

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ЦЕРИЯ: НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ

Иванов В.К., Баранчиков А.Е., Иванова О.С., Третьяков Ю.Д.

Лаборатория химической синергетики ИОНХ РАН

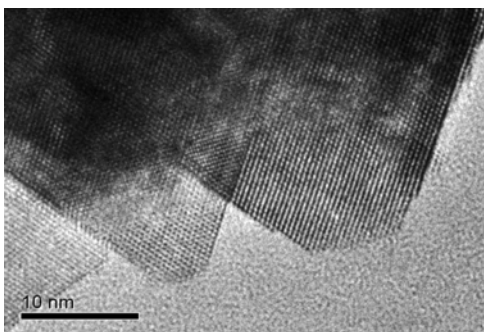
Поиск новых размерных эффектов, свойственных наноматериалам, и их количественное определение требуют разработки воспроизводимых масштабируемых методов получения веществ в нанодисперсном состоянии. Одними из наиболее перспективных, как с технологической, так и с экономической точек зрения, методов синтеза оксидных наноматериалов являются методы «мягкой химии», основанные на синтезе из водных и неводных растворов при невысоких температурах. Следует отметить, что несмотря на относительную простоту экспериментальной реализации, существующие методы зачастую не обеспечивают возможности направленного получения наночастиц заданного размера и морфологии. Это ограничение обусловлено в первую очередь тем, что в целом ряде случаев практически неизученной остается сама последовательность физико-химических процессов (в том числе многостадийных реакций образования и трансформации гидроксо- и оксосоединений металлов), приводящих к получению нанодисперсных оксидов. В связи с этим, большое значение приобретают комплексные исследования закономерностей образования и роста наночастиц оксидов металлов с привлечением современных физико-химических методов, обеспечивающих необходимую информацию о составе, структуре и дисперсности промежуточных и конечных продуктов синтеза, а также разработка новых синтетических подходов (в т.ч. основанных на комбинировании различного рода физических воздействий на реакционные системы), способных обеспечить требуемый уровень контроля морфологических и функциональных характеристик оксидных наноматериалов.

Значительный интерес, проявляемый в последнее десятилетие к изучению диоксида церия, обусловлен тем, что при переходе в нанокристаллическое состояние это соединение изменяет физико-химические свойства, причем характер этих изменений достаточно необычен. В частности, в отличие от целого ряда веществ, с уменьшением размеров частиц параметр элементарной ячейки CeO_{2-x} увеличивается. Одновременно с этим изменяется кислородная нестехиометрия диоксида церия вследствие увеличения доли атомов, находящихся на поверхности частиц. Это, в свою очередь, влечет за собой изменение электронных свойств нанодисперсного CeO_{2-x} ; в частности, отмечается, что уменьшение размеров наночастиц CeO_{2-x} может приводить к смещению в коротковолновую область полосы поглощения в УФ-видимых спектрах диоксида церия. Необходимо подчеркнуть, что приводимые в литературе сведения о структуре и свойствах нанодисперсного CeO_{2-x} зачастую противоречат друг другу; более того, многие свойства, присущие нанокристаллическому CeO_{2-x} , до настоящего времени остаются практически неизученными.

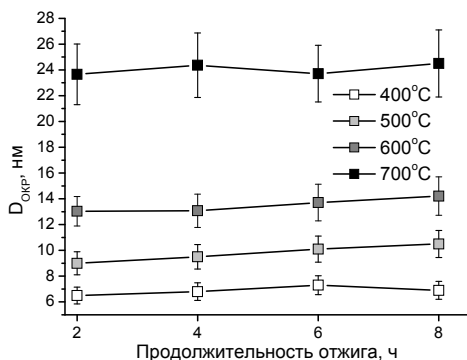
Цель настоящей работы заключалась в разработке фундаментальных основ направленного синтеза нанокристаллических материалов на основе диоксида церия и исследовании влияния структуры и размерного фактора на их физико-химические свойства.

