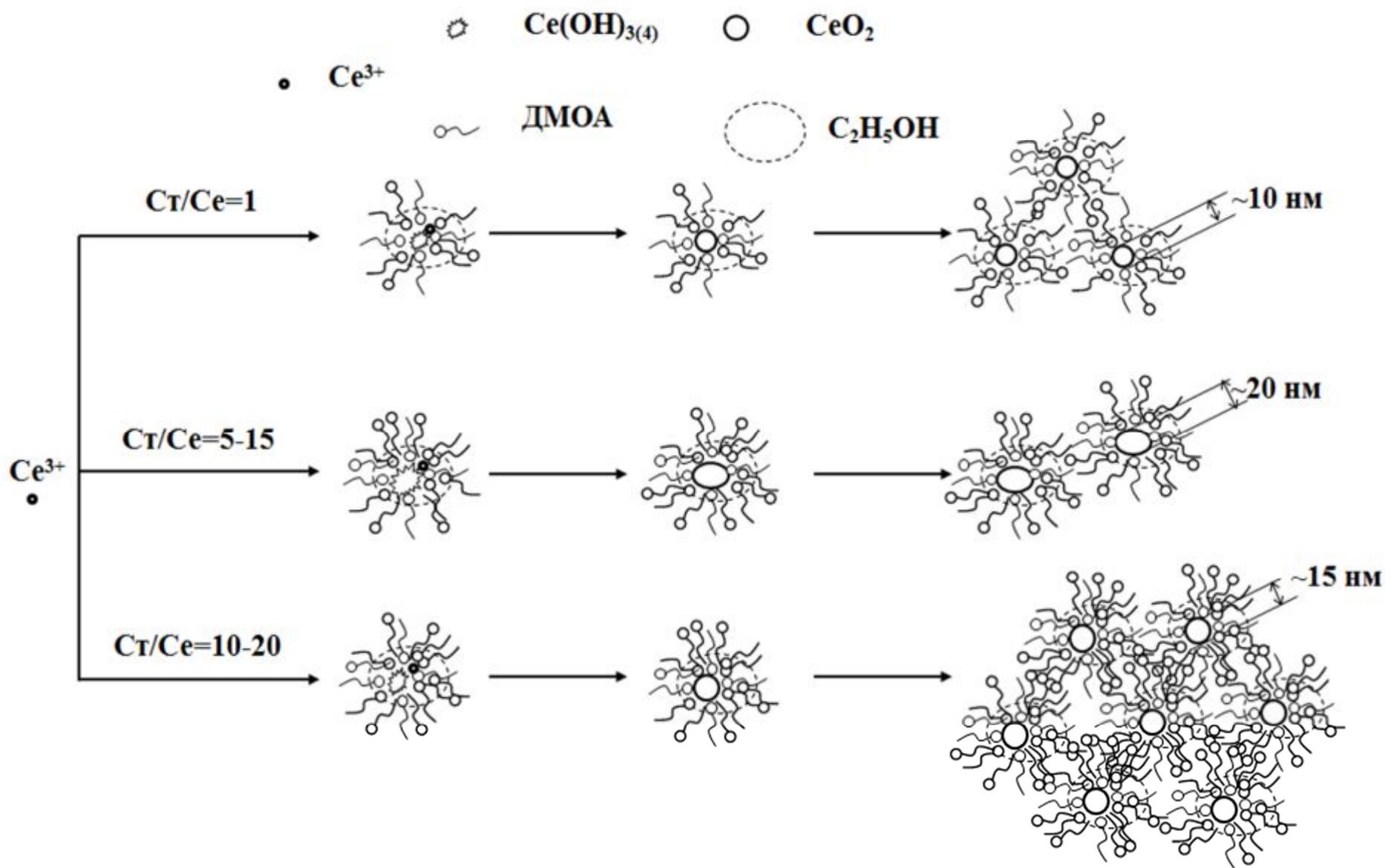


Рисунок 44. Механизм роста наночастиц CeO_2 в зависимости от количества стабилизатора ДМОА.

3.1.3. Роль ацетилацетонатной группы в формировании пористой структуры

Ранее [57-59] были проведены исследования влияния количества добавляемого НАсАс на свойства получаемого диоксида церия. Определены мольные отношения НАсАс/Се, при которых происходит гелеобразование. Однако описание механизма формирования наночастиц отсутствует. НАсАс использовали только в неводных растворах, а данные по влиянию НАсАс в водных растворах не приводятся.

НАсАс применяют в качестве дополнительного стабилизатора в роли 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 соответствует IV типу и предполагает наличие мезопор (рис. 45). Форма петель гистерезиса для Н-Д1-ас остается неизменной – H3, как и у Н-Д1, т.е. преобладание щелевидных пор. При добавлении НАсАс происходит сужение распределения пор по размерам: для Н-Д1-ас основная доля мезопор имеет размер 3-4 нм.

При добавлении НАсАс происходит увеличение размера частиц, и, соответственно, уменьшение удельной поверхности (табл. 6). Так, средний размер кристаллитов по данным РФА увеличился в 4 раза, что также подтверждается данными ПЭМ, а удельная поверхность снизилась в 11 раз.

Таким образом, наличие АсАс-группы приводит к увеличению размера частиц, заметному снижению удельной поверхности и изменению распределения пор по размерам. В этой связи, для уменьшения размера частиц, увеличения удельной поверхности и сохранения пористой структуры использовали ацетилацетонат церия в качестве исходной соли (образец Ас-Д1).

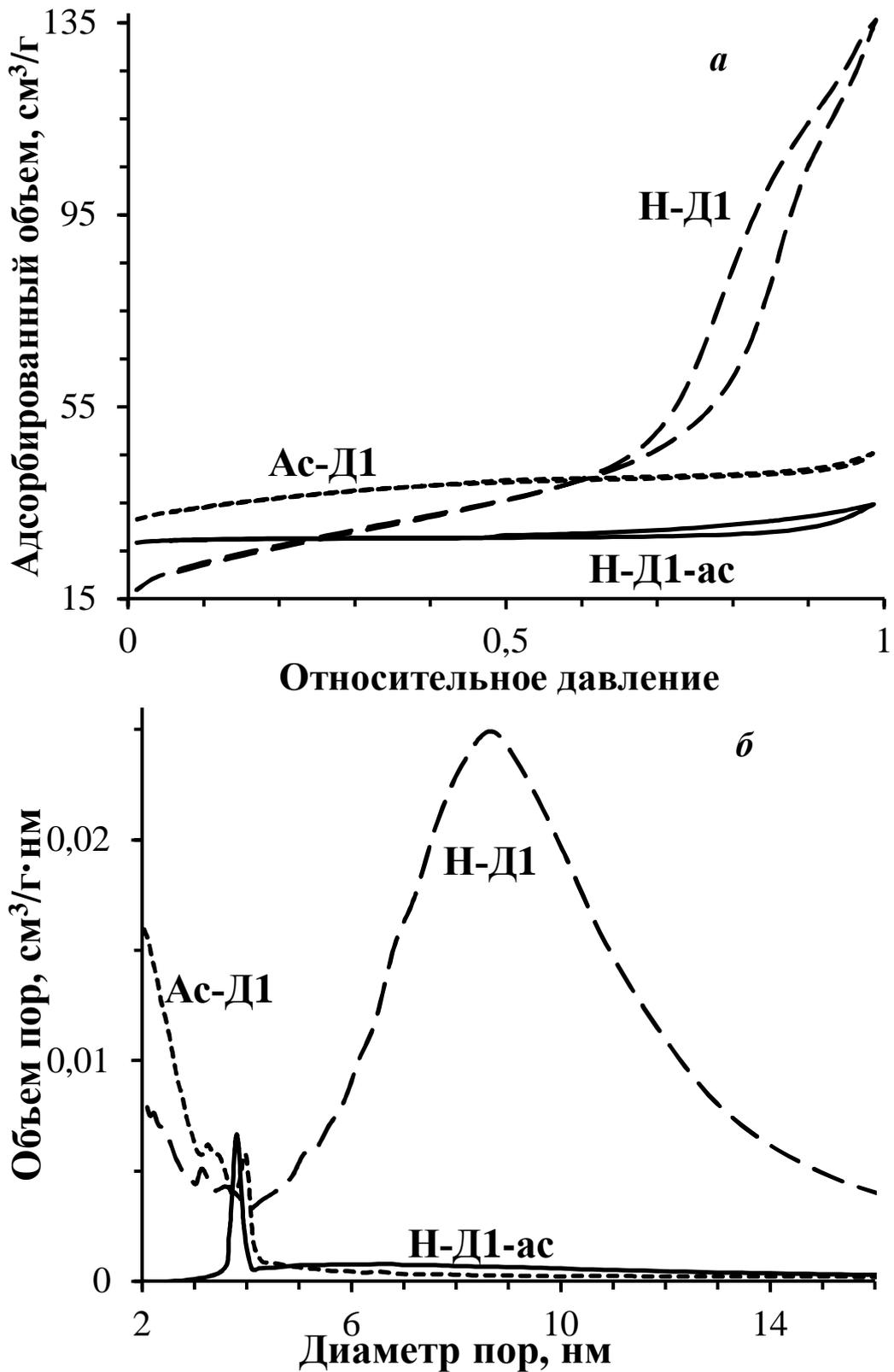


Рисунок 45. Изотермы адсорбции (а), распределение пор по размерам (б). Адсорбированный объем азота в образцах Н-Д1-ас и Ас-Д1 увеличили на 25 см³/г.

На рис. 46 показаны микрофотографии ПЭМ зольей диоксида церия образцов Н-Д1, Н-Д1-ас, Ас-Д1. Как видно, коллоидные частицы имеют агрегативную структуру. Размер частиц Н-Д1-ас сопоставим с размером для Н-Д1, значит влияние АсАс-группы будет проявляться во время термообработки. Механизм роста частиц ориентированным присоединением подтверждаются микрофотографиями ПЭМ ВР (рис. 46 вставка у Н-Д1). Золь Ас-Д1 имеет наименьший размер частиц (2-3 нм), что связано со стабилизацией частиц как с помощью ДМОА, так и АсАс-группой.

При добавлении НАсАс сначала происходило образование комплексов церия с НАсАс, мономеров или димеров, причем образование олигомеров маловероятно в данных условиях синтеза [57-59]. Затем происходит постепенный гидролиз этих комплексов. АсАс-группа остается адсорбированной на поверхности сформировавшихся частиц.

Ацетилацетонат церия растворяли в метаноле, при этом отмечено, что в течение времени растворения происходила замена АсАс-группы на метоксильную или присоединение метанола с образованием метилацетата и ацетона [218, 219]. Добавлении воды или аммиачного раствора приводило к гидролизу промежуточных комплексов и образованию гидратированного диоксида церия, на котором адсорбированы стабилизатор и АсАс-группа. Образование метилацетата подтверждено данными ЯМР (рис. 47). Возможный механизм представлен на рис. 48.

Однако из-за низкой концентрации образующихся основных компонентов и невозможности идентифицировать их на ЯМР-спектре, была впервые использована масс-спектрометрия MALDI-TOF зольей диоксида церия. На рис. 49 приведены для сравнения масс-спектры положительных ионов исходных растворов, зольей и ксерогелей образцов, полученных как из водного (Н-Д1), так и из спиртового (Ас-Д1) растворов. Основные промежуточные комплексы, зафиксированные с помощью масс-спектрометрии, приведены в табл. 7. Были 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.

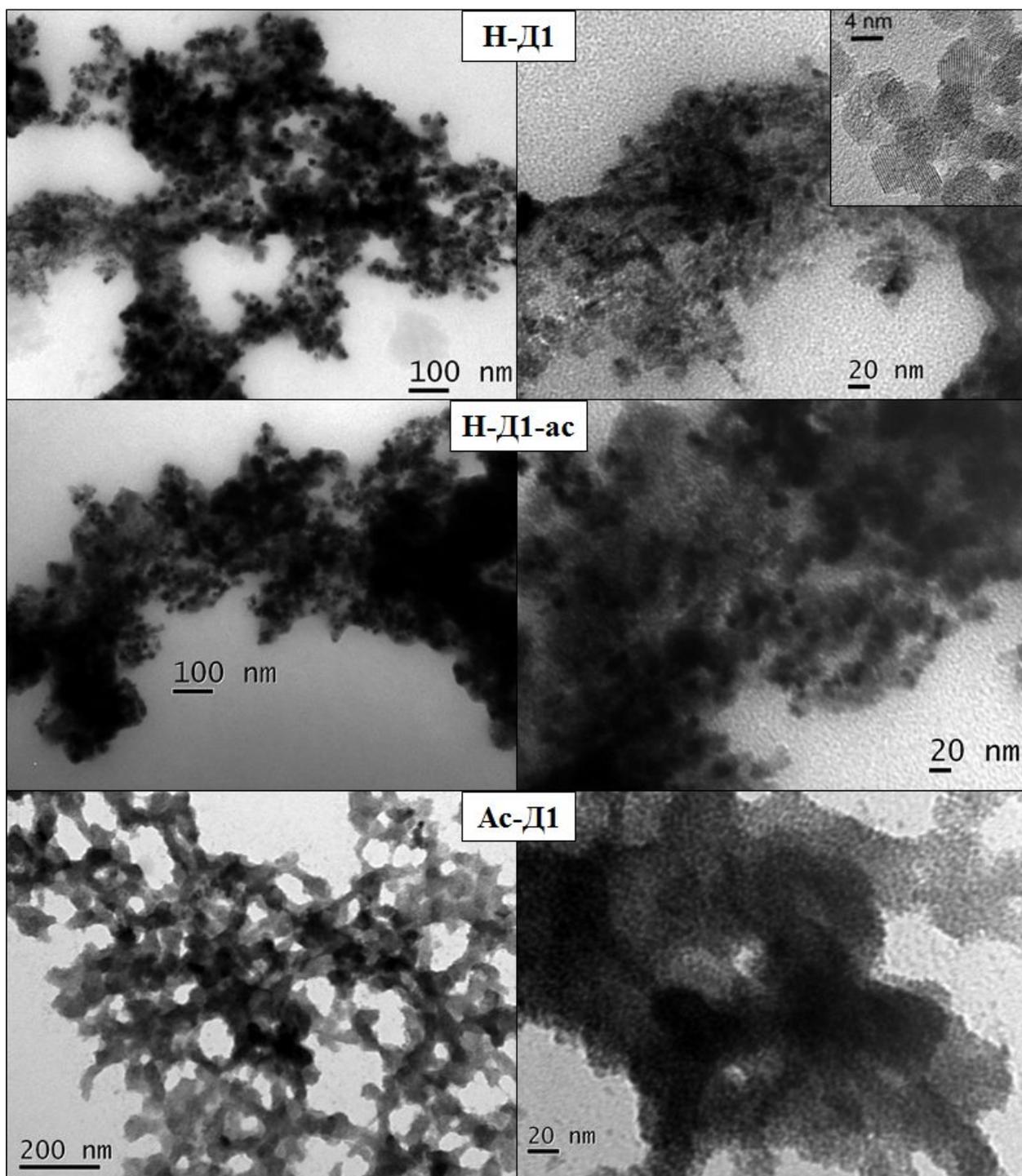


Рисунок 46. Микрофотографии ПЭМ зольей CeO_2 .

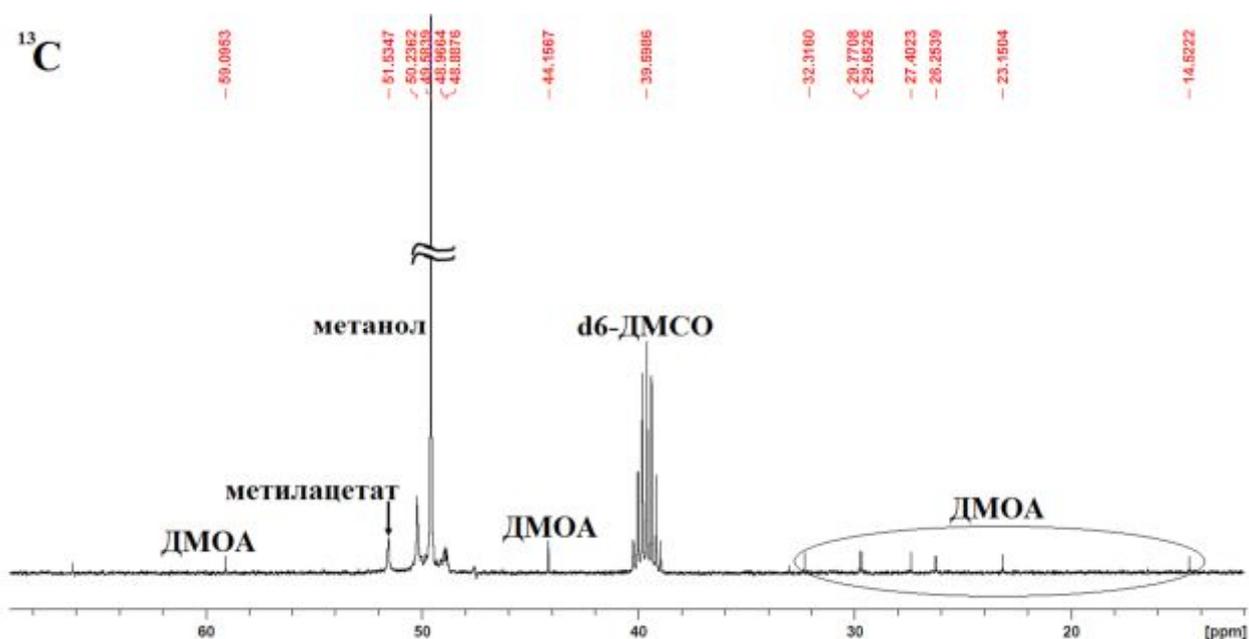


Рисунок 47. ЯМР-спектр исходного спиртового раствора Ас-Д1 до процесса формирования золя.

При этом следует отметить, что олигомеры зафиксированы только в исходном растворе Ас-Д1, а при гидролизе в золе и в ксерогеле имеются только димерные комплексы. У образца Н-Д1-ас в золе зафиксированы только димерные комплексы, а в ксерогеле комплексов Се с НАсАс не обнаружено, по-видимому, АсАс-группа остается адсорбирована на СеО₂.

Полученные ксерогели исследовали с помощью ИК спектроскопии (рис. 50). Полосы при 3400 см⁻¹ связаны с колебаниями физически адсорбированной воды (пик 1), 2800-2900 см⁻¹ – деформационные колебания С–Н от ДМОА и кислотных групп (позиция 7), 2300-2500 см⁻¹ – колебания R₃NH⁺ от ДМОА (позиция 10), Се–О мода колебаний диоксида церия 400-500 см⁻¹ (позиция 8). Для образцов, полученных из нитрата (Н-Д1 и Н-Д1-ас) спектры схожи, причем у образца Н-Д1-ас, в который добавляли НАсАс, не было отмечено колебаний, характерных для этой группы, по-видимому, они перекрываются модами других групп. На образцах имеются адсорбированные нитрат-ионы (группа пиков 2), гидроксильные ионы (пик 3), карбонатные (пик 4) и ацетатные (позиция 5) группы, остатки этанола (пик 6). Пик 9 может соответствовать N=O обертонам колебаниям нитрат-ионов или образовавшимся NH⁴⁺ ионам.

