

УДК 544.228

DOI: 10.15372/ChUR2019141

## Морфологический дизайн нанокристаллического диоксида церия при термическом разложении декагидрата оксалата церия (III)

Д. В. МАСЛЕННИКОВ<sup>1,2</sup>, А. А. МАТВИЕНКО<sup>1,2</sup>, А. А. СИДЕЛЬНИКОВ<sup>1,2</sup>, С. А. ЧИЖИК<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,  
Новосибирск (Россия)

E-mail: daniel@solid.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет,  
Новосибирск (Россия)

### Аннотация

Материалы на основе диоксида церия находят применение в различных областях высокотехнологичной промышленности: от прецизионной полировки оптических стекол и получения высокопрочной керамики до использования их в качестве трехмаршрутных катализаторов в двигателях и биомиметиков в медицине. Вследствие широкого спектра практического применения таких материалов актуальна разработка метода получения диоксида церия с возможностью контроля его текстурных характеристик. В этой связи для синтеза выбран метод термического разложения, основное преимущество которого – возможность получения диоксида церия в виде псевдоморфозы, состоящей из наночастиц продукта и сохраняющей форму и размер кристаллов прекурсора – декагидрата оксалата церия (III). Разработаны методики выращивания кристаллов декагидрата оксалата церия (III) различного размера и габитуса, и определены условия получения псевдоморфозы. Выявлены факторы, которые оказывают влияние на текстурные характеристики диоксида церия. Показано, что при термическом разложении тонких (<20 мкм) пластин прекурсора с базальной гранью (010) на воздухе образуются прозрачные для видимого света псевдоморфозы, состоящие из связанных друг с другом наночастиц диоксида церия, в то время как более толстые кристаллы разрушаются параллельно грани (010) с блоком дробления около 10 мкм. Установлено, что увеличение давления паров воды при дегидратации прекурсора приводит к структурным изменениям, отличным от дегидратации на воздухе. При такой перестройке структуры происходит разрушение исходных кристаллов на блоки размером менее 5 мкм. В результате окислительного термолиза получена псевдоморфоза, состоящая из связанных друг с другом частиц диоксида церия размером 5–6 нм с удельной поверхностью 140–150 м<sup>2</sup>/г и пористостью 40 %. Контролируемый отжиг позволяет изменять микроструктуру путем укрупнения размеров наночастиц, составляющих псевдоморфозу.

**Ключевые слова:** оксалат церия, нанокристаллический диоксид церия, псевдоморфоза, термическое разложение

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время диоксид церия CeO<sub>2</sub> широко используется в различных отраслях науки и промышленности. Уникальное свойство данного соединения – легко изменять степень окисления церия с +4 до +3 и обратно – позволяет

ему катализировать как процессы окисления, так и восстановления, что применяется, в частности, в автомобильных двигателях. Материалы на основе диоксида церия выступают в качестве трехмаршрутных катализаторов, ускоряя одновременно процессы восстановления оксида азота (II) до азота, окисления монооксида угле-

рода до диоксида углерода, а также дожигания газообразных углеводородов [1]. Кроме того,  $\text{CeO}_2$  применяется в качестве катализатора и носителя для катализаторов в реакциях селективного окисления и дегидрогенизации [2, 3]. Диоксид церия, допированный металлами со степенью окисления ниже +4 (например,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ), является хорошим кислородным проводником, используемым в качестве электролита в твердооксидных топливных элементах [4, 5]. Диоксид церия также широко применяется как абразивно-шлифовальный материал [6], в электрохромных покрытиях и сенсорах [7], в защитных покрытиях, поглощающих УФ-излучение [8, 9]. В последние годы опубликовано большое количество работ, в которых исследуются антиоксидантные свойства данного соединения. Показано, что наночастицы диоксида церия способны эффективно связывать различные типы свободных радикалов в организме [10, 11]. Таким образом, наноразмерный  $\text{CeO}_2$  может стать перспективным лекарственным средством для борьбы с болезнями, вызванными окислительным стрессом, к которым относят заболевания кожи, сердца, болезнь Альцгеймера и даже ожирение [12, 13].

В различных областях применения диоксида церия необходимы определенные текстурные характеристики данного материала. Например, в катализе требуется  $\text{CeO}_2$  с высокой пористостью и удельной поверхностью, для биомедицины – отдельные наночастицы, способные проникать через фосфолипидные мембраны клеток, а при использовании диоксида церия в качестве эффективного полирующего материала – частицы микронного размера.

Известны разнообразные методы получения наночастиц  $\text{CeO}_2$ , среди которых наиболее распространены жидкофазные методы синтеза в водных и неводных средах: в первую очередь, непосредственное осаждение гидратированного диоксида церия из растворов солей церия при добавлении сильных оснований [14], гомогенный гидролиз [15], синтез в микроимпульсиях и обратных мицеллах [16, 17] и др.

В данной работе для приготовления наноразмерного диоксида церия выбран метод термического разложения прекурсора – декагидрата оксалата церия (III)  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Термическое разложение твердых веществ – один из традиционных методов химии твердого тела для синтеза частиц малых размеров. Это простой и доступный метод, позволяющий получать наночастицы различных веществ [18]. Продукт термического разложения, как правило,

представляет собой пористое компактное образование, сохраняющее форму исходной частицы предшественника. В топохимической литературе такую макроструктуру продукта реакции называют псевдоморфозой. В псевдоморфозе наночастицы продукта реакции связаны друг с другом прочными контактами и образуют пористый трехмерный каркас – 3D-наноструктуру. Как правило, объем пустоты (пор) соизмерим или даже превышает объем твердого вещества. Таким образом, конечный продукт представляет собой пористый агломерат наночастиц, который может быть интересен в различных приложениях, например, в катализе. Ранее авторами данной статьи был предложен подход [19, 20], позволяющий предсказывать параметры псевдоморфозы. Согласно ему, общий объем пор в псевдоморфозе определяется объемной усадкой в ходе реакции, распределение пор по размерам – стадийностью реакции и величиной усадки на каждой стадии реакции, а размер частиц продукта реакции – наибольшей из усадок для различных стадий реакции.