Синтез образцов CeO_{2-x} проводили методами быстрого осаждения (с использованием водных растворов аммиака и гидроксида натрия) и гомогенного гидролиза (в присутствии мочевины и ГМТА) из водных и водно-спиртовых растворов $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ с различными концентрациями компонентов в интервале температур 20–90°C. Для изучения динамики роста наночастиц диоксида церия при термической обработке образцы, полученные методами быстрого осаждения и

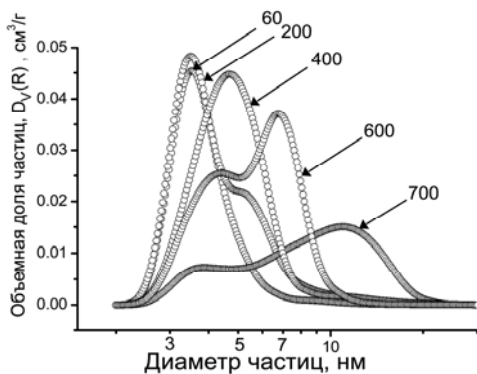
гомогенного гидролиза, отжигали на воздухе при температурах 200–700°C в течение 2–8 ч. Гидротермальную и гидротермально-микроволновую (ГТМВ) обработку суспензий диоксида церия, полученных методом быстрого осаждения, проводили при температурах 120–210°C в течение 2–6 часов в щелочных и нейтральных средах. В отдельных случаях продолжительность гидротермальной обработки увеличивали до 10 и 24 ч.



Микрофотографии (ПЭМВР) нанопластинок диоксида церия субнанометровой толщины, полученных методом гомогенного гидролиза.



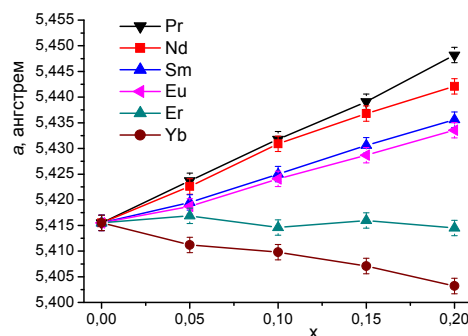
Зависимости размеров кристаллитов CeO_{2-x} от температуры и продолжительности отжига.



Распределения частиц по размерам для образцов CeO_{2-x} , отожженных при различных температурах (по данным малоуглового рассеяния нейтронов).

Образцы водных золей CeO_{2-x} были получены методом анионитной обработки растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ без добавления стабилизирующих веществ в условиях контролируемой кислотности среды. Кроме того, были получены водные золи CeO_{2-x} , стабилизированные низкомолекулярной полиакриловой и лимонной кислотами. Была изучена устойчивость полученных золей к гидротермальной обработке при температурах до 210°C. Для получения золей CeO_{2-x} в неполярных растворителях был использован метод, основанный на сольволизе нитрата церия(III) в присутствии олеиламина, дифенилового эфира и олеиновой кислоты.

Определены основные закономерности формирования нанокристаллического диоксида церия при синтезе методами быстрого и гомогенного осаждения (в том числе в гидротермальных условиях) из водных и водно-спиртовых растворов солей $\text{Ce}(\text{III})$ и $\text{Ce}(\text{IV})$. Установлено, что изменение состава и концентрации исходных растворов солей позволяет целенаправленно варьировать размеры (в пределах от 1.8 до 50 нм) и характер агрегации наночастиц CeO_{2-x} . Методом гомогенного гидролиза впервые получены ультратонкие пластины диоксида церия субнанометровой толщины. Показана применимость метода гомогенного гидролиза для получения наночастиц диоксида церия, допированного РЗЭ (Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Yb).

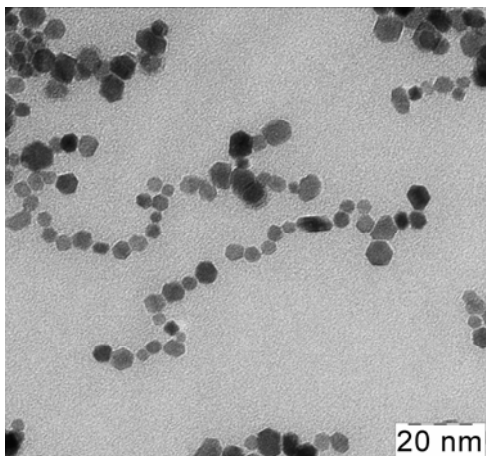


Зависимости параметров элементарных ячеек твердых растворов $\text{Ce}_{1-y}\text{R}_y\text{O}_{2-x}$ от мольного содержания допантов.