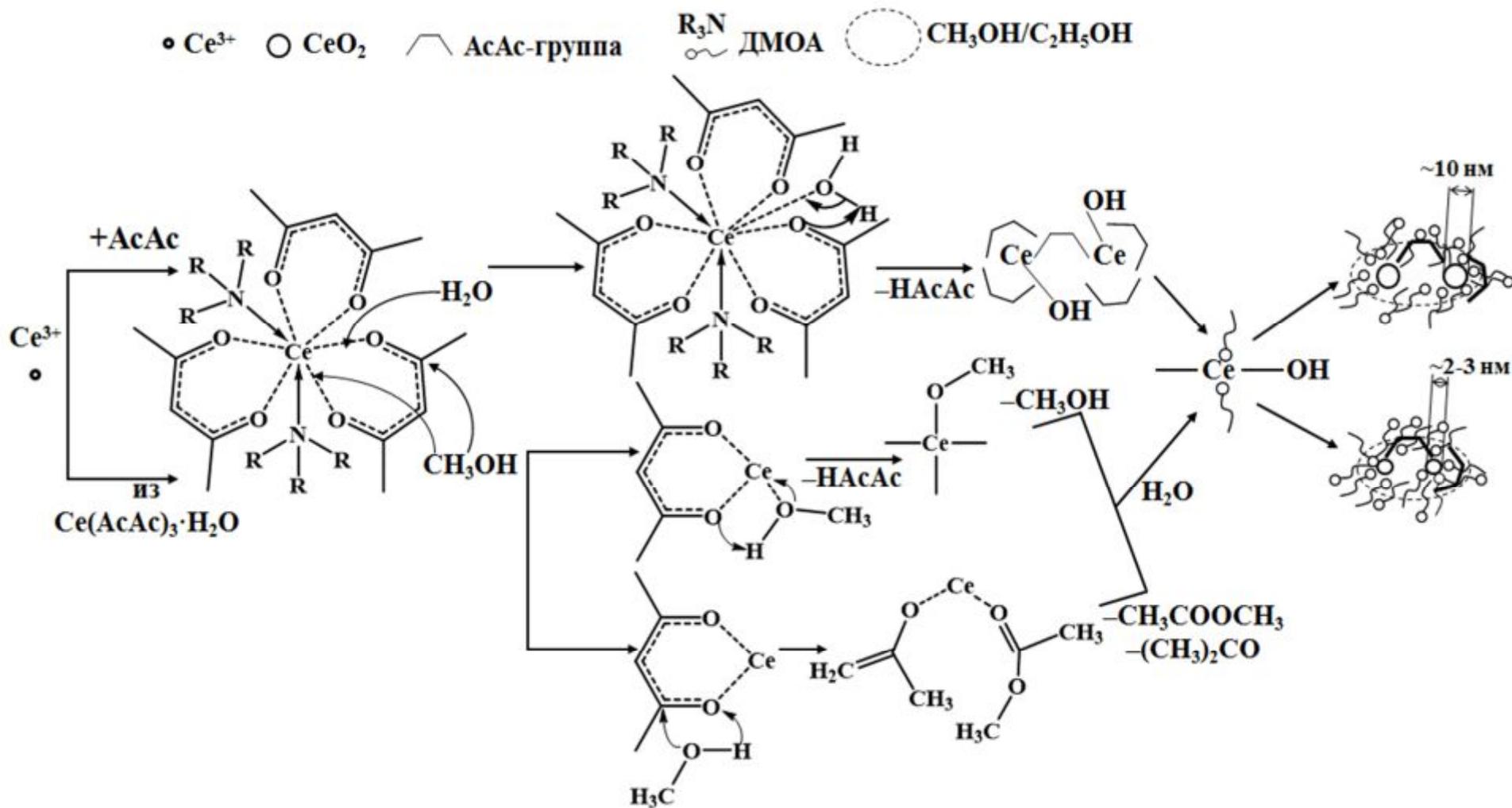


Рисунок 48. Механизм роста наночастиц CeO_2 при наличии АсАс-группы.

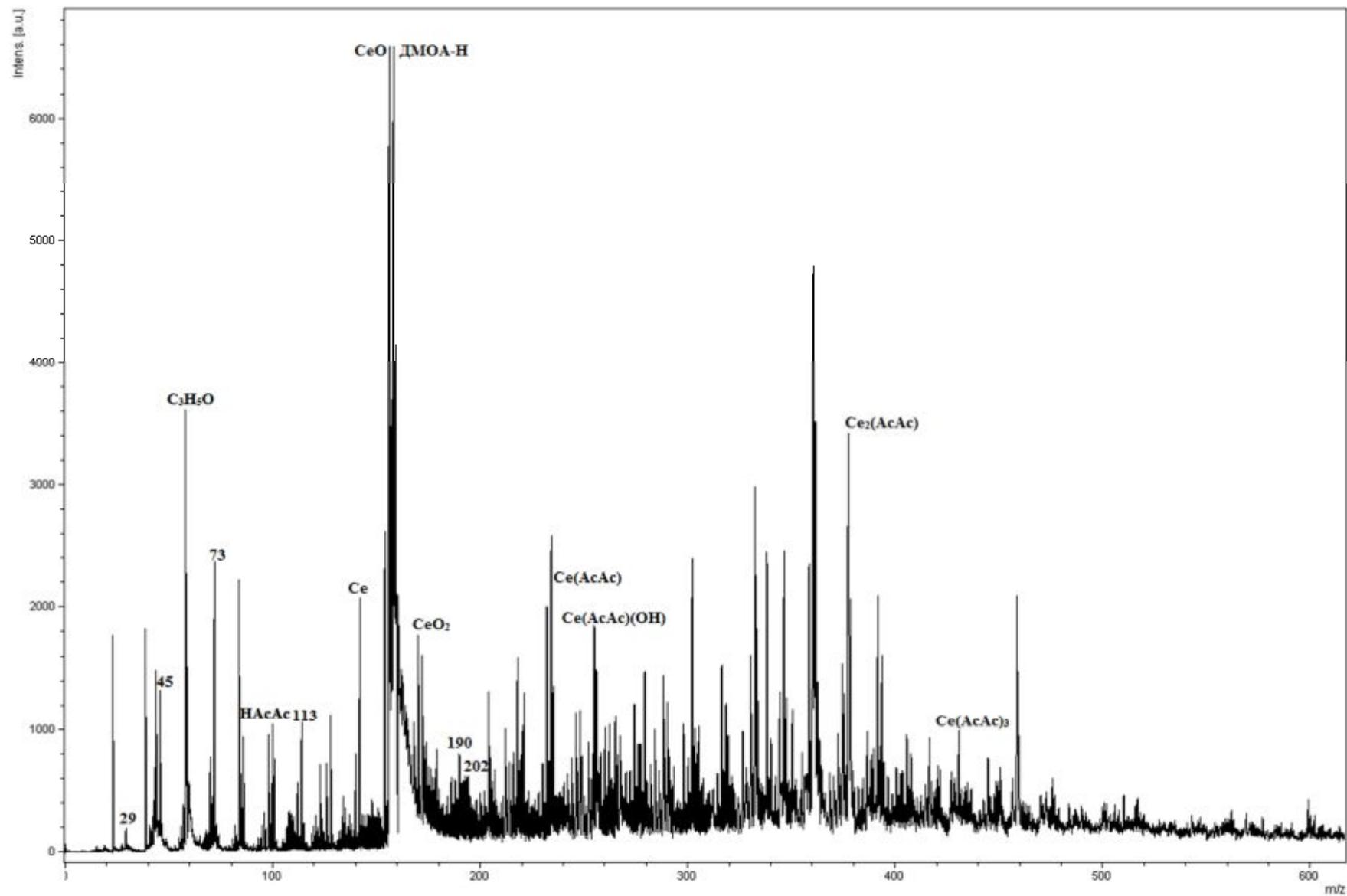


Рисунок 49. А) Масс-спектр золя CeO_2 образца Н-Д1-ас.

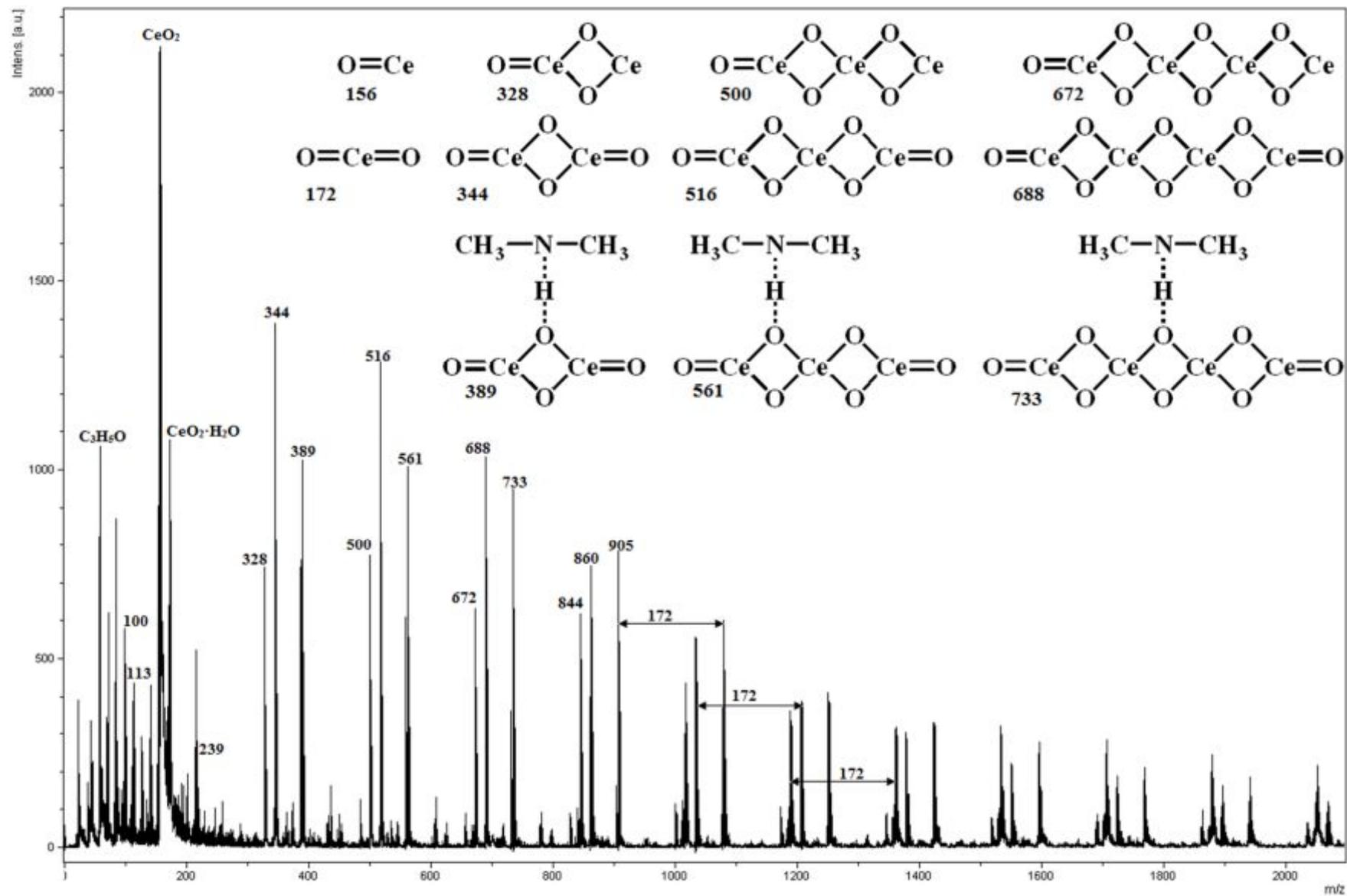


Рисунок 49. Б) Масс-спектр ксерогеля CeO₂, высушенного при 100°C, образца Н-Д1-ас.

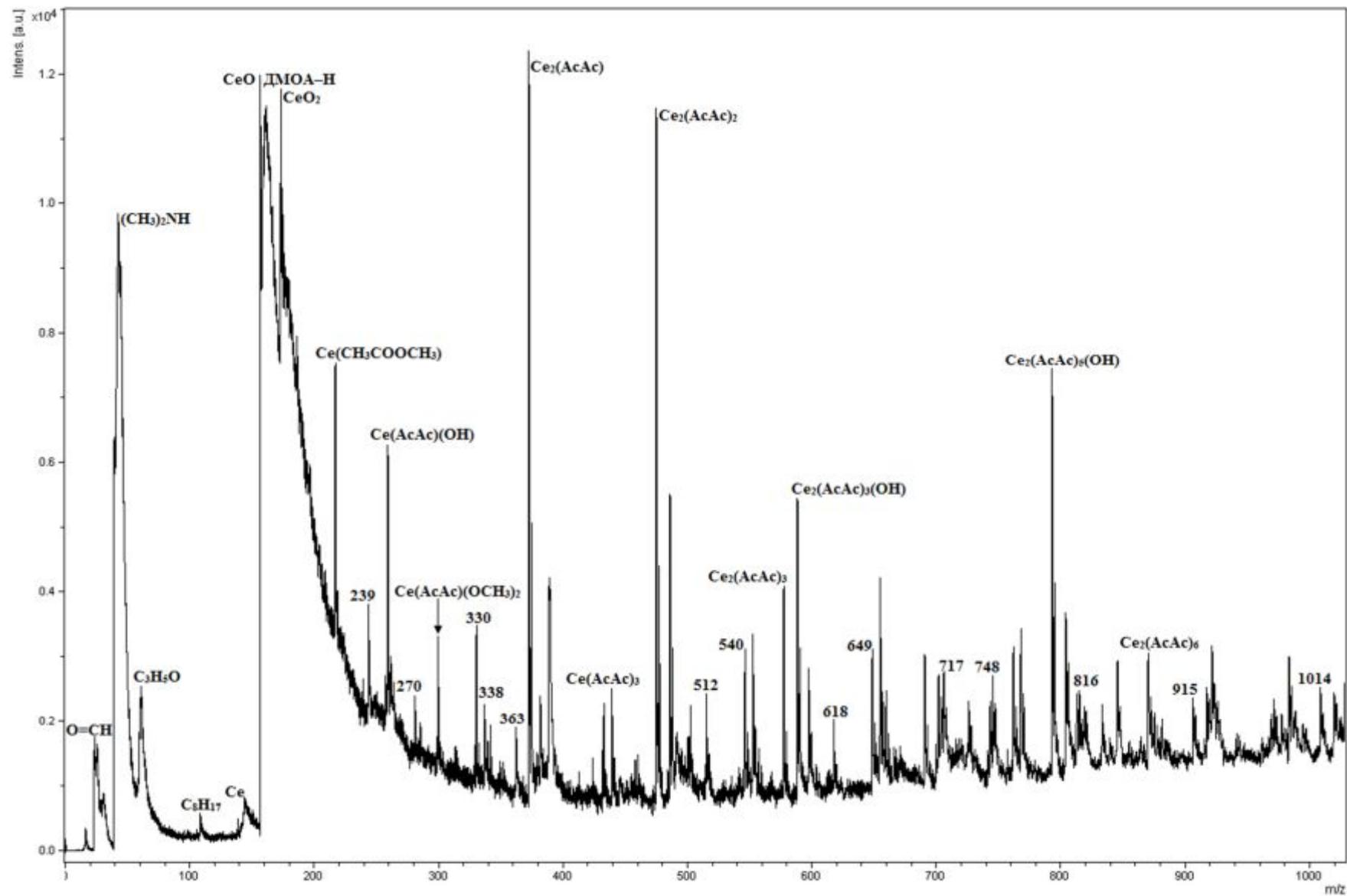


Рисунок 49. В) Масс-спектр исходного спиртового раствора Ас-Д1.

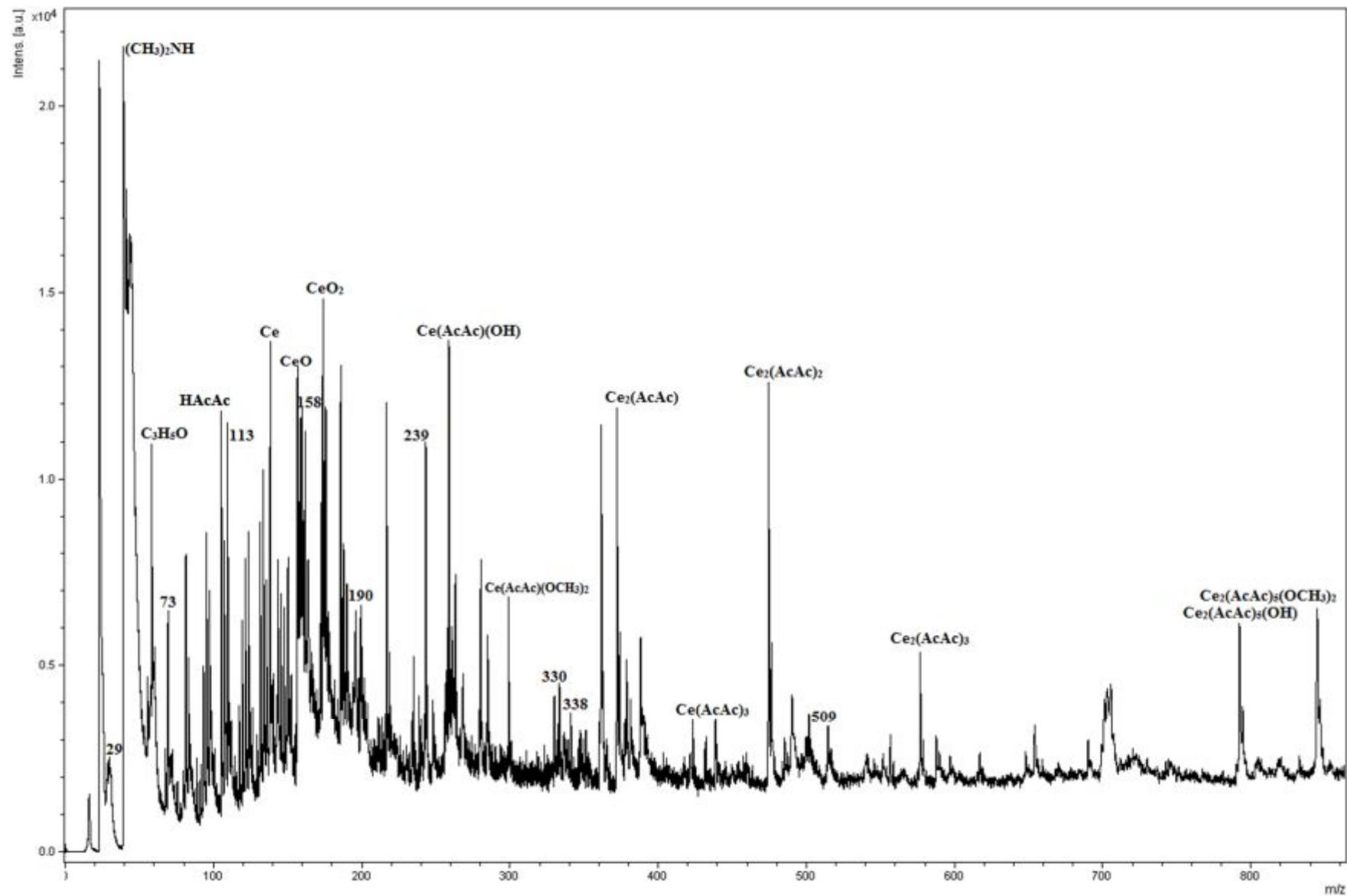


Рисунок 49. Г) Масс-спектр золя CeO_2 образца Ас-Д1.

