

На правах рукописи

**Иванов Владимир Константинович**

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ  
ДИОКСИДОВ ЦЕРИЯ И ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ ТИТАНА:  
СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ**

02.00.21 – химия твердого тела

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Москва – 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

**Официальные оппоненты:**

Член-корреспондент РАН, доктор химических наук

В.Л. Столярова

(Химический факультет СПбГУ)

Доктор химических наук, профессор

С.Н. Калмыков

(Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова)

Доктор химических наук, профессор

В.П. Данилов

(ИОНХ РАН)

**Ведущая организация**

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Томский государственный университет»

Защита состоится 25 октября 2011 г. в 11 ч 00 мин на заседании Диссертационного совета Д 002.021.02 при Учреждении Российской академии наук Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31, ИОНХ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской академии наук Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. Автореферат см. на сайте ВАК РФ.

Автореферат разослан 08 сентября 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук, доцент

Л.И. Очертянова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Значительный интерес, проявляемый в России и мире к нанотехнологиям, в значительной степени обусловлен возможностью направленного изменения физико-химических свойств веществ и материалов при уменьшении размеров частиц. К настоящему времени детально описаны изменения магнитных свойств наночастиц, эффект снижения температур плавления веществ в нанокристаллическом состоянии, увеличение ширины запрещенной зоны для полупроводников как результат проявления квантоворазмерных эффектов и т.д.

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 методики 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.

Среди многочисленных функциональных оксидных наноматериалов в качестве объектов исследования в настоящей работе были выбраны нанокристаллические оксиды  $MO_2$  ( $M = Ce, Ti, Zr, Hf$ ), представляющие особый интерес вследствие комплекса особых свойств, в т.ч. высокой химической и термической стабильности, и многочисленных практических применений, включая использование в составе высокоэффективных катализаторов, сорбентов, сенсоров, твердых электролитов. Схожесть электронного строения указанных элементов (в ранних вариантах периодической системы церий относили к подгруппе титана) обуславливает близость физико-химических свойств соответствующих оксидов, а имеющиеся между ними различия дополнительно расширяют спектр их

возможных применений; так, ярко выраженная зависимость кислородной нестехиометрии диоксида церия от размеров наночастиц в последние годы привлекает особое внимание вследствие биологической активности этого материала.

Можно констатировать, что размерный фактор является определяющим в отношении многих свойств материалов на основе  $\text{MO}_2$ . В связи с этим, одной из ключевых задач настоящего исследования стал направленный поиск новых практически значимых функциональных свойств диоксидов церия и элементов подгруппы титана.

### **Цели и задачи работы**

Цель работы заключалась в разработке физико-химических основ направленного синтеза нанодисперсных оксидов церия, титана, циркония, гафния и исследовании влияния структуры и размерного фактора на их функциональные свойства.

Для достижения этой цели были решены следующие задачи:

- исследование мезоструктуры и фрактальной структуры аморфных гидратированных диоксидов элементов подгруппы титана;
- установление основных закономерностей изменения фрактальной размерности поверхности диоксидов элементов подгруппы титана при термической и гидротермальной обработке;
- разработка способов получения нанопорошков и коллоидных растворов нанокристаллического диоксида церия с контролируемым размером и формой наночастиц;
- анализ механизма роста наночастиц  $\text{CeO}_{2-x}$  в условиях гидротермальной и гидротермально-микроволновой обработки и высокотемпературных отжигов;
- выявление влияния размерного фактора на структуру и физико-химические свойства нанокристаллического диоксида церия.
- синтез и исследование функциональных наноматериалов на основе диоксидов церия и элементов подгруппы титана.

### **Объекты и методы исследования**

Для решения поставленных задач в качестве объектов исследования были выбраны аморфные и кристаллические нанодисперсные оксиды церия, титана, циркония и гафния, образующиеся при синтезе методами «мягкой химии», в том числе в гидротермальных и сольвотермальных условиях. Особое внимание в работе уделено определению ранее неизученных закономерностей формирования оксидных наноматериалов в гидротермально-микроволновых условиях и выявлению специфических эффектов микроволнового воздействия на процессы роста наночастиц в гидротермальных условиях.

Процессы формирования наноматериалов и их физико-химические свойства исследовали с использованием следующих методов: растровая (РЭМ) и просвечивающая (в т.ч. высокого разрешения) (ПЭМ и ПЭМВР)

электронная микроскопия, дифракция электронов; рентгеноспектральный микроанализ (РСМА); рентгенофазовый анализ (РФА) с уточнением параметров кристаллической структуры по методу Ритвельда; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС); динамическое светорассеяние (ДСР); оптическая спектроскопия в УФ-, видимом и ИК-диапазонах; спектроскопия комбинационного рассеяния; термический анализ (в т.ч. совмещенный с масс-спектрометрическим определением состава газообразных продуктов термолиза), калориметрия теплового потока; ртутная порометрия и низкотемпературная адсорбция азота; анализ каталитической и фотокаталитической активности; анализ биологической активности с применением стандартных тест-систем.

Для количественного описания структуры аморфных гидратированных диоксидов титана, циркония и гафния, а также нанокристаллического диоксида церия были впервые предприняты их систематические исследования методами малоуглового (в т.ч. ультрамалоуглового) рассеяния нейтронов.

Достоверность и обоснованность результатов обеспечена использованием комплекса взаимодополняющих физико-химических методов исследования состава, структуры и свойств полученных функциональных оксидных наноматериалов и обобщением полученных результатов на основе современных представлений в области химии твердого тела.

**Научная новизна** может быть сформулирована в виде следующих положений:

1. Впервые в широком диапазоне масштабов исследована мезоструктура аморфных ксерогелей гидратированных диоксидов титана, циркония и гафния, впервые обнаружено и проанализировано особое влияние рН осаждения на фрактальную структуру поверхности ксерогелей  $ZrO_2 \cdot xH_2O$  и  $HfO_2 \cdot xH_2O$ .
2. Впервые установлена принципиальная возможность формирования фрактальных свойств поверхности индивидуальных оксидов металлов в результате протекания топохимических реакций и установлены закономерности изменения фрактальной размерности поверхности оксидов при высокотемпературном отжиге.
3. Экспериментально определено влияние условий гидротермального и гидротермально-микроволнового синтеза на состав и морфологию нанодисперсных диоксидов титана, циркония, гафния. Впервые продемонстрирован эффект наследования фрактальной структуры при кристаллизации  $ZrO_2$  в гидротермальных и гидротермально-микроволновых условиях.
4. Разработаны физико-химические основы методов направленного синтеза наноматериалов на основе нанокристаллического диоксида церия с контролируемыми размерами частиц (1–50 нм), включая твердые растворы  $Ce_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  ( $R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Yb$ ) с размерами частиц менее 10 нм. Предложены новые методики получения анизотропных наночастиц  $CeO_{2-x}$ , включая наностержни и нанопластины субнанометровой толщины.

5. На основании анализа взаимодополняющих экспериментальных данных, полученных с использованием комплекса независимых физико-химических методов, установлено, что рост наночастиц  $\text{CeO}_{2-x}$  в условиях термической, гидротермальной и гидротермально-микроволновой обработки происходит преимущественно по механизму ориентированного присоединения и сращивания кристаллитов.

6. Экспериментально определена зависимость параметра элементарной ячейки  $\text{CeO}_{2-x}$  от размера частиц в диапазоне 2–50 нм. Впервые выявлено и проанализировано влияние размерного фактора на ряд физико-химических свойств нанокристаллического диоксида церия, включая его каталитическую и фотокаталитическую активность, электрохимические характеристики, антиоксидантную активность, в т.ч. способность ингибировать окисление  $\beta$ -каротина и антоцианов винограда и инактивировать долгоживущие свободные радикалы, а также биологическую активность  $\text{CeO}_{2-x}$ .

### **Практическая значимость работы**

В результате выполнения настоящей работы созданы эффективные методики получения функциональных наноматериалов на основе  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  с контролируемым составом, структурой и свойствами. В частности, предложены способы синтеза нанопорошков (включая слабоагрегированные), а также стабильных водных и неводных коллоидных растворов диоксида церия с размерами частиц в диапазоне от 1 до 50 нм, продемонстрирована высокая перспективность использования полученных препаратов нанокристаллического диоксида церия в биомедицинских целях – в качестве антиоксидантов, обеспечивающих защиту от окислительного стресса, индуцируемого активными формами кислорода. Разработаны методики получения катализаторов на основе диоксида церия, позволяющих достичь 99% конверсии при глубоком окислении CO уже при 70°C. Предложен способ гидротермального получения фотокатализаторов на основе нанокристаллического диоксида титана, превосходящих по своей активности промышленные аналоги. Показана перспективность гидротермально-микроволнового метода для одностадийного получения суперкислотных катализаторов на основе сульфатированного диоксида титана. Получены образцы эффективных суперкислотных катализаторов на основе сульфатированного диоксида циркония.

Настоящая работа связана с одной из критических технологий Российской Федерации – «Нанотехнологии и наноматериалы», часть исследований выполнена по заказу Российского агентства по науке и инновациям в рамках Федеральных целевых программ «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2007–2012 годы» и «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы». Выполненные разработки прошли стадию проблемно-ориентированных поисковых исследований, подготовлены технические задания на выполнение опытно-конструкторских

работ. На основании полученных результатов получены 2 патента РФ и патент Украины.

### **Основные результаты и положения, выносимые на защиту**

- 1) Результаты исследований мезоструктуры, в том числе фрактальной структуры, аморфных материалов на основе ксерогелей гидратированных диоксидов элементов подгруппы титана.
- 2) Анализ закономерностей изменения фрактальной структуры оксидов металлов при высокотемпературных отжигах и гидротермальной (гидротермально-микроволновой) обработке.
- 3) Исследование закономерностей формирования суперкислотных катализаторов на основе сульфатированного диоксида циркония.
- 4) Методики гидротермального и гидротермально-микроволнового получения фотокатализаторов на основе нанодисперсного диоксида титана.
- 5) Методики получения нанопорошков и коллоидных растворов нанодисперсного диоксида церия с контролируемыми размерами частиц в диапазоне 1–50 нм, а также твердых растворов на основе диоксида церия, допированного РЗЭ (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Yb), с размерами частиц менее 10 нм.
- 6) Анализ механизмов роста наночастиц диоксида церия в гидротермальных условиях и при высокотемпературном отжиге.
- 7) Анализ влияния размерного эффекта на физико-химические свойства нанокристаллического диоксида церия.

### **Личный вклад автора**

В диссертации представлены результаты исследований, выполненных лично автором или под его непосредственным руководством в ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН. Личный вклад автора в настоящую работу заключается в постановке цели и задач, разработке экспериментальных методик и установок, непосредственном проведении экспериментов, обработке, анализе и обобщении полученных результатов. Вклад автора в постановку задач исследований и интерпретацию результатов исследований, выполненных в соавторстве, является определяющим. Часть экспериментов выполнена в рамках кандидатских диссертаций О.С. Полежаевой и А.С. Шапорева, научным руководителем которых являлся автор. Большое влияние на формирование концепции исследований оказал чл.-корр. РАН Н.Н. Олейников. Автор искренне благодарен своему учителю акад. Ю.Д. Третьякову за постоянное внимание и поддержку.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы докладывались на следующих научных конференциях: «Актуальные направления современной неорганической химии и материаловедения» (Дубна, 2001); 8 European Conference on Solid State Chemistry (Осло, 2001); «Нелинейные процессы в дизайне материалов» (Воронеж, 2002); MRS Symposium 2003 (Бостон, 2003); Topical Meeting of the

European Ceramic Society (Санкт-Петербург, 2004); 4 International Conference on Inorganic Materials (Антверпен, 2004); VII International Workshop "High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering (Москва, 2004); VI Conference on Solid State Chemistry (Прага, 2004); 21 International Seminar on Ceramics (Гванджу, Ю.Корея, 2004); «Современные проблемы общей и неорганической химии» (Москва, 2004); XV и XVI Международные конференции по химической термодинамике (Москва, Суздаль, 2005, 2007); World congress on ultrasonics (Пекин, 2005); 10 European Conference on Solid State Chemistry (Шеффилд, Великобритания, 2005); Eighth International Symposium on Hydrothermal Reactions (Сендаи, Япония, 2006); VI Международный семинар «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении» (Астрахань, 2006); VI и VII Национальные конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (Москва, 2007, 2009); 6 Всероссийская Школа-конференция «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (Воронеж, 2007); «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах» (Краснодар, 2007); E-MRS 2007 Fall Meeting (Варшава, 2007); XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Москва, 2007); Asian Symposium on Advanced Materials (Владивосток, 2007); XLI и XLV Зимние школы ПИЯФ РАН (Репино, Рощино, 2007, 2011); «Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии» (Томск, 2008); 4 Школа-конференция молодых ученых по химической синергетике (Москва, 2007); 4 European Conference on Neutron Scattering (Лунд, Швеция, 2007); 42 IUPAC Congress (Глазго, 2009); 2 International IUPAC Conference on Green Chemistry (Москва-Санкт-Петербург, 2008); XVIII International Conference on Chemical Reactors (Мальта, 2008); Deutsche Neutronenstreutagung 2008 (Мюнхен, 2008); XIV International Conference on Small-Angle Scattering (Оксфорд, 2009), IX Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу (Пермь, 2010), XXI Совещание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния (Москва, 2010), «Актуальные проблемы химии и физики поверхности» (Киев, 2011).

За отдельные исследования, составляющие основу данной диссертации, автор был удостоен Премии РАН с медалью для молодых ученых (2004 г.), гранта Фонда содействия отечественной науке по номинации «Кандидат наук РАН» (2006 г.) и премии «МАИК/Наука» за цикл публикаций в «Журнале неорганической химии» (2007 г.). Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию (гос. контракт П-2440), Федерального агентства по науке и инновациям (гос. контракты №№ 02.513.11.3352, 02.513.11.3400), Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 05-03-33036-а, 08-03-00471-а, 09-03-12191-офи\_м, 11-03-00828), Российской академии наук (в рамках программ Президиума РАН №8 "Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов", ОХНМ РАН №7 «Создание научных основ экологически безопасных и ресурсосберегающих химико-



технологических процессов. Отработка процессов с получением опытных партий веществ и материалов»), гранта Президента РФ для поддержки молодых российских ученых (МК-955.2005.03), гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ (НШ-1118.2008.3), ФЦП “Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки на 1997-2001 годы” (проект А0078).

Нейтронные исследования материалов выполнены автором совместно с Г.П. Копицей в исследовательском центре GKSS (Гамбург, Германия). Автор благодарен М.С. Якимовой и Л.Л. Юрковой за исследования каталитической активности наноматериалов. Автор выражает особую признательность за совместное проведение исследований и обсуждение результатов работы к.х.н. А.Е. Баранчикову и к.х.н. А.Б. Щербакову. Автор также глубоко признателен д.х.н. Б.Р. Чурагулову, к.х.н. Ю.Г. Метлину, к.х.н. А.С. Лермонтову, д.х.н. П.П. Федорову, к.х.н. А.С. Ванцеву, д.х.н. С.А. Лермонтову, к.х.н. Ф.Ю. Шарикову, д.х.н. И.А. Зверевой, к.х.н. Т.Л. Куловой.

## **Публикации**

По результатам проведенных исследований опубликовано 125 работ, включая 57 статей (в т.ч. 4 обзора) в рецензируемых отечественных и международных научных журналах (из них 53 статьи – в журналах, рекомендованных перечнем ВАК) и 68 тезисов докладов на конференциях. Получены решения о выдаче 2 патентов РФ и 1 патента Украины.

## **Объем и структура работы**

Диссертационная работа изложена на 292 страницах машинописного текста, иллюстрирована 148 рисунками и 32 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 347 ссылок. Работа состоит из введения, четырех основных глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** кратко обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

**Первая глава** посвящена обзору литературы, в котором проведен анализ имеющихся данных о структуре нанокристаллического  $\text{CeO}_{2-x}$  и аморфных гидратированных оксидов элементов подгруппы титана, а также кратко рассмотрены сведения о методах синтеза, механизмах образования, физико-химических свойствах и некоторых областях практического применения нанодисперсного диоксида церия.

**Вторая глава** содержит описание использованных в работе методик получения наноматериалов на основе  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ , а также методов исследования их состава, структуры и свойств.

Гели гидратированных оксидов титана, циркония, гафния синтезировали осаждением из водных растворов ряда солей соответствующих металлов различной концентрации при заданных значениях pH (в диапазоне 3.0–9.0), что позволило в широких пределах варьировать параметры мезоструктуры аморфных оксидов. Для получения кристаллических диоксидов титана, циркония, гафния гели подвергали высокотемпературным отжигам (до 800°C), гидротермальной (ГТ) или гидротермально-микроволновой (ГТМВ) обработке (до 240°C). Синтез диоксида титана проводили также методом высокотемпературного гидролиза из растворов  $TiOSO_4$  (0.15–0.5M), содержащих 0–1M  $H_2SO_4$  и 0.25–1M  $HNO_3$ , в ГТМВ и ГТ условиях.

Синтез нанодисперсного  $CeO_{2-x}$  методом быстрого осаждения проводили из водных и водно-спиртовых (1:1–1:19) растворов  $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ ,  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$  концентрацией 0.02–0.8M. Гомогенный гидролиз гексанитратоцерата(IV) аммония и нитрата церия(III) проводили в присутствии избытка (до 1:40) карбамида либо гексаметилентетрамина (ГМТА) в условиях конвективного и микроволнового нагрева (в т.ч. в ГТМВ условиях). Синтез твердых растворов  $Ce_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  методом гомогенного гидролиза проводили из растворов, содержащих гексанитратоцерат(IV) аммония, нитраты РЗЭ(III) и ГМТА в мольном соотношении  $Ce:R:ГМТА = (1-x):x:10$  ( $R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Yb$ ). Нанесенные катализаторы на основе  $CeO_{2-x}$  готовили методом пропитки по влагоемкости.

Для изучения динамики роста наночастиц диоксида церия при термической обработке образцы, полученные методами быстрого осаждения и гомогенного гидролиза, отжигали на воздухе при 200–700°C в течение 2–8 ч. Механизм и динамику роста наночастиц диоксида церия в ГТ и ГТМВ условиях изучали при 120–210°C в щелочных и нейтральных средах.

Для получения стабильных водных золей  $CeO_{2-x}$  для биомедицинских применений разработан новый метод, основанный на сочетании анионитной обработки и последующей ГТМВ обработки. Формирующиеся золи при необходимости дополнительно стабилизировали цитратом натрия (аммония), фолиевой кислотой или аденозинтрифосфатом натрия. Также предложены методы синтеза водных золей  $CeO_{2-x}$  с минимальными размерами частиц (до 1 нм), стабилизированных полиакриловой и лимонной кислотами.