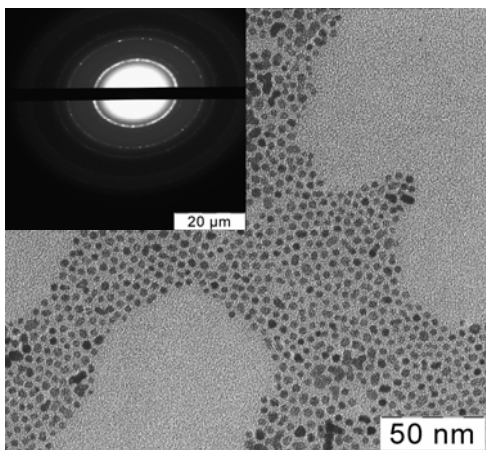
Выполнены систематические исследования динамики роста наночастиц диоксида церия в гидротермальных и гидротермально-микроволновых условиях в нейтральной и

сильнощелочных средах в широком диапазоне температур (до 210°C), а также при высокотемпературном (до 700°C) отжиге.

Установлено, что рост частиц CeO_{2-x} осуществляется преимущественно по механизму ориентированного присоединения (когерентного сращивания) кристаллитов. Предложены методы гидротермального получения слабоагрегированных квазиодномерных наностержней и изотропных наночастиц CeO_{2-x} контролируемого размера. Впервые проанализированы особенности гидротермального роста наночастиц CeO_{2-x} в условиях микроволнового нагрева.



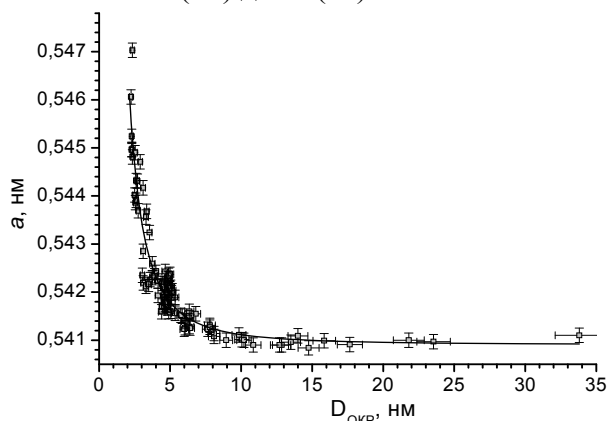
Образец CeO_{2-x} , полученный комбинированной анионитной и ГТМВ обработкой.



Наночастицы CeO_{2-x} , синтезированные в присутствии олеиламина.

Разработаны новые методы получения агрегативно-устойчивых коллоидных растворов наночастиц диоксида церия контролируемого размера в полярных и неполярных средах, характеризующихся долговременной (до 1 года и более) стабильностью физико-химических свойств. Предложены методы получения водных золей CeO_{2-x} , стабилизированных биологически-допустимыми соединениями, устойчивых при автоклавировании.

Впервые проанализировано влияние размерного эффекта на ряд физико-химических свойств нанокристаллического диоксида церия. Экспериментально уточнена зависимость параметра элементарной ячейки CeO_{2-x} от размера частиц. Определен критический размер частиц CeO_{2-x} (1.1–1.3 нм), при котором происходит полное восстановление Ce(IV) до Ce(III) .

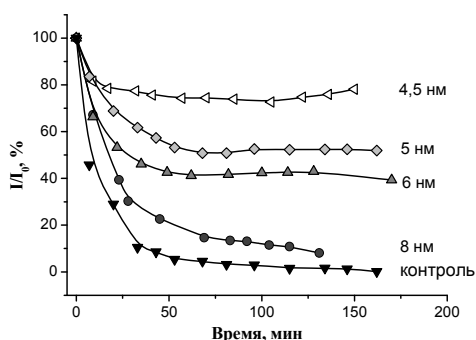


Зависимость параметра кристаллической решетки от размера частиц нанокристаллического диоксида церия.