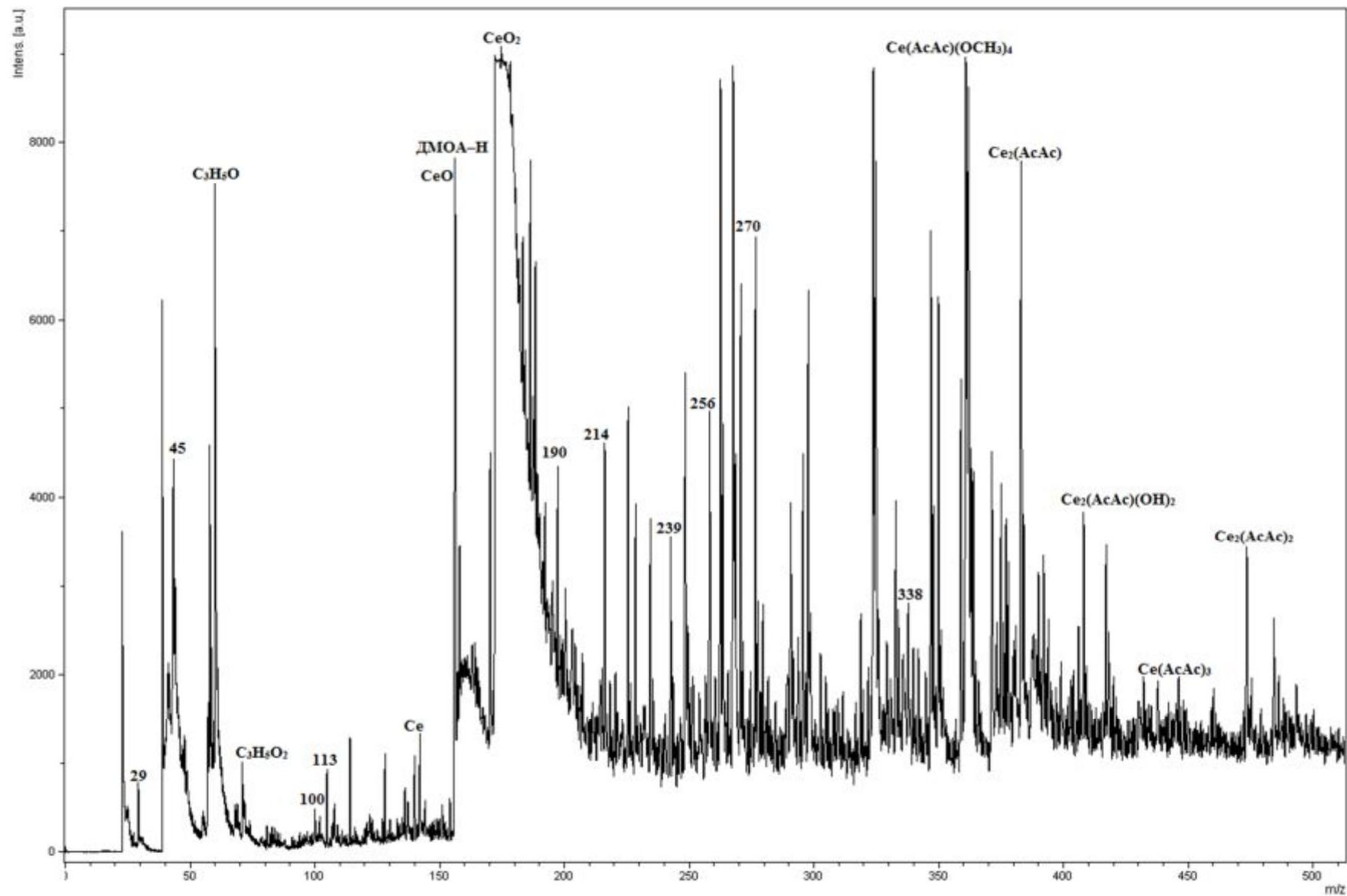


Рисунок 49. Д) Масс-спектр ксерогеля CeO_2 , высушенного при $100^\circ C$, образца Ас-Д1.

Таблица 7. 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	+	+	+	+	+
$CeO_2 \cdot H_2O^+$	190	+	+	+	+	+
$CeO_2(ДМОА-H^+)$	330	+	+	+	+	+
$Ce(NO_3)^+$	202	+	+			
$Ce(CH_3COOCH_3)^+$	214			+		
$Ce(АсАс)^+$	239	+	+	+	+	+
$Ce(АсАс)(OCH_3)^+$	270			+	+	+
$Ce(АсАс)(OCH_3)_2^+$	301			+	+	
$Ce(АсАс)(OCH_3)_3^+$	332			+	+	
$Ce(АсАс)(OCH_3)_4^+$	363			+	+	
$Ce(АсАс)(OH)^+$	256	+		+	+	+
$Ce(АсАс)(OH)_2^+$	273	+				
$Ce(АсАс)(OH)_3^+$	290	+				
$Ce(АсАс)(OH)(OCH_3)^+$	287				+	
$Ce(АсАс)_2^+$	338	+		+	+	+
$Ce(АсАс)_2(OH)_2^+$	372	+				
$Ce(АсАс)_3^+$	437	+		+	+	+
$Ce_2(АсАс)^+$	379	+		+	+	+
$Ce_2(АсАс)(OH)^+$	396	+				
$Ce_2(АсАс)(OH)_2^+$	413	+				+
$Ce_2(АсАс)_2^+$	478	+		+	+	+
$Ce_2(АсАс)_2(OCH_3)^+$	509				+	
$Ce_2(АсАс)_2(OCH_3)_2^+$	540			+		
$Ce_2(АсАс)_2(OH)_2^+$	512			+		
$Ce_2(АсАс)_3^+$	577	+		+	+	+
$Ce_2(АсАс)_3(OH)^+$	594	+		+		
$Ce_2(АсАс)_4^+$	676			+		
$Ce_2(АсАс)_5(OCH_3)_2^+$	837			+	+	
$Ce_2(АсАс)_5(OH)^+$	792			+	+	
$Ce_2(АсАс)_6^+$	874			+		
$Ce_3(АсАс)_2^+$	618			+		
$Ce_3(АсАс)_2(OCH_3)^+$	649			+		
$Ce_3(АсАс)_3^+$	717			+		
$Ce_3(АсАс)_3(OCH_3)^+$	748			+		
$Ce_3(АсАс)_4^+$	816			+		
$Ce_3(АсАс)_5^+$	915			+		
$Ce_3(АсАс)_6^+$	1014			+		

Таблица 7. (продолжение)

Катион-радикалы*	m/z, Да	Н-Д1- ас золь	Н-Д1- ас ксер.	Ас- Д1 р-р	Ас- Д1 золь	Ас- Д1 ксер.
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+$	45	+	+	+	+	+
$\text{C}_8\text{H}_{17}^+$	113	+	+	+	+	+
$\text{ДМОА}-\text{H}^+$	158	+	+	+	+	+
$\text{O}=\text{CH}^+$	29	+		+	+	+
$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$	57	+	+	+	+	+
$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$	73			+	+	+
HAcAc^+	100	+	+	+	+	+

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

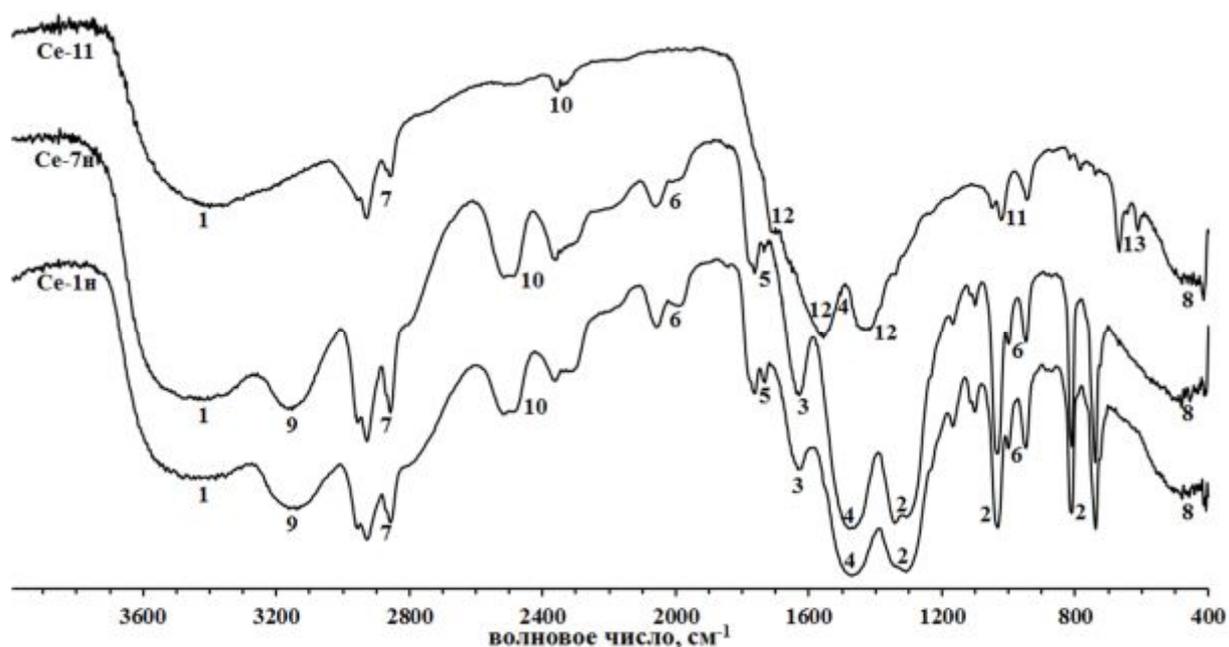


Рисунок 50. ИК-спектры отражения ксерогелей, высушенных при 100°C.

Видно, что в этих ксерогелях имеются остатки стабилизатора и этанола, а также установлено образование ацетатных и карбонатных групп, которые адсорбированы на поверхности диоксида церия. Присутствие таких групп вызвано окислением этанола.

В ксерогеле (Ас-Д1), полученным из ацетилацетоната церия, помимо остаточных количеств ДМОА (позиция 10) и метанола (пик 13),

присутствовали АсАс-группы (позиция 12) и, возможно, карбонатные ионы (пик 4), локализованные на поверхности наночастиц CeO_2 .

При сравнении ТГ-ДСК кривых полученных ксерогелей (рис. 51) можно отметить, что термограммы для образцов Н-Д1 и Н-Д1-ас, полученных из нитрата, близки. Сначала удаляется адсорбированная вода и начинает сгорать легкая органика (этанол, НАсАс для Н-Д1-ас) при температуре 140-170°C, в этот промежуток теряется около 90% от общей потери массы; второй экзотермический пик связан со сгоранием уже остаточного ДМОА, причем для Н-Д1 происходит его постепенное выгорание от 200°C до 350°C, а для Н-Д1-ас – в области 220-280°C, по-видимому, такое различие связано с действием НАсАс: ДМОА, адсорбированный на диоксиде церия, в последнем случае имеет меньшую энергию связи с поверхностью CeO_2 , чем без использования НАсАс.

В случае ксерогеля Ас-Д1 отмечено постепенное удаление воды, метанола, НАсАс и ДМОА при температурах 150-410°C. Экзотермический пик при 240°C связан с удалением адсорбированных воды и метанола, далее происходит постепенное выгорание более тяжелой органики, однако нет индивидуального характеристического пика как для образцов Н-Д1 и Н-Д1-ас, этот пик не разделен. Окончание этого процесса происходит при 410°C. Такой эффект связан с предысторией синтеза образцов: в Ас-Д1 АсАс-группа более жестко связывает адсорбированные молекулы с поверхностью диоксида церия, создавая более высокий энергетический барьер для их удаления.

Ксерогели состояли только из CeO_2 . Размер кристаллитов, по данным рентгеновской дифракции, был меньше, чем у порошков прокаленных при 500°C. 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.

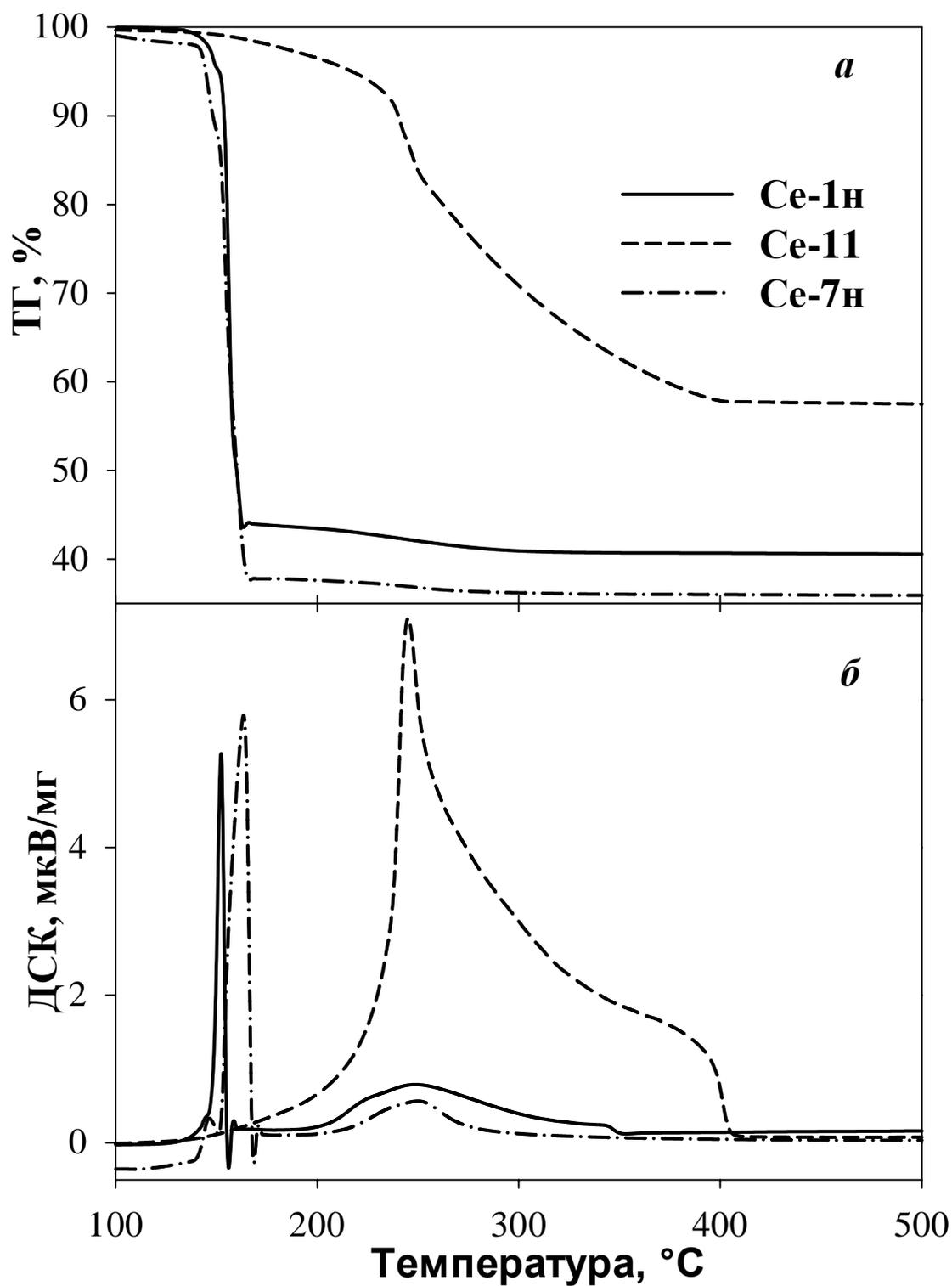


Рисунок 51. Термограммы порошков ксерогелей, высушенных при 100°С.

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, срашиваются (размер частиц в золе (рис. 46) Н-Д1 и Н-Д1-ас сопоставим, а прокаленных ксерогелей (рис. 52) 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. 49б). Данная особенность характерна только при синтезе из водных растворов, в случае спиртового раствора – таких закономерностей не выявлено.

Формирование окончательной пористой структуры образцов происходит только после удаления всех остаточных органических компонентов (рис. 52). 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. Таким образом, подтверждается, что АсАс-группа влияет на размер пор, а как только она уходит из структуры ксерогеля, то формирование пор почти завершено, а остаточный ДМОА не особо влияет на размер пор, в отличие от образца Н-Д1.

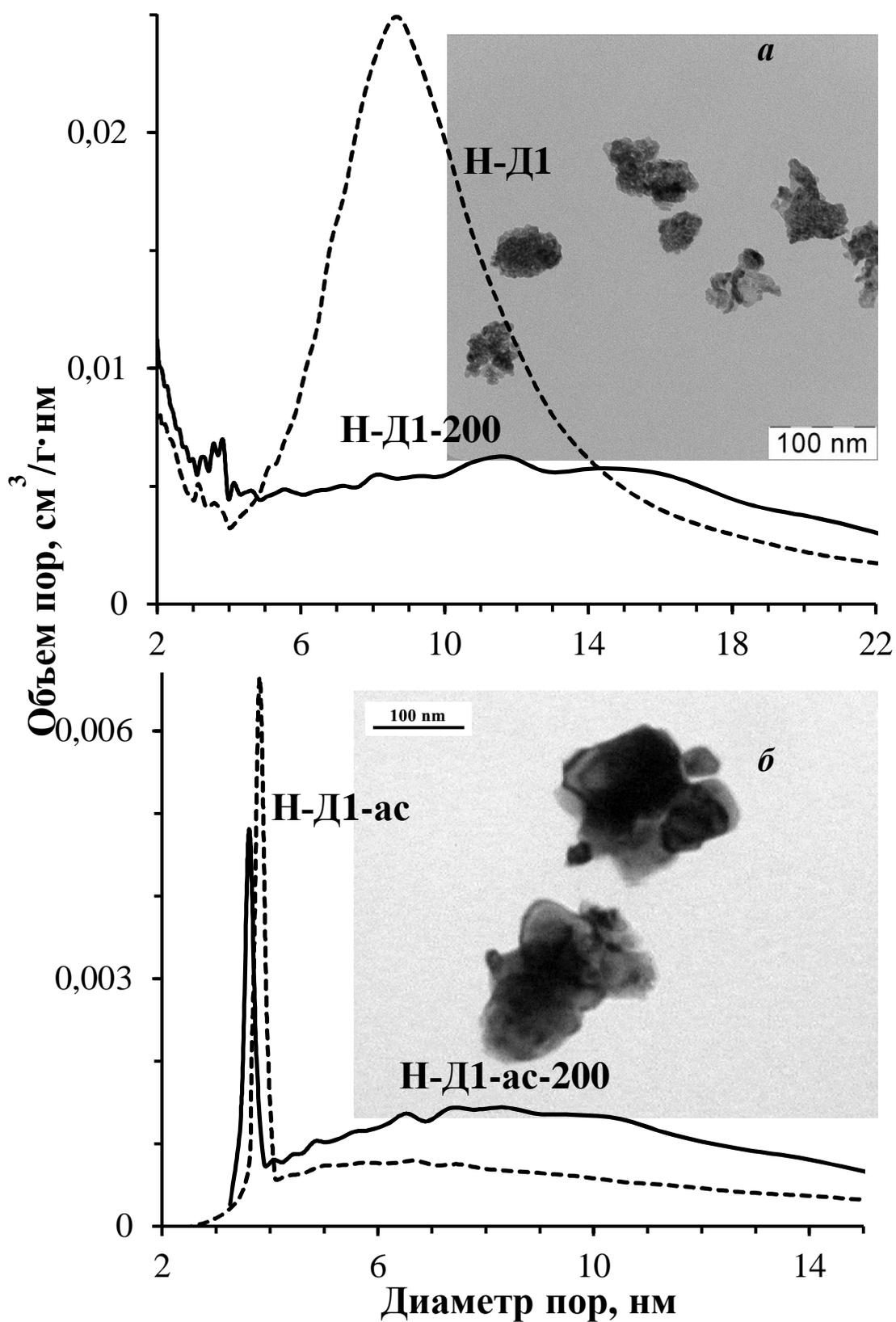


Рисунок 52. Распределение пор по размерам и микрофотографии ПЭМ порошков CeO_2 , прокаленных при 500°C .

