

УДК 546.655.4-31

ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

© 2009 г. В. К. Иванов, О. С. Полежаева, Д. О. Гиль, Г. П. Копица,
академик Ю. Д. Третьяков

Поступило 06.02.2009 г.

Диоксид церия и материалы на его основе находят широкое применение в качестве компонента полирующих смесей и абразивов, противокоррозионных покрытий, катализаторов, твердооксидных топливных элементов и др. [1, 2]. Значительно усилившийся в последнее десятилетие интерес к изучению диоксида церия обусловлен тем, что при переходе в нанокристаллическое состояние это соединение значительно изменяет физико-химические свойства. В частности, с уменьшением размеров частиц увеличиваются параметр элементарной ячейки и кислородная нестехиометрия диоксида церия, изменяется его электронная и ионная проводимость, повышается каталитическая и биологическая активность [3–8].

Используемые в настоящее время способы получения диоксида церия, включая термическое разложение солей церия(III) и (IV), химическое осаждение из газовой фазы, синтез в микроэмульсиях, пиролиз аэрозолей и др., обычно не позволяют получать наночастицы CeO_2 контролируемого размера либо включают использование дорогостоящих реагентов и оборудования, что препятствует их практическому применению. В связи с этим в настоящей работе предложен новый метод синтеза слабоагрегированных хорошо закристаллизованных наночастиц CeO_2 контролируемого размера, основанный на гидротермально-микроволновой обработке зольей, получаемых ионообменным методом.

Для получения исходных зольей гидратированного диоксида церия ионообменную смолу Amberlite IRA 410 CL, предварительно переведенную в OH-форму, постепенно добавляли к 0.013 М рас-

твору $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ до достижения pH 10.0. Сформировавшиеся устойчивые золи отделяли от смолы фильтрованием, помещали в тефлоновые автоклавы объемом 100 мл (степень заполнения 40%) и подвергали гидротермально-микроволновой обработке в установке Berghof MWS-3* при температурах 120 и 180°C в течение 2 ч. По окончании экспериментов автоклавы охлаждали на воздухе. Полученные продукты выделяли центрифугированием, многократно промывали дистиллированной водой, после чего высушивали в течение 2 ч на воздухе при температуре 60°C. Контрольные эксперименты проводили в аналогичных условиях, используя в качестве исходных суспензии гидратированного диоксида церия, получаемые осаждением из $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ водным раствором аммиака. В ряде экспериментов помимо температуры синтеза варьировалась также и его продолжительность (до 6 ч). Синтез диоксида церия в обычных гидротермальных условиях проводили в реакторе Рагг 4793 с тефлоновым вкладышем, снабженном термоконтроллером Рагг 4836.

Рентгенофазовый анализ (РФА) твердофазных продуктов синтеза проводили на дифрактометре с вращающимся анодом Rigaku D/MAX 2500 (CuK_α -излучение). Расчет размеров областей когерентного рассеяния $D_{\text{ОКР}}$ осуществляли по формуле Селякова–Шерера:

$$D_{\text{ОКР}} = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

где $\lambda_{\text{Cu}} = 1.54178 \text{ \AA}$; β – физическое уширение дифракционного максимума (111). Для учета инструментального уширения в качестве эталонного образца использовали монокристаллический сапфир.

Для определения размеров частиц CeO_2 и характера их агрегации применяли метод просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп Leo 912 AB Omega) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Образцы наносили на подложки без предварительного ультразвукового редиспергирования.

Согласно данным УФ видимой спектроскопии, на спектрах поглощения зольей, полученных анио-

Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова
Российской Академии наук, Москва
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Петербургский институт ядерной физики
им. Б.П. Константинова
Российской Академии наук

нитной обработкой в выбранных условиях, присутствует только полоса поглощения, характерная для CeO_2 (280–300 нм). Размеры наночастиц CeO_2 в золях, определенные по положению края полосы поглощения на основании полуэмпирической зависимости [9], составляют 3–4 нм, что хорошо согласуется с данными РФА (табл. 1). По данным ПЭМ, золи состоят из слабоагрегированных кристаллических наночастиц диоксида церия, размеры которых составляют от 3 до 5 нм. Достаточно высокая седиментационная устойчивость полученных зольей, в соответствии с данными [10], может быть обусловлена адсорбцией гидроксил-ионов на поверхности наночастиц CeO_2 . Следует отметить, что при длительном хранении pH зольей уменьшался до 5–6, что сопровождалось коагуляцией частиц. В свою очередь, осаждение гидратированного диоксида церия водным раствором аммиака приводит к образованию частиц CeO_2 аналогичного размера (4–5 нм по данным ПЭМ и РФА), однако характеризующихся существенно более высокой степенью агрегированности.