В данной работе приводится обобщение ранее опубликованных авторами экспериментальных результатов по изучению термического разложения декагидрата оксалата церия [19, 21, 22]. Основное внимание уделено анализу процессов, определяющих морфологические изменения в ходе реакции. Представлены возможности морфологического дизайна конечного продукта – псевдоморфозы  $\text{CeO}_2$  – при изменении условий на каждой из следующих стадий: рост кристаллов прекурсора, дегидратация полученных кристаллов, окислительный термолиз дегидратированного оксалата и отжиг полученного диоксида церия.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Морфологию исходных кристаллов и продуктов реакций исследовали с помощью оптических поляризационно-интерференционных микроскопов Biolar (PZO, Польша), “Полам Л-213” (ЛОМО, СССР), оптического микроскопа отраженного света Neophot 21 (CarlZeiss, Германия), сканирующего электронного микроскопа TM-1000 (Hitachi, Япония). Электронные микрофотографии высокого разрешения и микродифрактограммы продуктов окислительного термолиза выполнены с помощью электронного просвечивающего микроскопа JEM-2200 FS (Jeol, Япония).

Для получения информации об изменении морфологии в процессе термического разложе-

ния прекурсора проведено *in situ* оптическое исследование кристаллов прекурсора при нагревании. Детали эксперимента представлены в работе [22].

Термогравиметрические измерения выполнены с помощью термовесов SETARAM B70 (Франция) в воздушной атмосфере. Для синхронного ТГ-ДСК анализа с масс-спектрометрией использовали прибор STA-449F1 (Netzsch, Германия) со скоростями нагрева 3–5 °С/мин в смеси аргона с кислородом (80 % Ar + 20 % O<sub>2</sub>). Результаты термического анализа представлены в статьях [21, 22].

Данные об удельной поверхности образцов и изотермы адсорбции-десорбции азота получены на установке “ТермоСорб” (Россия) и автоматизированной адсорбционной установке ASAP 2400 (США).

Порошковые дифрактограммы получены с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия). *In situ* дифракционные исследования при нагревании на воздухе и в вакууме проводили в высокотемпературной каме-

ре НТК 1200 N (Anton Paar, Австрия, стабильность температуры ±0.1 °С; кювета из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Методики выращивания кристаллов и условия термического разложения представлены в [21, 22].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оксалаты лантаноидов от La до Er образуют изоструктурные декагидраты [23]. Данные о структуре декагидрата оксалата церия (III) представлены в работе [24]. Структура принадлежит к моноклинной сингонии и имеет пространственную группу симметрии  $P2_1/c$ . Каждый катион Ce<sup>3+</sup> окружен тремя оксалатными группами и тремя молекулами воды (рис. 1, а). Таким образом, координационное число церия равно 9. Оксалат-ион в данной структуре является бидентатным лигандом, соответственно, каждый оксалат координирует два катиона церия. Так образуется основной структурный элемент – гексагональный церий-оксалатный слой (см. рис. 1, в). Слои перпендикулярны оси *b* и накладываются друг на