3.1.4. Особенность гидротермальной обработки золей

Как видно из полученных данных (табл. 6), гидротермальная обработка свежеприготовленного золя при 130°C в течение 3 часов в зависимости от условий синтеза не влияла на основные параметры: размер частиц и удельная поверхность близки в сериях с и без использования НАсАс, причем дисперсность и удельная поверхность диоксида церия, полученного без использования НАсАс, выше, чем в серии с использованием НАсАс (данная тенденция наблюдалась и в золь-гель синтезе, см. гл. 4.1.3). Наночастицы имели только фазу CeO_2 с узким распределением частиц по размерам.

Тип стабилизатора влияет только на распределение пор по размерам, т.е. влияет на конечную «упаковку» частиц. При этом заметно, что кривые адсорбции-десорбции азота образцов имеют петлю гистерезиса H_2 , однако распределение пор по размерам в сериях с и без использования НАсАс отличаются (рис. 53). В условиях гидротермальной обработки наблюдается обратная картина распределения пор по размерам по сравнению с золь-гель методом: порошки CeO_2 имеют поры разного размера при использовании НАсАс. Возможно, такая зависимость связана с достаточно более сложным характером разложения промежуточного АсАс-комплекса церия в условиях гидротермальной и последующей температурной обработками [220].

При гидротермальной обработке золей (золи имели рН близкий к нейтральному, т.е. 6-7 в зависимости от типа стабилизатора и наличия АсАс), возможно, происходит такой же механизм роста частиц, как и в других работах при гидротермальном синтезе [42], т.е. рост частиц происходит не по механизму растворения-кристаллизации, а скорее смешанному: ориентированного присоединения и Оствальда, с преобладанием первого. Косвенно это подтверждается тем, что в сериях с и без НАсАс размер частиц не зависит от типа Ст.

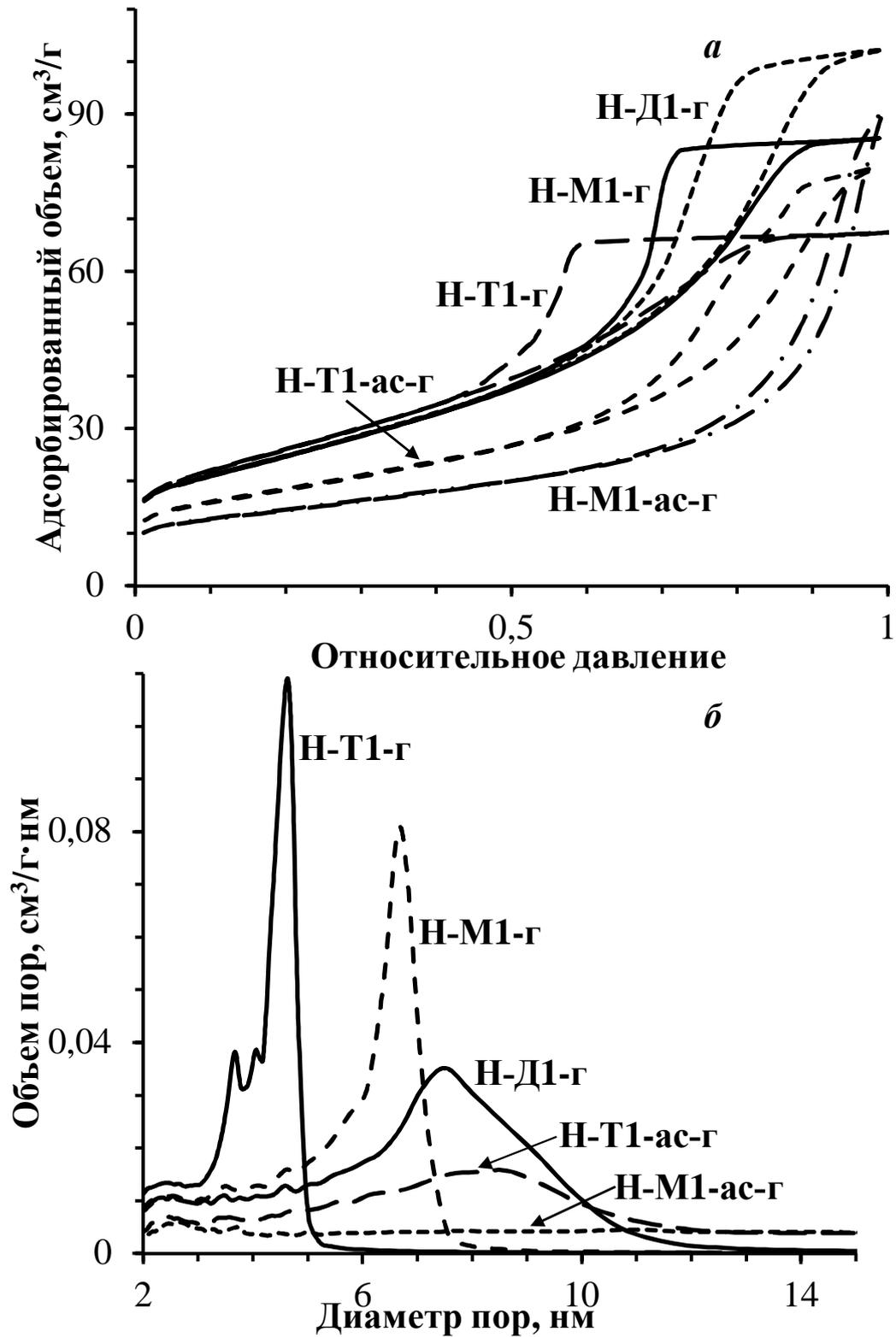


Рисунок 53. Изотермы адсорбции (а), распределение пор по размерам (б).

3.2. Структура и морфология мезопористых нанокристаллических медно-цериевых оксидных композитов

По данным РФА (рис. 54) все образцы двухфазные, состоящие из CeO_2 со структурой флюорита (сF12) и моноклинной CuO (mC8). Однако, содержание оксида меди в них (табл. 8) было ниже, чем изначально заданный состав. Не исключено, что часть оксида меди находилась в высокодисперсном состоянии (размер частиц менее 2 нм).

При сравнении средних размеров кристаллитов диоксида церия и оксида меди, удельной поверхности порошков (табл. 8) можно отметить следующие закономерности:

1) Размер кристаллитов CeO_2 в образцах, полученных с использованием HAcAc в качестве дополнительного стабилизатора меньше, чем без применения HAcAc . Таким образом, наблюдается обратная картина по сравнению с зависимостью, показанной в синтезе чистого диоксида церия: увеличение размера частиц без использования HAcAc или уменьшение с его применением. Косвенным подтверждением данного факта является установление содержания меди с помощью РФА: мольное отношение Cu/Ce выше в случае без использования HAcAc , это означает, что на более крупных частицах диоксида церия образуются более крупные кластеры частиц оксида меди.

2) Размер кристаллитов CuO не зависит от наличия AcAc -группы в образцах с и без использования HAcAc .

3) Размер кристаллитов CeO_2 в образцах с использованием HAcAc не зависит от содержания оксида меди, а в образцах без применения HAcAc наблюдается сложная зависимость от количества добавляемой меди.

4) Зависимости размера кристаллитов CuO от количества добавляемой меди в образцах с и без HAcAc имеют схожий нелинейный характер.

5) Удельная поверхность порошков композитов уменьшается с увеличением содержания CuO [221]. По-видимому, основной вклад в

формирование поверхности композита вносит CeO_2 . При этом значение удельной поверхности больше у образцов, синтезированных без использования НАсАс, как и в случае чистого CeO_2 , хотя размер частиц CeO_2 и CuO также больше. Исключение составляют пары Cu-0,2 и Cu-0,2-ас, Cu-1 и Cu-1-ас, где удельная поверхность последних выше. 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 ЭДС поверхности (мольное отношение $\text{Cu}/\text{Ce}=1,182$ при заданном составе $\text{Cu}/\text{Ce}=1$).

Таблица 8. Основные характеристики полученных порошков CuO-CeO_2

№	Cu/Ce (синтез)	Cu/Ce (РФА)	Cu/Ce (ЭДС)	Cu/Ce (РФЭС)	Средний размер кристаллитов, нм		Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
					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

Меньший размер частиц диоксида церия при получении медно-цериевых оксидных композитов, по сравнению с чистым CeO_2 , связан с наличием защитной оболочки из частиц CuO на поверхности CeO_2 в золях (помимо ДМОА и АсАс-группы) за счет протекания гетерокоагуляции [222]. Частицы гидрозоля оксида меди защищают от окисления промежуточные оксиды церия, которые и представляют фазовый состав фиолетового золя переходных

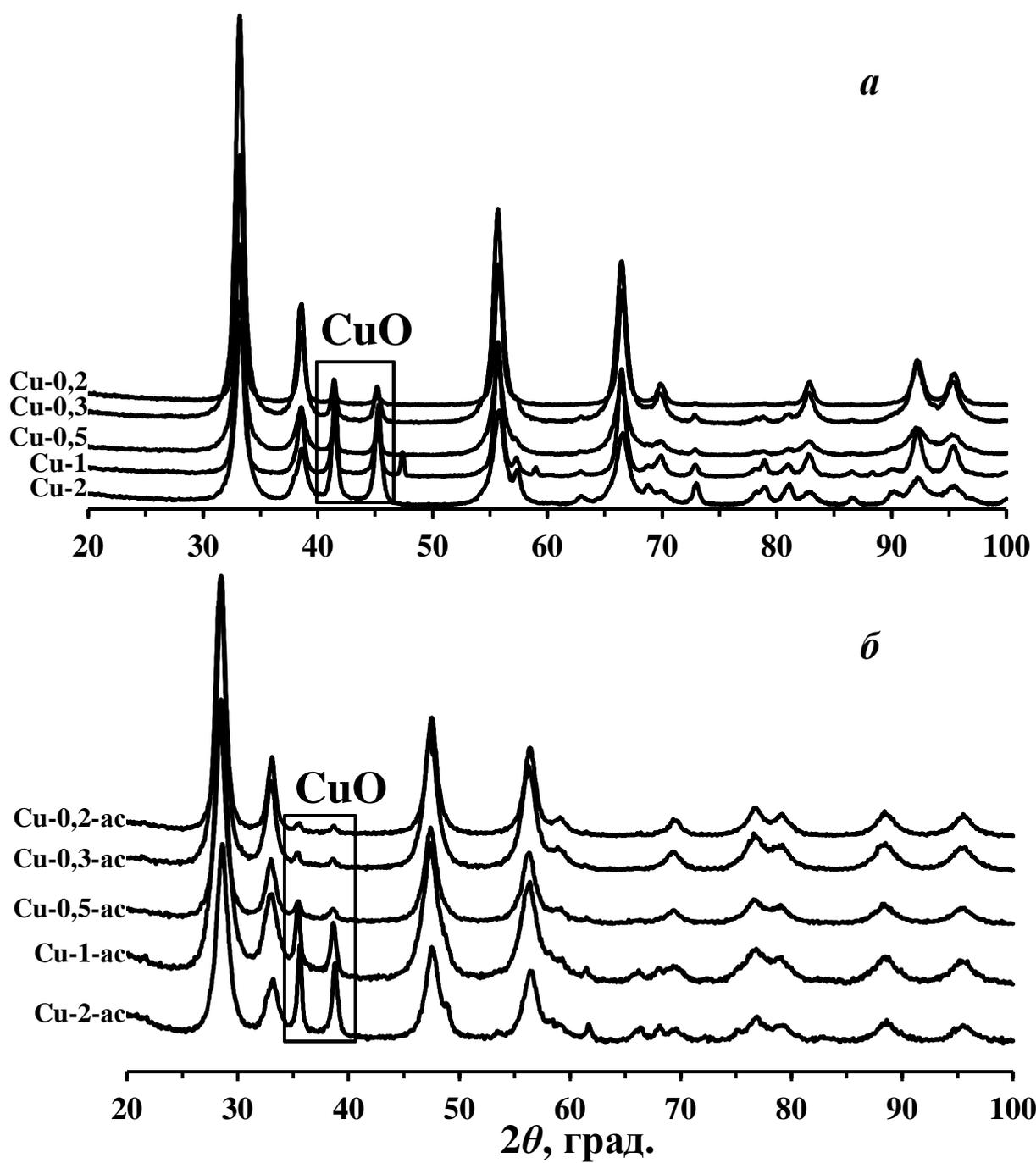


Рисунок 54. Дифрактограммы порошков CuO-CeO₂: *a* – Cu-1-5 (CoK α излучение), *б* – Cu-1ac-5ac (CuK α излучение).

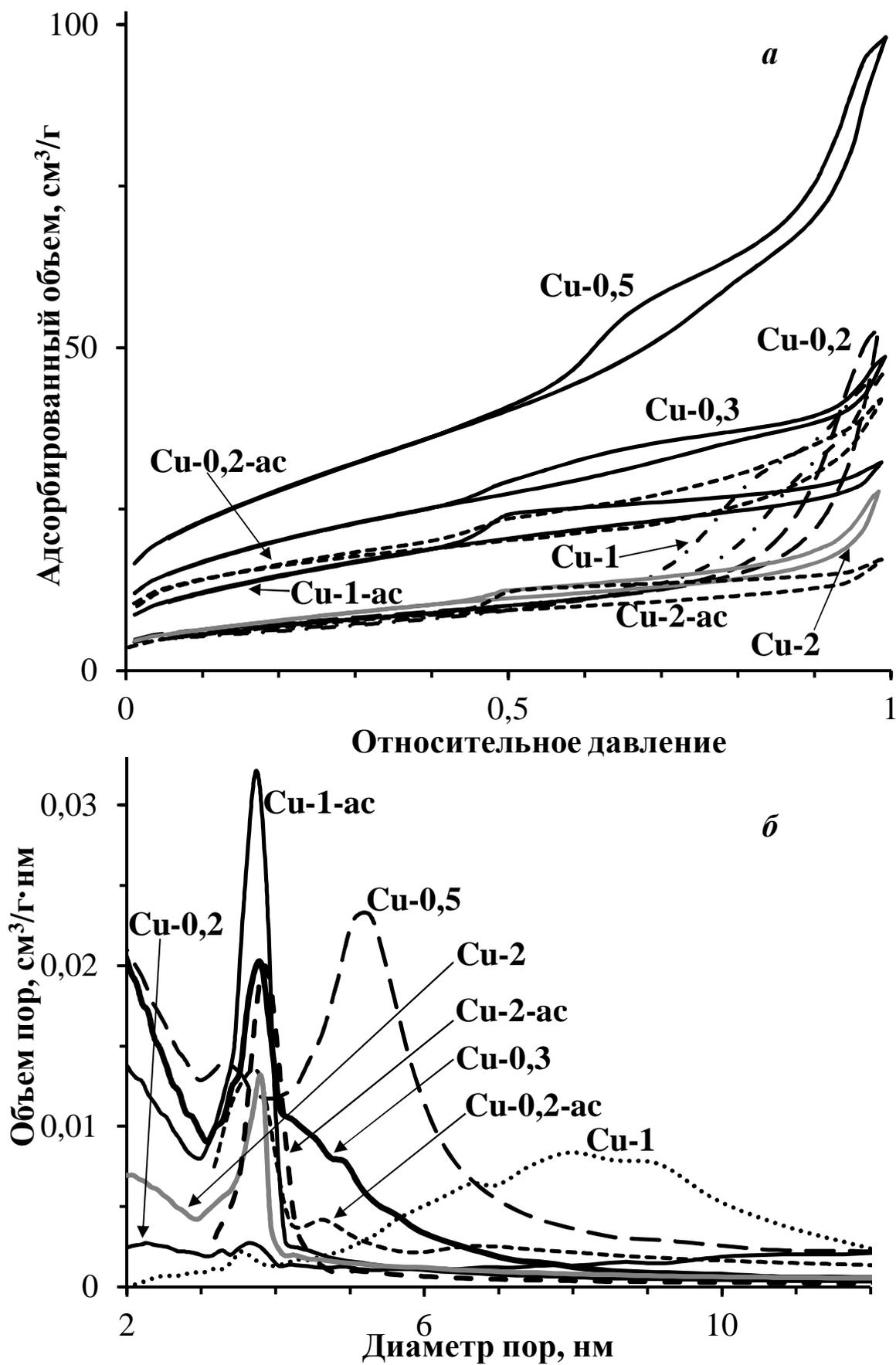


Рисунок 55. Изотермы адсорбции (а) и распределение пор по размерам (б).

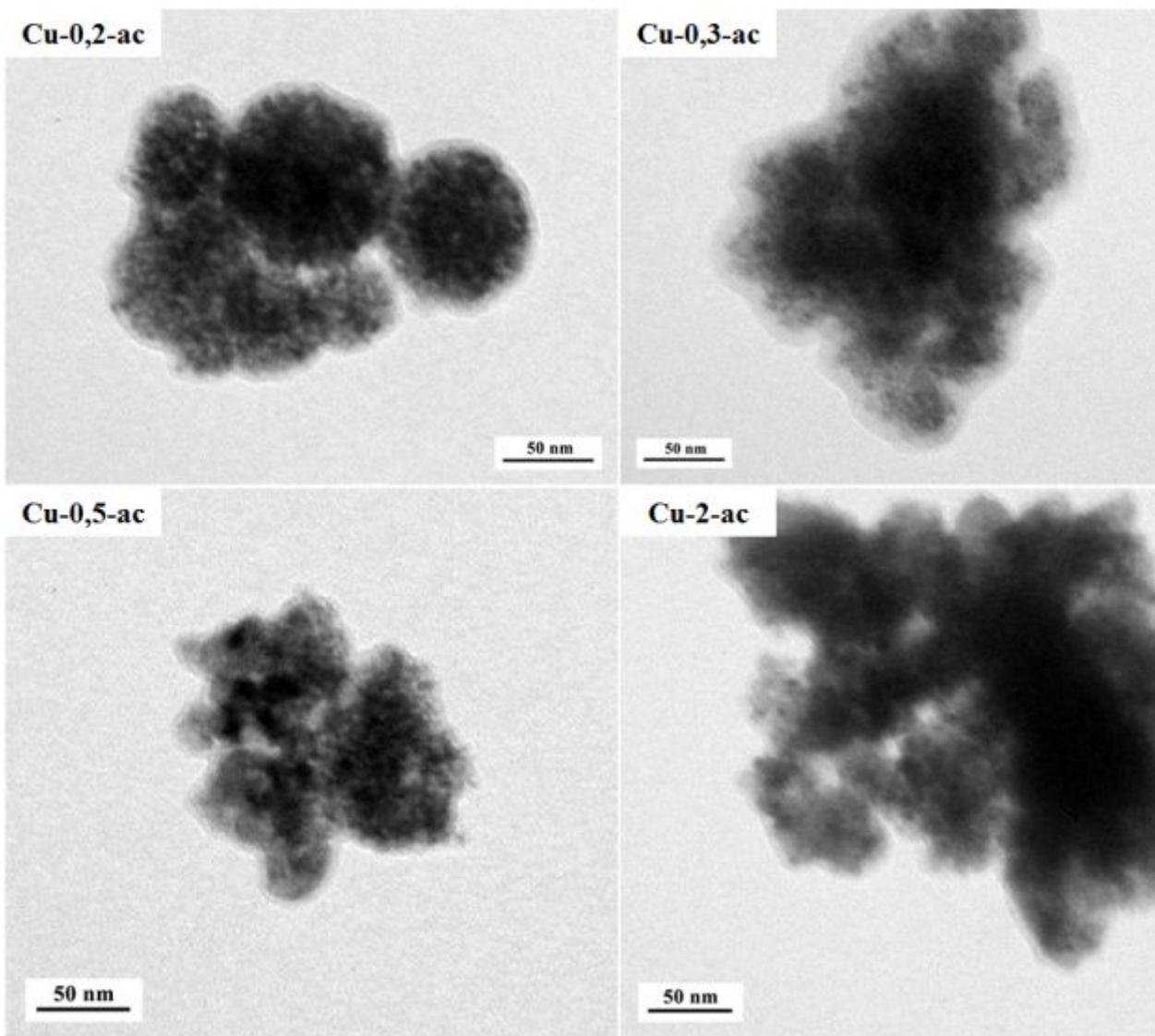


Рисунок 56. Микрофотографии ПЭМ порошков CuO-CeO₂.