Согласно результатам РФА, размеры ОКР (12 нм) для образцов CeO_2 , полученных гидротермально-микроволновой обработкой суспензий, не зависят от температуры синтеза. Дополнительные эксперименты свидетельствуют, что размеры ОКР остаются неизменными и при увеличении продолжительности гидротермально-микроволнового синтеза. В соответствии с данными ПЭМ (рис. 1) указанные нанопорошки CeO_2 являются полидисперсными, при этом размеры частиц в образцах, синтезированных при 120 и 180°C в течение 2 ч, варьируются от 3 до 16 нм и от 5 до 15 нм соответственно. Столь высокая полидисперсность характерна и для порошков CeO_2 , получаемых обычным гидротермальным методом (без микроволнового нагрева). Следует отметить, что использование обычного нагрева в целом приводит к образованию более крупных частиц CeO_2 ($D_{\text{ОКР}} = 15$ нм).

Значительно более узкое распределение частиц по размерам удается получить при использовании в качестве прекурсоров зольей гидратированного диоксида церия. Из анализа микрофотографий (рис. 1) следует, что в этом случае формируются практически неагрегированные наночастицы CeO_2 преимущественно гексагональной формы, причем, по данным РФА и ПЭМ, увеличение температуры синтеза приводит к закономерному повышению размеров частиц. Необходимо отметить, что распределение частиц по размерам в образцах CeO_2 , получаемых гидротермально-микроволновой обработкой зольей, оказывается значительно более узким по сравнению с образцами контрольной серии (рис. 2). Данные о влиянии условий гидротермально-микроволнового синтеза на микроморфологию наночастиц CeO_2 обобщены в табл. 1.

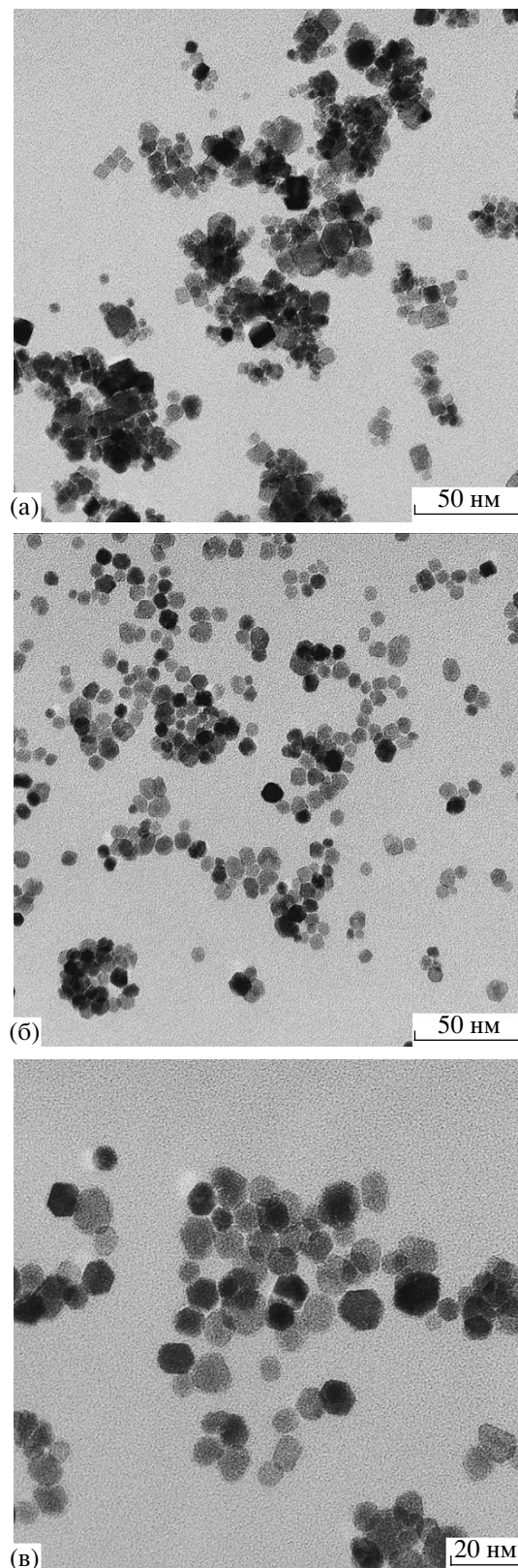


Рис. 1. Микрофотографии образцов, полученных гидротермально-микроволновой обработкой суспензий при 120°C (а) и зольей при 120 (б) и 180°C (в).