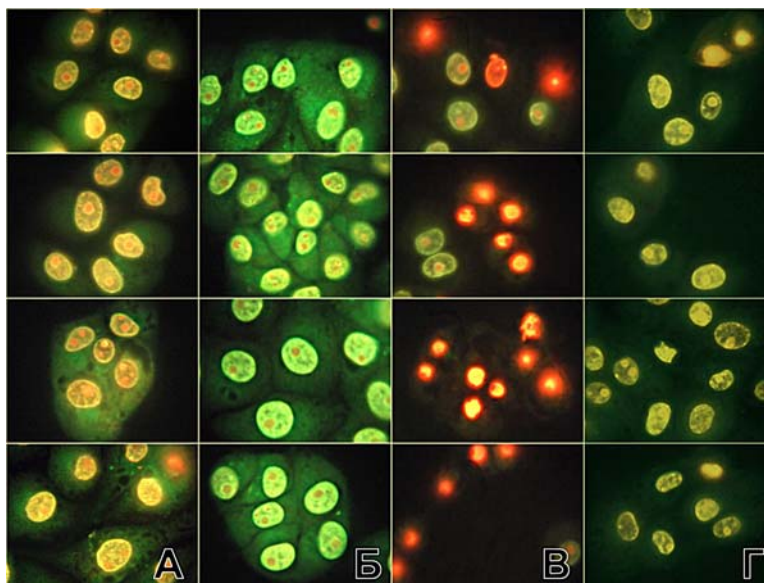
Показано наличие размерного эффекта в реакции глубокого окисления CO на диоксиде церия. Разработан метод получения катализаторов CuO/CeO_{2-x} , позволяющих достичь 99% конверсии при глубоком окислении CO уже при 70°C и обеспечивающих высокую селективность окисления CO в газовых смесях, обогащенных водородом. Впервые установлено влияние размерного фактора на электрохимические характеристики нанодисперсного диоксида церия. Показано, что емкость CeO_{2-x} по литию закономерно увеличивается с уменьшением размеров наночастиц.

Впервые продемонстрирована зависимость биологической активности CeO_{2-x} от размера наночастиц. Показано, что нанокристаллический CeO_{2-x} обеспечивает защиту

бактерий и клеток от окислительного стресса, индуцируемого введением в живые системы пероксида водорода. Продемонстрирована высокая антиоксидантная активность зольей нанокристаллического диоксида церия, а также его способности инактивировать свободные радикалы, резко возрастающая с уменьшением размеров частиц CeO_{2-x} .



Относительная интенсивность биолюминесценции бактерий *E. coli* TG1 в присутствии суспензий CeO_{2-x} с различным размером наночастиц.



Люминесцентные микрофотографии культуры клеток L929, обработанной:

А – без обработки; Б – 2.3 мг/мл CeO_2 ; В – 0.8 М H_2O_2 ; Г – 0.8 М H_2O_2 + 2.3 мг/мл CeO_2 .

Показано, что наночастицы диоксида церия обладают сильным защитным эффектом (как профилактическим, так и терапевтическим) по отношению к ряду клеточных культур при УФ-облучении последних.

Основные результаты исследований опубликованы в следующих публикациях:

1. А.Е. Baranchikov, О. S. Polezhaeva, V. K. Ivanov, Yu. D. Tretyakov. // CrystEngComm. 2010. V. 12. №11. P. 3531–3533.
2. N.M. Zholobak, V.K. Ivanov, A.B. Shcherbakov, A.S. Shaporev, O.S. Polezhaeva, A.Ye. Baranchikov, N.Ya. Spivak, Yu.D. Tretyakov // J. Photochem. Photobiol. B (2011) DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2010.09.002.
3. Иванов В.К., Полежаева О.С., Шапорев А.С., Баранчиков А.Е., Щербаков А.Б., Усатенко А.В. // ЖНХ. 2010. Т. 55. №3. С. 368–373.
4. Иванов В.К., Баранчиков А.Е., Полежаева О.С., Копица Г.П., Третьяков Ю.Д. // ЖНХ. 2010. Т. 55. №3. С. 364–367.
5. Иванов В.К., Полежаева О.С., Щербаков А.Б., Гиль Д.О., Третьяков Ю.Д. // ЖНХ. 2010. Т. 55. №1. С. 3–8.
6. Иванов В.К., Щербаков А.Б., Усатенко А.В. // Успехи химии. 2009. Т.78. №9. С. 924-941.
7. Иванов В.К., Полежаева О.С., Третьяков Ю.Д. // Рос. Хим. Журн. 2009. Т. 53. № 2. стр. 56-67.
8. Иванов В.К., Копица Г.П., Баранчиков А.Е., Григорьев С.В., Рунов В.В., Гарамус В. // ЖНХ. 2009. Т. 54. №12. С. 1939–1943.

Работа выполнена при поддержке РФФИ 08-03-00471, программ Президиума РАН (№8) и ОХНМ РАН (№7), Минобрнауки (ГК №П2440), Гранта Президента РФ (МК-4829.2010.3).