Для получения золей  $CeO_{2-x}$  с контролируемым размером частиц в неполярных растворителях использован метод, основанный на сольволизе нитрата церия(III) в присутствии олеиламина, дифенилового эфира и олеиновой кислоты. Синтезированные таким образом золи применяли в качестве прекурсоров для получения нанокompозитов  $CeO_{2-x}$ /полиэтилметакрилат и  $CeO_{2-x}$ /тетрафторэтилен.

В завершающем разделе 2 главы описаны инструментальные методы, использованные для *in situ* и *ex situ* исследования процессов формирования нанодисперсных диоксидов церия и элементов подгруппы титана, анализа их физико-химических свойств и аттестации функциональных характеристик

(в т.ч. каталитической, фотокаталитической и биологической активности) наноматериалов на их основе.

**В 3 главе** представлены полученные экспериментальные результаты по исследованию состава, микро- и мезоструктуры и структурно-чувствительных свойств аморфных гидратированных диоксидов титана, циркония и гафния и нанокристаллических оксидов, формирующихся из них при термической (в том числе гидротермальной и гидротермально-микроволновой) обработке.

### **3.1. Мезоструктура и фрактальная структура гидратированных оксидов элементов подгруппы титана и продуктов их термической обработки**

подавляющее большинство методов синтеза микро- и нанокристаллических порошков диоксидов титана, циркония и гафния основано на гидролизе соответствующих металлсодержащих соединений (обычно солей Ti, Zr, Hf) и последующей термической обработке образующихся аморфных оксо- и гидроксосоединений. Фазовый состав, структура и свойства получаемых при этом нанодисперсных  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{HfO}_2$  определяются составом и структурой аморфных прекурсоров; вместе с тем, сведения о последней на сегодняшний день крайне фрагментарны. В связи с этим, в настоящей работе с применением методов малоуглового (МУРН) и ультрамалоуглового (УМУРН) рассеяния нейтронов впервые в мире выполнены систематические исследования структуры аморфных ксерогелей гидратированных диоксидов титана, циркония и гафния, осажденных из водных растворов  $\text{TiOSO}_4$ ,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{HfCl}_4$  при различных значениях pH среды (от 3 до 9), в широком диапазоне масштабов (1 нм – 10 мкм).

Установлено, что увеличение pH осаждения гелей  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HfO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  приводит к значительному увеличению интенсивности рассеяния нейтронов, что соответствует понижению их гомогенности по ядерной плотности в масштабе 1–100 нм. На кривых малоуглового рассеяния для всех образцов  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HfO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  присутствуют две области, первая из которых (в области малых значений переданных импульсов  $q$ ) описывается степенной зависимостью с показателем степени  $n = 3.38\text{--}3.97$  и соответствует рассеянию на фрактальных поверхностях, а вторая, при  $q > q_c \approx 0.025 \text{ \AA}^{-1}$ , соответствует рассеянию на практически монодисперсных частицах. По данным УМУРН, выход в режим Гинье наблюдается только при очень малых значениях  $q (< 0.0002 \text{ \AA}^{-1})$ . Таким образом, ксерогели  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HfO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  состоят из достаточно крупных (до 1–3 мкм) агрегатов с развитой поверхностью, построенных из исходных мономерных частиц. По данным МУРН, при изменении pH осаждения размеры мономерных частиц  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  варьируют в пределах 13.7–16.9 Å, частиц  $\text{HfO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  – в пределах 13.6–17.7 Å, что практически совпадает с размерами областей, характеризующихся ближним порядком по данным дифракции синхротронного излучения (~10 Å) [1].

Анализ данных МУРН и УМУРН позволил впервые выявить особую зависимость фрактальной размерности поверхности ( $D_s$ ) ксерогелей  $ZrO_2 \cdot xH_2O$  и  $HfO_2 \cdot xH_2O$  от pH осаждения. Значения  $D_s$  гелей, синтезированных при  $pH = 3.0-5.0$ , составляют  $2.03-2.05$ , т.е. в данном случае мономерные частицы образуют практически нефрактальные компактные агрегаты. При повышении pH осаждения до  $6.0$  формируются агрегаты, характеризующиеся фрактальными свойствами поверхности ( $D_s = 2.18$ ), что свидетельствует о резком изменении характера агрегации мономеров; дальнейшее повышение pH до  $7.0, 7.5, 8.0$  и  $9.0$  приводит к плавному увеличению значений  $D_s$  вплоть до  $2.60-2.62$  (рис. 1).

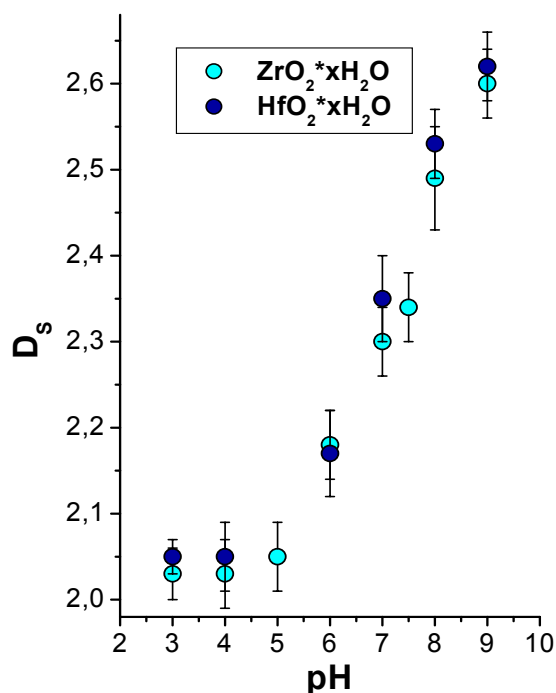


Рис. 1. Фрактальная размерность поверхности ксерогелей  $ZrO_2 \cdot xH_2O$  и  $HfO_2 \cdot xH_2O$ , синтезированных при различных pH (по данным МУРН и УМУРН).

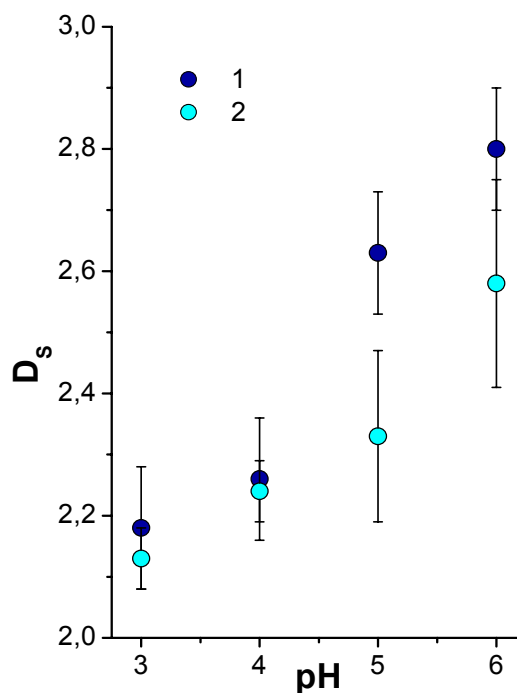


Рис. 2. Фрактальная размерность поверхности ксерогелей  $TiO_2 \cdot xH_2O$ , осажденных из  $0.25M TiOSO_4$  (1) и  $0.25M TiOSO_4 + 0.3M HNO_3$  (2) (по данным МУРН).

Абсолютные величины фрактальных размерностей поверхности для гелей гидратированных диоксидов циркония и гафния, синтезированных при одинаковых значениях pH, совпадают, что обусловливается схожестью физико-химических свойств этих элементов, в частности практически одинаковыми величинами свободных энергий и теплот образования гидроксокомплексов циркония и гафния. В свою очередь, мезоструктура ксерогелей  $TiO_2 \cdot xH_2O$  существенно отличается от мезоструктуры ксерогелей  $ZrO_2 \cdot xH_2O$  и  $HfO_2 \cdot xH_2O$ ; вместе с тем, тенденция к увеличению фрактальной размерности поверхности при увеличении pH осаждения сохраняется и для этих материалов (см. рис. 2).

Увеличение фрактальной размерности гелей  $ZrO_2 \cdot xH_2O$  и  $HfO_2 \cdot xH_2O$  при повышении pH находится в хорошем соответствии с теорией Клирфилда, согласно которой медленный гидролиз солей циркония ведет к

формированию плоских слоев, состоящих из тетрамерных фрагментов  $Zr_4(OH)_8$ , тогда как быстрый гидролиз (например, в сильнощелочных условиях) должен способствовать образованию разветвленных кластеров. Следует отметить, что увеличение  $D_s$  хорошо коррелирует с ростом удельной поверхности ( $S_{y\partial}$ ) и пористости ( $V_p$ ) ксерогелей. Так, для образцов  $ZrO_2 \cdot xH_2O$ , осажденных при  $pH = 3, 4, 5, 6, 7$  и  $9$ ,  $S_{y\partial}$  составляет  $2 \pm 2, 3 \pm 2, 2 \pm 2, 100 \pm 5, 185 \pm 10$  и  $236 \pm 10$   $m^2/g$ ,  $V_p - 0.01, 0.01, 0.01, 0.04, 0.09$  и  $0.13$   $cm^3/g$ , соответственно (см. рис. 3).

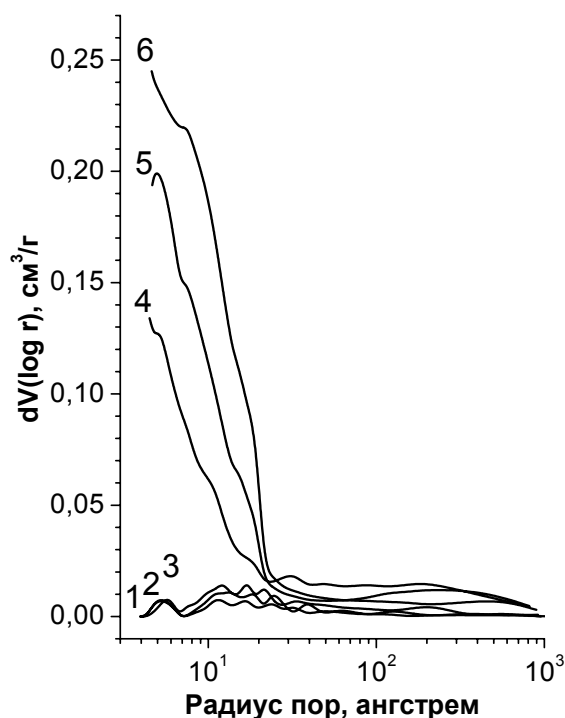


Рис. 3. Распределения пор по размерам в образцах  $ZrO_2 \cdot xH_2O$ , осажденных при  $pH = 3$  (1), 4 (2), 5 (3), 6 (4), 7 (5) и 9 (6).

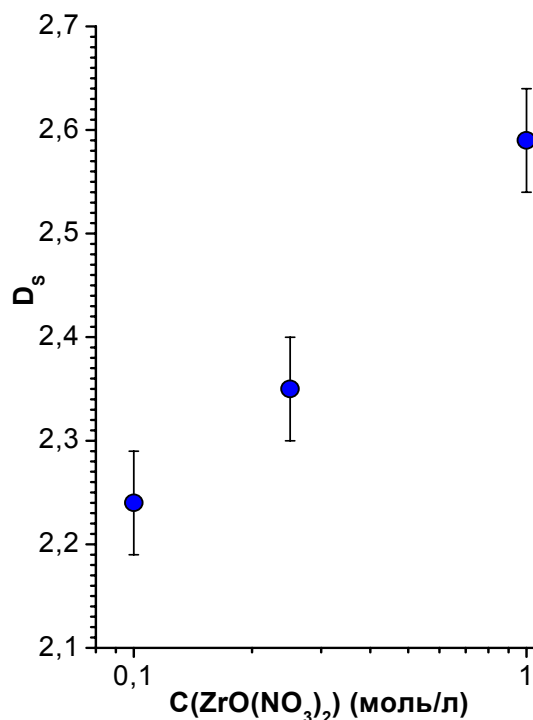


Рис. 4. Фрактальная размерность поверхности ксерогелей  $ZrO_2 \cdot xH_2O$ , синтезированных из растворов  $ZrO(NO_3)_2$  различной концентрации.

Полученные результаты свидетельствуют, что резкое изменение мезоструктуры гелей  $MO_2 \cdot xH_2O$  наблюдается при увеличении  $pH$  осаждения выше точки нулевого заряда (для  $ZrO_2 \cdot xH_2O$  и  $HfO_2 \cdot xH_2O$   $pH_{т.н.з.} \approx 6$ ), т.е. характер агрегации мономеров резко меняется при смене их заряда, что, в свою очередь, сопровождается изменением природы и содержания адсорбированных ионов. Так, по данным термического анализа, общее содержание азота (в форме нитрат-ионов и ионов аммония) в составе ксерогелей  $ZrO_2 \cdot xH_2O$ , полученных осаждением 2.7M раствором аммиака из 0.25M раствора  $ZrO(NO_3)_2$ , при увеличении  $pH$  синтеза от 3.0–5.0 до 6.0–9.0 увеличивается в 2.5–8 раз. Схожие данные о составе ксерогелей  $ZrO_2 \cdot xH_2O$  были независимо получены А.Б. Ярославцевым и др. [2].

Показано, что характер агрегации мономерных частиц  $MO_2 \cdot xH_2O$  можно направленно варьировать не только за счет изменения  $pH$  синтеза, но и за счет изменения состава и концентрации исходных растворов солей  $Ti(IV)$ ,  $Zr(IV)$ ,  $Hf(IV)$ , приводящего к изменению преимущественной

адсорбции анионов на поверхности гидрогелей. Так, осаждение  $ZrO_2 \cdot xH_2O$  из 0.25M раствора  $ZrO(NO_3)_2$  в присутствии 1M  $(NH_4)_2SO_4$  при pH = 4, 7, 9 приводит к формированию гелей с  $D_s = 2.32 \pm 0.09$ ,  $2.57 \pm 0.08$ ,  $2.83 \pm 0.08$ , соответственно. Полученные экспериментальные данные позволяют констатировать, что гели, синтезированные в присутствии сульфат-ионов, в целом характеризуются большими величинами фрактальной размерности поверхности (см. также рис. 2). Аналогичным образом, увеличение концентрации исходных растворов ведет к увеличению фрактальной размерности получаемых ксерогелей (см. рис. 4). Увеличение фрактальной размерности гелей наблюдается также при их долговременном (>10 дней) выдерживании в маточном растворе.

Таким образом, в настоящей работе предложен эффективный способ получения аморфных материалов на основе гидратированных диоксидов титана, циркония, гафния с контролируемой мезоструктурой и фрактальной размерностью ( $D_s = 2.0-2.83$ ), характеризующихся самоподобием в широком диапазоне масштабов, в отдельных случаях достигающим 3 порядков. Дальнейшие исследования позволили установить закономерности изменения фрактальных свойств поверхности при высокотемпературной (включая гидротермальную и гидротермально-микроволновую) обработке ксерогелей, в т.ч. в условиях, приводящих к частичной или полной кристаллизации соответствующих оксидов.

С целью изучения возможности направленного изменения фрактальных свойств поверхности оксидов металлов в настоящей работе было впервые предпринято систематическое исследование влияния термической обработки на фрактальную размерность поверхности оксидов циркония, церия, железа(III).

Анализ состава и мезоструктуры продуктов отжига ксерогелей  $ZrO_2 \cdot xH_2O$ , синтезированных при pH = 6, 7.5 и 9 и обладающих фрактальной размерностью  $D_s = 2.18 \pm 0.04$ ,  $2.47 \pm 0.04$  и  $2.62 \pm 0.05$ , свидетельствует о том, что нагревание в диапазоне 60–270°C не приводит к заметной кристаллизации  $ZrO_2$  и не сопровождается изменением фрактальной размерности. Данный результат необычен, поскольку, как правило, при дегидратации гелей гидроксидов металлов их структура меняется вследствие действия капиллярных сил. Дальнейшее повышение температуры отжига до 380°C и выше приводит к появлению в системе кристаллической фазы (тетрагональной модификации  $ZrO_2$ , t- $ZrO_2$ ), при этом фрактальная размерность продуктов отжига уменьшается с уменьшением pH осаждения гелей и увеличением температуры отжига (см. рис. 5).

Отжиг при 500 и 600°C приводит к полной кристаллизации  $ZrO_2$ , при этом по мере увеличения pH осаждения гелей наблюдается увеличение содержания моноклинной модификации  $ZrO_2$  (m- $ZrO_2$ ) и уменьшение содержания t- $ZrO_2$  (рис. 6), что обусловлено стабилизацией t- $ZrO_2$  нитрат-группами, а также симбатное уменьшение размеров наночастиц t- $ZrO_2$  и m- $ZrO_2$  (рис. 7).

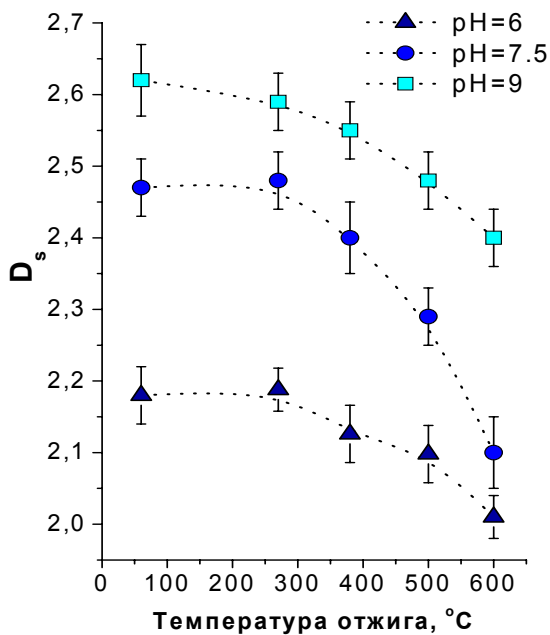


Рис. 5. Зависимости фрактальной размерности образцов гидратированного диоксида циркония от температуры отжига.