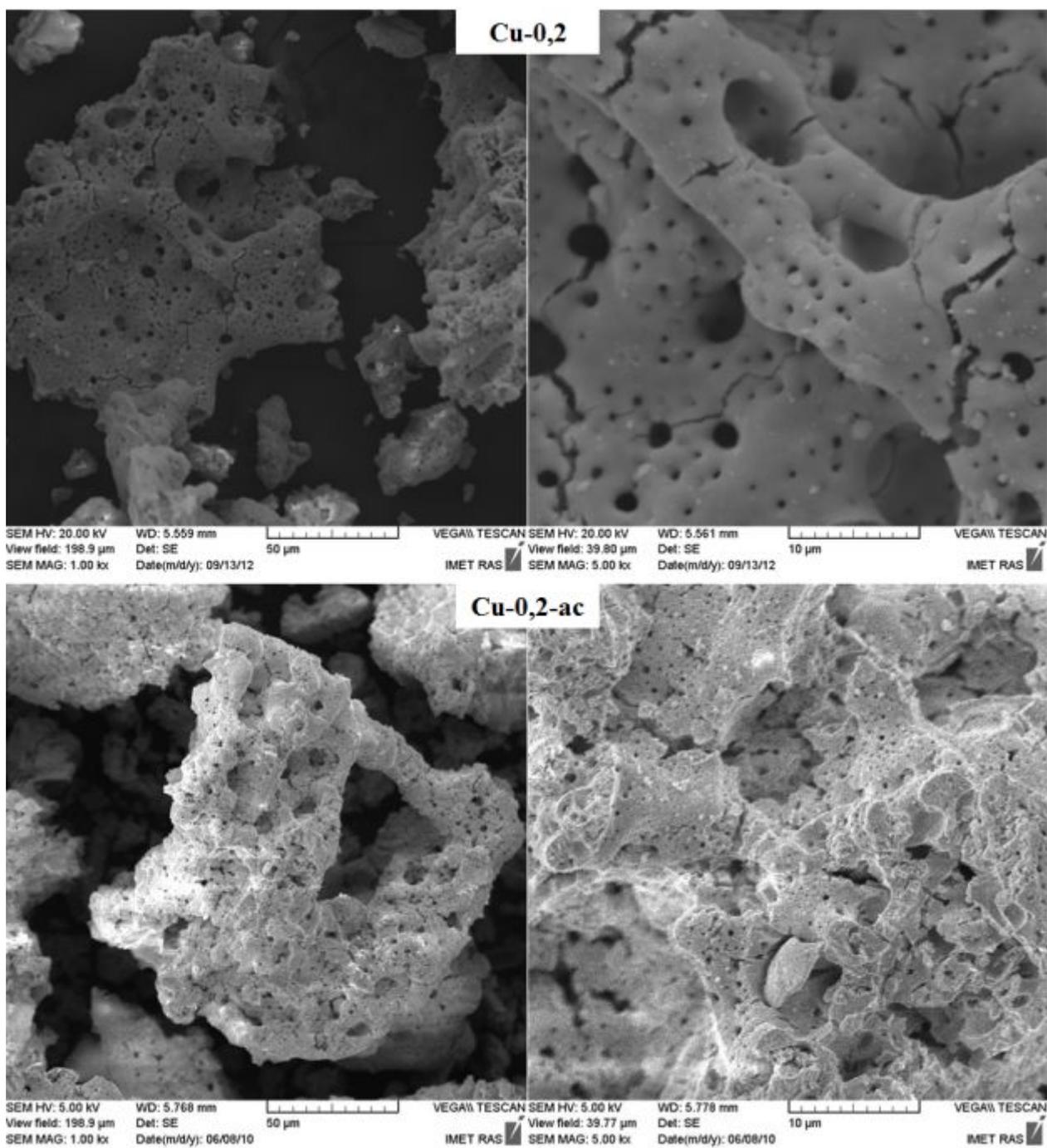


Рисунок 57. Микрофотографии СЭМ образцов CuO-CeO₂.

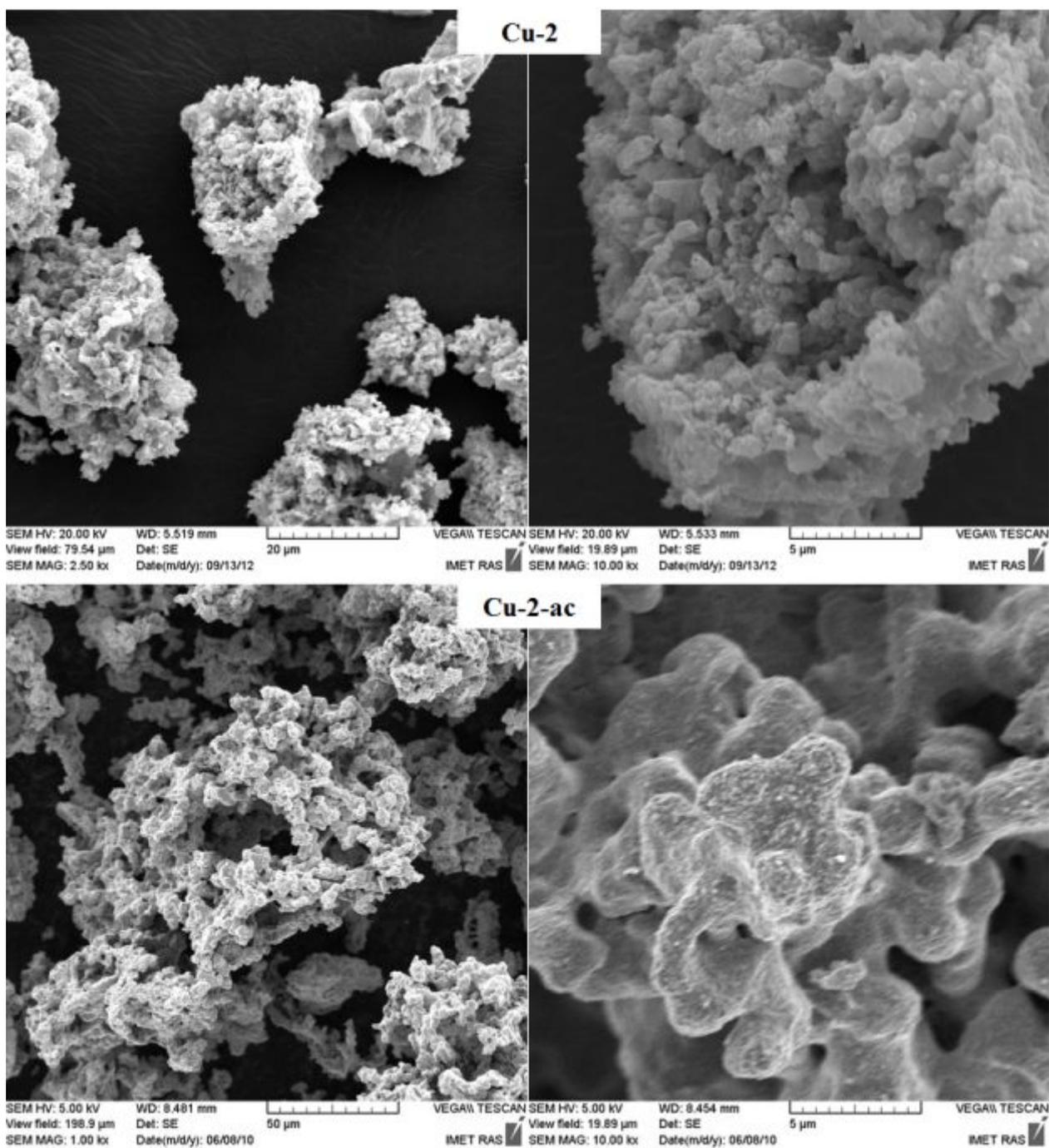


Рисунок 57. Микрофотографии СЭМ образцов CuO-CeO_2 (продолжение).

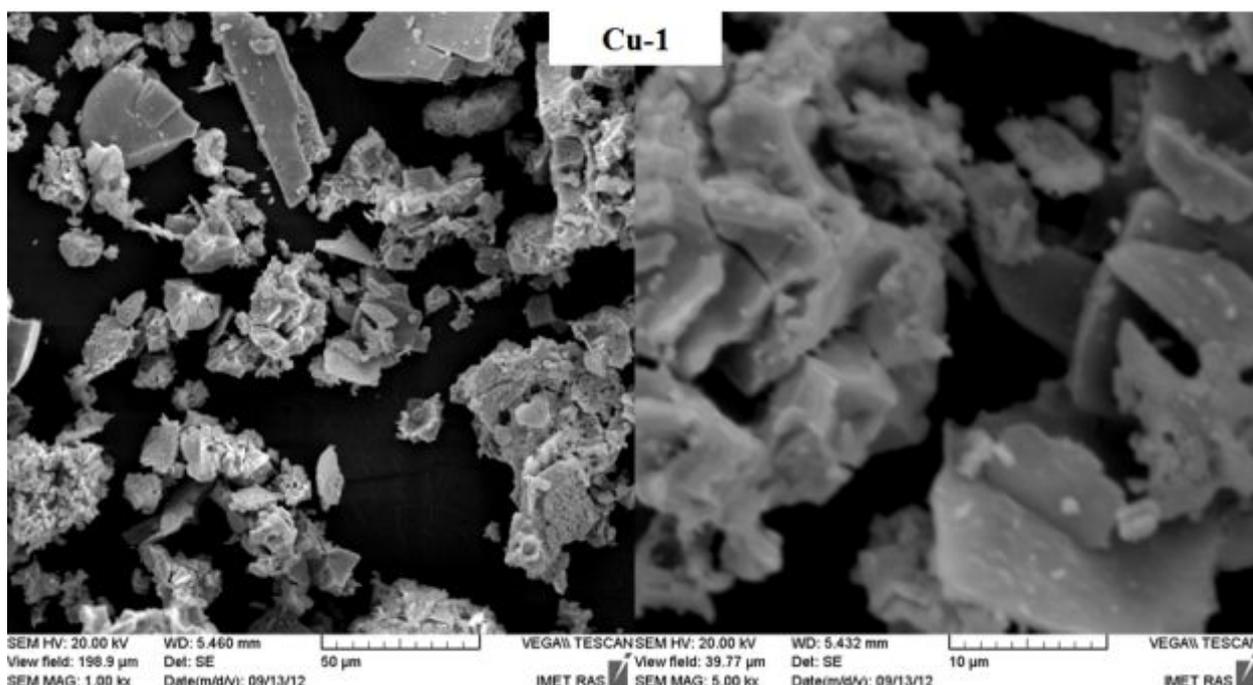


Рисунок 57. Микрофотографии СЭМ образцов CuO-CeO_2 (продолжение).

оксидов церия. Этот золь приобретает характерный желтый цвет медленнее (происходит образование диоксида церия, а в медно-цериевом золе окраска становится малахитового цвета), чем при синтезе чистого диоксида 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.

Форма кривых адсорбции для образцов (рис. 55а) 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 HAcAc , узкое, они имели размер 3-4 нм (рис. 55б), а для образцов, синтезированных без использования HAcAc , распределение пор по размерам более широкое. Аналогичную зависимость наблюдали и при синтезе чистого диоксида церия (гл. 4.1.3). Таким образом, удалось получить мезопористые CuO-CeO_2 композиты с узким распределением пор по

размерам, что не удастся сделать при традиционном методе соосаждения, а только с помощью метода пропитки медными солями прокаленного диоксида церия с определенной пористой структурой, однако такой метод весьма трудоемкий.

По данным ПЭМ (рис. 56) с увеличением содержания оксида меди форма агрегатов частиц преимущественно изменялась от сферической к разупорядоченной. Различить частички оксидов меди или церия не представляется возможным из-за близости их размеров. В целом, размеры по данным РФА и ПЭМ согласуются.

Уменьшение удельной поверхности при увеличении мольного отношения Cu/Ce , как отмечено выше, связано с образованием разных агрегатных структур, что подтверждается СЭМ (рис. 57). При $\text{Cu}/\text{Ce}=0,2$ порошки имели более пористую структуру (макропоры вторичного пористого пространства между агрегатами), чем при отношении $\text{Cu}/\text{Ce}=2$. Образцы, полученные с использованием HAcAc , обладали «вспененной» структурой (Cu-2-ac), а без использования HAcAc состояли из плоских пластинчатых агрегатов (Cu-1, Cu-2).

РФЭ-спектры $\text{Ce } 3d$ (рис. 58) указывают на присутствие только состояния Ce^{4+} . Этот вывод основан на энергетическом положении фотоэлектронных пиков и их относительных интенсивностях. Используя те же критерии, что и в случае спектров $\text{Ce } 3d$ можно полагать, что во всех спектрах $\text{Cu } 2p$ присутствуют состояния Cu^+ и Cu^{2+} . Мольная доля CuO (в смеси оксидов CuO и Cu_2O) 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 [223], однако данные РФА не подтверждали образование твердых растворов (период кристаллической решетки CeO_2 сопоставим с периодом решетки диоксида церия).

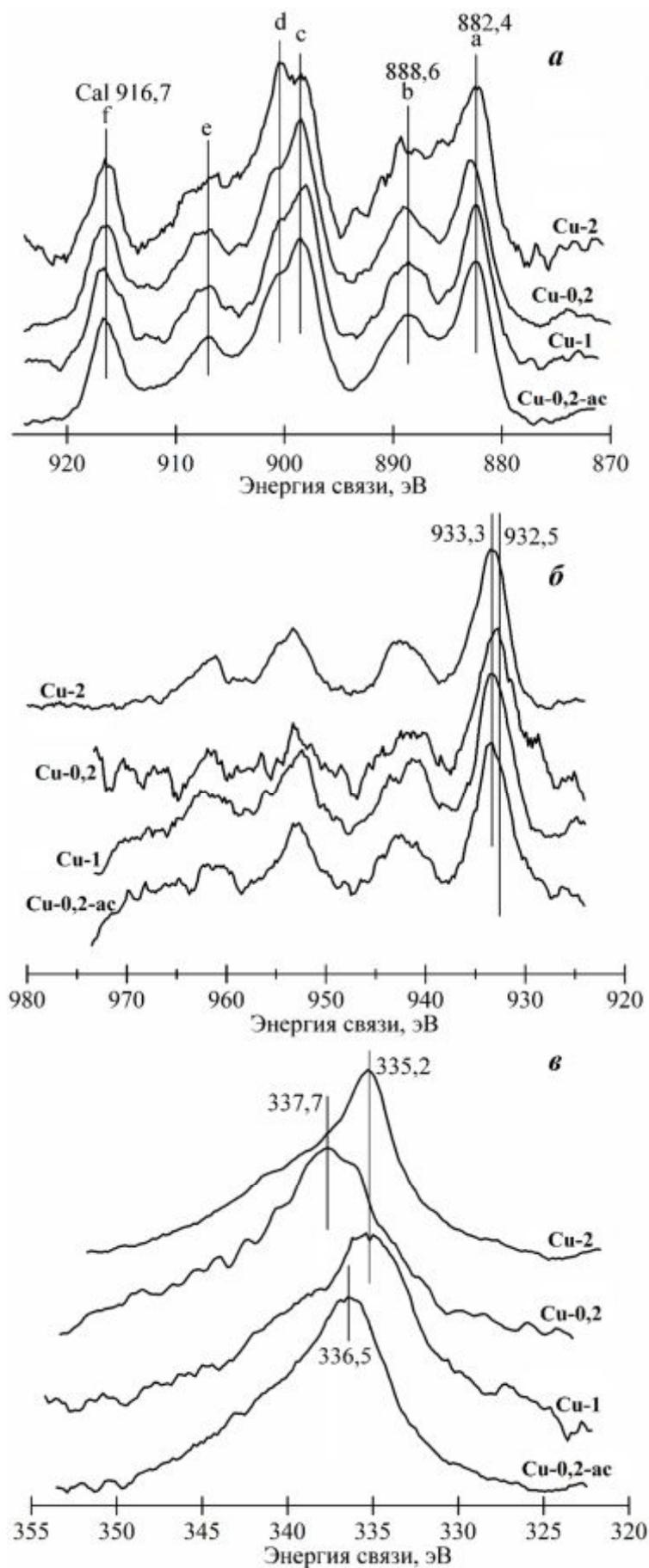


Рисунок 58. РФЭ-спектры CuO-CeO_2 : *a* – Ce 3d, *б* – Cu 2p, *в* – оже-спектры Cu LMM.

3.3. Каталитическая активность CeO_2 и CuO-CeO_2 в реакции окисления оксида углерода кислородом

Диоксид церия используют в качестве катализатора окисления СО. В имеющихся работах изучали процесс окисления СО с его низким содержанием в газовой смеси (до 5-7 об. %), а работ с большой долей в смеси обнаружить не удалось. Поэтому была поставлена задача окисления СО с большим содержанием в газовом потоке. Была исследована газовая смесь следующего состава (об. %): СО (II) – 17,7; O_2 – 17,7; N_2 – 64,6.

В результате испытаний получены S-образные кривые зависимости конверсии СО от температуры. Основные данные по конверсии приведены в табл. 9. Полная конверсия оксида углерода на CeO_2 происходила при 350-400°C. Наиболее высокую каталитическую активность показал катализатор Cu-0,5 за счет высокой удельной поверхности и дисперсности активного компонента.

Кажущаяся энергия активации (E_a) рассчитана через тангенс угла наклона прямой в координатах $\ln k - 1/T$, а константа скорости реакции – по уравнению:

$$k = \frac{V}{m} \ln\left(\frac{1}{1-x}\right) \quad (15),$$

где V – объемный расход СО, 4 мл/мин; m – масса катализатора, 0,15 г; x – конверсия СО. Таким образом, константа скорости k имеет первый порядок и размерность $\text{мл} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. E_a составила значения 30-100 кДж/моль. Это означает, что каталитическая реакция происходит в кинетической области, т.е. зависит от скорости подаваемого газового потока.

Для оценки эффективности использования поверхности катализатора была рассчитана удельная активность (A_s) при $T=340^\circ\text{C}$ для CeO_2 или $T=60^\circ\text{C}$ ($T=55^\circ\text{C}$ для Cu-0,5) для CuO-CeO_2 по следующей формуле:

$$A_s = \frac{r}{22400 \cdot S_{y\partial}} = \frac{k(1-x)}{22400 \cdot S_{y\partial}} \quad (16),$$

где r – скорость реакции, $\text{мл}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$; $S_{y\partial}$ – удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$; 22400 – молярный объем, $\text{мл}/\text{моль}$. Состояние системы в области конверсии менее 50 % крайне неустойчиво. Поэтому вычисление A_s для реакции окисления СО проводилось при конверсии более 50 %, т.е. когда была пройдена температура зажигания катализатора.

Для оценки эффективности использования катализатора также было рассчитано значение TOF (turnover frequency, частота оборотов активного центра, то есть скорость, пересчитанная на доступный центр (атом) активного компонента) по уравнению 17. Обобщенным фактором является TOF', которое учитывает вклад использования поверхности и частоту оборотов активного центра.

$$\text{TOF} = \frac{r}{D} \cdot \frac{1}{22400} \quad (17), \quad D = \frac{100}{d} \quad (18), \quad \text{TOF}' = \frac{\text{TOF}}{S_{y\partial}} \quad (19),$$

где D – дисперсность активного компонента, то есть доля доступных атомов; d – средний размер частиц (для простоты расчетов был взят средний размер кристаллитов, табл. 6), нм. Для композита значение d брали для оксида меди, т.к. именно CuO является активным центром.