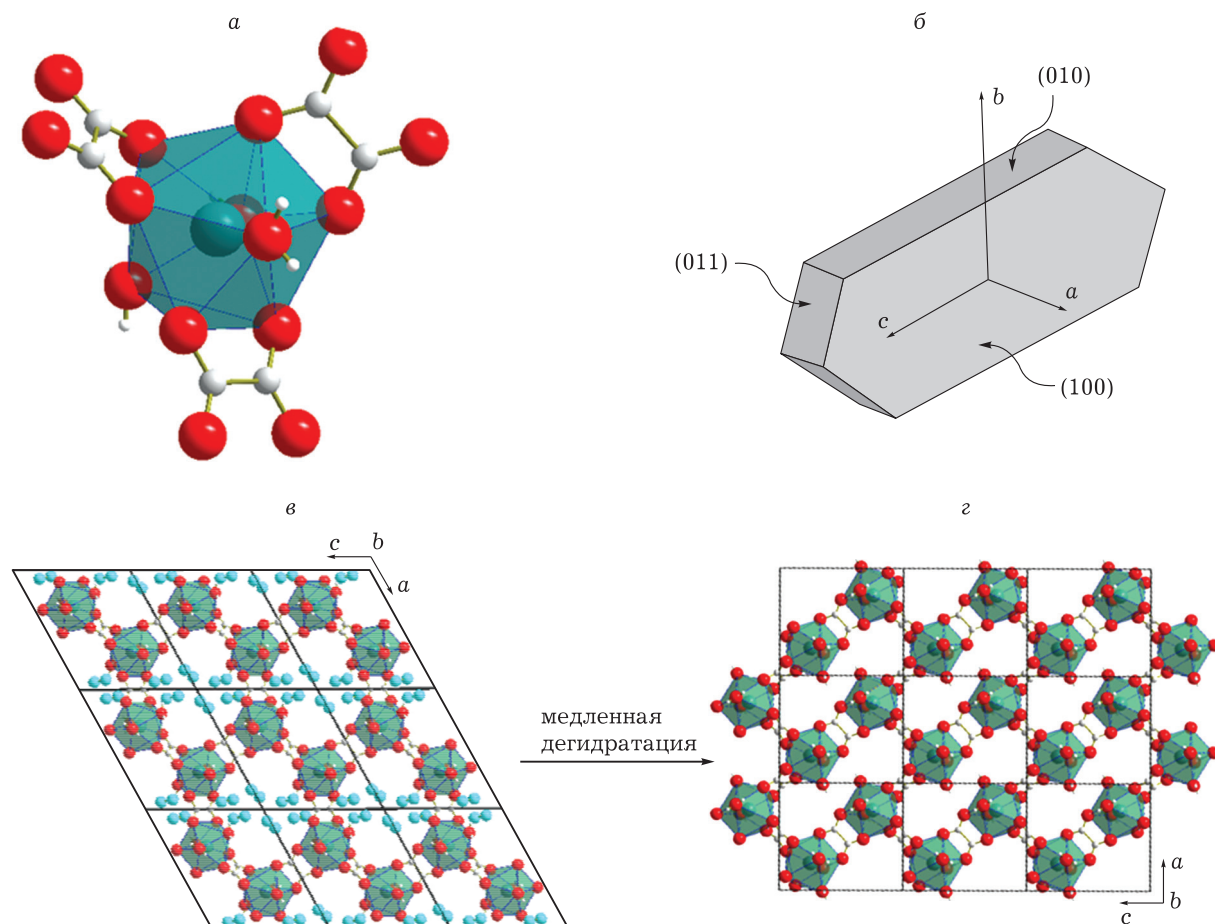


Рис. 1. Структурные данные исходного  $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$  (а – строение координационного полиэдра вокруг  $Ce^{3+}$ , б – гранка кристаллов, в – строение слоя) и промежуточного продукта  $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$  (z).

друга со сдвигом вдоль оси  $c$ . Оставшиеся молекулы воды (для декагидрата их две на каждый катион церия) располагаются внутри и между слоями. Термическое разложение  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  при нагревании на воздухе происходит в две основные стадии: дегидратация и окислительный термолит оксалата. Дегидратация – многостадийный процесс и включает образование нескольких промежуточных гидратов. Конечный продукт ре-

акции –  $\text{CeO}_2$ . Общее изменение объема при реакции составляет около 85 %.

При дегидратации в вакууме или на воздухе происходит однородное сжатие тонких кристаллов без разрушения (рис. 2, *в, г*) или растрескивание на крупные блоки (более 10 мкм) толстых кристаллов с сохранением псевдоморфозы (см. рис. 2, *б*). При медленной дегидратации в квазиравновесных условиях (закрытый