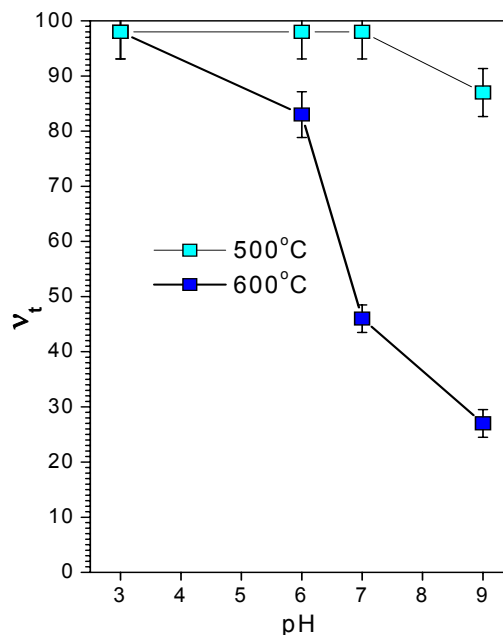


Рис. 6. Объемная доля  $t\text{-ZrO}_2$  в образцах осажденных при различных значениях pH и отожженных при 500 и 600°C.

Впервые показано, что получаемые высокотемпературным отжигом образцы нанокристаллического диоксида циркония обладают значительной фотокаталитической активностью в реакции фотодеградации диазокрасителей, при этом максимальная активность достигается для наиболее дисперсных образцов, синтезированных при pH = 9 (см. рис. 8).

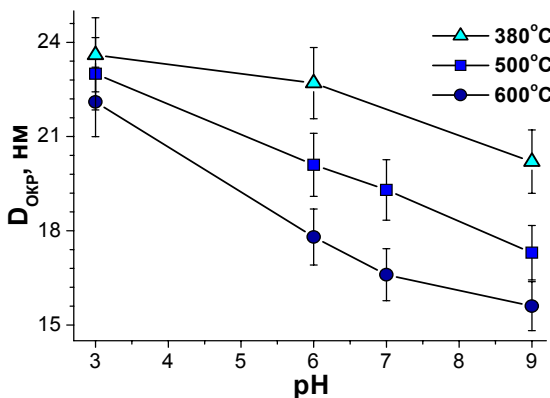


Рис. 7. Размеры частиц  $t\text{-ZrO}_2$  в образцах, осажденных при различных значениях pH и отожженных при 380, 500 и 600°C.

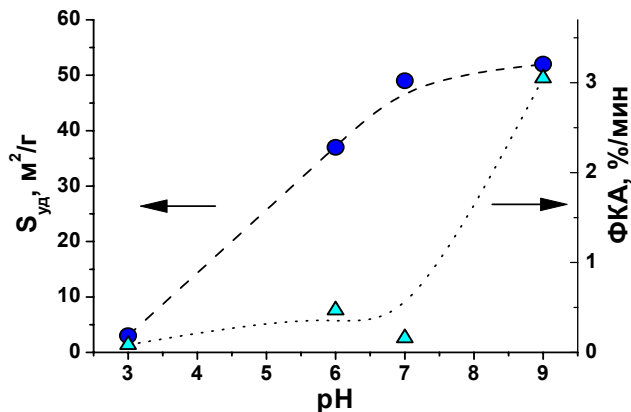


Рис. 8. Удельная поверхность и фотокаталитическая активность образцов  $ZrO_2$ , синтезированных при различных значениях pH и отожженных при 600°C.

Удельная поверхность образцов  $ZrO_2$ , подвергнутых высокотемпературному отжигу, увеличивается с увеличением pH осаждения соответствующих гидрогелей  $ZrO_2 \cdot xH_2O$ , что хорошо коррелирует с тенденцией изменения фрактальной размерности поверхности, и составляет до  $\sim 50$  м²/г для образцов, отожженных при 600°C. Дополнительного увеличения  $S_{уд}$  удастся достичь за счет использования в качестве

прекурсоров гелей  $ZrO_2 \cdot xH_2O$ , осажденных в присутствии сульфат-ионов (см. табл. 1). Следует отметить, что установленная в настоящей работе тенденция к увеличению удельной поверхности с увеличением pH осаждения сохраняется и для образцов сульфатированного диоксида циркония (см. рис. 9). Мольное соотношение S:Zr в полученных материалах варьирует от 0.06 до 0.39; в качестве суперкислотных катализаторов эти материалы демонстрируют высокую активность в реакции олигомеризации гексена-1 – степень конверсии при 40°C на образцах, приготовленных осаждением при pH 7 и 9 с последующим отжигом при 600°C, составляет 82 и 87%, соответственно.

Таблица 1. Величины удельной поверхности ( $m^2/g$ ) образцов диоксида циркония и сульфатированного диоксида циркония, полученных осаждением при pH = 3, 7 и 9 и отожженных при различных температурах.

Температура отжига, °C	Zr-pH3	Zr-pH7	Zr-pH9	Zr-pH3sulf	Zr-pH7sulf	Zr-pH9sulf
500	20	72±7	72±7	<10	33±4	46±5
600	<10	49±5	52±5	11±3	45±5	76±8

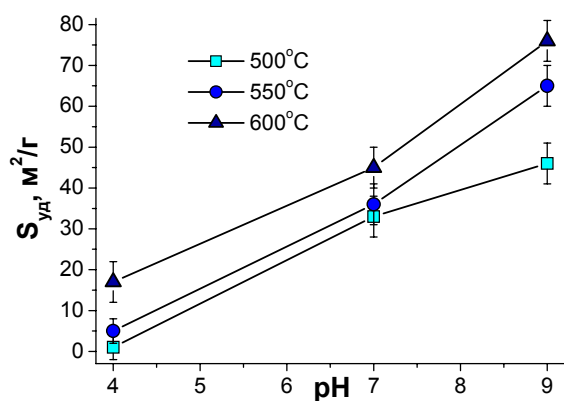


Рис. 9. Удельная поверхность нанодисперсного сульфатированного диоксида циркония, синтезированного при различных значениях pH и отожженного при 500, 550 и 600°C.

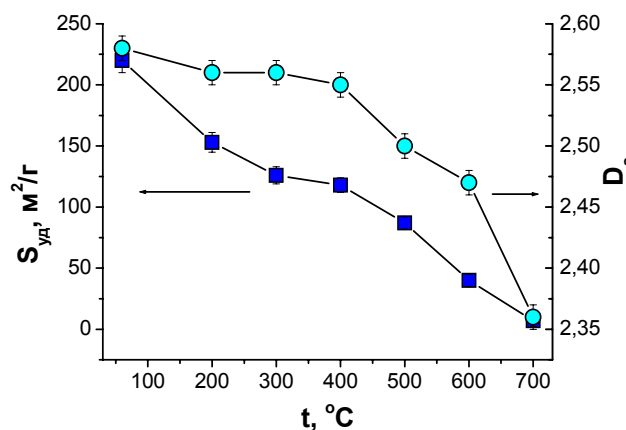


Рис. 10. Зависимость фрактальной размерности и удельной поверхности нанодисперсного  $CeO_{2-x}$  от температуры отжига.

Для проверки гипотезы о том, что тенденция уменьшения фрактальной размерности поверхности (в ряде случаев сопровождающаяся сужением диапазона самоподобия) при увеличении температуры отжига является универсальной, были проведены аналогичные исследования нанодисперсных порошков  $CeO_{2-x}$  (см. рис. 10) и порошков  $\alpha-Fe_2O_3$ . Полученные при этом данные надежно подтверждают выявленные закономерности.

Проведенный в работе анализ микро- и мезоструктуры образцов оксидов железа(III), церия, циркония и вольфрама, полученных разложением солей соответствующих металлов, позволил выявить неизвестное ранее явление формирования фрактальных свойств поверхности оксидов в результате протекания топохимических реакций типа



$A_{тв} \rightarrow B_{тв} + C_{газ}$ . Для описания природы этого явления была предложена модель, согласно которой на начальном этапе процесса термолиза наблюдается возникновение зародышей новой фазы на активных участках поверхности исходной соли, сопровождающееся формированием первичных микротрещин, что обусловлено существенным различием в мольных объемах реагента и продукта реакции. На втором и последующих этапах происходит дальнейшее разложение реагента и образование новых зародышей, причем реакция локализуется преимущественно в областях, прилегающих к первичным микротрещинам. Количество образующихся при этом новых (вторичных и т.д.) микротрещин может в несколько раз превышать количество первичных микротрещин, а их размер оказывается существенно меньшим. Подобное развитие процесса термолиза в итоге приводит к формированию системы пор, распределение которых по размерам является самоподобным.

### **3.2. Закономерности изменения состава, структуры и свойств диоксидов титана, циркония, гафния в гидротермальных и гидротермально-микроволновых условиях**

В связи с тем, что литературные данные о характере изменения мезоструктуры и фрактальных характеристик поверхности материалов в гидротермальных условиях полностью отсутствуют, были впервые проведены соответствующие исследования. Согласно полученным результатам, ГТ и ГТМВ обработка ксерогелей  $ZrO_2 \cdot xH_2O$  и  $HfO_2 \cdot xH_2O$  приводит к кристаллизации соответствующих индивидуальных оксидов при  $T \geq 200-230^\circ C$ . Анализ данных МУРН для аморфных и кристаллических образцов, полученных ГТ и ГТМВ обработкой  $ZrO_2 \cdot xH_2O$  и  $HfO_2 \cdot xH_2O$  при  $130-225^\circ C$  в течение 1–5 ч, позволил выявить неизвестный ранее эффект наследования фрактальной структуры при кристаллизации ( $ZrO_2 \cdot xH_2O_{ам.} \rightarrow m-ZrO_2 + t-ZrO_2$ ). Установлено, что, несмотря на наблюдаемое в результате ГТ обработки значительное увеличение характерных размеров рассеивающих неоднородностей (мономерных частиц  $ZrO_2 \cdot xH_2O$  и кристаллитов  $ZrO_2$ ), фрактальная размерность поверхности образуемых ими агрегатов остается неизменной, при этом варьирование pH осаждения гелей  $ZrO_2 \cdot xH_2O$  позволяет получать оксидные нанопорошки с контролируемой фрактальной размерностью.

Данные РФА, ТГА и ДТА свидетельствуют о том, что скорость гидротермальной кристаллизации аморфных гидратированных диоксидов циркония и гафния увеличивается с уменьшением pH осаждения; одновременно с этим увеличивается и скорость образования стабильной моноклинной модификации  $ZrO_2$ ; размеры ОКР как  $m-ZrO_2$ , так и  $t-ZrO_2$  слабо зависят от pH осаждения гелей и составляют ~17 и ~20 нм, соответственно. Описанная тенденция изменения фазового состава противоположна наблюдающейся для образцов  $ZrO_2$ , синтезированных из аналогичных ксерогелей отжигами при высоких температурах, и обусловлена тем, что ГТМВ обработка гелей, осажденных ниже точки нулевого заряда, происходит в присутствии хлорид- и нитрат-ионов, способных выступать в

роли минерализаторов и тем самым увеличивать скорость гидротермальной кристаллизации оксидов.

ГТМВ обработка аморфных ксерогелей гидратированного диоксида титана, осажденного при  $\text{pH} = 3\text{--}8$  из  $0.25\text{M}$  раствора  $\text{TiOSO}_4$  водным раствором аммиака, приводит к образованию только метастабильной модификации  $\text{TiO}_2$  – анатаза, что обусловлено стабилизирующим влиянием сульфат-ионов [3]. Размеры кристаллитов  $\text{TiO}_2$  варьируют в пределах  $5\text{--}8$  нм, удельная поверхность – в пределах  $150\text{--}200$   $\text{м}^2/\text{г}$ . Установлено, что полученные материалы проявляют фотокаталитические свойства, при этом их фотокаталитическая активность значительно возрастает с увеличением  $\text{pH}$  осаждения. Следует отметить, что несмотря на высокую дисперсность, полученные образцы демонстрируют заметно меньшую активность по сравнению с более крупнокристаллическим промышленным катализатором Degussa P25 ( $D_{\text{ОКР}} = 25$  нм,  $S_{\text{уд}} = 55$   $\text{м}^2/\text{г}$ ), что, в первую очередь, обусловлено присутствием на их поверхности хемисорбированных сульфатных групп, приводящих, согласно литературным данным, к значительному (на  $20\text{--}70\%$ ) снижению активности фотокатализаторов.

Установлено, что значительного увеличения фотокаталитической активности удается достичь при синтезе анатаза гидролизом сульфата титанила непосредственно в гидротермальных условиях. В связи с этим, в настоящей работе были определены количественные корреляции вида «параметры синтеза» – «физико-химические характеристики» – «фотокаталитические свойства», что позволило разработать масштабируемые процессы получения наноразмерных оксидных материалов на основе  $\text{TiO}_2$  с высокой фотокаталитической активностью из сернокислых растворов  $\text{Ti(IV)}$ .

Показано, что образцы  $\text{TiO}_2$ , синтезируемые ГТ обработкой из  $0.15\text{--}0.5\text{M}$  растворов  $\text{TiOSO}_4$  (в т.ч. растворов, дополнительно стабилизированных введением серной кислоты), содержат только кристаллическую фазу анатаза с размерами ОКР от  $15$  до  $60$  нм. Синтез из более разбавленных растворов, а также растворов, содержащих меньшее количество  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в целом приводит к формированию более дисперсных продуктов, обладающих большей удельной поверхностью (до  $77$   $\text{м}^2/\text{г}$ ; см. табл. 2).

Интересной особенностью полученных образцов нанокристаллического диоксида титана является то, что в частицах присутствуют мезопоры размером от  $1$  до  $4$  нм (см. рис. 11). В литературе отсутствуют данные по формированию мезопористых частиц анатаза в ходе ГТ синтеза из растворов сульфата титанила. Аналогичные мезопористые частицы также впервые получены при ГТ синтезе нанодисперсных  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . По мнению автора, образование мезопор в  $\text{TiO}_2$  в ходе гидротермальной обработки происходит по следующему механизму. На первой стадии гидролиза сульфата титанила образуется гидратированный диоксид титана  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , который характеризуется значительной удельной поверхностью, и, следовательно, достаточно высокой сорбционной емкостью.

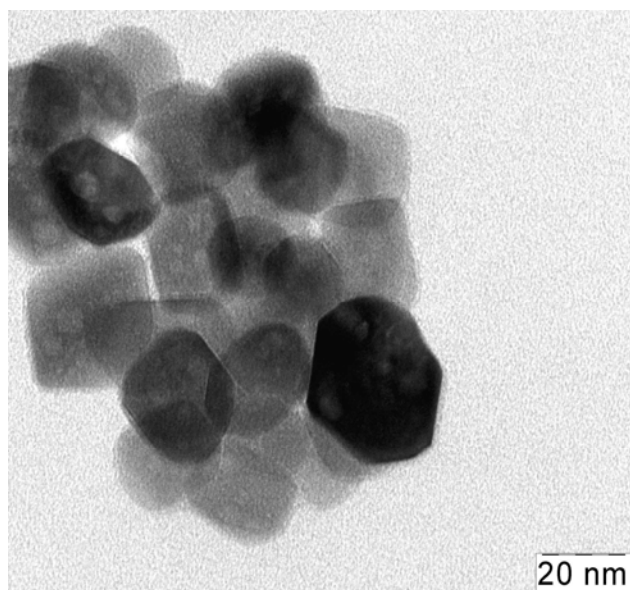


Рис. 11. Мезопористые наночастицы  $\text{TiO}_2$ , формирующиеся при высокотемпературном гидролизе  $\text{TiOSO}_4$  в ГТ условиях.

При этом, так как pH раствора ( $\text{pH} \approx 0,1$ ) значительно ниже, чем pH точки нулевого заряда для гидратированного диоксида титана, поверхность формирующихся частиц обладает положительным зарядом, и, следовательно, на ней сорбируются сульфат-ионы, а также противоионы ( $\text{H}^+$ ). При дальнейшей дегидратации и гидротермальной кристаллизации  $\text{TiO}_2$  с его поверхности удаляются не все сульфогруппы, при этом могут образовываться замкнутые полости, обогащенные ионами, присутствующими в маточном растворе, из которых в дальнейшем и формируются мезопоры.

Таблица 2. Основные физико-химические характеристики образцов  $\text{TiO}_2$ , синтезированных из растворов сульфата титанила с добавлением  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Состав исходных растворов, М		$D_{\text{окр}}$ , нм ( $\pm 10\%$ )	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	Константа скорости реакции фотодегградации $K_1$ , %/мин
$\text{TiOSO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4$			
0,5 стаб.	0	60	17	0,8
0,5 стаб.	0,5	57	11	1,9
0,5 стаб.	1,0	57	8	2,0
0,25 стаб.	0	54	26	1,4
0,25 стаб.	0,5	56	19	2,2
0,25 стаб.	1,0	56	13	2,0
0,15 стаб.	0	22	44	2,9
0,15 стаб.	0,5	43	22	2,9
0,15 стаб.	1,0	54	15	2,0
0,5	0	21	70	2,7
0,15	0	15	77	3,3
0,15	0,5	35	39	3,0

Фотокаталитическая активность образцов  $\text{TiO}_2$ , полученных ГТ обработкой растворов  $\text{TiOSO}_4$ , возрастает при уменьшении концентрации последних вследствие уменьшения размеров кристаллитов и роста удельной поверхности (см. рис. 12), благодаря чему возрастает и поверхность, доступная для контакта фотокатализатора с молекулами красителя. В свою очередь, образцы  $\text{TiO}_2$ , полученные ГТМВ методом, вследствие высокой дисперсности и присутствия на поверхности сульфатных групп, проявляют высокую каталитическую активность в качестве суперкислотных катализаторов (см. табл. 3, 4).

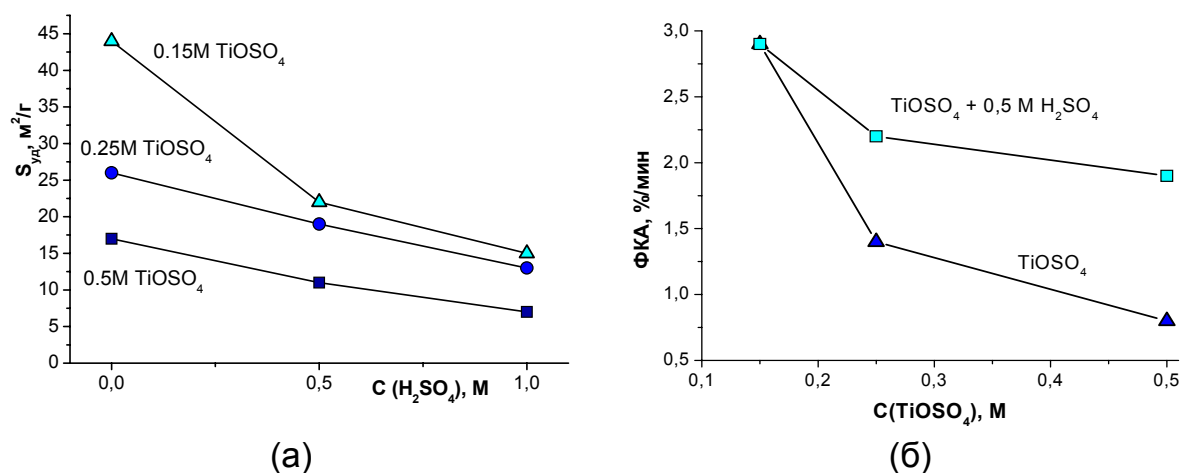


Рис. 12. Удельная поверхность (а) и фотокаталитическая активность (б) образцов  $TiO_2$ , синтезированных из стабилизированных растворов  $TiOSO_4$  (0,15, 0,25 и 0,50 М) с добавлением серной кислоты.