Установлено, что каталитическая реакция по характеру воздействия дисперсности (или размера частиц) на величину TOF является структурно-чувствительной, при этом происходит увеличение значения TOF с увеличением размера частиц, значит скорость реакции определяется активностью всей поверхности, поскольку число активных центров растет быстрее доступной поверхности активного компонента. При высоких концентрациях СО поверхность покрывается прочно связанным СО и процесс контролируется взаимодействием адсорбированного СО и кислорода, т.е. в данных условиях реализуется механизм Ленгмюра-Хиншельвуда, хотя в работе [224] при высокой концентрации СО данная реакция была структурно нечувствительной на катализаторах состава 0,035вес.%Pt/ α -Al₂O₃. Каталитическая активность CeO₂ снижается при увеличении размера частиц, однако величина TOF линейно растет с

размером. Это можно объяснить тем, что увеличение TOF с ростом размера частиц вполне закономерно на основании того, что при расчете TOF учитывается вся доступная поверхность, а не та, что возможно отвечает за активность. По характеру размерного эффекта можно предположить, что для протекания реакции окисления CO, необходимо соседство определенных центров, то есть размер маленьких частиц может оказаться недостаточен для присутствия всех реакционных центров. Как следствие, реакция на маленьких частицах оказывается затруднена [225].

На этом основании предлагается применять катализаторы Н-Д0,67-ас, Н-Д1-ас, Н-Д2-ас (табл. 10), т.к. их поверхность более эффективно используется для окисления CO (по параметру A_s и TOF'), однако, по причинам, отмеченным выше, и из-за низкой удельной поверхности, полная конверсия достигается только при температурах выше 450°C (табл. 10), что является неудовлетворительным результатом. Среди катализаторов CeO₂ наименьшую температуру полной конверсии (360-370°C) имеют: 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 O₂ имеют малый размер и легко «проникают» даже в микропору. Катализатор А-М1 имел температуру полной конверсии (455°C) выше, чем аналоги, хотя обладает развитой поверхностью. Причина данного явления пока до конца не установлена.

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').

Таблица 9. Зависимость конверсии СО от температуры

Образец	Температура (°С) 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
Сu-0,2	50	85	110	120	132	140
Сu-0,2-ас	60	75	80	82	85	90
Сu-0,3	48	56	57	58	61	65
Сu-0,3-ас	50	76	78	79	85	105
Сu-0,5	40	49	55	56	57	60
Сu-0,5-ас	51	69	75	77	79	80
Сu-1	91	105	120	127	139	145
Сu-1-ас	50	54	57	58	60	65
Сu-2	54	86	89	92	95	100

Таблица 10. Удельная каталитическая активность и частота оборотов

Катализатор	$A_s \times 10^7,$ моль·м ⁻² ·с ⁻¹	TOF $\times 10^4,$ моль·г ⁻¹ ·с ⁻¹	TOF' $\times 10^7,$ моль·м ⁻² ·с ⁻¹
Н-Д1	0,8	0,9	10
Н-Д5	2,0	1,8	51
Н-Д10	1,5	1,6	33
Н-Д20	1,0	1,3	18
Н-Д0,67-ас	6,7	2,9	292
Н-Д1-ас	6	2,2	274
Н-Д2-ас	4,8	2,6	170
Н-Т1	1,2	1,0	17
Н-М1	2,6	1,3	55
А-Д1	0,4	0,4	4
А-Т1	0,4	0,4	3
А-М1	1,2	0,6	13
Ас-Д1	1,8	0,6	16
Ас-Т1	0,7	0,6	6
Ас-М1	0,4	0,4	3
Н-Т1-г	0,6	0,7	7
Н-Т1-ас-г	1,0	1,0	15
Н-М1-ас-г	1,0	0,8	17
Сu-0,2	1,3	0,6	22
Сu-0,2-ас	0,3	0,4	6
Сu-0,3	0,8	1,6	23
Сu-0,3-ас	0,4	0,5	10
Сu-0,5	0,7	1,7	17
Сu-0,5-ас	0,4	0,4	7
Сu-1	0,5	0,3	13
Сu-1-ас	0,8	1,4	26
Сu-2	0,8	0,6	20

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 .

Список литературы

1. Trovarelli A. Catalysis by ceria and related materials. World Scientific Publishing Company, 2002. 528 p.
2. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику. – М.: Изд. СО РАН, 2011. – 262 с.
3. Handbook of sol-gel science and technology. Processing, Characterization and Applications (edited by Sakka S.). Kluwer Academic Publishers, 2005. 1968 p.
4. Perrichon V., Laachir A., Bergeret G., Frety R., Tournayan L. Reduction of cerias with different textures by hydrogen and their reoxidation by oxygen // J Chem Soc Faraday Trans, 1994, v. 90, p. 773-781.
5. Ricken M., Nolting J., Riess I. Specific heat and phase diagram of nonstoichiometric ceria (CeO_{2-x}) // J Solid State Chem, 1984, v.54, p. 89-99.
6. Korner R., Ricken M., Nolting J., Riess I. Phase transformations in reduced ceria: Determination by thermal expansion measurements // J Solid State Chem, 1989, v. 78, p. 136-147.
7. Rao G.R., Mishra B.G. Structural, redox and catalytic chemistry of ceria based materials // Bull Catal Soc India, 2003, v. 2, p. 122-134.
8. Wu L.J., Wiesmann H.J., Moodenbaugh A.R., Klie R.F., Zhu Y., Welch D.O., Suenaga M. Oxidation state and lattice expansion of CeO_{2-x} nanoparticles as a function of particle size // Phys Rev B, 2004, v.69, № 125415.
9. Иванов В.К., Щербakov А.Б., Жолобак Н.М., Иванова О.С. Необычные свойства диоксида церия // Природа, 2011, № 3, стр. 47-57.
10. Norskov J.K., Abild-Pedersen F., Studt F., Bligaard T. Density functional theory in surface chemistry and catalysis // PNAS, 2011, v. 108, № 3, p. 937-943.
11. Kehoe A.B., Scanlon D.O., Watson G.W. Role of lattice distortions in the oxygen storage capacity of divalently doped CeO_2 // Chem Mater, 2011, v. 23, p. 4464-4468.
12. Gupta A., Waghmare U.V., Hegde M.S. Correlation of oxygen storage capacity and structural distortion in transition-metal-, noble-metal-, and rare-earth-

ion-substituted CeO₂ from first principles calculation // Chem Mater, 2010, v. 22, p. 5184-5198.

13. Scanlon D.O., Morgan B.J., Watson G.W. The origin of the enhanced oxygen storage capacity of Ce_{1-x}(Pd/Pt)_xO₂ // Phys Chem Chem Phys, 2011, v. 13, p. 4279-4284.

14. Dutta G., Waghmare U.V., Baidya T., Hegde M.S., Priolkar K.R., Sarode P.R. Reducibility of Ce_{1-x}Zr_xO₂: Origin of enhanced oxygen storage capacity // Catal Lett, 2006, v. 108, p. 165-172.

15. Dutta G., Waghmare U.V., Baidya T., Hegde M.S., Priolkar K.R., Sarode P.R. Origin of enhanced reducibility/oxygen storage capacity of Ce_{1-x}Ti_xO₂ compared to CeO₂ or TiO₂ // Chem Mater, 2006, v. 18, p. 3249-3256.

16. Campbell C.T., Peden C.H.F. Oxygen vacancies and catalysis on ceria surfaces // Science, 2005, v. 309, p. 713-714.

17. Zhang C., Michaelides A., King D.A., Jenkins S.J. Oxygen vacancy clusters on ceria: decisive role of cerium f electrons // Phys Rev B, 2009, v. 79, № 075433.

18. Baranchikov A.E., Polezhaeva O.S., Ivanov V.K., Tretyakov Yu.D. Lattice expansion and oxygen non-stoichiometry of nanocrystalline ceria // Cryst Eng Comm, 2010, v. 12, p. 3531-3533.

19. Tsunekawa S., Ito S., Kawazoe Y. Surface structures of cerium oxide nanocrystalline particles from the size dependence of the lattice parameters// Appl Phys Lett, 2004, v. 85, p. 3845-3847.

20. Dutta P., Pal S., Seehra M.S., Shi Y., Eyring E.M., Ernst R.D. Concentration of Ce³⁺ and oxygen vacancies in cerium oxide nanoparticles // Chem Mater, 2006, v. 18, p. 5144-5146.

21. Hojo H., Mizoguchi T., Ohta H., Findlay S.D., Shibata N., Yamamoto T., Ikuhara Y. Atomic structure of a CeO₂ grain boundary: The role of oxygen vacancies // Nano Lett, 2010, v. 10, p. 4668-4672.

22. Ghosh S., Divya D., Remani K.C., Sreeremya T.S. Growth of monodisperse nanocrystals of cerium oxide during synthesis and annealing // *J Nanopart Res*, 2010, v. 12, p. 1905-1911.
23. Иванов В.К., Полежаева О.С., Копица Г.П., Федоров П.П., Pranzas K., Рунов В.В. Особенности высокотемпературного роста наночастиц диоксида церия // *Ж. Неорган. Хим.*, 2009, т. 54, № 11, стр. 1767-1775.
24. Иванов В.К., Полежаева О.С., Баранчиков А.Е., Щербаков А.Б. Термическая стабильность нанокристаллического CeO_2 , полученного криохимическим методом // *Неорган. Матер.*, 2010, т. 46, № 1, стр. 49-53.
25. Dohcevic-Mitrovic Z., Golubovic A., Radovic M., Fruth V., Kremenovic A., Meden A., Babic B., Scepanovic M., Popovic Z.V. Mesoporous CeO_2 nanopowders with different particle sizes // *Phys Status Solidi A*, 2011, v. 208, p. 1399-1402.
26. Dohcevic-Mitrovic Z.D., Scepanovic M.J., Grujic-Brojcin M.U., Popovic Z.V. The size and strain effects on the Raman spectra of $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) nanopowders // *Solid State Comm*, 2006, v. 137, p. 387-390.
27. Nakajima A., Yoshihara A., Ishigame M. Defect-induced Raman spectra in doped CeO_2 // *Phys Rev B*, 1994, v. 50, № 13297.
29. Zou Z.-Q., Meng M., Zha Yu-Q. Surfactant-assisted synthesis, characterizations, and catalytic oxidation mechanisms of the mesoporous $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ and $\text{Pd/MnO}_x\text{-CeO}_2$ catalysts used for CO and C_3H_8 oxidation // *J Phys Chem C*, 2010, v. 114, p. 468-477.
30. Dai Q., Wang X., Lu G. Low-temperature catalytic combustion of trichloroethylene over cerium oxide and catalyst deactivation // *Appl Catal B*, 2008, v. 81, p. 192-202.
31. Yu Q., Chen W., Li Y., Jin M., Suo Z. The action of Pt in bimetallic Au-Pt/ CeO_2 catalyst for water-gas shift reaction // *Catal Today*, 2010, v.158, p. 324-328.
32. Abbasi Z., Haghghi M., Fatehifar E., Rahemi N. Comparative synthesis and physicochemical characterization of CeO_2 nanopowder via redox reaction,

precipitation and sol-gel methods used for total oxidation of toluene // *Asia-Pac J Chem Eng*, DOI: 10.1002/apj.652.

33. Wu Z., Li M., Overbury S.H. On the structure dependence of CO oxidation over CeO₂ nanocrystals with well-defined surface planes // *J Catal*, 2012, v. 285, p. 61-73.

34. Abi-aad E., Bechara R., Grimblot J., Aboukais A. Preparation and characterization of CeO₂ under an oxidizing atmosphere. Thermal analysis, XPS, and EPR study // *Chem. Mater.*, 1993, v. 5, p. 793-797.

35. Shih S.-J., Borisenko K.B., Liu Li-Jr, Chen C.-Y. Multiporous ceria nanoparticles prepared by spray pyrolysis // *J Nanopart Res*, 2010, v. 12, p. 1553-1559.

36. Xu J., Li G., Li L. CeO₂ nanocrystals: seed-mediated synthesis and size control // *Mater Res Bull*, 2008, v. 43, p. 990-995.

37. Laberty-Robert C., Long J.W., Lucas E.M., Pettigrew K.A., Stroud R.M., Doescher M.S., Rolison D.R. Sol-gel-derived ceria nanoarchitectures: Synthesis, characterization, and electrical properties // *Chem Mater*, 2006, v. 18, p. 50-58.

38. Sayle T.X.T., Sayle D.C. Elastic deformation in ceria nanorods via a fluorite-to-rutile phase transition // *ACS Nano*, 2010, v. 4, p. 879-886.

39. Иванов В.К., Полежаева О.С., Третьяков Ю.Д. Нанокристаллический диоксид церия: синтез, структурно-чувствительные свойства и перспективные области применения // *Рос. Хим. Ж.*, 2009, т. LIII, № 2, стр. 56-67.

40. Masui T., Fujiwara K., Machida K., Adachi G., Sakata T., Mori H. Characterization of cerium(IV) oxide ultrafine particles prepared using reversed micelles // *Chem Mater*, 1997, v. 9, p. 2197-2204.

41. Yin L., Wang Y., Pang G., Koltypin Yu., Gedanken A. Sonochemical Synthesis of cerium oxide nanoparticles – effect of additives and quantum size effect // *J Colloid Interface Sci*, 2002, v. 246, p. 78-84.

42. Полежаева О.С. Синтез нанокристаллического диоксида церия методами «мягкой химии» и изучение его структурно-чувствительных

свойств: Дисс. ... канд. хим. наук / ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, М., 2008, 188 стр.

43. Shin S.-J., Borisenko K.B., Liu Li-Jr, Chen C.-Y. Multiporous ceria nanoparticles prepared by spray pyrolysis // *J Nanopart Res*, 2010, v. 12, p. 1553-1559.

44. Gorobinskii L.V., Yurkov G.Yu., Baranov D.A. Production of high porosity nanoparticles of cerium oxide in clay // *Micropor Mesopor Mater*, 2007, v. 100, p. 134-138.

45. Khalil K.M.S., Elkabee L.A., Murphy B. Preparation and characterization of thermally stable porous ceria aggregates formed via a sol-gel process of ultrasonically dispersed cerium (IV) isopropoxide // *Micropor Mesopor Mater*, 2005, v. 78, p. 83-89.

46. Roggenbuck J., Schäfer H., Tsoncheva T., Minchev C., Hanss J., Tiemann M. Mesoporous CeO₂: Synthesis by nanocasting, characterisation and catalytic properties// *Micropor Mesopor Mater*, 2007, v. 101, p. 335-341.

47. Thundathil M.A., Lai W., Noailles L., Dunn B.S., Haile S.M. High surface-area ceria aerogel // *J Am Ceram Soc*, 2004, v. 87, p. 1442-1445.

48. Laberty-Robert C., Long J.W., Pettigrew K.A., Stroud R.M., Rolison D.R. Ionic nanowires at 600 °C: Using nanoarchitecture to optimize electrical transport in nanocrystalline gadolinium-doped ceria // *Adv Mater*, 2007, v. 19, p. 1734-1739.

49. Pati R.K., Lee I.C., Gaskell K.J., Ehrman S.H. Precipitation of nanocrystalline CeO₂ using triethanolamine // *Langmuir*, 2009, v. 25, p. 67-70.

50. Salazar-Banda G.R., Moraes S.R., Motheo A.J., Machado S.A.S. Anticorrosive cerium-based coatings prepared by the sol-gel method // *J Sol-Gel Sci Technol*, 2009, v. 52, p. 415-423.

51. Perez-Pastenes H., Ochoa-Tapia A., Viveros T. Influence of the synthesis method on the properties of ceria-doped alumina // *J Sol-Gel Sci Technol*, 2006, v. 37, p. 49-56.

52. Xiao H., Ai Z., Zhang L. Nonaqueous sol-gel synthesized hierarchical CeO₂ nanocrystal microspheres as novel adsorbents for wastewater treatment // *J Phys Chem C*, 2009, v. 113, p. 16625-16630.
53. Ferrara M.C., Piscopiello E., Laera A.M., Pilloni L., Mazzarelli S., Tapfer L. Preparation and characterization of close-packed nanostructured sol-gel ceria thin films prepared using cerium-sec-butoxide as precursor // *J Sol-Gel Sci Technol*, 2011, v. 60, p. 333-339.
54. Hayun S., Shvareva T.Y., Navrotsky A. Nanoceria – energetics of surfaces, interfaces and water adsorption // *J Am Ceram Soc*, 2011, v. 94, p. 3992-3999.
55. Xin Y., Yang X., Jiang P., Zhang Z., Wang Z., Zhang Y. Synthesis of CeO₂-based quantum dots through a polyol-hydrolysis method for fuel-borne catalysts // *ChemCatChem*, 2011, v. 3, p. 1772-1778.
56. Shen Ch., Shaw L.L. FTIR analysis of the hydrolysis rate in the sol-gel formation of gadolinia-doped ceria with acetylacetonate precursors // *J Sol-Gel Sci Technol*, 2010, v. 53, p. 571-577.
57. Ribot F., Toledano P., Sanchez C. Hydrolysis-condensation process of β-diketonates-modified cerium(IV) isopropoxide // *Chem Mater*, 1991, v.3, p. 759-764.
58. Toledano P., Ribot F., Sanchez C. // *C. R. Acad. Sci. II*, 1990, v. 311, p. 1315.
59. Sanchez C., Toledano P., Ribot F. In *Better Ceramics Through Chemistry IV*; Eds.; MRS Pittsburgh, 1990; p. 47.
60. Shen C., Shaw L.L., Zhang L.C., Thomas E.L. Porous gadolinia-doped ceria with adjustable pore sizes using PI-b-PEO copolymer as the structure-directing agent // *J Sol-Gel Sci Technol*, 2012, v. 63, p. 72-84.
61. Anufrieva S.I., Polyakova G.V., Snezhko N.I., Pechurova N.I., Martynenko L.I., Spitsyn V.I. Adduct formation in Ce(IV) thenoyltrifluoroacetate // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, 1981, № 7, p. 1156-1161.

62. Anufrieva S.I., Snezhko N.I., Pechurova N.I., Martynenko L.I., Spitsyn V.I. Kinetics of a redox reaction in the system Ce(IV) β -dicetonate – additional ligand // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science, 1981, № 7, p. 1161-1166.

63. Spitsyn V.I., Martynenko L.I., Pechurova N.I., Snezhko N.I., Murav'eva I.A., Anufrieva S.I. Effect of adduct formation on the valence state of cerium in its β -dicetonates // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science, 1982, № 4, p. 681-685.

64. Martynenko L.I., Murav'eva I.A., Khalmurzaev N.K., Spitsyn V.I. Synthesis and IR spectroscopic study of rare-earth tris(acetylacetonates) // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science, 1984, № 3, p. 449-454.

65. Steblyanko A.Yu., Grigor'ev A.N., Martynenko L.I., Spitsyn V.I. Trisacetylacetonates of cobalt (II) and nickel (II) with the tetrabutylammonium cation at the outer sphere // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science, 1986, № 5, p. 884-887.

66. Кузьмина Н.П. Миронов А.В., Рогачев А.Ю. Строение и летучесть фенантролин- β -дикетонатных комплексов РЗЭ // Рос. Хим. Ж., 2004, т. XLVIII, № 1, стр. 15-23.

67. Jiang Y., Bahlawane N. Changes in the structural and optical properties of CeO₂ nanocrystalline films: Effect of film thickness // J Alloy Compd, 2009, v. 485, p. L52–L55.