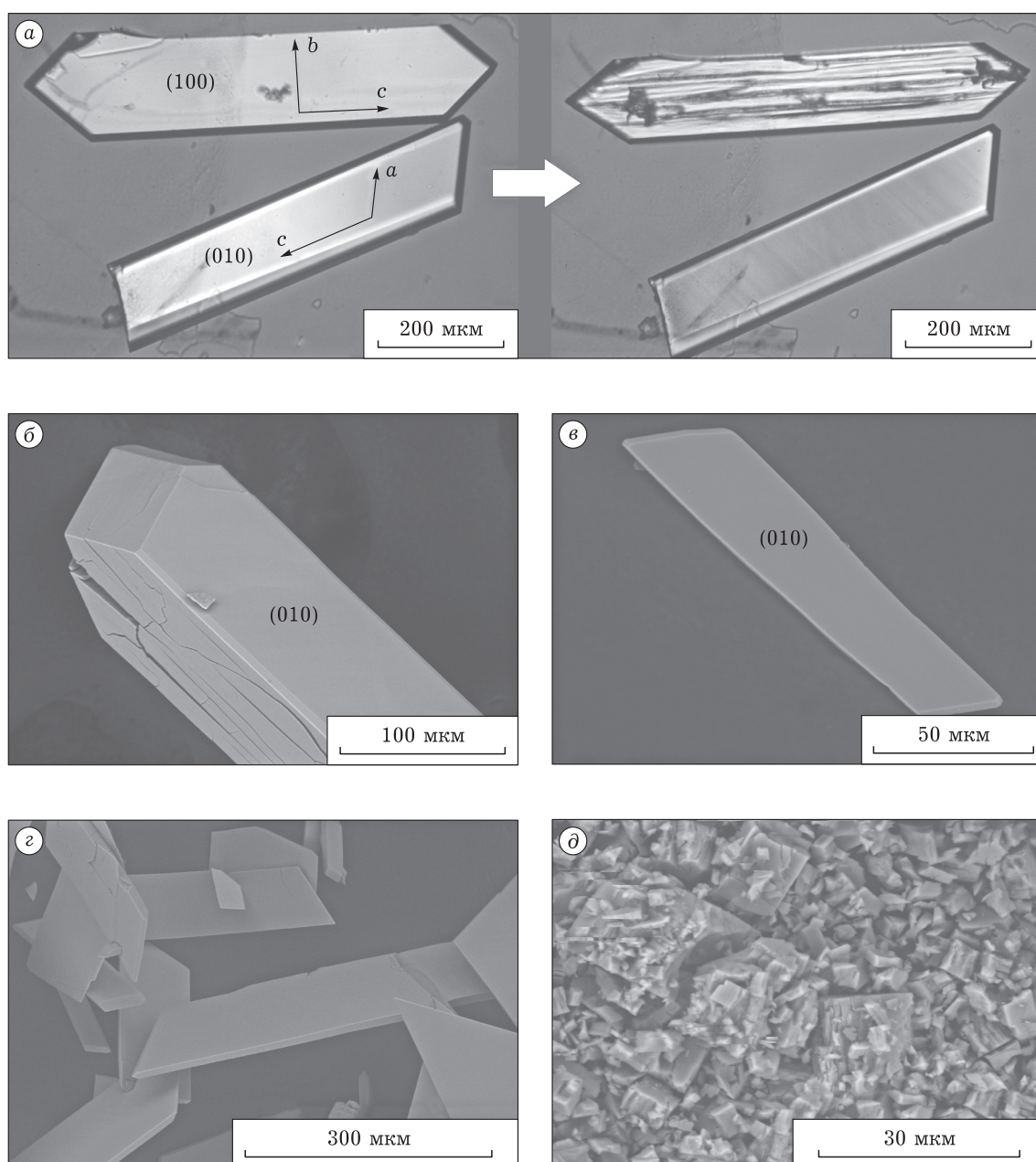


Рис. 2. СЭМ-снимки исходных кристаллов  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и продуктов его дегидратации в различных условиях: *а* – дегидратация на воздухе кристаллов с габитусными плоскостями (010) и (100); *б* – разрушение толстых кристаллов параллельно грани (010) при дегидратации в вакууме; *в* – кристалл толщиной  $<20$  мкм после дегидратации в вакууме; *г* – образование псевдоморфозы при дегидратации в вакууме или на воздухе; *д* – разрушение кристаллов прекурсора при медленной дегидратации (при повышенном давлении паров воды).

контейнер с небольшим отверстием, обеспечивающим медленный отвод воды от образца, температура 120–175 °С, длительное время процесса – до 120 ч) кристалл разрушается на отдельные блоки размером менее 5 мкм (см. рис. 2, д). Это неожиданный результат. Как правило, проведение реакций термического разложения в условиях, близких к равновесным, способствует уменьшению дефектности и увеличению размера частиц продукта реакции (например, при термическом разложении кальцита [25]). Основная причина влияния условий дегидратации на морфологию продукта реакции связана с образованием различных полиморфных модификаций гексагидрата оксалата церия (III). При дегидратации  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  наблюдается два различных топотаксиальных структурных превращения.

Исследования оптическими методами показали, что при дегидратации в вакууме или на воздухе происходит анизотропное изменение размеров кристаллов: значительное уменьшение размера вдоль оси  $b$  (~30 %) и незначительная деформация вдоль направлений  $a$  и  $c$  (~5 %). Поскольку ось  $b$  перпендикулярна церий-оксалатным слоям, то наблюдаемая деформация кристаллов свидетельствует об уменьшении расстояния между слоями при сохранении параметров слоя.

Мы предполагаем, что дегидратация в вакууме или на воздухе протекает следующим образом. Сначала происходит частичное удаление подвижной межслоевой воды, и образуется твердый раствор вакансий воды в исходной структуре – “вакансионная структура”. Выход за область существования “вакансионной структуры” сопровождается появлением пластинчатых выделений, растущих вдоль плоскости (010) и сжатием кристалла вдоль оси  $b$ . Полное заполнение объема кристалла пластинчатыми выделениями соответствует потере четырех молекул воды, химическому составу  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и сжатию кристалла на 18–20 %. До настоящего времени для полигидрата оксалата церия  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  были неизвестны структуры с  $n < 10$ . Однако анализ структур гекса- и тетрагидратов оксалата празеодима [26–28] (ближайшего соседа церия в ряду лантаноидов) показал, что для них характерно образование димеров из полиэдров. Сшивка полиэдров связана с уходом одной молекулы воды из ближайшего окружения катиона металла и входением кислорода оксалат-иона от соседнего полиэдра. Можно предположить, что при

образовании гексагидрата оксалата церия (III) также происходит удаление молекул воды из ближайшего окружения церия. Место ушедшей молекулы воды в координационном полиэдре занимает кислород оксалат-иона из ближайшего координационного полиэдра соседнего слоя. В результате происходит перешивка соседних церий-оксалатных слоев, значительное уменьшение расстояния и образование прочных связей, фиксирующих структуру слоя и обеспечивающих сохранение его параметров при дальнейшей дегидратации. Показано, что при удалении воды образуется рентгеноаморфный продукт. Это связано, по-видимому, с тем, что сшивка слоев происходит неупорядоченно и приводит к потере дальнего порядка в расположении атомов. При дальнейшей дегидратации вода удаляется из межслоевого пространства и образуется гидрат  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n < 3$ , где  $n$  зависит от условий дегидратации). Это превращение сопровождается дальнейшим уменьшением расстояния между церий-оксалатными слоями и сжатием кристалла вдоль оси  $b$  до 30 %. Полное удаление воды из продукта дегидратации наблюдается только при разложении оксалата ( $T > 250$  °С).

Огранка кристаллов  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  представлена на рис. 1, б. Преимущественно растут пластинчатые кристаллы с двумя типами огранки. Кристаллы с первым типом огранки имеют наиболее ярко выраженную грань (100), в кристаллах второго типа базальной гранью является грань (010). Отметим, что кристаллы с первым типом габитуса (100) растут в среде с низким значением pH и получены преимущественно при перекристаллизации из насыщенных растворов. В то время как кристаллы габитуса (010) синтезируют стандартно путем совместного добавления разбавленных растворов реагентов. Анизотропия деформации при дегидратации приводит к тому, что толщина и габитус кристаллов оказывают значительное влияние на морфологию продукта дегидратации. На рис. 2, а представлены фотографии кристаллов габитусов (100) (верхний кристалл) и (010) (нижний кристалл) до и после дегидратации. Видно, что в результате реакции ширина кристалла габитуса (100) значительно уменьшилась, на поверхности появились трещины. Напротив, изменения размеров кристаллов габитуса (010) незначительны. Разрушение кристаллов происходит в основном по плоскостям (010) (см рис. 2, б). Масштаб разрушения превышает 10 мкм, поэтому кристаллы габитуса (010) с толщиной менее 20 мкм не

разрушаются (см. рис. 2, в). Таким образом, огранка и размер кристалла влияют на дисперсность продукта, получаемого при дегидратации прекурсора.