Таблица 3. Размеры ОКР и значения ШЗЗ образцов  $TiO_2$ , синтезированных гидротермально-микроволновым методом.

Состав исходных растворов	$D_{ОКР}$ , нм ( $\pm 10\%$ )	ШЗЗ, эВ ( $\pm 0.05$ )
0,5M $TiOSO_4$ (стаб.)	21	3,30
0,25M $TiOSO_4$ (стаб.)	16	3,24
0,15M $TiOSO_4$ (стаб.) + 0,5M $H_2SO_4$	14	3,25
0,5M $TiOSO_4$	16	3,20
0,25M $TiOSO_4$	12	3,20
0,15M $TiOSO_4$ + 0,5M $H_2SO_4$	12	3,25

Таблица 4. Каталитическая активность образцов  $TiO_2/SO_4^{2-}$ , отожженных при  $600^\circ C$ , в реакции конверсии изобутилена ( $T = 150^\circ C$ ,  $P = 1$  атм, 2 ч).

Образец	$S_{уд}$ , $m^2/g$	$D_{ОКР}$ , нм ( $\pm 10\%$ )	Конверсия, %	Выход $C_8$ , %	Выход $C_{12}$ , %	Выход $C_{16}$ , %
$TiO_2/SO_4$ -золь-гель	31	18	50	62,9	35,5	1,5
$TiO_2/SO_4$ -ГТ	23	25	5	42,9	55,3	1,8
$TiO_2/SO_4$ -ГТ-МВ	36	21	55	64,8	34,7	0,5

С целью снижения негативного влияния сульфатных групп, присутствующих на поверхности  $TiO_2$ , на его фотокаталитическую активность, в настоящей работе предложен новый экономичный способ ГТ синтеза нанокристаллического диоксида титана, основанный на обработке растворов  $TiOSO_4$  с добавлением азотной кислоты. Показано, что продуктом синтеза в этом случае также является нанодисперсный анатаз с размерами ОКР от 20 до 40 нм и удельной поверхностью до  $50 m^2/g$  (см. табл. 5), при этом уменьшение концентраций сульфата титанила и азотной кислоты ведет к увеличению дисперсности образцов. Фотокаталитическая активность  $TiO_2$  линейно зависит от удельной поверхности (см. рис. 13) и обратно пропорциональна размерам частиц. Благодаря тому, что на поверхности полученных в присутствии  $HNO_3$  образцов  $TiO_2$  сульфатные группы практически полностью замещены на нитратные, их фотокаталитическая

активность более чем вдвое превосходит активность образцов, синтезированных из растворов  $\text{TiOSO}_4$  без добавления азотной кислоты и характеризующихся аналогичными размерами частиц. Фотокаталитическая активность образцов, полученных гидролизом 0.3M раствора  $\text{TiOSO}_4$  в присутствии 0.25M  $\text{HNO}_3$ , на 25% превышает активность промышленного фотокатализатора Degussa P25.

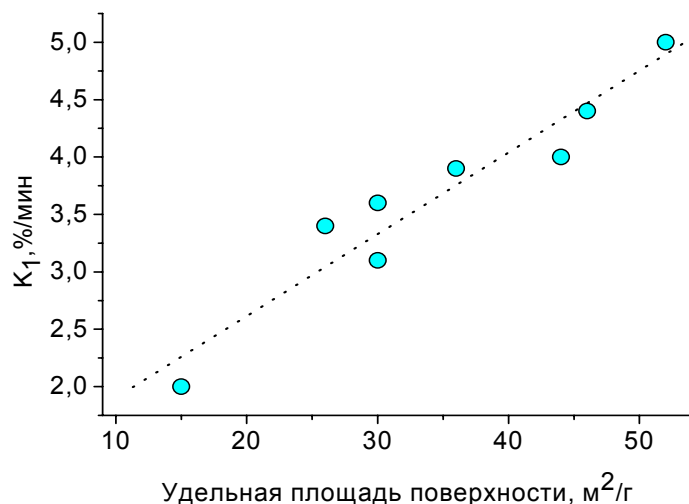


Рис. 13. Зависимость фотокаталитической активности образцов нанодисперсного диоксида титана, синтезированных из растворов  $\text{TiOSO}_4$ , содержащих азотную кислоту, от удельной площади поверхности.

Таблица 5. Основные физико-химические характеристики образцов, синтезированных ГТ методом из растворов  $\text{TiOSO}_4$  с добавлением  $\text{HNO}_3$ .

Состав исходного раствора	$D_{\text{ОКР}}, \text{нм}$ ( $\pm 10\%$ )	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	Константа скорости реакции фотодегградации, $\%/ \text{мин}$
1M $\text{TiOSO}_4$ + 1M $\text{HNO}_3$	38	15	2,0
0,5M $\text{TiOSO}_4$ + 0,5M $\text{HNO}_3$	30	36	3,9
0,5M $\text{TiOSO}_4$ + 1M $\text{HNO}_3$	28	30	3,1
<b>0,3M <math>\text{TiOSO}_4</math> + 0,25M <math>\text{HNO}_3</math></b>	<b>21</b>	<b>52</b>	<b>5,0</b>
<b>0,3M <math>\text{TiOSO}_4</math> + 0,5M <math>\text{HNO}_3</math></b>	<b>24</b>	<b>46</b>	<b>4,4</b>
0,3M $\text{TiOSO}_4$ + 1M $\text{HNO}_3$	24	26	3,4
0,1M $\text{TiOSO}_4$ + 0,5M $\text{HNO}_3$	20	44	4,0
0,1M $\text{TiOSO}_4$ + 1M $\text{HNO}_3$	22	30	3,6
$\text{TiO}_2$ (Degussa P25)	25	55	4,0

**В 4 главе** представлены результаты исследований процессов образования и роста наночастиц диоксида церия и анализа влияния размерного фактора на состав и функциональные свойства нанокристаллического  $\text{CeO}_{2-x}$ .

#### 4.1. Закономерности формирования и роста частиц нанодисперсного диоксида церия из водных и неводных сред

В отличие от солей  $\text{Ti(IV)}$ ,  $\text{Zr(IV)}$  и  $\text{Hf(IV)}$ , гидролиз солей  $\text{Ce(IV)}$  и  $\text{Ce(III)}$  (в последнем случае – в присутствии растворенного в воде кислорода) приводит к образованию нанокристаллического диоксида церия уже при комнатной температуре. С учетом того, что растворимость диоксида церия в воде крайне мала, его осаждение при подщелачивании солей церия протекает в условиях значительного пересыщения, что осложняет

направленное варьирование микроморфологии  $\text{CeO}_{2-x}$ . Тем не менее, результаты проведенных в работе экспериментов показали, что изменение состава и концентрации исходных растворов  $\text{Ce(IV)}$  и  $\text{Ce(III)}$  позволяет изменять в широких пределах размеры и характер агрегации наночастиц  $\text{CeO}_{2-x}$ , получаемых методом быстрого осаждения.

Установлено, что размеры частиц в нанодисперсном  $\text{CeO}_{2-x}$ , формирующемся при осаждении водным раствором аммиака из растворов солей церия(III) ( $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) значительно превышают размеры частиц, осаждаемых из растворов солей церия(IV) ( $\text{Ce(SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce(NO}_3)_6]$ ) аналогичной концентрации. Увеличение концентрации исходных растворов солей церия от 0.02 до 0.8 М приводит к плавному увеличению  $D_{\text{ОКР}}$   $\text{CeO}_{2-x}$ , при этом диапазон изменения размеров ОКР для нанопорошков, осажденных из солей церия(III), оказывается существенно более широким (3–14 нм) по сравнению с нанопорошками, синтезированными из солей церия(IV) (2.5–3.3 нм) (см. рис. 14). Увеличение размеров частиц  $\text{CeO}_{2-x}$  сопровождается появлением четко выраженной огранки и уменьшением удельной поверхности (от 220 до 60  $\text{м}^2/\text{г}$  для образцов, осажденных из растворов нитрата церия (III), и от 150 до 120  $\text{м}^2/\text{г}$  для образцов, осажденных из растворов гексанитратоцерата(IV) аммония). К аналогичным изменениям микроморфологии приводит и увеличение температуры осаждения  $\text{CeO}_{2-x}$ ; в частности, при 20, 50 и 80°C из 0.08 М раствора  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce(NO}_3)_6]$  формируются частицы  $\text{CeO}_{2-x}$  размером ~2.3, 2.6 и 4.5 нм, соответственно.

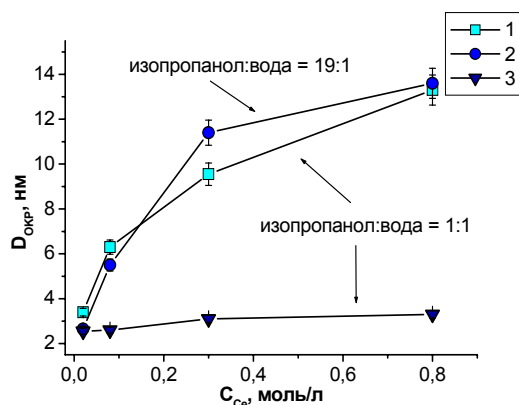


Рис. 14. Зависимость величин  $D_{\text{ОКР}}$   $\text{CeO}_{2-x}$  от концентрации исходных растворов  $\text{Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1, 2) и  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce(NO}_3)_6]$  (3).

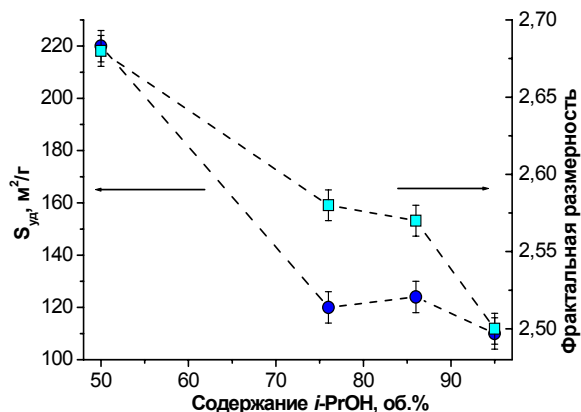


Рис. 15. Зависимость удельной поверхности  $\text{CeO}_{2-x}$  от содержания *i*-PrOH в исходных растворах  $\text{Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.08M).

Для направленного изменения характера агрегации наночастиц  $\text{CeO}_{2-x}$  был предложен подход, основанный на проведении синтезов из водно-спиртовых (этанол, изопропанол) растворов солей  $\text{Ce(III)}$  и  $\text{Ce(IV)}$  с различным соотношением спирт:вода. Так, нанопорошки  $\text{CeO}_{2-x}$ , осажденные из 0.08 М растворов нитрата церия(III) в смесях изопропанол:вода (19:1; 6:1; 3:1; 1:1), характеризуются практически одинаковым размером ОКР (4.8–5.0 нм), однако обладают существенно различающейся фрактальной

размерностью поверхности ( $D_s = 2.50\text{--}2.68$ ) и удельной поверхностью ( $110\text{--}220\text{ м}^2/\text{г}$ ) (рис. 15).

Еще более значимого расширения диапазона варьирования микроморфологии  $\text{CeO}_{2-x}$  удается достичь благодаря проведению синтезов в условиях малых пересыщений, в частности, при гомогенном гидролизе солей Ce(III) и Ce(IV) в присутствии гексаметилентетрамина. Впервые показано, что формирование  $\text{CeO}_{2-x}$  из водных растворов нитрата церия(III) и ГМТА протекает со значительной скоростью при температурах выше  $50^\circ\text{C}$  (при более низких температурах образуется преимущественно гидроксокарбонат церия(III)), тогда как гомогенный гидролиз  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$  приводит к образованию  $\text{CeO}_{2-x}$  уже при комнатной температуре.

Ширина запрещенной зоны диоксида церия резко увеличивается при уменьшении размеров наночастиц  $\text{CeO}_{2-x}$ , что позволило исследовать динамику их роста непосредственно в процессе синтеза. Установлено, что ключевым фактором, определяющим размеры частиц  $\text{CeO}_{2-x}$ , является мольное соотношение ГМТА/ $\text{Ce}^{3+}$ . При больших избытках ГМТА (40:1; 20:1) образуются дисперсные ( $D_{\text{ОКР}} = 6\text{--}8\text{ нм}$ ) продукты, не имеющие выраженной огранки; уменьшение мольного избытка до 10:1, 3:1, 1:1 приводит к формированию хорошо сформированных кристаллитов размером 15–60 нм. Аналогичная зависимость прослеживается и при гомогенном гидролизе  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$  в присутствии ГМТА, однако в этом случае как размеры частиц, так и диапазон их изменения (3.5–5.0 нм) оказываются существенно меньшими по сравнению с гомогенным гидролизом  $\text{Ce}^{3+}$  в присутствии ГМТА.

Методом гомогенного гидролиза нитрата церия(III) в присутствии малого избытка ГМТА (3:1) впервые получены квазидвумерные наночастицы  $\text{CeO}_{2-x}$  (см. рис. 16). Методами ПЭМ и ПЭМВР показано, что толщина таких наночастиц не превышает 1 нм, что приблизительно соответствует удвоенному параметру кристаллической ячейки  $\text{CeO}_{2-x}$ , а направление роста частиц формально соответствует [111]. Анализ микрофотографий свидетельствует о том, что отдельные пластины  $\text{CeO}_{2-x}$  взаимно ориентируются друг относительно друга (в ряде случаев не полностью). По данным ЭД, угол разориентировки нанопластин диоксида церия в пакетах может составлять  $0\text{--}6^\circ$ . В отдельных наночастицах наблюдаются протяженные дефекты, образование которых возможно только на стадии синтеза  $\text{CeO}_{2-x}$  в жидкой фазе при сращивании взаимно сориентированных частиц. В целом полностью ориентированное присоединение и сращивание наночастиц диоксида церия наблюдается значительно чаще, чем частично или полностью разориентированное присоединение. Можно заключить, что рост нанопластин диоксида церия в присутствии ГМТА преимущественно реализуется по так называемому механизму ориентированного присоединения кристаллитов, детально описанному Банфилдом и Пенном [4] при исследовании процессов формирования наночастиц диоксида титана в ГТ условиях.

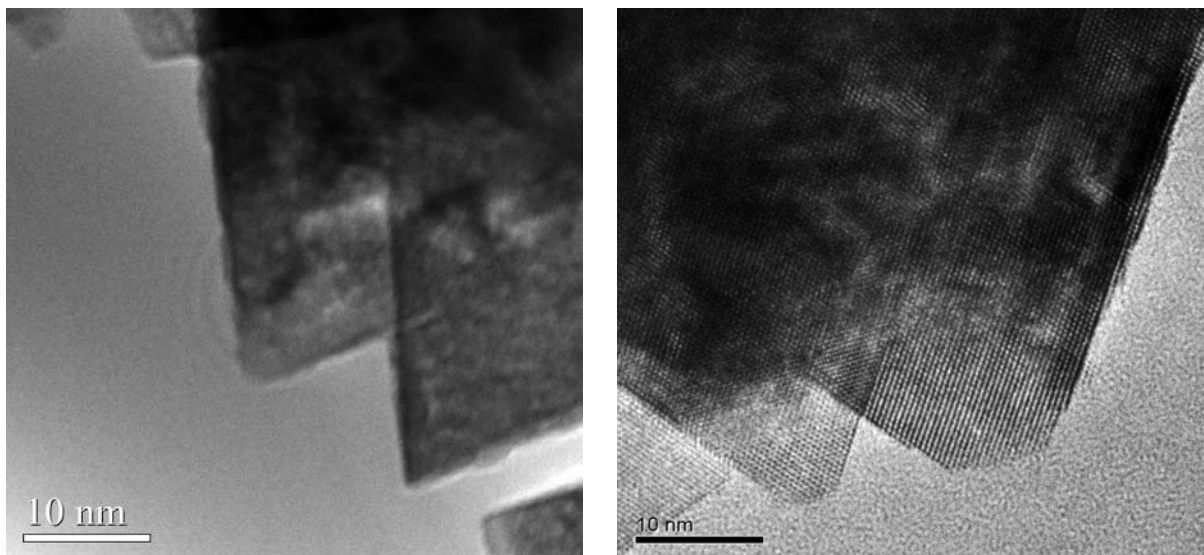


Рис. 16. Микрофотографии (ПЭМВР) наночастиц диоксида церия, полученных методом гомогенного гидролиза нитрата церия(III) в присутствии ГМТА.

Установлено, что метод гомогенного гидролиза в присутствии ГМТА является перспективным и для получения нанокристаллических твердых растворов на основе  $\text{CeO}_{2-x}$ . Нами впервые показано, что гомогенный гидролиз растворов гексанитратоцерата(IV) аммония и нитратов РЗЭ(III) позволяет синтезировать наночастицы  $\text{Ce}_{1-y}\text{R}_y\text{O}_{2-x}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Yb}$ ;  $y = 0-0.2$ ) размером менее 5–10 нм. Зависимости параметров кристаллических ячеек нанодисперсных твердых растворов от номинального содержания РЗЭ являются линейными (см. рис. 17), т.е. соответствуют правилу Вегарда, и удовлетворительно описываются корреляционными уравнениями, предложенными в [5] для крупнокристаллических растворов на основе диоксида церия. Вхождение ионов РЗЭ в твердые растворы  $\text{Ce}_{1-y}\text{R}_y\text{O}_{2-x}$  подтверждается данными микрозондового анализа, подтверждающими равномерность распределения допантов по объему образцов. Установлено, что с увеличением содержания РЗЭ (III) от 0 до 20 ат.% размеры частиц  $\text{Ce}_{1-y}\text{R}_y\text{O}_{2-x}$  уменьшаются от 7 до 4–4.5 нм (см. рис. 18).