68. Wang Y., Lu Y.F., Zhou L., Li C.S., Yu Z.M., Feng J.Q., Jin L.H., Wang H., Zhang P.X. Influence of annealing atmosphere on epitaxial growth process of the CeO₂ buffer layer for coated conductors // J Supercond Nov Magn, 2013, DOI 10.1007/s10948-013-2233-1.

69. Quah H.J., Cheong K.Y., Hassan Z., Lockman Z. Investigation of forming-gas annealed CeO₂ thin film on GaN // J Mater Sci: Mater Electron, 2011, v. 22, p. 583-591.

70. Kim S.W., Yang J.-K., Lee C.-K., Lee H.-S., Park H.-H. Synthesis and characterization of ferroelectric properties of $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films with Ce^{3+} by chemical solution deposition // *Thin Solid Films*, 2008, v, 517, p. 506-509.

71. Garcia-Sanchez M.F., Ortiz A., Santana G., Bizarro M., Pena J., Cruz-Gandarilla F., Aguilar-Frutis M.A., Alonso J.C. Synthesis and characterization of nanostructured cerium dioxide thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis // *J Am Ceram Soc*, 2010, v. 93, № 1, p. 155-160.

72. Piro N.A., Robinson J.R., Walsh P.J., Schelter E.J. The electrochemical behavior of cerium(III/IV) complexes: Thermodynamics, kinetics and applications in synthesis // *Coordin Chem Rev*, 2014, v. 260, p. 21-36.

73. Binnemans K. Rare-earth beta-diketonates. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (edited by Gschneidner K.A., Jr., Bünzli J.-C.G., Pecharsky V.K.). Elsevier B.V., 2005, v. 35, chap. 225.

74. Ishayek R. Ligand exchange equilibrium studies of some MO_8 anionic β -diketonate complexes of yttrium(III), and kinetic and mechanistic studies of intermolecular ligand exchange in some organotin(IV) acetylacetonate complexes by ^1H NMR spectroscopy. Master Thesis, Sir George Williams University, Montreal, 1973, 197 p.

75. Макаревич А.М. Получение текстурированных пленок фторидов ЩЗЭ и оксида церия (IV) из координационных соединений в условиях пиролизного гидролиза: Дисс. ... канд. хим. наук / МГУ им. М.В. Ломоносова, М., 2011, 153 стр.

76. Liotta L.F., Pantaleo G., Macaluso A., Marci G., Gialanella S., Deganello G. Ceria-zirconia nanostructured materials for catalytic applications: Textural characteristics and redox properties // *J Sol-Gel Sci Technol*, 2003, v. 28, p. 119-132.

77. Ocampo F., Louis B., Kiwi-Minsker L., Roger A.-C. Effect of Ce/Zr composition and noble metal promotion on nickel based $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ catalysts for carbon dioxide methanation // *Appl Catal A*, 2011, v. 392, p. 36-44.

78. Martinez T L.M., Araque M., Vargas J.C., Roger A.C. Effect of Ce/Zr ratio in CeZr-CoRh catalysts on the hydrogen production by glycerol steam reforming // *Appl Catal B*, 2013, v. 132-133, p. 499-510.

79. de Carvalho E., Preis W., Sitte W., Irvine J.T.S. Investigation of conductivity of $(\text{Ce}_x\text{Y}_{0.2-x})\text{Sc}_{0.6}\text{Zr}_{3.2}\text{O}_{8-\delta}$ ($0 < x < 0.2$) system and its dependence upon oxygen partial pressure // *Solid State Ionics*, 2010, v. 181, p. 1344-1348.

80. Sedlar M., Sayer M. Reactivity of titanium isopropoxide, zirconium propoxide and niobium ethoxide in the system of 2-methoxyethanol, 2,4-pentanedione and water // *J Sol-Gel Sci Technol*, 1995, v. 5, p. 27-40.

81. Cernea M., Monnereau O., Llewellyn P., Tortet L., Galassi C. Sol-gel synthesis and characterization of Ce doped-BaTiO₃ // *J Eur Ceram Soc*, 2006, v. 26, p. 3241-3246.

82. Borysenko M.V., Kulyk K.S., Ignatovych M.V., Poddenezhny E.N., Boiko A.A., Dobrodey A.O. Sol-Gel Synthesis of Silica Glasses, Doped with Nanoparticles of Cerium Oxide. *Nanomaterials and Supramolecular Structures. Physics, Chemistry, and Applications* (edited by Shpak A.P., Gorbyk P.P.). Springer, 2009, chap. 18.

83. Zhang H.T., Wu G., Chen X.H. Thermal stability and photoluminescence of $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) nanoparticles synthesized in a non-aqueous process // *Mater Chem Phys*, 2007, v. 101, p. 415-422.

84. Золотарева Н.В., Семенов В.В. β-Дикетоны и их производные в золь-гель процессах // *Успехи химии*, 2013, т. 82, № 10, стр. 964-987.

85. Rupp W., Hüsing N., Schubert U. Preparation of silica-titania xerogels and aerogels by sol-gel processing of new single-source precursors // *J Mater Chem*, 2002, v. 12, p. 2594-2596.

86. Puchberger M., Rupp W., Bauer U., Schubert U. Reaction of metal alkoxides with 3-alkyl-substituted acetylacetonate derivatives – coordination vs. hydrodeacylation // *New J Chem*, 2004, v. 28, p. 1289-1294.

87. Aschenbrenner O., Kemper S., Dahmen N., Schaber K., Dinjus E. Solubility of β-diketonates, cyclopentadienyls, and cyclooctadiene complexes with

various metals in supercritical carbon dioxide // *J Supercrit Fluid*, 2007, v. 41, p. 179-186

88. Jiang H., Huang P., Liu L., Zhang M. Controllable synthesis of $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ hollow nanospheres via supercritical anti-solvent precipitation // *Mater Charact*, 2012, v. 63, p. 98-104.

89. Zhang M., Jiang D., Jiang H. Enhanced oxygen storage capacity of $Ce_{0.88}Mn_{0.12}O_y$ compared to CeO_2 : An experimental and theoretical investigation // *Mater Res Bull*, 2012, v. 47, p. 4006-4012.

90. Jiang H., Zhao J., Jiang D., Zhang M. Hollow MnO_x-CeO_2 Nanospheres prepared by a green route: A novel low-temperature NH_3 -SCR catalyst // *Catal Lett*, 2013, DOI 10.1007/s10562-013-1113-4.

91. Jiang D., Zhang M., Li G., Jiang H. Preparation and evaluation of MnO_x-CeO_2 nanospheres via a green route // *Catal Commun*, 2012, v. 17, p. 59-63.

92. Jiang D., Zhang M., Jiang H. Preparation and formation mechanism of nano-sized MnO_x-CeO_2 hollow spheres via a supercritical anti-solvent technique // *Mater Lett*, 2011, v. 65, p. 1222-1225.

93. Ni C., Li X., Chen Z., Li H.-Y.H., Jia X., Shah I., Xiao J.Q. Oriented polycrystalline mesoporous CeO_2 with enhanced pore integrity // *Micropor Mesopor Mater*, 2008, v. 115, p. 247-252.

94. Pechini M.P. US Patent 3330697, 1967.

95. Sánchez-Bautista C., Santos-García A.J.D., Peña-Martínez J., Canales-Vázquez J. The grain boundary effect on dysprosium doped ceria // *Solid State Ionics*, 2010, v. 181, p. 1665-1673.

96. Li X., Feng Z., Lu J., Wang F., Xue M., Shao G. Synthesis and electrical properties of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ ($x=0.05-0.3$) solid solutions prepared by a citrate-nitrate combustion method // *Ceram Int*, 2012, v. 38, p. 3203-3207.

97. Yang S., Gao L. Controlled synthesis and self-assembly of CeO_2 nanocubes // *J Am Chem Soc*, 2006, v. 128, p. 9330-9331.

98. Vantomme A., Yuan Z.-Y., Du G., Su B.-L. Surfactant-assisted large-scale preparation of crystalline CeO₂ nanorods // *Langmuir*, 2005, v. 21, p. 1132-1135.
99. Zhou K., Yang Z., Yang S. Highly reducible CeO₂ nanotubes // *Chem Mater*, 2007, v. 19, p. 1215-1217.
100. Lawrence N.J., Brewer J.R., Wang L., Wu T.-S., Wells-Kingsbury J., Ihrig M.M., Wang G., Soo Y.-L., Mei W.-N., Cheung C.L. Defect engineering in cubic cerium oxide nanostructures for catalytic oxidation // *Nano Lett*, 2011, v. 11, p. 2666-2671.
101. Yada M., Sakai S., Torikai T., Watari T., Furuta S., Katsuki H. Cerium compound nanowires and nanorings templated by mixed organic molecules // *Adv Mater*, v. 16, p. 1222-1226.
102. Zhong L.-S., Hu J.-S., Cao An-Min, Liu Q., Song W.-G., Wan L.-J. 3D Flowerlike ceria micro/nanocomposite structure and its application for water treatment and CO removal // *Chem Mater*, 2007, v. 19, p. 1648-1655.
103. Yamaguchi I., Watanabe M., Shinagawa T., Chigane M., Inaba M., Tasaka A., Izaki M. Preparation of core/shell and hollow nanostructures of cerium oxide by electrodeposition on a polystyrene sphere template // *Appl Mater Interfac*, 2009, v. 1, p. 1070-1075.
104. Na T., Milin Z., J uan L., Huaju L., Yong L., Wenjie S. Facile synthesis of CeO₂ nanospheres // *Chinese J Catal*, 2008, v. 29, p. 1070-1072.
105. Mai H.-X., Sun L.-D., Zhang Ya-W., Si R., Wei Feng, Zhang H.-P., Liu H.-C., Yan Ch.-H. Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes // *J Phys Chem B*, 2005, v. 109, p. 24380-24385.
106. Dohcevic-Mitrovic Z., Golubovic A., Radovic M., Fruth V., Kremenovic A., Meden A., Babic B., Scepanovic M., Popovic Z.V. Mesoporous CeO₂ nanopowders with different particle sizes // *Phys Status Solidi A*, 2011, v. 208, p. 1399-1402.

107. Devaraju M.K., Yin S., Sato T. Morphology control of cerium oxide particles synthesized via a supercritical solvothermal method // *Appl Mater Interfac*, 2009, v. 1, p. 2694-2698.
108. Liu X., Zhou K., Wang L., Wang B., Li Y. Oxygen vacancy clusters promoting reducibility and activity of ceria nanorods // *J Am Chem Soc*, 2009, v. 131, p. 3140-3141.
109. Mitchell S.L., Guzman J. Synthesis and characterization of nanocrystalline and mesostructured CeO₂: Influence of the amino acid template // *Mater Chem Phys*, 2009, v. 114, p. 462-466.
110. Иванов В.К., Полежаева О.С., Щербаков А.Б., Гиль Д.О., Третьяков Ю.Д. Гидротермально-микроволновый синтез стабильных золь нанокристаллического диоксида церия для биомедицинских применений // *Ж. Неорган. Хим.*, 2010, т. 55, № 1, стр. 3-8.
111. Иванов В.К., Полежаева О.С., Гиль Д.О., Копица Г.П., Третьяков Ю.Д. Гидротермально-микроволновый синтез нанокристаллического диоксида церия // *ДАН*, 2009, т. 426, № 5, стр. 632-634.
112. Chen G., Xu C., Xinyu X., Xu S., Ding Yi, Sun S. Template-free synthesis of single-crystalline-like CeO₂ hollow nanocubes // *Cryst Growth Des*, 2008, v. 8, p. 4449-4453.
113. Yan L., Yu R., Chen J., Xing X. Template-free hydrothermal synthesis of CeO₂ nano-octahedrons and nanorods: Investigation of the morphology evolution // *Cryst Growth Des*, 2008, v. 8, p. 1474-1477.
114. Du N., Zhang H., Chen B., Ma X., Yang D. Ligand-free self-assembly of ceria nanocrystals into nanorods by oriented attachment at low temperature // *J Phys Chem C*, 2007, v. 111, p. 12677-12680.
115. Chen G., Xu C., Song X., Zhao W., Ding Y., Sun S. Interface reaction route to two different kinds of CeO₂ nanotubes // *Inorg Chem*, 2008, v. 47, p. 723-728.

116. Yan C., Xue D. Morphosynthesis of hierarchical hydrozincite with tunable surface architectures and hollow zinc oxide // *J Phys Chem B*, 2006, v. 110, p. 11076-11080.
117. Avgouropoulos G., Ioannides T., Matralis H.K., Batista J., Hocevar S. CuO-CeO₂ mixed oxide catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen // *Catal Lett*, 2001, v. 73, p. 33-40.
118. Jung C.R., Han J., Nam S.W., Lim T.H., Hong S.A., Lee H.I. Selective oxidation of CO over CuO-CeO₂ catalyst: effect of calcination temperature // *Catal Today*, 2004. v. 93-95. p. 183-190.
119. Bae Ch.M., Ko J.B., Kim D.H. Selective catalytic oxidation of carbon monoxide with carbon dioxide, water vapor and excess hydrogen on CuO-CeO₂ mixed oxide catalysts // *Catal Commn*, 2005, v. 6, p. 507-511.
120. Liu Zh., Zhou R., Zheng X. The preferential oxidation of CO in excess hydrogen: A study of the influence of KOH/K₂CO₃ on CuO-CeO_{2-x} catalysts // *J Mol Catal A*, 2006. v. 255, № 1-2, p. 103-108.
121. Zou H., Dong X., Lin W. Selective CO oxidation in hydrogen-rich gas over CuO/CeO₂ catalysts // *Appl Surf Sci*, 2006, v. 253, p. 2893-2898.
122. Pintar A., Batista J., Hocevar S. TPR, TPO, and TPD examinations of Cu_{0.15}Ce_{0.85}O_{2-y} mixed oxides prepared by co-precipitation, by the sol-gel peroxide route, and by citric acid-assisted synthesis // *J Coll Interface Sci*, 2005, v. 285, p. 218-231.
123. Avgouropoulos G., Ioannides T., Matralis H. Influence of the preparation method on the performance of CuO-CeO₂ catalysts for the selective oxidation of CO // *Appl Catal B*, 2005, v. 56, p. 87-93.
124. Liu Zh., Zhou R., Zheng X. Comparative study of different methods of preparing CuO-CeO₂ catalysts for preferential oxidation of CO in excess hydrogen // *J Mol Catal A*, 2007, v. 267, p. 137-142.
125. Kim D.H., Cha J.E. A CuO-CeO₂ mixed-oxide catalyst for CO clean-up by selective oxidation in hydrogen-rich mixtures // *Catal Lett*, 2003, v. 86, p. 107-112.

126. Снытников П.В., Стадниченко А.И., Семин Г.Л., Беляев В.Д., Боронин А.И., Собянин В.А. Медно-цериевые оксидные катализаторы селективного окисления оксида углерода в водородсодержащих смесях. I. Каталитическая активность // Кинетика и Катализ, 2007, т. 48, № 3, с. 463-471.

127. Снытников П.В., Стадниченко А.И., Семин Г.Л., Беляев В.Д., Боронин А.И., Собянин В.А. Медно-цериевые оксидные катализаторы селективного окисления оксида углерода в водородсодержащих смесях. II. Физико-химическое исследование катализаторов // Кинетика и Катализ, 2007, т. 48, № 3, с. 472-480.

128. Ильичев А.Н., Фирсова А.А., Корчак В.Н. Исследование механизма реакции окисления СО в избытке H₂ на катализаторах CuO/CeO₂ методами ЭПР и ТПД // Кинетика и Катализ, 2006, т. 47, № 4, с. 602-609.

129. Martinez-Arias A., Hungria A.B., Munuera G., Gamarra D. Preferential oxidation of CO in rich H₂ over CuO/CeO₂: Details of selectivity and deactivation under the reactant stream // Appl Catal B, 2006, v. 65, p. 207-216.

130. Gamarra D., Hornes A., Koppány Zs., Schay Z., Munuera G., Soria J., Martinez-Arias A. Catalytic processes during preferential oxidation of CO in H₂-rich streams over catalysts based on copper-ceria // J Power Sources, 2007, v. 169, p. 110-116.

131. Gamarra D., Munuera G., Hungria A.B., Fernandez-Garcia M., Conesa J.C., Midgley P.A., Wang X. Q., Hanson J.C., Rodriguez J.A., Martinez-Arias A. Structure-activity relationship in nanostructured copper-ceria-based preferential CO oxidation catalysts // J Phys Chem C, 2007, v. 111, p. 11026-11038.

132. Gamarra D., Belver C., Fernandez-Garcia M., Martinez-Arias A. Selective CO oxidation in excess H₂ over copper-ceria catalysts: Identification of active entities/species // J Am Chem Soc, 2007, v. 129, p. 12064-12065.

133. Sedmak G., Hocevar S., Levec J. Kinetics of selective CO oxidation in excess of H₂ over the nanostructured Cu_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-y} catalyst // J Catal, 2003, v. 213, p. 135-150.

134. Sedmak G., Hocevar S., Levec J. Transient kinetic model of CO oxidation over a nanostructured $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-y}$ catalyst // *J Catal*, 2004, v. 222, p. 87-99.
135. Avgouropoulos G., Ionnides T., Papadopoulou C., Batista J., Hocevar S., Matralis H.K. A comparative study of $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and CuO-CeO_2 catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen // *Catal Today*, 2002, v. 75, p. 157-167.
136. Liu Y., Fu Q., Stephanopoulos M.F. Preferential oxidation of CO in H_2 over CuO-CeO_2 catalysts // *Catal Today*, 2004, v. 93-95. p. 241-246.
137. Avgouropoulos G., Ioannides T. Selective CO oxidation over CuO-CeO_2 catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method // *Appl Catal A*, 2003, v. 244, p. 155-167.
138. Luo M.F., Ma J.M., Lu J.Q., Song Y. P., Wang Y.J. High-surface area CuO-CeO_2 catalysts prepared by a surfactant-templated method for low-temperature CO oxidation // *J Catal*, 2007, v. 246, p. 52-59.
139. Marban G., Fuertes A. B. Highly active and selective $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ catalyst prepared by a single-step citrate method for preferential oxidation of carbon monoxide // *Appl Catal B*, 2005, v. 57, p. 43-53.
140. Avgouropoulos G., Ioannides T. Effect of synthesis parameters on catalytic properties of CuO-CeO_2 // *Appl Catal B*, 2006, v. 67, p. 1-11.
141. Потемкин Д.И., Снытников П.В., Пахарукова В.П., Семин Г.Л., Мороз Э.М., Собянин В.А. Оксидные медно-цериевые катализаторы для очистки водородсодержащих смесей от CO, приготовленные методом Пекини // *Кинетика и Катализ*, 2010, т. 51, № 1, с. 129-135.
142. Wang J., Liu Q., Liu Q. Ceria- and Cu-doped ceria nanocrystals synthesized by the hydrothermal methods // *J Am Ceram Soc*, 2008, v. 91, p. 2706-2708.
143. Marino F., Schonbrod B., Moreno M., Jobbagy M., Baronetti G., Laborde M. CO preferential oxidation over CuO-CeO_2 catalysts synthesized by the urea thermal decomposition method // *Catal Today*, 2008, v. 133-135. p. 735-742.