В отличие от дегидратации в вакууме или на воздухе, при проведении реакции в квазиравновесных условиях образуются кристаллические продукты и происходит диспергирование исходных кристаллов на частицы размером менее 5 мкм (см. рис. 2, д). Методом порошковой дифрактометрии установлено, что в этом случае образуются фазы  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ . Разрушение образца происходит на стадии формирования гексагидрата. Анализ дифрактограмм показал, что структура гексагидрата оксалата церия (III), полученного в квазиравновесных условиях, аналогична структуре гексагидрата оксалата самария (III) и европия (III) [29, 30]. Она принадлежит к моноклинной сингонии и имеет пространственную группу симметрии  $P2_1/c$ , т. е. пространственная группа симметрии в результате структурного превращения не изменяется. В гексагидрате оксалата церия (III), как и в исходном декагидрате, ионы церия координируют 9 атомов кислорода, кристаллическая структура также состоит из металл-оксалатных слоев, но структура слоя претерпевает значительные изменения (см. рис. 1, з). Форма ячейки металл-оксалатной сетки из гексагональной становится почти прямоугольной (см. рис. 1, в, з). Также в структуре полностью отсутствует межслоевая кристаллизационная вода. Следует отметить, что о существовании моноклинной фазы гексагидрата оксалата церия (III) ранее не сообщалось, и в данной работе она была обнаружена впервые. В работе [29] нами был детально исследован механизм структурного превращения при дегидратации  $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Мы предполагаем, что подобный механизм реализуется и при образовании моноклинного  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В ходе реакции происходит удаление молекул внешнесферной воды и деформация металл-оксалатной сетки. Структуру  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  можно получить из структуры декагидрата сдвигом каждой плоскости (100) вдоль направления [00-1] примерно на 1/2 с и сжатием в направлении, перпендикулярном этим плоскостям. В результате деформации структуры форма ячейки сетки становится почти прямоугольной.

*In situ* наблюдения оптическими методами показали, что реакция происходит локализовано. В определенном месте кристалла начинается от-

кальвание частиц, образуется фронт разрушения, который движется по кристаллу. В итоге, кристалл рассыпается на множество не связанных друг с другом частиц. В процессе движения фронта реакции по кристаллу происходят смещения и повороты кристалла и образующихся частиц. Наблюдаемое превращение обладает всеми морфологическими особенностями, присущими сдвиговым или мартенситным фазовым переходам. Особенностью данного превращения является то, что оно происходит в результате изменения химического состава вещества – удаления молекул воды из кристалла, а не изменения температуры или давления.

Таким образом, на морфологию продукта дегидратации влияют размер, огранка кристалла (габитус) и условия проведения реакции (см. рис. 2). Изменяя эти параметры, можно управлять дисперсностью продукта дегидратации. Как уже было отмечено выше, при дегидратации в вакууме или на воздухе тонкие пластинчатые (010) кристаллы с толщиной менее 20 мкм, не разрушаются (см. рис. 2, в, з). Разрушение наблюдается в толстых кристаллах (по-видимому, из-за возникновения упругих напряжений, достаточных для разрушения образца) и в кристаллах с развитой гранью (100), в плоскости которой кристалл сжимается. Разрушение всегда происходит по плоскостям (010). При проведении реакции в квазиравновесных условиях кристаллы разрушаются на частицы микронных размеров (см. рис. 2, д).

При нагревании на воздухе происходит окислительный термолиз гексагидрата оксалата церия (III). Диоксид церия образуется в виде псевдоморфозы. На рис. 3, а представлены фотографии двух кристаллов  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  различной толщины при нагревании их на воздухе (1 °С/мин). После дегидратации тонкий кристалл остается прозрачным. В более толстом кристалле наблюдается разрушение, приводящее к рассеиванию света. При образовании диоксида церия прозрачность тонкого кристалла сохраняется. Дифрактограмма продукта окислительного термолиза представлена на рис. 3, б. Продуктом реакции является диоксид церия со структурой флюорита. Широкие рефлексивы свидетельствуют о малом размере частиц. Методом Ритвельда в программе Topas 4.2 (Bruker AXS, Германия) был проведен расчет размера кристаллитов, средний размер которых составил около 5 нм. Согласно данным низкотемпературной адсорбции азота, удельная поверхность полу-