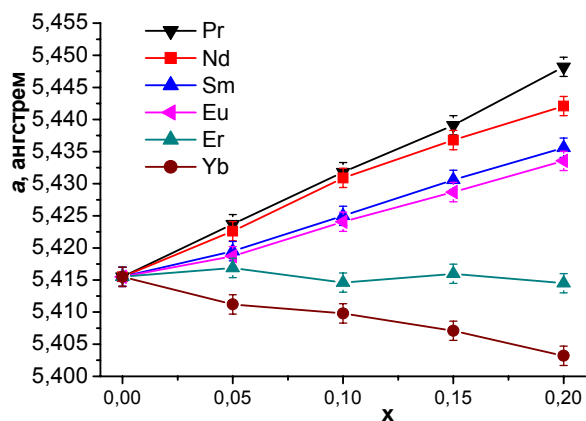


Рис. 17. Зависимости параметров элементарных ячеек твердых растворов  $\text{Ce}_{1-y}\text{R}_y\text{O}_{2-x}$  от мольного содержания допантов.

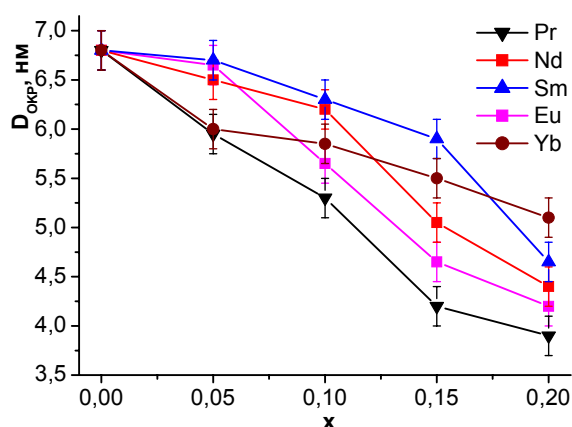


Рис. 18. Зависимости размеров наночастиц твердых растворов  $\text{Ce}_{1-y}\text{R}_y\text{O}_{2-x}$  от мольного содержания допантов.



ГТ и ГТМВ обработка открывают дополнительные возможности направленного синтеза  $\text{CeO}_{2-x}$  с контролируемой микроморфологией. Нами впервые проведены сравнительные систематические исследования влияния микроволнового излучения на механизм и динамику роста нанокристаллического  $\text{CeO}_{2-x}$  в ГТ средах. Установлено, что, по сравнению с обычным ГТ синтезом, ГТМВ обработка нейтральных суспензий  $\text{CeO}_{2-x}$  приводит к образованию более дисперсных образцов во всем исследованном температурно-временном интервале. Так, при ГТ обработке свежесоздаваемых суспензий гидратированного диоксида церия при 120–210°C в течение 2–6 ч образуются изотропные кристаллиты размером 14–15 нм, при ГТМВ обработке – кристаллиты размером 10–12 нм. Следует также отметить, что нанопорошки, полученные в условиях микроволнового воздействия, характеризуются более узким распределением частиц по размерам вследствие более равномерного подвода энергии к реакционной среде и существенно более высокой (~ в 15 раз) скорости микроволнового нагрева.

Установлено, что динамика ГТ роста наночастиц  $\text{CeO}_{2-x}$  крайне чувствительна к предыстории их получения и слабо зависит от их начального размера. Так, ГТМВ обработка свежесоздаваемых суспензий  $\text{CeO}_{2-x}$  с размером частиц 4–5 нм при 120–210°C в течение 3 ч приводит к их росту до 10–12 нм; напротив, обработка в аналогичных условиях предварительно высушенных и редиспергированных в воде образцов с аналогичной химической предысторией практически не сказывается на их размерах ( $D_{\text{ОКР}} = 5\text{--}6$  нм). Существенно различающаяся динамика роста наблюдается и для наночастиц  $\text{CeO}_{2-x}$ , синтезированных из различных прекурсоров (см. рис. 19). Учитывая крайне низкую растворимость  $\text{CeO}_{2-x}$  в воде, можно констатировать, что рост частиц  $\text{CeO}_{2-x}$  в ГТ условиях также происходит преимущественно не по механизму растворения-кристаллизации, а вследствие ориентированного присоединения и последующего сращивания кристаллитов.

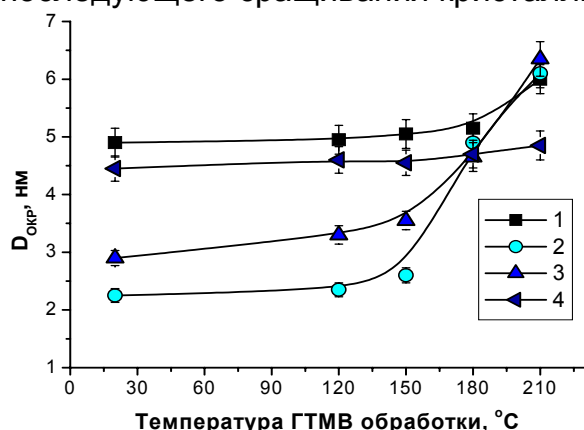


Рис. 19. Зависимости размеров ОКР  $\text{CeO}_{2-x}$  от температуры ГТМВ обработки суспензий нанокристаллического диоксида церия, синтезированных осаждением из 0,08M растворов  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1),  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (2),  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$  (3),  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (4).

Прямые экспериментальные данные о механизме роста наночастиц  $\text{CeO}_{2-x}$  в нейтральных средах в ГТ условиях получены в результате анализа данных малоуглового рассеяния нейтронов образцами диоксида церия, синтезированными ГТМВ обработкой при 120–210°C в течение 0.25–3 ч суспензий нанодисперсного  $\text{CeO}_{2-x}$  с нитратной предысторией.

Реконструированные на основании данных МУРН функции распределения по размерам  $D_V(R)$  для ряда образцов представлены на рис. 20.

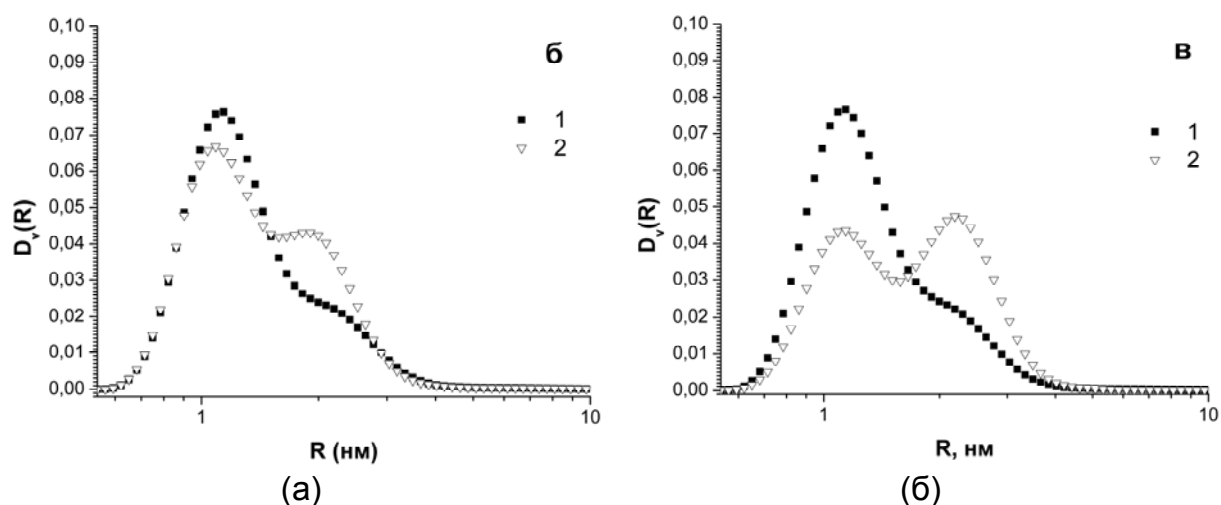


Рис. 20. Функции распределения по размерам частиц  $D_V(R)$  для образцов, синтезированных при различных температурах и продолжительностях ГТМВ обработки (а – образцы Се-120°C-15мин (1) и Се-210°C-15мин (2); б – образцы Се-120°C-3ч (1) и Се-210°C-3ч (2)).

Для всех образцов характерно бимодальное распределение частиц по размерам, при этом положение второго максимума примерно соответствует удвоенному значению размера частиц для первого максимума на кривых распределения. Как видно из представленных данных, увеличение температуры и продолжительности ГТМВ обработки приводит к постепенному уменьшению объемной доли мелких частиц с одновременным увеличением доли более крупных частиц. Указанные изменения не могут быть объяснены в рамках модели Оствальдова созревания. Действительно, при росте частиц по этому механизму должно происходить постепенное смещение максимума на кривой распределения в область бóльших размеров, чего в данном случае не наблюдается. Вместе с тем, характер изменения кривых распределения частиц по размерам хорошо согласуется с моделью роста частиц по механизму ориентированного присоединения. Об этом, в частности, могут свидетельствовать: (а) неизменность положения первого максимума на кривых распределения, (б) взаимное расположение первого и второго максимумов на кривых распределения (удвоение размеров частиц) и (в) изменение относительных вкладов первого и второго максимумов при увеличении температуры и продолжительности ГТМВ синтеза. Данные МУРН дополнительно подтверждаются результатами анализа микрофотографий образцов диоксида церия. Так, по данным ПЭМ, частицы  $\text{CeO}_{2-x}$  способны взаимно ориентироваться друг относительно друга с образованием плоскопараллельных границ и срастаться, образуя вытянутые частицы неправильной формы. Отметим, что образование анизотропных частиц диоксида церия по механизму растворения-кристаллизации невозможно, поскольку данное соединение кристаллизуется в кубической сингонии.

Анизотропия наночастиц  $\text{CeO}_{2-x}$  значительно увеличивается при проведении ГТ обработки в сильнощелочных (2.5–5 М NaOH) средах. Методом ПЭМ показано, что доля наностержней максимальна при невысоких температурах (до 120°C) и продолжительностях синтеза. Образованию наностержней способствует и увеличение концентрации щелочи в реакционных средах. При повышении температур ГТ и ГТМВ обработки до 150–230°C образцы содержат значительное количество частиц кубической формы и являются полидисперсными. Совокупность данных ПЭМ, ПЭМВР (рис. 21) и РГА позволяет утверждать, что наностержни  $\text{CeO}_{2-x}$  в щелочных средах образуются по смешанному механизму, включающему стадии растворения-кристаллизации  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  (об этом, в частности, свидетельствует зависимость размера и формы частиц от концентрации щелочи) и ориентированного присоединения частиц  $\text{CeO}_{2-x}$ .

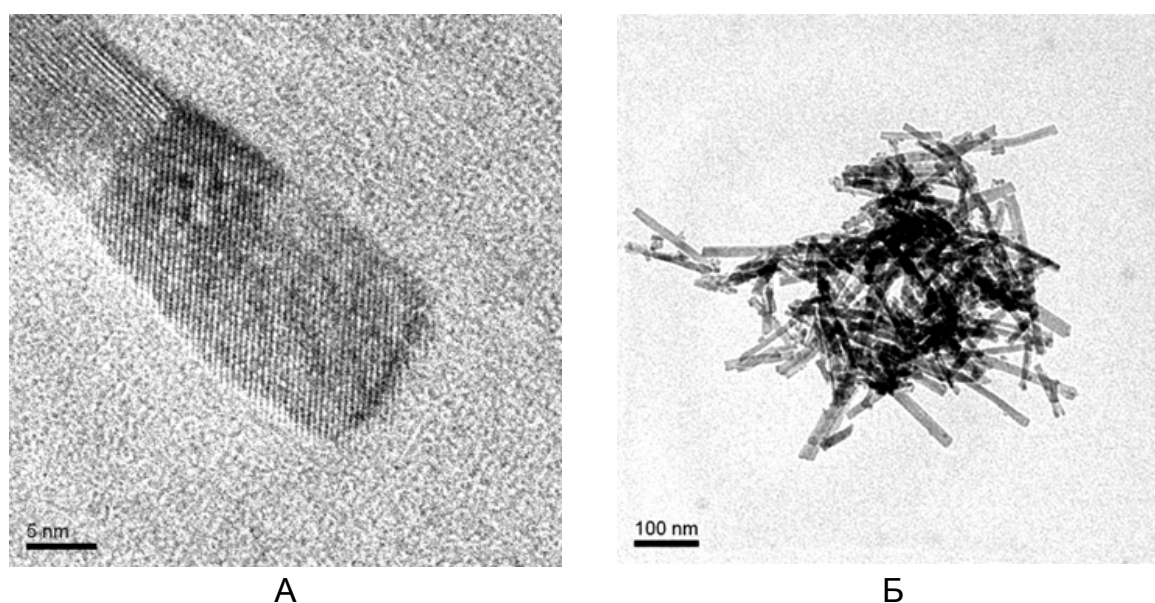


Рис. 21. Микрофотографии ПЭМ (А) и ПЭМВР (Б) образца диоксида церия, полученного в условиях ГТМВ обработки при 120°C в течение 6 ч ( $C_{\text{NaOH}}=5\text{M}$ ).

Результаты ПЭМ свидетельствуют о том, что нанопорошки, получаемые ГТ и ГТМВ обработкой суспензий  $\text{CeO}_{2-x}$  с различной химической предысторией, являются сильноагрегированными, что ограничивает возможность их практического использования. В связи с этим, в работе предложен новый процесс получения слабоагрегированных нанопорошков  $\text{CeO}_{2-x}$ , основанный на ГТМВ обработке водных золь диоксида церия, образующихся при анионитной обработке растворов нитрата церия(III) при  $\text{pH} = 10.2$ . Показано, что продуктом синтеза являются преимущественно слабоагрегированные гексагональные наночастицы  $\text{CeO}_{2-x}$  (см. рис. 22) с узким распределением по размерам, при этом увеличение температуры синтеза (в диапазоне 120–180°C) позволяет варьировать средний размер частиц в пределах от 6 до 8 нм.

Сравнительно небольшое (до  $\text{pH} = 9.85$ ) уменьшение  $\text{pH}$  анионитной обработки в сочетании с последующей ГТМВ обработкой обеспечивает возможность получения водных золь наночастиц  $\text{CeO}_{2-x}$ , характеризующихся

долговременной стабильностью (до 1.5 года и более). Анализ микрофотографий золей  $\text{CeO}_{2-x}$ , подвергшихся ГТМВ обработке, свидетельствует о том, что в результате синтеза также образуются хорошо закристаллизованные гексагональные частицы (см. рис. 23).

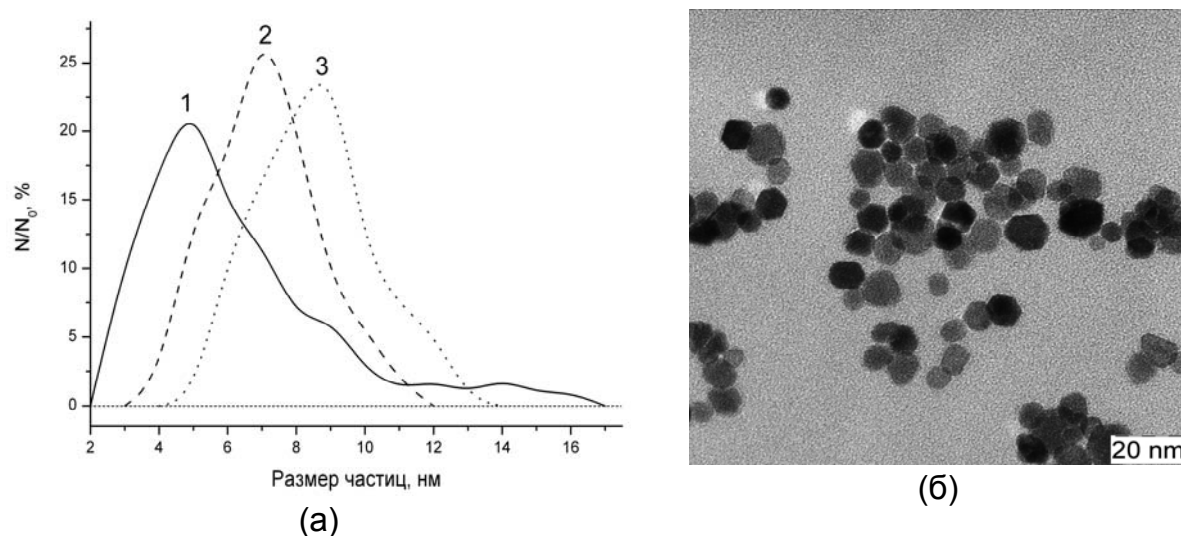


Рис. 22. (а) Распределения частиц по размерам в порошках  $\text{CeO}_{2-x}$ , полученных в условиях ГТМВ обработки суспензий  $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при  $120^\circ\text{C}$  (1) и золей  $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при  $120$  (2) и  $180^\circ\text{C}$  (3); (б) Микрофотография образца, полученного ГТМВ обработкой золя  $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при  $180^\circ\text{C}$ .

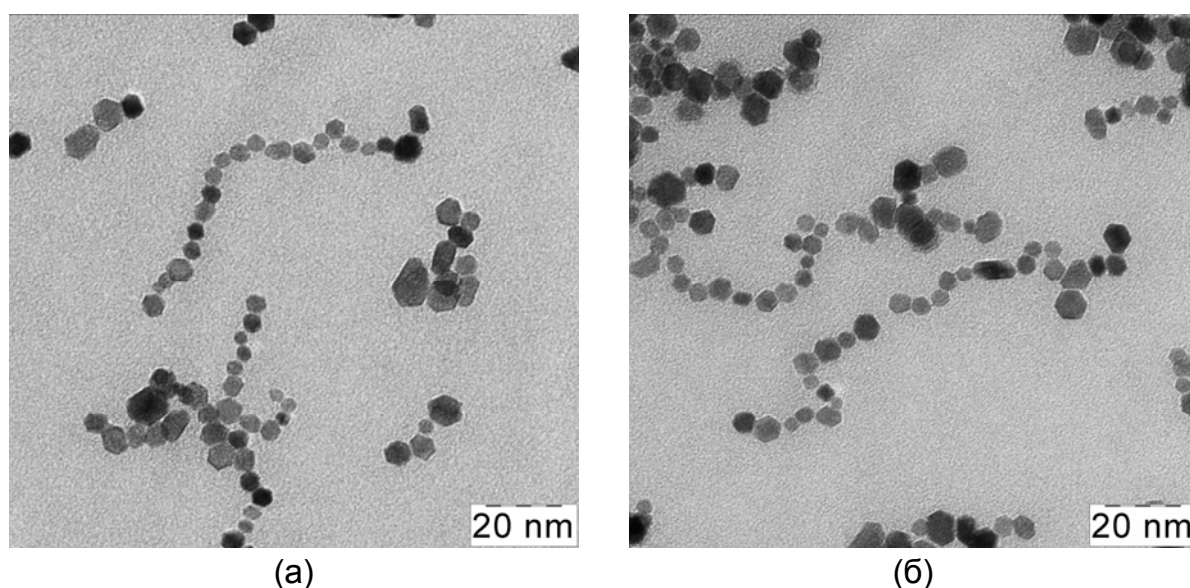


Рис. 23. Образцы нанопорошков  $\text{CeO}_{2-x}$ , синтезированные комбинированной анионитной и ГТМВ обработкой при  $170$  (а) и  $190^\circ\text{C}$  (б) в течение 3 ч.