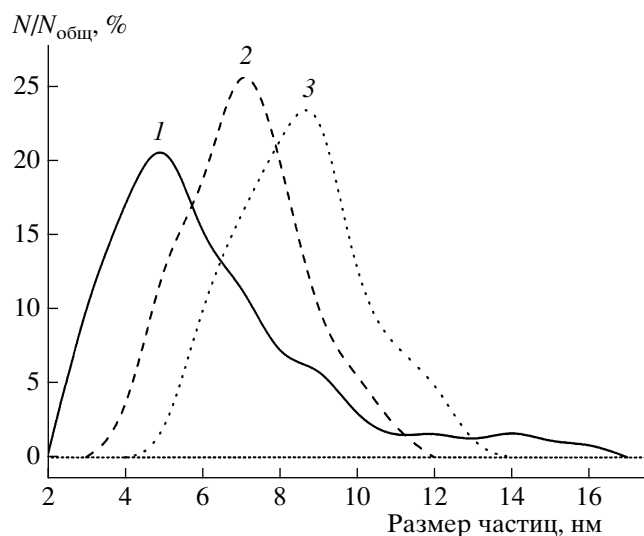


Рис. 2. Распределения частиц по размерам $N/N_{\text{общ}}$ в образцах CeO_2 , полученных в условиях гидротермально-микроволновой обработки суспензий при 120°C (1) и золь при 120 (2) и 180°C (3).

Следовательно, осаждение диоксида церия из водных растворов нитрата церия(III) раствором аммиака приводит к формированию достаточно дисперсных, но сильноагрегированных порошков. Последующая гидротермально-микроволновая обработка таких образцов при $120\text{--}180^\circ\text{C}$ вызывает образование более крупных частиц CeO_2 , характеризующихся столь же высокой степенью агрегации. Из полученных данных следует, что в качестве исходных целесообразно использовать прекурсоры с изначально слабоагрегированными частицами, в качестве которых могут выступать стабильные золи диоксида церия, получаемые методом анионитной обработки.

Таблица 1. Основные характеристики образцов CeO_2 , синтезированных гидротермально-микроволновым методом из суспензий и золь гидратированного диоксида церия

Прекурсор $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Температура гидротермально-микроволновой обработки, $^\circ\text{C}$	Средний размер частиц, нм, по данным	
		РФА	ПЭМ
Суспензия	—	<5	4
	120	12	6
	180	12	7
Золь	—	<5	4
	120	11	6
	180	13	8

Предложенный метод синтеза является перспективным для получения нанопорошков CeO_2 и других оксидов металлов, пригодных для низкотемпературного спекания, поскольку узкое распределение частиц по размерам и отсутствие прочных контактов между ними будут препятствовать образованию неудаляемых пор и способствовать формированию однородной микроstructures керамики.

Таким образом, разработан новый метод синтеза слабоагрегированных наночастиц диоксида церия, основанный на гидротермально-микроволновой обработке золь, синтезируемых анионитной обработкой растворов нитрата церия(III). Показано, что размеры частиц в получаемых нанопорошках CeO_2 можно направленно варьировать за счет изменения температуры гидротермально-микроволнового синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 08-03-00471) и Президиума Российской Академии наук (Программа № 27 «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Catalysis by Ceria and Related Materials. Catalytic Science Series / Trovarelli A. Ed. Singapore: World Sci., 2002. 528 p.
2. Adachi G., Imanaka N., Kang Z.C. Binary Rare Earth Oxides. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2004. 257 p.
3. Tsunekawa S., Sivamohan R., Ito S. et al. // Nanostruct. Mater. 1999. V. 11. P. 141–147.
4. Zhang F., Wang P., Koberstein J. et al. // Surf. Sci. 2004. V. 563. P. 72–82.
5. Tshope A., Sommer E., Birringer R. // Solid State Ionics. 2001. V. 139. P. 255–265.
6. Schubert D., Dargusch R., Raitano J., Chan S.-W. // Biochem. and Biophys. Res. Commun. 2006. V. 342. P. 86–91.
7. Chen J., Patil S., Seal S., McGinnis J.F. // Nature Nanotechn. 2006. V. 1. P. 142–150.
8. Иванов В.К., Федотов Г.Н., Никулина М.В. и др. // ДАН. 2008. Т. 420. № 5. С. 628–631.
9. Zhang F., Jin Q., Chan S.-W. // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. P. 4319–4326.
10. Антонова А.А., Жилина О.В., Каграманов Г.Г. и др. // Коллоид. журн. 2001. Т. 6. С. 728–734.