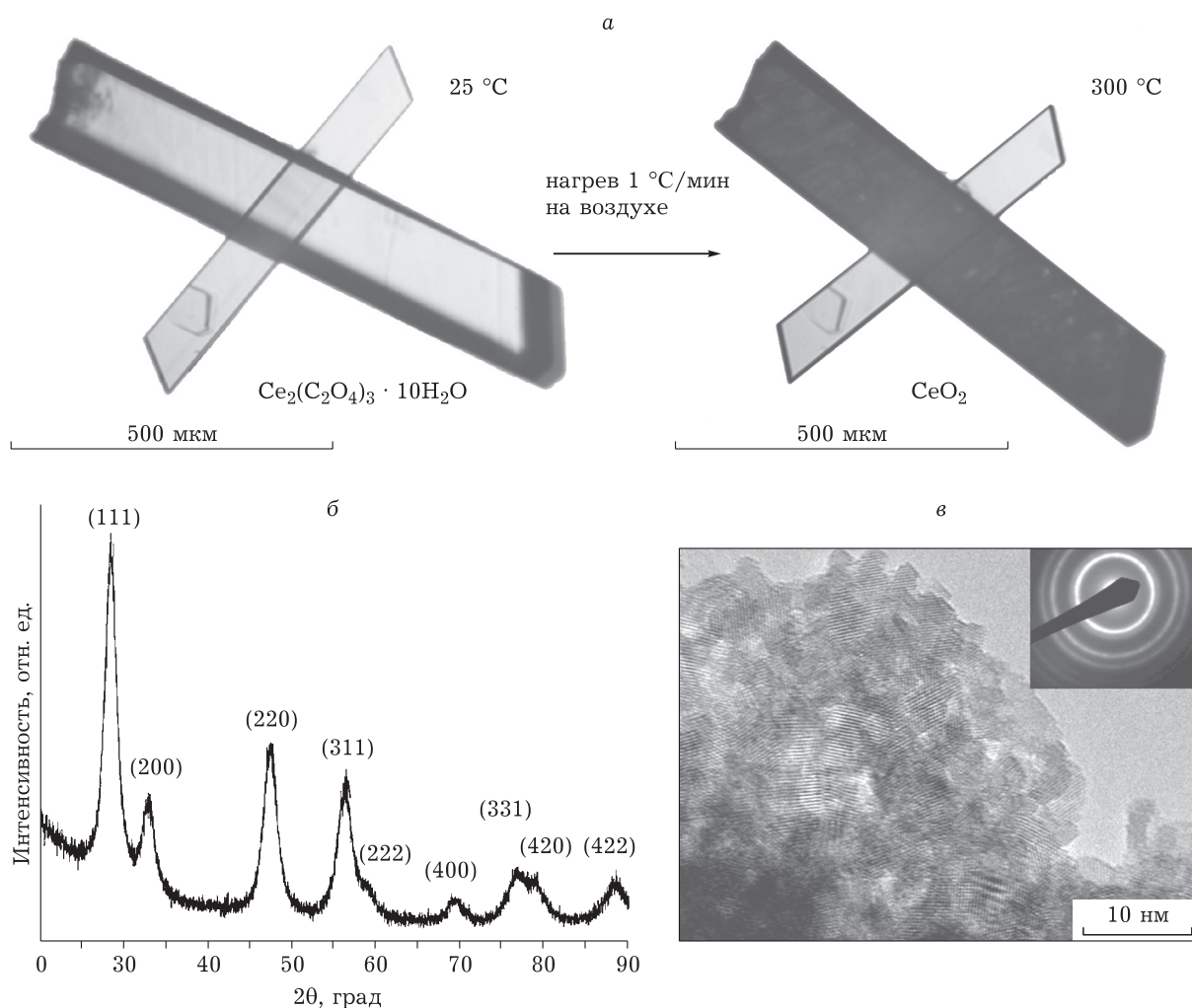


Рис. 3. Морфологические изменения при термическом разложении кристаллов прекурсора на воздухе: более толстый кристалл разрушается и рассеивает свет, тонкий кристалл остается прозрачным до конца превращения (а); порошковая дифрактограмма полученного  $\text{CeO}_2$  (б); микрофотография и электронограмма полученного  $\text{CeO}_2$  (ПЭМ) (в).

ченного  $\text{CeO}_2$  составляет 140–150  $\text{м}^2/\text{г}$ . Если предположить, что частицы диоксида церия имеют изотропную форму, то полученному значению удельной поверхности соответствует размер частиц около 6 нм. Таким образом, можно сделать вывод, что размер кристаллитов близок к размеру частиц диоксида церия.

На рис. 3, в представлена электронная микрофотография высокого разрешения продукта окислительного термолиза и электронограмма образца. Полученный диоксид церия состоит из кристаллитов размером 5–6 нм. Кольцевые дифракционные максимумы на электронограмме свидетельствуют о разориентировке кристаллитов в образце. По-видимому, это связано с тем, что структуры дегидратированного образца и конечного продукта сильно отличаются, между ними не наблюдается ориентационных соответствий.

Измерения размеров кристаллов до и после реакции позволяют определить объемную усадку при реакции и пористость псевдоморфозы. При образовании псевдоморфозы диоксида церия пористость составляет около 40 %. Эта величина хорошо согласуется со значением объема пор 0.092  $\text{см}^3/\text{г}$ , полученным из адсорбционных измерений.

Исследовано влияние температуры отжига на процесс укрупнения частиц диоксида церия в псевдоморфозе. Длительный отжиг полученного диоксида церия при 250 °C не оказывал заметного влияния на его текстурные характеристики. Однако при температуре выше 500 °C начиналось значительное укрупнение частиц диоксида церия. При выдержке образца в течение 1 ч при 500 °C удельная поверхность составляла 37  $\text{м}^2/\text{г}$ , а при 750 °C сокращалась до 2  $\text{м}^2/\text{г}$ .