В ряде случаев частицы  $\text{CeO}_{2-x}$  взаимно ориентируются друг относительно друга, образуя цепочечные агрегаты, однако степень агрегированности частиц в золях очень мала по сравнению с образцами, получаемыми осаждением сильными основаниями из растворов солей церия. Малая степень агрегированности частиц в золях подтверждается их анализом методом динамического светорассеяния (см. рис. 24), согласно которым средний размер агрегатов  $\text{CeO}_{2-x}$  составляет около 35 нм. Следует отметить, что размер агрегатов, равно как и средний размер составляющих

их индивидуальных частиц (5.4–6.0 нм; см. рис. 25), практически не зависят от температуры и продолжительности ГТМВ обработки, что подтверждается также данными УФ-видимой спектроскопии. Неизменность размеров частиц  $\text{CeO}_{2-x}$  в золях при обработке в гидротермальных условиях свидетельствует об их перспективности для биомедицинских приложений, поскольку такие золи при стерилизации автоклавированием не меняют своих характеристик. Вместе с тем, значительным недостатком синтезированных образцов является то, что при повышении pH среды до 6.1 (соответствует точке нулевого заряда поверхности  $\text{CeO}_{2-x}$ ) их седиментационная устойчивость нарушается, тогда как для практического применения зачастую требуются золи, устойчивые не только в кислых, но и в нейтральных и слабощелочных средах. Для решения этой задачи предложено вводить в золи в качестве стабилизаторов цитрат натрия (аммония), фолиевую кислоту или аденозинтрифосфат натрия, обеспечивающие высокую седиментационную устойчивость золь при  $\text{pH} > 5.5$ . Следует отметить, что такие золи остаются стабильными и в стандартных буферных растворах и ростовых средах, применяющихся в биологических исследованиях.

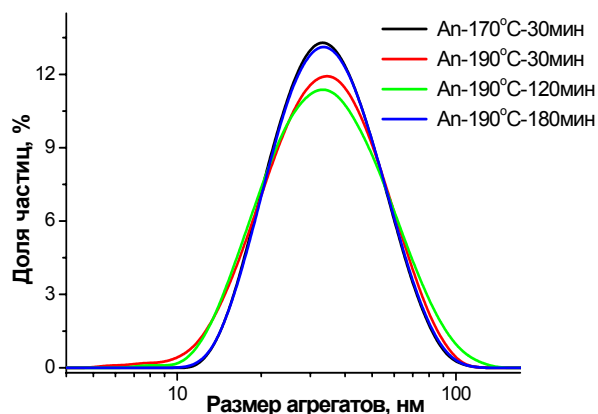


Рис. 24. Распределения агрегатов по размерам в золях  $\text{CeO}_{2-x}$  по данным динамического светорассеяния.

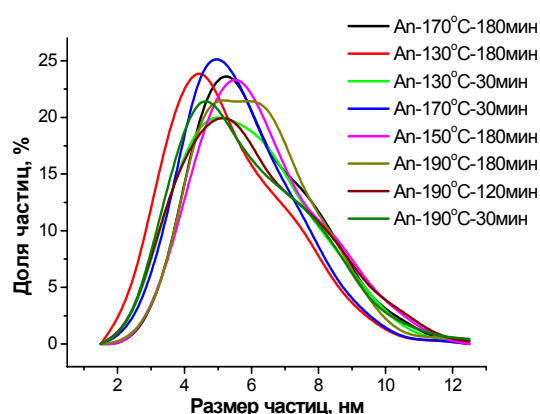


Рис. 25. Распределения частиц по размерам в золях  $\text{CeO}_{2-x}$  по данным ПЭМ.

Для получения водных золь  $\text{CeO}_{2-x}$ , характеризующихся существенно меньшими размерами частиц, предложены методики, основанные на гидролизе солей церия(IV) в присутствии лимонной или полиакриловой (ПАК) кислот. По данным ПЭМ, размеры наночастиц  $\text{CeO}_{2-x}$  в золях, стабилизированных лимонной кислотой, составляют 1–2 нм, в золях, стабилизированных ПАК – 2–3 нм. Следует отметить, что методики получения устойчивых водных коллоидных растворов диоксида церия с частицами столь малого размера до настоящего времени не были описаны в литературе. Методом динамического светорассеяния показана низкая степень агрегированности наночастиц – гидродинамический диаметр частиц в цитратных золях  $\text{CeO}_{2-x}$  составляет 1.5–5 нм, в полиакрилатных золях  $\text{CeO}_{2-x}$  – 10–50 нм.

Установлено, что ГТМВ обработка полиакрилатных золь при 120–180°C в течение 0.25–3 ч не приводит к седиментации частиц, увеличению их размеров (по данным ПЭМ) и степени агрегированности (в соответствии с

измерениями ШЗЗ). Нетоксичность ПАК и высокая стабильность соответствующих золей  $\text{CeO}_{2-x}$  при автоклавировании делает их перспективными для биомедицинских применений.

ГТМВ обработка золей  $\text{CeO}_{2-x}$ , стабилизированных лимонной кислотой, приводит к росту наночастиц, при этом их размер увеличивается как при увеличении температуры, так и при увеличении продолжительности обработки (см. рис. 26). Данный эффект позволяет получать цитратные золи  $\text{CeO}_{2-x}$  с контролируемым размером наночастиц.

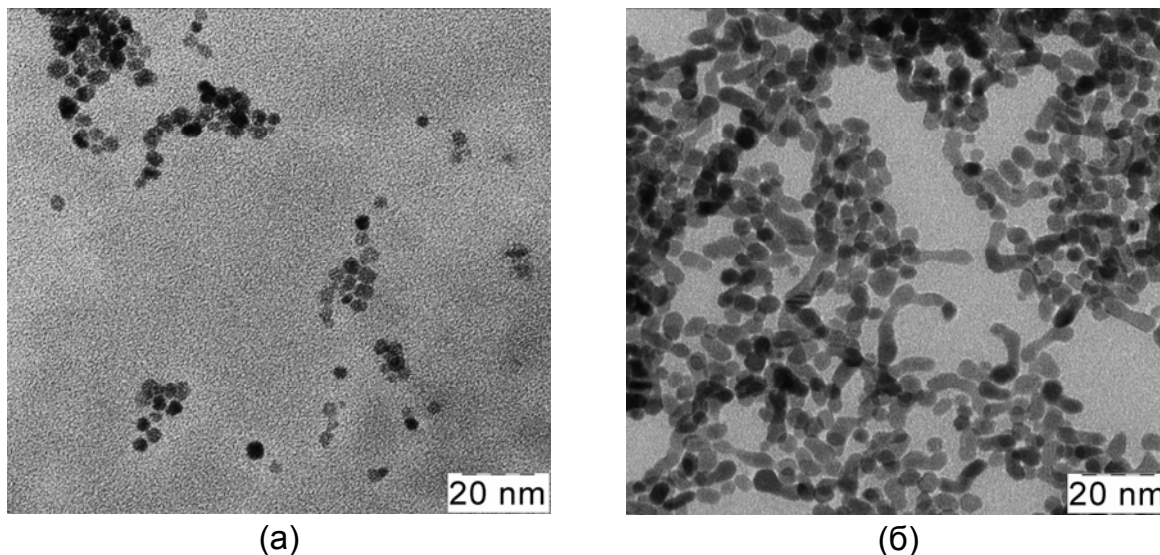


Рис. 26. Наночастицы  $\text{CeO}_{2-x}$  в цитратных золях, обработанных при 210°C в течение 15 мин (а) и 180°C в течение 3 ч (б).

Совокупность данных ПЭМ и УФ-видимой спектроскопии, характеризующих закономерности изменения микроморфологии частиц  $\text{CeO}_{2-x}$  в цитратных и полиакрилатных золях в условиях ГТМВ обработки, дополнительно свидетельствует о том, что гидротермальный рост частиц  $\text{CeO}_{2-x}$  происходит по механизму ориентированного присоединения кристаллитов. Действительно, неизменность размеров частиц в полиакрилатных золях подтверждает тот факт, что диоксид церия чрезвычайно малорастворим даже в нанодисперсном состоянии и, одновременно, о том, что полиидентатные молекулы полиакриловой кислоты надежно изолируют наночастицы друг от друга, препятствуя их сращиванию. В свою очередь, цитрат-ионы легко десорбируются с поверхности частиц  $\text{CeO}_{2-x}$ , благодаря чему последние могут контактировать с образованием агрегатов. Индивидуальные частицы в агрегатах далее сращиваются с образованием частиц неправильной формы (см. рис. 26б). Отметим, что формирование подобных частиц по механизму растворения-кристаллизации невозможно из термодинамических соображений.

Для целого ряда практических применений нанокристаллического  $\text{CeO}_{2-x}$  требуются стабильные золи в неполярных растворителях. В связи с этим в настоящей работе предложена методика получения маслорастворимых изотропных наночастиц  $\text{CeO}_{2-x}$  заданного размера (в диапазоне 2–8 нм), основанный на высокотемпературном (320°C) сольволизе нитрата церия(III) в присутствии олеиламина, олеиновой

кислоты и дифенилового эфира. Методами ПЭМ (см. рис. 27а) и УФ-видимой спектроскопии подтверждена низкая степень агрегированности наночастиц и продемонстрирована долговременная (до 6 месяцев и более) стабильность получаемых растворов. Определены условия формирования ультратонких (1-2 нм) наностержней  $\text{CeO}_{2-x}$ . Впервые установлено, что формирующиеся при сольволизе наночастицы  $\text{CeO}_{2-x}$  (а также наночастицы ряда других индивидуальных оксидов металлов) при увеличении продолжительности синтеза способны ориентированно сращиваться, образуя пористые сферические частицы диаметром 50–200 нм, характеризующиеся точечной картиной дифракции (рис. 27б). Показано, что золи диоксида церия в неводных растворителях могут успешно применяться в качестве прекурсоров для получения полимерных нанокомпозитов.

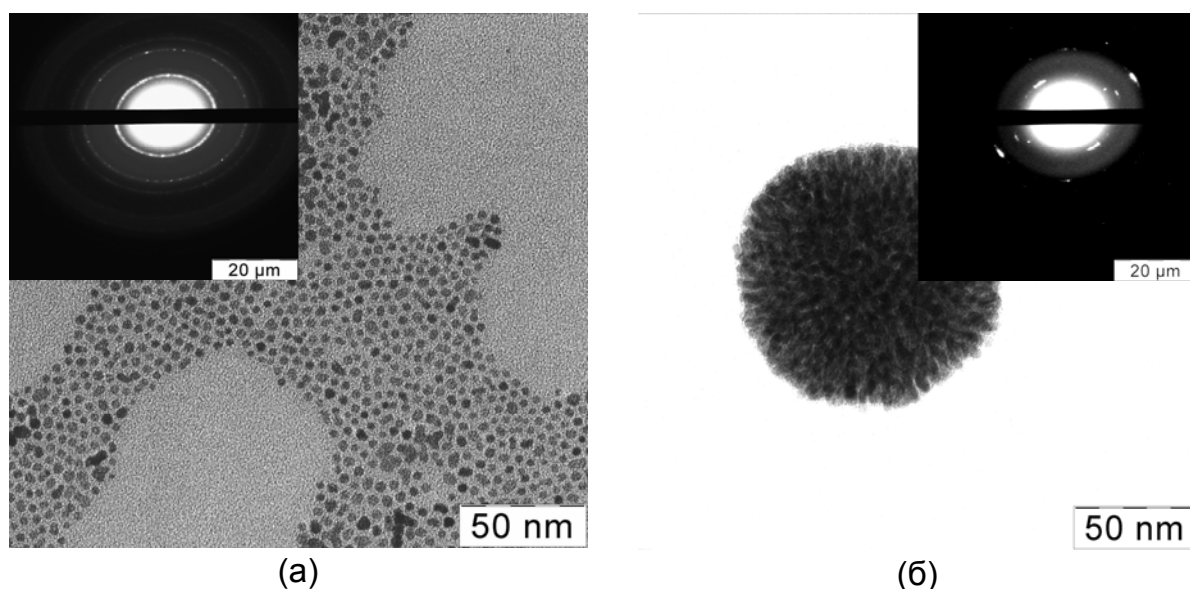


Рис. 27. Наночастицы  $\text{CeO}_{2-x}$ , синтезированные в присутствии олеиламина при  $320^\circ\text{C}$  в течение (а) 1 и (б) 6 ч.

#### 4.2. Особенности высокотемпературного роста наночастиц $\text{CeO}_{2-x}$

Совокупность полученных экспериментальных данных свидетельствует о том, что рост наночастиц  $\text{CeO}_{2-x}$  в гидротермальных и сольвотермальных условиях происходит преимущественно по механизму ориентированного присоединения и сращивания кристаллитов. Не меньший теоретический и практический интерес представляет определение закономерностей и механизма роста наночастиц диоксида церия при высокотемпературных отжигах, поскольку функциональные материалы на основе  $\text{CeO}_{2-x}$  (в первую очередь – катализаторы и сенсоры) обычно эксплуатируются при достаточно высоких температурах ( $>500^\circ\text{C}$ ). На основании анализа данных РФА широкого круга образцов диоксида церия, синтезированных с использованием методов быстрого гидролиза и гомогенного осаждения в присутствии ГМТА и карбамида исходя из солей церия(III) и (IV), установлено что увеличение температуры отжига (в диапазоне  $200\text{--}700^\circ\text{C}$ ) сопровождается закономерным укрупнением кристаллитов в диапазоне от 2.5–5 до 17–34 нм (см. рис. 28). Размеры

кристаллитов после отжига зависят от (а) химической предыстории образцов и начального размера частиц  $\text{CeO}_{2-x}$  и (б) температуры отжига. Интересно, что рост частиц  $\text{CeO}_{2-x}$  происходит с наибольшей скоростью в течение первых 5–10 мин термообработки; при дальнейшем увеличении продолжительности отжига до 2, 4, 6 и 8 ч размеры ОКР в пределах погрешности измерений не зависят от времени (см. рис. 28).

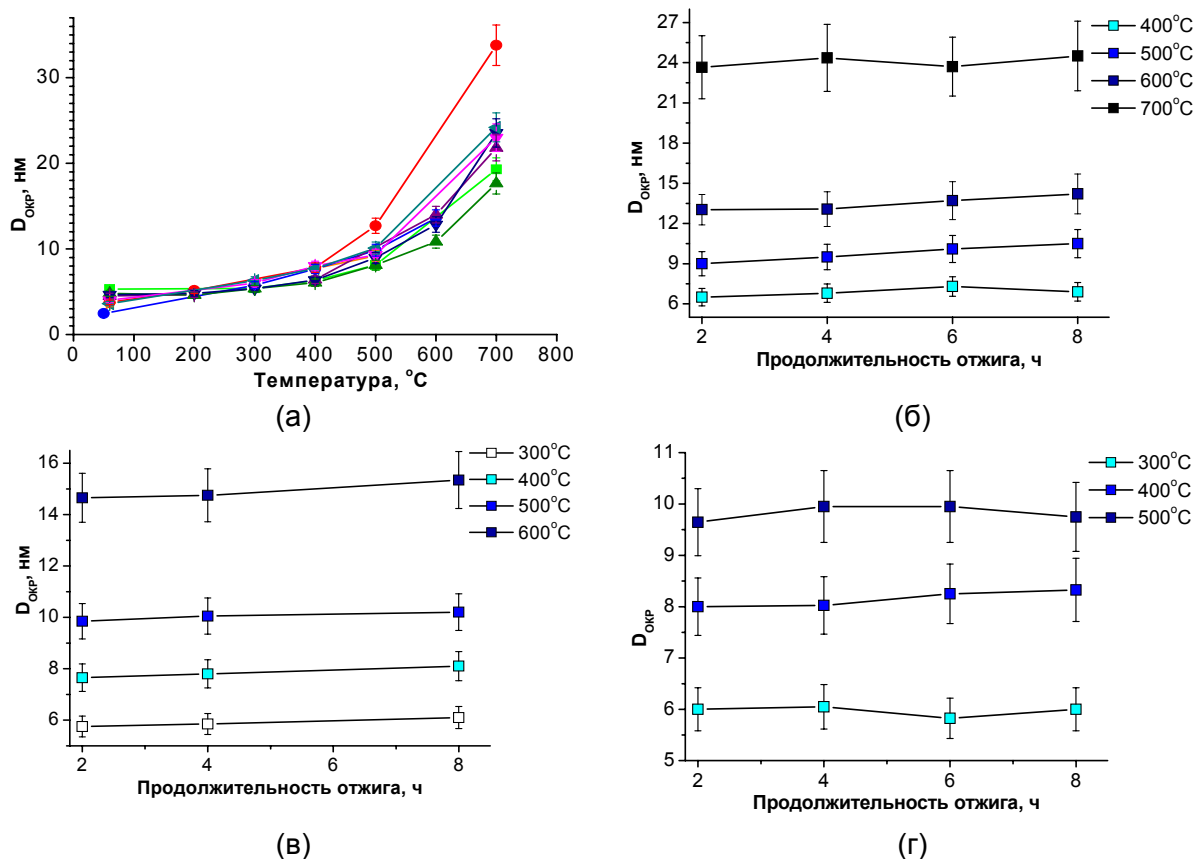


Рис. 28. Зависимости размеров ОКР  $\text{CeO}_{2-x}$  от температуры (а) и продолжительности (б, в, г) отжига для образцов, синтезированных с применением различных методов быстрого и гомогенного осаждения.

Наблюдаемое постоянство размеров областей когерентного рассеяния при фиксированных температурах в существенной степени отличается от классического диффузионного роста частиц по параболическому закону, движущей силой которого является избыточная поверхностная энергия, определяемая радиусом кривизны частиц. Можно предположить, что неизменность размеров частиц при увеличении продолжительности обработки и их рост при увеличении температуры отжига обусловлен тем, что в данном случае реализуется пороговый механизм припекания кристаллитов, в целом аналогичный описанному в [6] для спекания крупнокристаллических материалов. При этом формирующиеся в ходе синтеза нанокристаллиты  $\text{CeO}_{2-x}$  агрегируют с образованием целого спектра высоко- и малоугловых границ. Наличие различного рода стопоров (дефектов поверхности, контактов с другими частицами и т.д.) препятствует свободному перемещению кристаллитов друг относительно друга; при повышении температуры происходит пороговое преодоление стопоров, причем доля взаимно сориентировавшихся частиц



при каждой температуре определяется как стартовым состоянием порошков, так и подведенной тепловой энергией.