144. Zimmer P., Tschöpe A., Birringer R. Temperature-programmed reaction spectroscopy of ceria- and Cu/ceria-supported oxide catalyst // *J Catal*, 2002, v. 205, p. 339-345.
145. Tang X., Zhang B., Li Y., Xu Y., Xin Q., Shen W. Carbon monoxide oxidation over CuO/CeO₂ catalysts // *Catal Today*, 2004, v. 93-95, p. 191-198.
146. Rao G., Sahu H., Mishra B. Surface and catalytic properties of Cu-Ce-O composite oxides prepared by combustion method // *Colloids Surf A*, 2003, v. 220, p. 261-269.
147. Shanghong Z., Xue B., Xiaoyan W., Wenguo Y., Yuan L. Valence state of active copper in CuO_x/CeO₂ catalysts for CO oxidation // *J Rare Earths*, 2006, v. 24, p. 177-181.
148. Zheng X., Zhang X., Wang X., Wang S., Wu S. Preparation and characterization of CuO/CeO₂ catalysts and their applications in low-temperature CO oxidation // *Appl Catal A*, 2005, v. 295, p. 142-149.
149. Manzoli M., di Monte R., Boccuzzi F., Coluccia S., Kaspar J. CO oxidation over CuO_x-CeO₂-ZrO₂ catalysts: Transient behaviour and role of copper clusters in contact with ceria // *Appl Catal B*, 2005, v. 61, p. 192-205.
150. Schon G. ESCA studies of Cu, Cu₂O and CuO // *Surf Sci*, 1973, v. 35, p. 96-108.
151. Wong G.S., Vohs J.M. An XPS study of the growth and electronic structure of vanadia films supported on CeO₂ (111) // *Surf Sci*, 2002, v. 498, p. 266-274.
152. Holgado J.P., Munuera G., Espinos J.P., Gonzalez-Eliphe A.R. XPS study of oxidation processes of CeO_x defective layers // *Appl Surf Sci*, 2000, v. 158, p. 164-171.
153. Holgado J.P., Alvarez R., Munuera G. Study of CeO₂ XPS spectra by factor analysis: reduction of CeO₂ // *Appl Surf Sci*, 2000, v. 161, p. 301-315.
154. Pflau A., Schiefbaum K.D. The electronic structure of stoichiometric and reduced CeO₂ surfaces: an XPS, UPS and HREELS study // *Surf Sci*, 1994, v. 321, p. 71-80.

155. Ceaser D.A., Harrison P.G., Morris M.A., Wolfendale B.A. X-ray photoelectron spectroscopic study of the oxidation and reduction of a cerium (III) oxide/cerium foil substrate // *Catal Lett*, 1994, v. 23, p. 13-24.
156. Blanco G., Calvino, Cauqui M.A., Corchado P., López-Cartes C., Colliex C., Pérez-Omil J.A., Stephan O. Nanostructural evolution under reducing conditions of a Pt/CeTbO_x catalyst: a new alternative system as a TWC component // *Chem Mater*, 1999, v. 11, p. 3610-3619.
157. Трусова Е.А., Цодиков М.В., Сливинский Е.В., Липович В.Г. Монолитные катализаторы очистки выхлопных газов автомобильных двигателей (обзор) // *Нефтехимия*, 1999, т. 39, № 4, с. 243-253.
158. Boaro M., Giordano F., Recchia S., Dal Santo V., Giona M., Trovarelli A. On the mechanism of fast oxygen storage and release in ceria-zirconia model catalysts // *Appl Catal B*, 2004, v. 52, p. 225-237.
159. Aneghi E., Boaro M., de Leitenburg C., Dolcetti G., Trovarelli A. Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis // *J Alloy Compd*, 2006, v. 408, p. 1096-1102.
160. Liu X., Zhou K., Wang L., Wang B., Li Y. Oxygen vacancy clusters promoting reducibility and activity of ceria nanorods // *J Am Chem Soc*, 2009, v. 131, p. 3140-3141.
161. Ho C., Yu J.C., Kwong T., Mak A.C., Lai S. Morphology-controllable synthesis of mesoporous CeO₂ nano- and microstructures // *Chem Mater*, 2005, v. 17, p. 4514-4522.
162. Madier Y., Descorme C., Govic A.M.L., Duprez D. Oxygen mobility in CeO₂ and Ce_xZr_(1-x)O₂ compounds: Study by CO transient oxidation and ¹⁸O/¹⁶O isotopic exchange // *J Phys Chem B*, 1999, v. 103, p. 10999-11006.
163. Lundberg M., Skårman B., Wallenberg L.R. Crystallography and porosity effects of CO conversion on mesoporous CeO₂ // *Microp Mesopor Mater*, 2004, v. 69, p. 187-195.

164. Sayle T.X.T., Parker S.C., Catlow C.R.A. The role of oxygen vacancies on ceria surfaces in the oxidation of carbon monoxide // *Surf Sci*, 1994, v. 316, p. 329-336.
165. Conesa J.C. Computer modeling of surfaces and defects on cerium dioxide // *Surf Sci*, 1995, v. 339, p. 337-352.
166. Sayle D.C., Maicaneanu S.A., Watson G.W. Atomistic models for CeO₂ (111), (110), and (100) nanoparticles, supported on yttrium-stabilized zirconia // *J Am Chem Soc*, 2002, v. 124, p. 11429-11439.
167. Qi L., Yu Q., Dai Y., Tang C., Liu L., Zhang H., Gao H., Dong L., Chen Y. Influence of cerium precursors on the structure and reducibility of mesoporous CuO-CeO₂ catalysts for CO oxidation // *Appl Catal B*, 2012, v. 119-120, p. 308-320.
168. Bera P., Priolkar K.R., Sarode P.R., Hegde M.S., Emura S., Kumashiro R., Lalla N.P. Structural investigation of combustion synthesized Cu/CeO₂ catalysts by EXAFS and other physical techniques: Formation of a Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ} solid solution // *Chem Mater*, 2002, v.14, p. 3591-3601.
169. Li D., Yu Q., Li S.S., Wan H.Q., Liu L.J., Qi L., Liu B., Gao F., Dong L., Chen Y. The remarkable enhancement of CO-pretreated CuO-Mn₂O₃/γ-Al₂O₃ supported catalyst for the reduction of NO with CO: The formation of surface synergetic oxygen vacancy // *Chem Eur J*, 2011, v. 17, p. 5668-5679.
170. Neri G., Pistone A., Milone C., Galvagno S. Wet air oxidation of p-coumaric acid over promoted ceria catalysts // *Appl Catal B*, 2002, v. 38, p. 321-329.
171. Конькова Т.В., Либерман Е.Ю. Исследование оксидных каталитических систем для жидкофазного окисления уксусной кислоты // *Хим. Пром. Сегодня*, 2010, № 9, стр. 34-38.
172. Li L., Zhan Y., Zheng Q., Zheng Y., Chen C., She Y., Lin X., Wei K. Water-gas shift reaction over CuO/CeO₂ catalysts: Effect of the thermal stability and oxygen vacancies of CeO₂ supports previously prepared by different methods // *Catal Lett*, 2009, v. 130 p. 532-540.

173. Qi X., Flytzani-Stephanopoulos M. Activity and stability of Cu-CeO₂ catalysts in high-temperature water-gas shift for fuel-cell applications // *Ind Eng Chem Res*, 2004, v. 43, p. 3055-3062.
174. Mishra A., Prasad R. A review on preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen rich gases // *Bull Chemical React Eng Catal*, 2011, v.6, p. 1-14.
175. Haneda M., Aoki N., Sasaki M., Hamada H., Ozawa M. Catalytic performance of Ir/CeO₂ for NO-C₃H₆-O₂ reaction in a stoichiometric condition // *Appl Catal A*, 2011, v. 394, p. 239-244.
176. Li C., Li Q., Cui H., Zeng G. Characterization and performance of V₂O₅/CeO₂ for NH₃-SCR of NO at low temperatures // *Front Environ Sci Engin*, 2012, v. 6, p. 156-161.
177. Sinha A.K., Suzuki K. Preparation and characterization of novel mesoporous ceria-titania // *J Phys Chem B*, 2005, v. 109, p. 1708-1714.
178. Jiang B., Zhang S., Guo X., Jin B., Tian Y. Preparation and photocatalytic activity of CeO₂/TiO₂ interface composite film // *Appl Surf Sci*, 2009, v. 255, p. 5975-5978.
179. Balaguer M., Solís C., Serra J.M. Study of the transport properties of the mixed ionic electronic conductor Ce_{1-x}Tb_xO_{2-δ} + Co (x = 0.1, 0.2) and evaluation as oxygen-transport membrane // *Chem Mater*, 2011, v. 23, p. 2333-2343.
180. Kharton V.V., Kovalevsky A.V., Viskup A.P., Shaula A.L., Figueiredo F.M., Naumovich E.N., Marques F.M.B. Oxygen transport in Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ} - based composite membranes // *Solid State Ionics*, 2003, v.160, p. 247-258.
181. Steele B.C.H. Appraisal of Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2} electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C // *Solid State Ionics*, 2000, v.129, p. 95-110.
182. Li R., Yabe S., Yamashita M., Momose S., Yoshida S., Yin S., Sato T. UV-shielding properties of zinc oxide-doped ceria fine powders derived via soft solution chemical routes // *Mater Chem Phys*, 2002, v. 75, p. 39-44.

183. Li R., Yabe S., Yamashita M., Momose S., Yoshida S., Yin S., Sato T. Synthesis and UV-shielding properties of ZnO- and CaO-doped CeO₂ via soft solution chemical process // Solid State Ionics, 2002, v. 151, p. 235-241.

184. Verma A., Samanta S.B., Bakhshi A.K., Agnihotry S.A. Optimization of CeO₂-TiO₂ composition for fast switching kinetics and improved Li ion storage capacity // Solid State Ionics, 2004, v. 171, p. 81-90.

185. Lira-Cantu M., Krebs F.C. Hybrid solar cells based on MEH-PPV and thin film semiconductor oxides (TiO₂, Nb₂O₅, ZnO, CeO₂ and CeO₂-TiO₂): Performance improvement during long-time irradiation // Sol Energy Mater Sol Cells, 2006, v. 90, p. 2076-2086.

186. Щербаков А.Б., Иванов В.К., Жолобак Н.М., Иванова О.С., Крысанов Е.Ю., Баранчиков А.Е., Спивак Н.Я., Третьяков Ю.Д. Нанокристаллический диоксид церия – перспективный материал для биомедицинского применения // Биофизика, 2011, т. 56, №6, с. 995-1015.

187. Щербаков А.Б., Иванов В.К., Сирота Т.В., Третьяков Ю.Д. Ингибирование автоокисления адреналина нанокристаллическим диоксидом церия // ДАН, 2011, т. 437, № 2, с. 197-200.

188. Иванова О.С., Шекунова Т.О., Иванов В.К., Щербаков А.Б., Попов А.Л., Давыдова Г.А., Селезнева И.И., Копица Г.П., Третьяков Ю.Д. Одностадийный синтез коллоидных растворов диоксида церия для биомедицинских применений // ДАН, 2011, т. 437, №5, с. 638-641.

189. Щербаков А.Б., Жолобак Н.М., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д., Спивак Н.Я. Наноматериалы на основе диоксида церия: свойства и перспективы использования в биологии и медицине // Биотехнология, 2011, т.4, с. 9-28.

190. Жолобак Н.М., Олевинская З.М., Спивак Н.Я., Щербаков А.Б., Иванов В.К., Усатенко А.В. Антивирусное действие наночастиц оксида церия, стабилизированных низкомолекулярной полиакриловой кислотой // Журн. Микробиолог., 2010, т. 72, №3, с. 42-47.

191. Иванов В.К., Щербаков А.Б., Усатенко А.В. Структурно-чувствительные свойства и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия // Успехи Химии, 2009, т.78, № 9, с. 924-941.
192. Nishiyama N., Kawaguchi M., Hirota Y., Van Vu D., Egashira Y., Ueyama K. Size control of SAPO-34 crystals and their catalyst lifetime in the methanol-to-olefin reaction // Appl Catal A, 2009, v. 362, p. 193-199.
193. Razavian M., Halladj R., Askari S. Recent advances in silicoaluminophosphate nanocatalysts synthesis techniques and their effect on particle size distribution // Rev Adv Mater Sci, 2011, v. 29, p. 83-99.
194. Zhou H., Wu Y., Zhang W., Wang J. Static hydrothermal crystallization of SUZ-4 zeolite in the presence of seed and tetraethylammonium hydroxide // Mater Chem Phys, 2012, v. 134, p. 651-656.
195. Gujar A.C., Price G.L. Synthesis of SUZ-4 in the K^+/TEA^+ system // Micropor Mesopor Mater, 2002, v. 54, p. 201-205.
196. Luyo C., Fábregas I., Reyes L., Solís J.L., Rodríguez J., Estrada W., Candal R.J. SnO_2 thin-films prepared by a spray-gel pyrolysis: Influence of sol properties on film morphologies // Thin Solid Films, 2007, v. 516, p. 25-33.
197. Arin M., Watte J., Pollefeyt G., De Buysser K., Van Driessche I., Lommens P. Low temperature deposition of TiO_2 layers from nanoparticle containing suspensions synthesized by microwave hydrothermal treatment // J Sol-Gel Sci Technol, 2013, v. 66, p. 100-111.
198. Souvereyns B., Elen K., De Dobbelaere C., Kelchtermans A., Peys N., D'Haen J., Mertens M., Mullens S., Van den Rul H., Meynen V., Cool P., Hardy A., Van Bael M.K. Hydrothermal synthesis of a concentrated and stable dispersion of TiO_2 nanoparticles // Chem Eng J, 2013, v. 223, p. 135-144.
199. Somacescu S., Parvulescu V., Osiceanu P., Calderon-Moreno J.M., Su B.-L. Structure and surface chemistry in crystalline mesoporous $(CeO_{2-\delta})-YSZ$ // J Colloid Interf Sci, 2011, v. 363, p.165-174.
200. Spitsyn V.I., Mozgin S.V., Subbotina N.A., Felin M.G. Synthesis and physicochemical study of complexes of metals of subgroup VIB with amino

alcohols // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science, 1982, № 4, p. 690-697.

201. Tudor V., Mocanu T., Tuna F., Madalan A.M., Maxim C., Shova S., Andruh M. Mixed ligand binuclear alkoxy-bridged copper(II) complexes derived from aminoalcohols and nitrogen ligands // J Mol Struct, 2013, v. 1046, p. 164-170.

202. Kuzmina N.P., Martynova I.A., Tsymbarenko D.M., Lyssenko K.A. Novel mononuclear mixed ligand Ce(III) pivalate with protonated cationic form of monoethanolamine as ancillary ligand // Inorg Chem Commun, 2011, v. 14, p. 180-183.

203. Мартынова И.А., Кардашев С.В., Кузьмина Н.П. Особенности взаимодействия ацетатов и пивалатов церия (III) и европия (III) с моноэтаноламином // Вестн. Моск. Ун-та, сер. 2. Химия, 2012, т. 53, № 1, стр. 24-35.

204. Jung H.J., Lee S., Yu Y., Hong S.M., Choi H.C., Choi M.Y. Low-temperature hydrothermal growth of ZnO nanorods on sol-gel prepared ZnO seed layers: Optimal growth conditions // Thin Solid Films, 2012, v. 524, p. 144-150.

205. Salam S., Islam M., Akram A. Sol-gel synthesis of intrinsic and aluminum-doped zinc oxide thin films as transparent conducting oxides for thin film solar cells // Thin Solid Films, 2013, v. 529, p. 242-247.

206. Zhang Y., Wu L., Xie E., Duan H., Han W., Zhao J. A simple method to prepare uniform-size nanoparticle TiO₂ electrodes for dye-sensitized solar cells // J Power Sources, 2009, v. 189, p. 1256-1263.

207. Vajargah P.H., Abdizadeh H., Ebrahimifard R., Golobostanfard M.R. Sol-gel derived ZnO thin films: Effect of amino-additives // Appl Surf Sci, 2013, v. 285P, p. 732-743.

208. Shelekhov E.V., Sviridova T.A. Programs for X-ray analysis of polycrystals // Met Sci Heat Treat, 2000, v. 42, № 7-8, p. 309-313.

209. Dyakonova N.P., Shelekhov E.V., Sviridova T.A., Reznikov A.A. Quantitative X-ray phase analysis of weakly textured materials // *Ind Lab*, 1997, v. 63, № 10, p. 592-600.
210. Sing K.S.W. et.al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity // *Pure Appl Chem*, 1985, v. 57, № 4, p. 603-619.
211. Rouquerol J. et.al. Recommendations for the characterization of porous solids // *Pure Appl Chem*, 1994, v. 66, № 8, p. 1739-1758.
212. Бриггс Д., Сих М.П. Анализ поверхности методами оже - и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. - М.: Мир, 1987, 600 с.
213. Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Gaarenstroom S.W., Powell C.J. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2012); <http://srdata.nist.gov/xps/>.
214. Zhang Q., Zhong J., Yang B.-Z., Huang W.-Q., Chen R.-Y., Liao J.-M., Gu C.-R., Chen C.-L. Dissipative particle dynamics simulation on the formation process of CeO₂ nanoparticles in alcohol aqueous solutions // *J Korean Chem Soc*, 2012, v. 56, № 4, p. 431-439.
215. Жеребцов Д.А., Колмогорцев А.М., Викторов В.В., Дьячук В.В., Галимов Д.М., Сериков А.С., Михайлов Г.Г. Синтез нанодисперсного диоксида титана из тетрабутоксититана // *Ж. Неорган. Хим.*, 2010, т. 55, № 12, с. 1963-1969.
216. Leclercq L., Nardello-Rataj V., Turmine M., Azaroual N., Aubry J.-M. Stepwise aggregation of dimethyl-di-n-octylammonium chloride in aqueous solutions: from dimers to vesicles // *Langmuir*, 2010, v. 26, p. 1716-1723.
217. Hirva P., Pakkanen T.A. The interaction of amine bases on the Lewis acid sites of aluminum oxide – a theoretical study // *Surf Sci*, 1992, v. 277, p. 389-394.
218. Ambrožiča G., Škapinb S.D., Žigona M., Orel Z.C. The synthesis of zinc oxide nanoparticles from zinc acetylacetonate hydrate and 1-butanol or isobutanol // *J Colloid Interface Sci*, 2010, v. 346, № 2, p. 317-323.

219. Ambrožič G., Škapin S.D., Žigon M., Orel Z.C. The formation of zinc oxide nanoparticles from zinc acetylacetonate hydrate in tert-butanol: A comparative mechanistic study with isomeric C4 alcohols as the media // *Mater Res Bull*, 2011, v. 46, № 12, p. 2497-2501.

220. Ristoiu T., Ciontea L., Suciu R.-C., Petrisor Jr. T., Gabor M.S., Thalmayer Gy., Petrisor T. Thermal decomposition study by DTA-TG-MS of cerium[III] acetylacetonate used as ceria thin film precursor // *J Optoelectron Adv M*, 2008, v. 10, № 9, p. 2223-2227.

221. Zeng S., Zhang W., Sliva M., Su H. Comparative study of CeO₂/CuO and CuO/CeO₂ catalysts on catalytic performance for preferential CO oxidation // *Int J Hydrogen Energ*, 2013, v. 38, p. 3597-3605.

222. Фанасюткина И.Е. Синтез и исследование коллоидно-химических свойств гидрозолей кислородсодержащих соединений церия и лантана: Дисс. ... канд. хим. наук / РХТУ им. Д.И. Менделеева, М., 2007.

223. Liu W., Stephanopoulos M.F. Total oxidation of carbon monoxide and methane over transition metal-fluorite oxide composite catalysts // *J Catal*, 1995, v. 153, p. 304-316.

224. McCarthy E., Zahradnik J., Kuczynskiand G. C, Carberry J. J. Some unique aspects of CO oxidation on supported Pt // *J Catal*, 1975, v. 39, p. 29-35.

225. Пахаруков И.Ю. Исследование особенностей кинетики гетерогенных каталитических реакций проточно-циркуляционным методом с усовершенствованной постановкой эксперимента: Дисс. ... канд. хим. наук / ИК СО РАН им. Г.К. Борескова, Новосибирск, 2009.