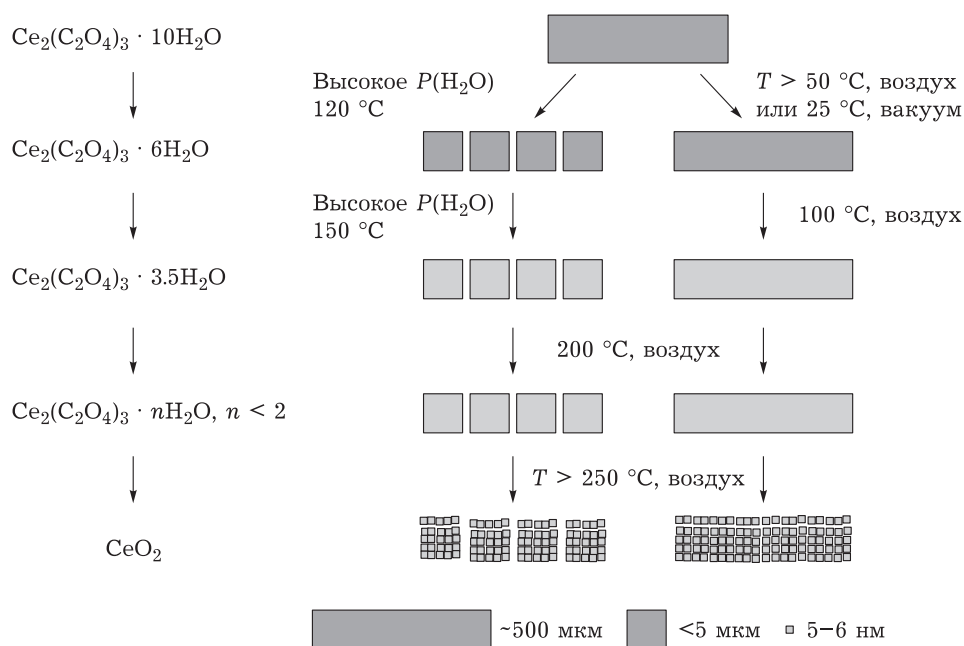


Рис. 4. Общая схема контроля морфологии конечного продукта ( $\text{CeO}_2$ ) при термическом разложении  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Общая схема морфологических изменений при термическом разложении декагидрата оксалата церия (III) представлена на рис. 4. Конечный продукт реакции – компактные агрегаты  $\text{CeO}_2$ -наночастиц, соединенных перешейками и разделенных порами. Показано, что качественное изменение морфологии при термическом разложении  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  происходит на первой и последней стадиях реакции, которые характеризуются наибольшими величинами усадки и значительными структурными перестройками. При образовании  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в вакууме или на воздухе происходит однородное сжатие тонких кристаллов без разрушения или разрушение на крупные блоки (более 10 мкм) толстых кристаллов. При медленной дегидратации при температуре  $120^\circ\text{C}$  и выше наблюдается разрушение на блоки размером менее 5 мкм. Таким образом, размером и формой частиц агрегатов можно управлять на стадии образования  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Размер частиц, образующих 3D-структуру агрегатов, и внутренняя пористость определяются конечной стадией реакции – образованием диоксида церия. В данной работе нам удалось получить псевдоморфозу, состоящую из частиц оксида церия размером 5–6 нм, с удельной поверхностью 140–150  $\text{m}^2/\text{г}$  и пористостью 40 %. Эти значения – рекордные для диоксида церия, полученного термическим разложением из различных прекурсоров. Контролируемый отжиг позволяет укрупнять микро-

структуру до необходимых размеров частиц, составляющих псевдоморфозу. Таким образом, регулируя исходные размеры и форму кристаллов прекурсора, условия реакции и последующей термообработки, можно получать агрегаты частиц диоксида церия с заданными размерами, дисперсностью и пористостью.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлены основные факторы, которые влияют на морфологию  $\text{CeO}_2$  – конечного продукта термического разложения  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Определены условия реакции, при которых  $\text{CeO}_2$  образуется в виде псевдоморфозы с сохранением размеров и формы кристаллов прекурсора. Это позволяет осуществить морфологический дизайн материала уже на стадии синтеза прекурсора – размер и форма кристаллов прекурсора будут определять морфологию  $\text{CeO}_2$ .

Показано, что условия дегидратации  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  оказывают значительное влияние на морфологию и кристаллическую структуру продукта: при дегидратации в вакууме или на воздухе сохраняется форма исходных кристаллов, т. е. образуется псевдоморфоза; если проводить дегидратацию при повышенном давлении паров воды, то происходит образование кристаллической фазы и диспергирование кристаллов на частицы с размером менее 5 мкм. Предложе-



ны два варианта структурных превращений при дегидратации кристаллов  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , которые реализуются при различных условиях реакции. Эти превращения вызывают различные деформации исходной структуры, что и приводит к различиям в масштабах разрушения, размерах и формах кристаллов.

Показано, что важным фактором для контроля морфологии при дегидратации прекурсора в вакууме или на воздухе является толщина исходных кристаллов. Тонкие пластинчатые (010) кристаллы с толщиной менее 20 мкм не разрушаются, в отличие от толстых кристаллов и кристаллов с развитой гранью (100), в плоскости которой происходит сжатие кристалла. Необходимо отметить, что кристаллы, которые не подвергаются разрушению, остаются прозрачными для видимого света до завершения превращения (до получения  $\text{CeO}_2$ ).