Детальное исследование микроморфологии исходных и отожженных при различных температурах образцов  $\text{CeO}_{2-x}$  выполнено методом МУРН. На рис. 29 показаны функции распределения по размерам частиц в образцах  $\text{CeO}_{2-x}$ , синтезированных быстрым осаждением из нитрата церия(III). Из приведенных данных следует, что исходный образец характеризуется достаточно узким мономодальным распределением частиц по размерам. Отжиг при  $200^\circ\text{C}$  приводит к появлению «плеча» на кривой распределения, что, очевидно, обусловлено частичной дегидратацией остаточных гидроксосоединений церия, ведущей к закономерному увеличению размеров частиц  $\text{CeO}_{2-x}$ . Процесс разложения гидроксосоединений по данным ТГА полностью завершается при  $400^\circ\text{C}$ , при этом распределение частиц по размерам вновь становится мономодальным, а положение максимума на кривой распределения смещается по сравнению с исходным образцом в область больших значений на  $\sim 0.6$  нм. Последующая термическая обработка при высоких ( $600\text{--}700^\circ\text{C}$ ) температурах, при которых рост частиц надежно фиксируется как РФА, так и ПЭМ, приводит к возникновению бимодального распределения частиц по размерам. При этом положение первого максимума на кривой распределения остается практически неизменным, однако доля соответствующих частиц убывает. В свою очередь, второй максимум при увеличении температуры смещается в область больших размеров и становится более размытым.

Данные МУРН четко свидетельствуют о том, что рост частиц  $\text{CeO}_{2-x}$  происходит не посредством перекристаллизации, а путем их последовательного сращивания. Действительно, наличие первого максимума на кривых распределения по размерам для образцов, отожженных при  $600$  и  $700^\circ\text{C}$ , показывает, что малые частицы, размер которых соответствует размеру частиц в исходных образцах, сохраняются даже при высокотемпературном отжиге  $\text{CeO}_{2-x}$  (этот факт подтверждается также данными ПЭМ), а их доля постепенно убывает.

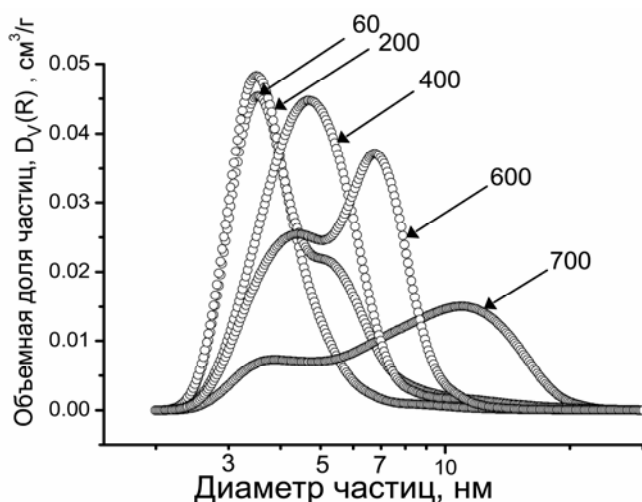


Рис. 29. Распределения частиц по размерам для образцов нанодисперсного диоксида церия, синтезированных быстрым осаждением из раствора нитрата церия(III) и отожженных при различных температурах (по данным малоуглового рассеяния нейтронов).

Заметим, что рекристаллизация частиц по Оствальду должна приводить к смещению и размыванию основного (первого) максимума на

кривой распределения частиц по размерам, чего в данном случае не наблюдается.

Следует дополнительно отметить, что динамика изменения удельной поверхности образцов нанодисперсного  $\text{CeO}_{2-x}$ , характеризующихся одинаковыми размерами кристаллитов, но различающихся характером их агрегации (в частности, фрактальной размерностью поверхности), существенно различается. В связи с этим, предложен новый способ получения нанопорошков  $\text{CeO}_{2-x}$ , отличающихся повышенной термостабильностью, основанный на использовании криохимической обработки. При обычном высушивании на воздухе порошков диоксида церия постепенное испарение воды из межкристаллитных пор приводит к тому, что силы капиллярного давления стягивают кристаллиты. Напротив, при быстром замораживании водных суспензий  $\text{CeO}_{2-x}$  в жидкий азот с последующим сублимационным удалением воды действие капиллярных сил незначительно и кристаллиты остаются более разориентированными, что препятствует их росту и соответствующему уменьшению удельной поверхности в ходе последующего высокотемпературного отжига (см. рис. 30).

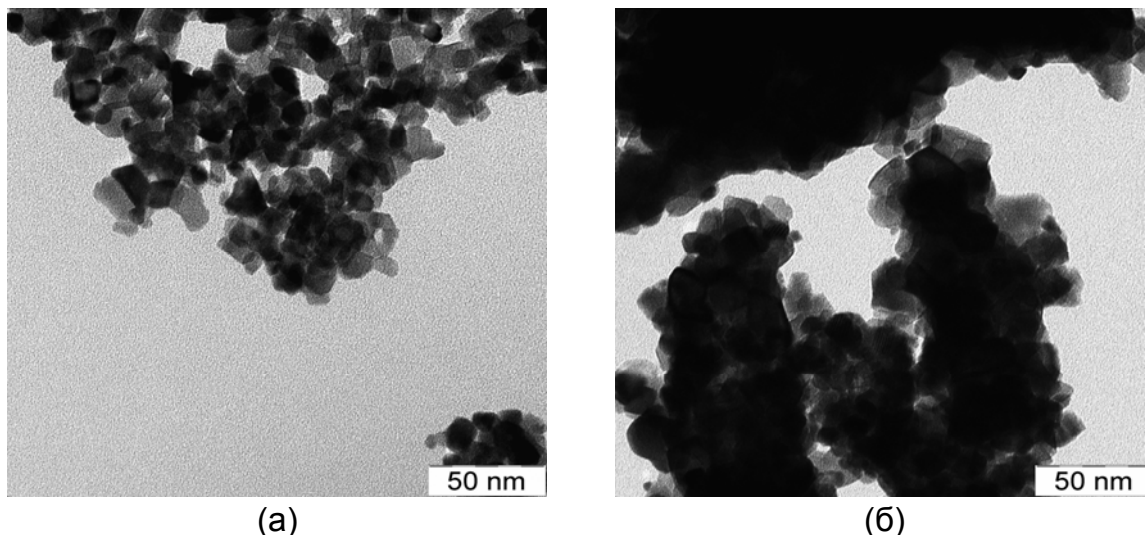


Рис. 30. Образцы  $\text{CeO}_{2-x}$ , полученные отжигом при  $700^\circ\text{C}$  в течение 2 ч (а – образец с криохимической предысторией, б – контрольный образец).

Повышение температуры отжига в обоих случаях приводит к монотонному увеличению размеров ОКР, однако в диапазоне температур  $500\text{--}700^\circ\text{C}$ , отвечающем наиболее значимому росту наночастиц диоксида церия, размеры частиц  $\text{CeO}_{2-x}$  в порошках с криохимической предысторией оказываются существенно меньше размеров частиц в контрольной серии (рис. 31а). Аналогичная тенденция наблюдается и по данным низкотемпературной адсорбции азота (см. рис. 31б): во всем указанном температурном диапазоне величины удельной поверхности образцов криохимической серии превосходят аналогичные характеристики образцов контрольной серии (при  $700^\circ\text{C}$  – более чем в 2 раза).

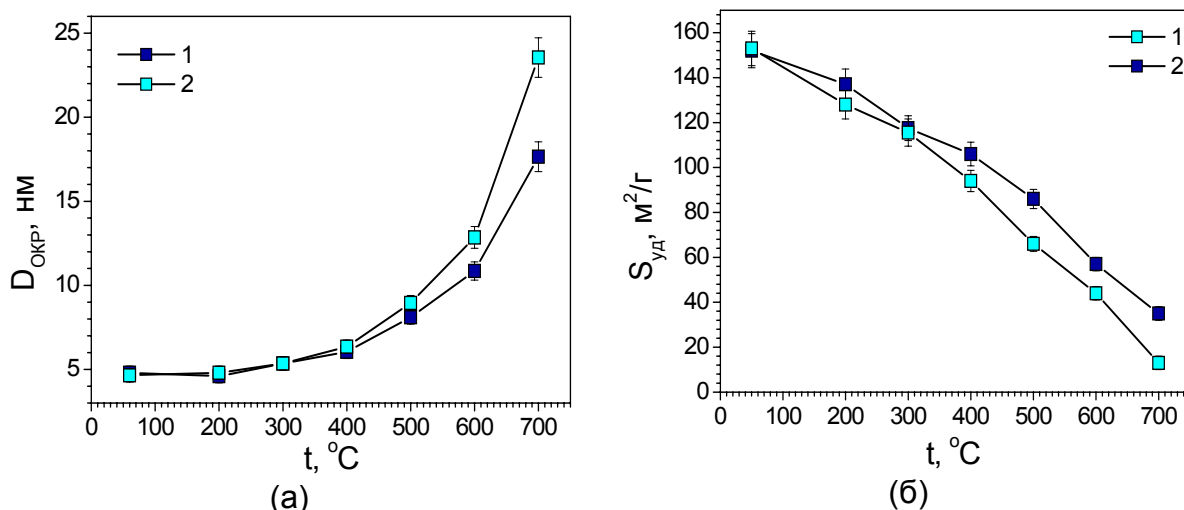


Рис. 31. Зависимости размеров ОКР (а) и удельной поверхности (б) от температуры отжига для образцов, полученных обычной сушкой (1) и криохимическим методом (2).

### 4.3. Влияние размерного фактора на структуру и физико-химические свойства нанодисперсного диоксида церия

Совокупность предложенных в работе методик жидкофазного и твердофазного синтеза позволила получить широкий спектр образцов нанокристаллического диоксида церия с размерами частиц от 2.0 до 40–50 нм, что впервые дало возможность провести детальные исследования влияния размерного фактора на параметр элементарной ячейки  $\text{CeO}_{2-x}$ .

На рис. 32 приведена общая зависимость параметра ячейки  $a$  от размеров частиц  $\text{CeO}_{2-x}$ , полученная с использованием метода Ритвельда на основании данных рентгеновской дифракции. Можно констатировать, что все полученные экспериментальные точки лежат на одной кривой, при этом значения параметра  $a$  варьируются от 0.5410 до 0.5453 нм. Зависимость изменения параметра элементарной ячейки ( $\Delta a$ ) от размера частиц ( $D$ ) хорошо описывается степенной зависимостью:

$$\Delta a \text{ (нм)} = 0.025 \cdot D^{-2.1}. \quad (1)$$

Следует особо отметить, что значения  $\Delta a$ , определенные для образцов  $\text{CeO}_{2-x}$ , характеризующихся схожими размерами частиц, однако полученными с применением разных методов как из солей Ce(III), так и из солей Ce(IV), практически совпадают; иными словами, варьирование условий получения нанокристаллического диоксида церия при синтезе методами «мягкой химии» не сказывается на параметре элементарной ячейки, и единственным фактором, ее определяющим, остается размер частиц  $\text{CeO}_{2-x}$ .

С учетом высказанного авторами [7] предположения о том, что в наносостоянии оксид церия(III) может существовать в виде кубической модификации C-типа с параметром кристаллической ячейки, равным  $\sim 0.561$  нм, а фазы  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  имеют неограниченную взаимную растворимость, состав синтезированных наночастиц  $\text{CeO}_{2-x}$  можно определить в соответствии с законом Вегарда. В частности, для высокодисперсных

образцов ( $D = 2.3\text{--}2.7$  нм) состав соответствует формулам  $\text{CeO}_{1.89}\text{--}\text{CeO}_{1.92}$ . Аналогичные оценки, выполненные с использованием эмпирического уравнения Кима для диоксида церия, допированного трехвалентными катионами (в нашем случае –  $\text{Ce}^{3+}$ ):

$$a \text{ (нм)} = 0.5413 + 0.04612x, \quad (2)$$

дают для этих же образцов схожий диапазон составов ( $\text{CeO}_{1.91}\text{--}\text{CeO}_{1.93}$ ). Независимая оценка содержания  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  в указанных образцах, произведенная методом РФЭС, свидетельствует о том, что их состав отвечает формуле  $\text{CeO}_{1.85}\text{--}\text{CeO}_{1.89}$ . Несколько заниженное содержание кислорода по результатам РФЭС, вероятно, обусловливается частичным восстановлением образцов непосредственно в ходе измерений.

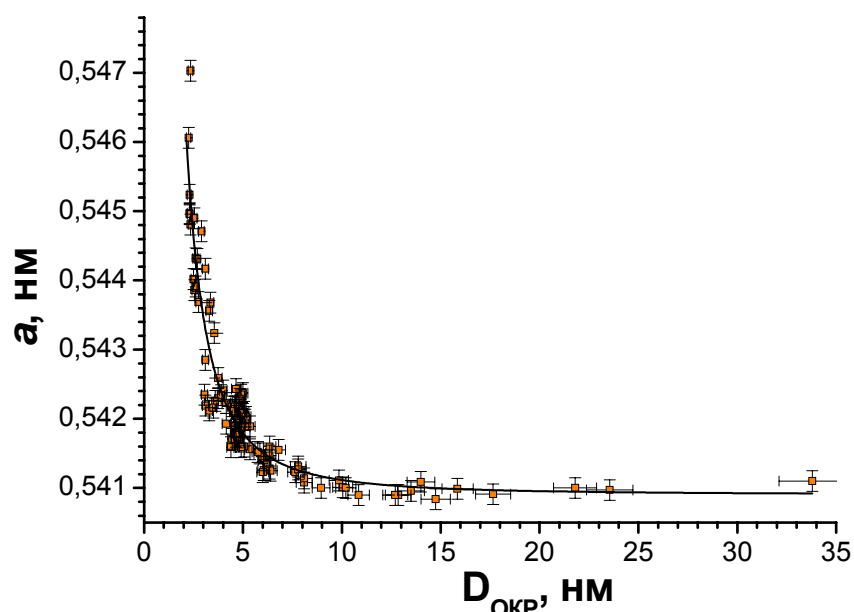


Рис. 32. Зависимость параметра кристаллической ячейки от размера частиц нанокристаллического диоксида церия.

Единая зависимость параметра ячейки  $a$  от размеров частиц (2) позволяет определить критический размер, при котором все ионы церия в диоксиде церия формально становятся трехзарядными. При подстановке в указанное уравнение значения параметра ячейки для кубической модификации  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  С-типа критический размер составляет  $\sim 1.2$  нм. В свою очередь, по данным авторов [8], образующийся при уменьшении размеров частиц  $\text{CeO}_{2-x}$  сесквиоксид церия имеет структуру флюорита с двумя кислородными вакансиями на одну элементарную ячейку, параметр которой составляет  $\sim 0.556$  нм. Аналогичные расчеты критического размера частиц с использованием этого значения дают величину  $a \approx 1.3$  нм.

Проведенные в работе эксперименты позволили впервые выявить ряд функциональных свойств  $\text{CeO}_{2-x}$ , проявление которых определяется размерным фактором. В частности, в связи с высокой перспективностью применения дисперсного диоксида церия в качестве материала противоэлектродов в электрохромных устройствах, проведены исследования интеркаляции лития в образцы  $\text{CeO}_{2-x}$  с различным размером частиц. Установлено, что уменьшение размеров частиц  $\text{CeO}_{2-x}$  приводит к значимому

увеличению интеркаляционной емкости. Для серии исследованных образцов Се-1, Се-2, Се-3 и Се-4 (см. табл. 6) обратимая емкость первого цикла при плотности тока 10 мА/г составила 56.1, 42.1, 35.9 и 28.1 мАч/г, соответственно. С учетом того, что теоретическая емкость, соответствующая внедрению 1 моля лития в расчете на 1 моль  $\text{CeO}_{2-x}$ , составляет 156 мАч/г, интеркаляционная емкость для образцов Се-1, Се-2, Се-3 и Се-4 соответствует внедрению 0.36, 0.27, 0.23 и 0.18 молей лития на 1 моль  $\text{CeO}_{2-x}$ .

На рис. 33 приведены результаты гальваностатического циклирования образцов Се-1, Се-2, Се-3 при плотности тока 60 мА/г. Увеличение плотности тока приводит к закономерному уменьшению емкости, что, очевидно, указывает на существенные диффузионные затруднения при интеркаляции-деинтеркаляции лития. Вместе с тем, следует отметить, что и в этом случае интеркаляционная емкость оказывается существенно выше для образцов с меньшими размерами частиц. Данный эффект, очевидно, обусловлен влиянием двух основных факторов – увеличения параметра элементарной ячейки  $\text{CeO}_{2-x}$  с уменьшением размеров частиц, и одновременного увеличения удельной поверхности.

Таблица 6. Количество атомов лития, внедренного в структуру  $\text{CeO}_{2-x}$  на первом цикле, в зависимости от размера частиц диоксида церия в гальваностатическом режиме при плотности тока 10 мА/г.

Образец	Размер частиц $\text{CeO}_{2-x}$ по данным РФА, нм	Параметр ячейки $\text{CeO}_{2-x}$ , нм	Моль Li на 1 моль $\text{CeO}_{2-x}$
Се-1	5	0.5419(2)	0.36
Се-2	6	0.5413(1)	0.27
Се-3	8	0.5412(1)	0.23
Се-4	50	0.5410(1)	0.18

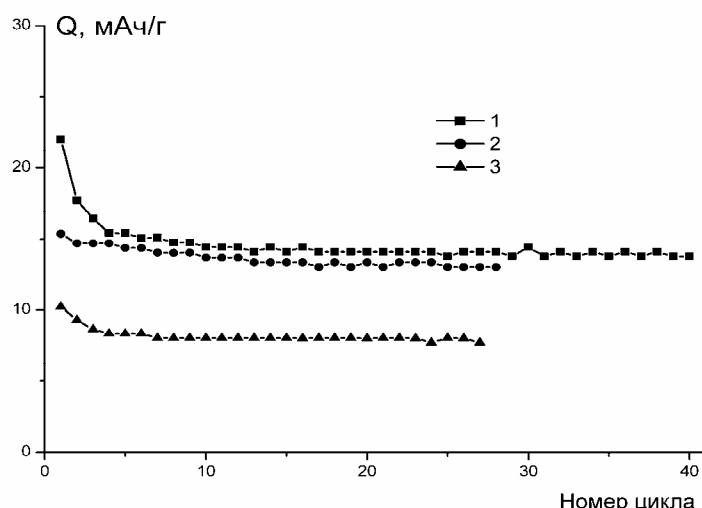


Рис. 33. Изменение разрядной емкости электродов на основе образцов нанодисперсного диоксида церия с различными размерами частиц (1 – 5 нм; 2 – 6 нм; 3 – 8 нм).