Конечный продукт реакции –  $\text{CeO}_2$  – образуется в виде псевдоморфозы, состоящей из частиц с размерами 5–6 нм. В псевдоморфозе наночастицы связаны контактами и образуют пористый трехмерный каркас – 3D-наноструктуру. Поры занимают около 40 % объема псевдоморфозы. Исследования методом ПЭМ показали, что кристаллиты в псевдоморфозе имеют произвольную ориентацию. Длительный отжиг полученного диоксида церия при 250 °С существенно не влияет на его текстурные характеристики. Однако при температуре выше 500 °С начинается значительное укрупнение частиц диоксида церия.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (АААА-А17-117030310281-3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Pat. USA No. 4738947A, 1988.
- 2 Tong Y., Rosynek M. P., Lunsford J. H. // *J. Phys. Chem.* 1989. Vol. 93, No. 8. P. 2896–2898.
- 3 Ganduglia-Pirovano M. V. // *Catal. Today.* 2015. Vol. 253. P. 20–32.
- 4 Zha S., Xia C., Meng G. // *J. Power Sources.* 2003. Vol. 115, No. 1. P. 44–48.
- 5 Popov M. P., Maslennikov D. V., Gainutdinov I. I., Gulyaev I. P., Zagoruiko A. N., Nemudry A. P. // *Catal. Today.* 2019. Vol. 329. P. 167–170.
- 6 Janoš P., Ederer J., Pilařová V., Henych J., Tolasz J., Milde D., Opletal T. // *Wear.* 2016. Vol. 362–363. P. 114–120.
- 7 Jasinski P., Suzuki T., Anderson H. U. // *Sens. Actuators.* B. 2003. Vol. 95, No. 1–3. P. 73–77.
- 8 Caputo F., De Nicola M., Sienkiewicz A., Giovanetti A., Bejarano I., Licocchia S., Traversab E., Ghibelli L. // *Nanoscale.* 2015. Vol. 7, No. 38. P. 15643–15656.
- 9 Zholobak N. M., Ivanov V. K., Shcherbakov A. B., Shapovrev A. S., Polezhaeva O. S., Baranchikov A. Ye., Spivak N. Ya., Tretyakov Yu. D. // *J. Photochem. Photobiol., B.* 2011. Vol. 102, No. 1. P. 32–38.
- 10 Ivanov V. K., Shcherbakov A. B., Usatenko A. V. // *Russ. Chem. Rev.* 2009. Vol. 78, No. 9. P. 855–871.
- 11 Xu C., Qu X. // *NPG Asia Mater.* 2014. Vol. 6, No. 3. P. e90.
- 12 Guan Y., Li M., Dong K., Gao N., Ren J., Zheng Y., Qu X. // *Biomaterials.* 2016. Vol. 98. P. 92–102.
- 13 Rocca A., Moscato S., Ronca F., Nitti S., Mattoli V., Giorgi M., Ciofani G. // *Nanomedicine.* 2015. Vol. 11, No. 7. P. 1725–1734.
- 14 Ivanov V. K., Polezhaeva O. S., Kopitsa G. P., Fedorov P. P., Pranzas K., Runov V. V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2009. Vol. 54, No. 11. P. 1689–1696.
- 15 Ivanov V. K., Polezhaeva O. S. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2009. Vol. 54, No. 10. P. 1528–1530.
- 16 Sanchez-Dominguez M., Liotta L. F., Di Carlo G., Pantaleo G., Venezia A. M., Solans C., Boutonnet M. // *Catal. Today.* 2010. Vol. 158, No. 1–2. P. 35–43.
- 17 Kockrick E., Schrage C., Grigas A., Geiger D., Kaskel S. // *J. Solid State Chem.* 2008. Vol. 181, No. 7. P. 1614–1620.
- 18 Yu C., Zhang L., Shi J., Zhao J., Gao J., Yan D. // *Adv. Funct. Mater.* 2008. Vol. 18, No. 10. P. 1544–1554.
- 19 Черепанова С. В., Анчарова У. В., Булавченко О. А., Венедиктова О. С., Герасимов Е. Ю., Леонтьева Н. Н., Матвиенко А. А., Масленников Д. В., Пахарукова В. П., Сидельников А. А., Цыбуля С. В., Чижик С. А., Яценко Д. А. Наноструктурированные оксиды. Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т.; ИПЦ НГУ, 2016. 206 с.
- 20 Сидельников А. А., Чижик С. А., Матвиенко А. А., Шарафутдинов М. Р. // *Хим. уст. разв.* 2014 Т. 22, № 4. С. 347–358.
- 21 Maslennikov D. V., Matvienko A. A., Sidelnikov A. A., Chizhik S. A. // *Mater. Today-Proc.* 2017. Vol. 4. P. 11495–11499.
- 22 Maslennikov D. V., Matvienko A. A., Chizhik S. A., Sidelnikov A. A. // *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45, No. 3. P. 4137–4141.
- 23 Hansson E. // *Acta Chem. Scand.* 1970. Vol. 24. P. 2969–2982.
- 24 Wang P., Fan R. Q., Liu X. R., Wang L. Y., Yang Y. L., Cao W. W., Yang B., Hasi W., Su Q., Mu Y. // *Cryst. Eng. Comm.* 2013. Vol. 15, No. 10. P. 1931–1949.
- 25 Beruto D., Barco L., Searcy A.W. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1984. Vol. 67, No. 7. P. 512–516.
- 26 Trombe J. C., Jaud J. // *J. Chem. Crystallogr.* 2002. P. 19–26.
- 27 Hao C.-J., Xie H. // *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online.* 2012. Vol. 68, No. 4. P. m444.
- 28 Athar M., Qureshi A. M., Li G., Shi Z., Feng S. // *Indian J. Chem.* 2012. P. 7.
- 29 Matvienko A. A., Maslennikov D. V., Zakharov B. A., Sidelnikov A. A., Chizhik S. A., Boldyreva E. V. // *IUCrJ.* 2017. Vol. 4. P. 588–597.
- 30 Trollet D., Roméro S., Mosset A., Trombe J. C. // *C. R. Acad. Sci., Ser. IIB: Mec., Phys., Chim., Astron.* 1997. Vol. 325, No. 11. P. 663–670.