Выполненные в работе исследования каталитической активности нанодисперсного диоксида церия позволили впервые установить наличие размерного эффекта при окислении угарного газа на наночастицах  $\text{CeO}_{2-x}$  (см. табл. 7).

Таблица 7. Физико-химические характеристики образцов  $\text{CeO}_{2-x}$  и их каталитическая активность в реакции дожига СО.

Образец	$S_{уд}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$D_{ОКР}$ , нм	Положение максимума пика КР, $\text{см}^{-1}$	Параметр ячейки $a$ , Å (по данным КР/РФА)	Т 50% конверсии при повышении/ понижении температуры, °С	Т 99% конверсии при повышении/ понижении температуры, °С
$\text{CeO}_{2-1}$	149	2.6	452.5	5.442/5.443	270/254	357/357
$\text{CeO}_{2-2}$	126	3.3	458.3	5.426/5.425	200/161	310/270
$\text{CeO}_{2-3}$	110	4.5	459.4	5.423/5.422	323/288	405/401
$\text{CeO}_{2-4}$	100	7	461.2	5.418/5.414	344/330	430/430

Сопоставление результатов по глубокому окислению СО на образцах  $\text{CeO}_{2-x}$  различной дисперсности показывает, что практически все исследованные образцы проявляют каталитическую активность при более низких температурах, чем описанные в литературе аналоги. Максимальная активность в реакции окисления СО достигается на образце с размером ОКР 3.3 нм, тогда как дальнейшее уменьшение размера частиц приводит к понижению активности диоксида церия в этой реакции (см. табл. 7). Интересно отметить, что при проведении циклов нагревание/охлаждение образцы не только не теряют своей активности, но, напротив, температура 50% конверсии СО несколько снижается, что говорит о стабильности наночастиц  $\text{CeO}_{2-x}$  в условиях каталитической реакции.

Для увеличения каталитической активности  $\text{CeO}_{2-x}$  проводилось его модифицирование оксидами переходных металлов. Анализ результатов по конверсии СО на нанесенных катализаторах (табл. 8) показывает, что наиболее активной является система 5%Cu/ $\text{CeO}_{2-x}$ , обеспечивающая практически полную конверсию СО уже при температурах ниже 70°C. Относительно высокую активность проявляет и система 5%Ni/ $\text{CeO}_{2-x}$ , температура 99.5% конверсии СО на которой составляет 160°C. Следует отметить, что высокая активность системы 5%Ni/ $\text{CeO}_{2-x}$  продемонстрирована в настоящей работе впервые, хотя ранее было известно, что индивидуальный оксид никеля способен окислять СО даже при комнатной температуре, однако чрезвычайно быстро дезактивируется.

Таблица 8. Глубокое окисление СО на катализаторах на основе  $\text{CeO}_{2-x}$ .

Катализатор	4% СО/2,05% $\text{O}_2$ в He		0,2% СО/8% $\text{O}_2$ в $\text{N}_2$	
	Т 50% конверсии, °С	Т 99,5% конверсии, °С	Т 50% конверсии, °С	Т 99,998% конверсии, °С
5%Cu/ $\text{CeO}_2$	45	67	25	130
5%Co/ $\text{CeO}_2$	125	180	70	260
5%Fe/ $\text{CeO}_2$	180	275	160	375
5%NiMg/ $\text{CeO}_2$	175	285	170	305
5%Ni/ $\text{CeO}_2$	125	160	115	220

Эксперименты по удалению следовых количеств СО из смеси 0,2%СО/8% $\text{O}_2$ / $\text{N}_2$  показали, что полное удаление СО достигается лишь на катализаторах, содержащих медь, никель или кобальт. Сравнение результатов с полученными ранее на сходных металлсодержащих системах на основе диоксида церия с  $S_{уд} = 100 \text{ м}^2/\text{г}$  показывает, что в среднем

температура конверсии CO в случае более дисперсного  $\text{CeO}_{2-x}$  ниже на 30-50°C. Результаты исследований окисления CO в смеси состава 2,3% $\text{O}_2$ /0,86% $\text{CO}$ /50% $\text{H}_2$  в He на медьсодержащих катализаторах (1–30 масс.% Cu) позволили установить, что селективность удаления CO на катализаторах с 5-10% содержанием меди в интервале температур 120-250°C достаточна для обеспечения снижения содержания остаточного CO в потоке ниже  $2 \cdot 10^{-4}\%$ .

Проведенные в работе систематические исследования фотокаталитической активности  $\text{CeO}_{2-x}$  позволили впервые установить, что, в отличие от  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$ , ФКА  $\text{CeO}_{2-x}$  снижается с уменьшением размеров частиц (см. табл. 9). Подобная аномальная зависимость, очевидно, обусловлена увеличением концентрации кислородных вакансий в  $\text{CeO}_{2-x}$ , служащих центрами рекомбинации свободных носителей заряда. Низкая фотокаталитическая активность и нетоксичность нанодисперсного  $\text{CeO}_{2-x}$  обуславливают перспективность его применения в составе солнцезащитных препаратов.

Таблица 9. Физико-химические характеристики и фотокаталитическая активность образцов  $\text{CeO}_{2-x}$  различной дисперсности.

Образец	Температура отжига, °C	Удельная поверхность, $\text{m}^2/\text{г}$	Размеры ОКР, нм	Параметр ячейки, нм	Скорость фотодегradации метилового оранжевого ( $K_1$ ), %/мин
$\text{CeO}_{2-1}$	60	150	4.6	0.5420	0.012
$\text{CeO}_{2-2}$	300	120	5.3	0.5418	0.056
$\text{CeO}_{2-3}$	400	95	6.4	0.5413	0.064
$\text{CeO}_{2-4}$	600	45	14.0	0.5411	0.164
$\text{TiO}_2$ (P25)	–	55	25	–	0.598

Согласно существующим представлениям, кислородная нестехиометрия является ключевым фактором, обуславливающим высокую биологическую активность нанокристаллического  $\text{CeO}_{2-x}$ , первые сообщения о которой появились в литературе в 2006 г. Считается, что биоактивность  $\text{CeO}_{2-x}$  определяется способностью этого материала связывать реакционноспособные кислородсодержащие соединения и свободные радикалы, губительные для живых систем, т.е. обеспечивать защиту последних от окислительного стресса. Вместе с тем, объем накопленной к настоящему времени информации о действии  $\text{CeO}_{2-x}$  на живые системы остается весьма ограниченным, в связи с чем в настоящей работе проведены исследования возможности использования нанокристаллического  $\text{CeO}_{2-x}$  в качестве антиоксиданта.

Установлено, что коллоидные растворы наночастиц  $\text{CeO}_{2-x}$ , стабилизированные полиакрилатом или цитратом натрия, способны ингибировать окисление антоцианов винограда под действием пероксида водорода в нейтральной и слабощелочной средах, т.е. обладают более высокой антиоксидантной активностью по сравнению с биофлавоноидами. В

слабокислой среде (pH = 3.5) скорость окисления антоцианов под действием  $H_2O_2$ , напротив, увеличивается. Аналогичным образом, показано, что золи нанокристаллического диоксида церия в неполярных растворителях способны ингибировать окисление  $\beta$ -каротина под действием кислорода воздуха (см. рис. 34), а водные золи  $CeO_{2-x}$  ингибируют аутоокисление адреналина в щелочных растворах.

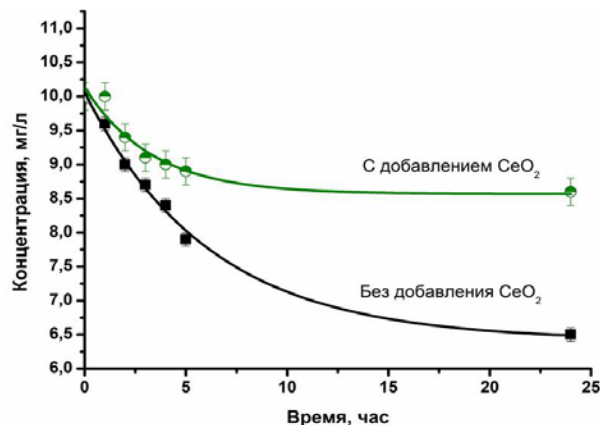


Рис. 34. Ингибирование окисления  $\beta$ -каротина на воздухе.

Впервые продемонстрировано, что нанокристаллический диоксид церия способен инактивировать долгоживущие свободные радикалы. В частности, золи  $CeO_{2-x}$ , стабилизированные цитратом натрия или аденозинтрифосфатом натрия (АТФ), инактивируют водорастворимый нитроксильный радикал (2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидо-N-оксил), при этом скорость процесса резко возрастает с уменьшением размера частиц от 3–5 до 1–2 нм.

С использованием генно-инженерного штамма *Escherichia coli* TG1 (сенсор Эколюм-9), интенсивность биолюминесценции которого линейно коррелирует с колониеобразующей способностью бактерий, показано, что внесение как суспензий  $CeO_{2-x}$  в дистиллированной воде, так и зольей  $CeO_{2-x}$ , стабилизированных аденозинтрифосфатом натрия (АТФ), в культуру бактерий способствует тому, что биолюминесценция последних сохраняется в течение значительно более долгого времени. Более того, в ряде случаев введение  $CeO_{2-x}$  приводит к росту интенсивности биолюминесценции *E. coli*.

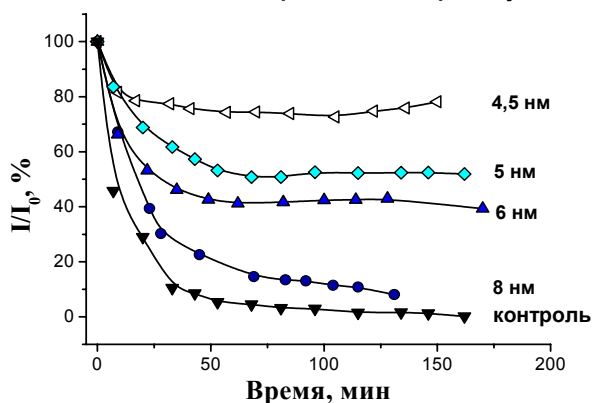


Рис. 35. Относительная интенсивность биолюминесценции бактерий *E. coli* TG1 в присутствии суспензий  $CeO_{2-x}$  с различным размером наночастиц.

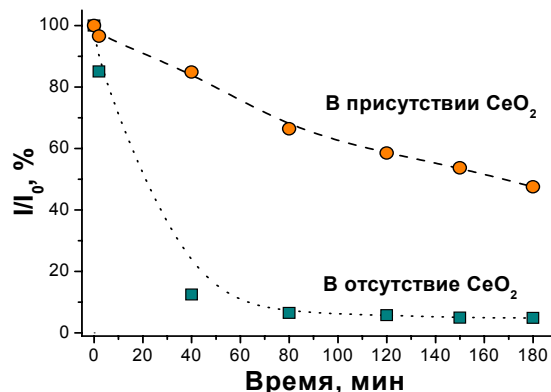


Рис. 36. Относительная интенсивность биолюминесценции бактерий *E. coli* TG1 при введении в культуру пероксида водорода в присутствии 0.0067M зольей  $CeO_{2-x}$ -АТФ.

Впервые установлено, что биологическая активность наночастиц  $CeO_{2-x}$  возрастает с уменьшением их размеров (см. рис. 35). Установлено (см. рис. 36), что золи  $CeO_{2-x}$  обеспечивают защиту *E. coli* от окислительного стресса, индуцируемого введением пероксида водорода в культуру бактерий.



## Выводы

1. Разработаны физико-химические основы направленного синтеза функциональных нанодисперсных материалов на основе диоксидов церия и элементов подгруппы титана, базирующиеся на комплексном исследовании механизмов формирования указанных соединений, а также закономерностей изменения их структуры (в том числе фрактальной) и структурно-чувствительных свойств в результате высокотемпературной, гидротермальной и гидротермально-микроволновой обработки.
2. Установлено, что аморфные материалы на основе ксерогелей гидратированных диоксидов циркония и гафния характеризуются фрактальными свойствами в широком диапазоне размеров, в ряде случаев достигающем 3 порядков. Впервые выявлено и проанализировано особое влияние pH осаждения на фрактальную структуру ксерогелей  $ZrO_2 \cdot xH_2O$  и  $HfO_2 \cdot xH_2O$ .
3. Показана принципиальная возможность формирования фрактальных свойств поверхности оксидов металлов в результате протекания топохимических реакций, установлены закономерности изменения фрактальной размерности при высокотемпературной обработке. Впервые показано, что нанокристаллический  $ZrO_2$ , образующийся при гидротермальной и гидротермально-микроволновой обработке аморфных ксерогелей  $ZrO_2 \cdot xH_2O$ , наследуют последним фрактальные свойства поверхности. Разработан способ получения эффективных суперкислотных катализаторов на основе сульфатированного диоксида циркония.
4. Определены закономерности формирования нанокристаллического (10-100 нм) диоксида титана из сернокислых растворов в гидротермальных и гидротермально-микроволновых условиях. Предложен способ синтеза нанокристаллического анатаза, превосходящего по фотокаталитической активности промышленный катализатор Degussa P25. Показано, что гидротермально-микроволновой синтез является перспективным для получения суперкислотных катализаторов на основе сульфатированного диоксида титана. Впервые обнаружено явление образования мезопор в наночастицах  $TiO_2$ , а также  $In_2O_3$  и  $Co_3O_4$ , и предложена модель, описывающая это явление.
5. Определены 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 Ce(III) и Ce(IV). Установлено, что изменение состава и концентрации исходных растворов солей позволяет целенаправленно варьировать размеры (в пределах от 1 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 (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Yb).

6. Систематически исследована динамика роста наночастиц диоксида церия в гидротермальных и гидротермально-микроволновых условиях в нейтральной и сильнощелочной средах в широком диапазоне температур (до 210°C), а также при высокотемпературном (до 700°C) отжиге. Установлено, что рост частиц  $\text{CeO}_{2-x}$  осуществляется преимущественно по механизму ориентированного присоединения кристаллитов. Предложены методики гидротермального получения наностержней и изотропных наночастиц  $\text{CeO}_{2-x}$  контролируемого размера, а также агрегативно-устойчивых коллоидных растворов наночастиц диоксида церия в полярных и неполярных средах, характеризующихся долговременной (до 1 года и более) стабильностью физико-химических свойств.

7. Впервые установлено влияние размерного эффекта на ряд физико-химических свойств нанокристаллического диоксида церия. Определена зависимость параметра элементарной ячейки  $\text{CeO}_{2-x}$  от размера частиц в диапазоне 2–50 нм. Показан размерный эффект в реакции глубокого окисления СО на диоксиде церия. Впервые установлено влияние размерного фактора на электрохимические характеристики нанодисперсного диоксида церия. Впервые продемонстрирована зависимость биологической активности  $\text{CeO}_{2-x}$  от размера наночастиц. Установлена высокая антиоксидантная активность зольей нанокристаллического диоксида церия, а также его способность инактивировать свободные радикалы.

#### **Цитируемая литература:**

1. Zyuzin D.A., Moroz E.M., et al // Kinetics and Catalysis. 2004. V. 45. P. 739.
2. Стенина И.А., Воропаева Е.Ю. и др. ЖНХ. 2008. Т. 53. С. 397.
3. Zhang W., Zhang L., Jiang Z., et al. // Mat. Chem. Phys. 2007. V. 105. P. 414.
4. Penn R.L., Banfield J.F. // Science. 1998. V. 281. P. 969.
5. Kim D.-J. // J. Am. Ceram. Soc. 1989. V. 72. P. 1415.
6. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1984. 312 с.
7. Tsunekawa S., Sivamohan R., Ito S., et al // Nanostr. Mater. 1999. V. 11. P. 141.
8. Wu L.J., Wiesmann H.J., et al. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 125415.

#### **Основное содержание диссертации опубликовано в статьях:**

1. **Иванов В.К.**, Баранов А.Н., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д. / Формирование фрактальных свойств поверхности порошков  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  и  $\text{CeO}_2$  // Неорган. матер. 2002. Т. 3. №12. С. 1444-1447.
2. Ванецев А.С., Коленько Ю.В., **Иванов В.К.**, Олейников Н.Н., Муравьева Г.П., Третьяков Ю.Д. / Получение оксидных частиц сферической формы микроволновым гидролизом растворов солей Zr(IV), Ce(IV), Ni(II) // Докл. РАН, серия «Химия». 2002. Т. 385. №1, С. 67-70.
3. **Иванов В.К.**, Баранов А.Н., Мазо Г.Н., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д. / Синтез диоксида церия с различной фрактальной размерностью поверхности // Ж. неорган. химии. 2003. Т. 48. №3, С. 366-370.
4. **Иванов В.К.**, Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д. / О влиянии фрактальных свойств поверхности  $\text{CeO}_2$  на кинетику взаимодействия диоксида церия с нитратом бария // Ж. неорган. химии. 2003. Т. 48. №4. С. 533-537.

5. Мескин П.Е., Бурухин А.А., **Иванов В.К.**, Чурагулов Б.Р., Олейников Н.Н. / Эффект ультразвукового воздействия на кристаллизацию высокодисперсных оксидных фаз в гидротермальных условиях // Вестник Воронежского государственного технического университета. Серия «Материаловедение». 2003. Вып. 1. Т. 14. С. 53-55.
6. Мескин П.Е., Баранчиков А.Е., **Иванов В.К.**, Афанасьев Д.Р., Гаврилов А.И., Чурагулов Б.Р., Олейников Н.Н. / Гидротермальный синтез высокодисперсных порошков  $TiO_2$  и  $ZrO_2$  при ультразвуковом воздействии // Неорган. матер. 2004. Т. 40. №10. С. 1208–1215.
7. **Иванов В.К.**, Полежаева О.С., Шариков Ф.Ю., Третьяков Ю.Д. / Формирование нанокристаллического диоксида церия из водно-спиртовых растворов нитрата церия(III) // Докл. РАН, серия «Химия». 2006. Т. 411. № 4. С. 485-487.
8. Meskin P.E., **Ivanov V.K.**, Barantchikov A.E., Churagulov B.R., Tretyakov Yu.D. / Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $NiFe_2O_4$  and  $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  powders // Ultrasonics Sonochem. 2006. V.13. P.47-53.
9. Шариков Ф.Ю., **Иванов В.К.**, Шариков Ю.В., Третьяков Ю.Д. / Механизм и кинетика формирования диоксида титана в гидротермальных условиях // Ж. неорган. химии. 2006. Т.51. №12. С. 1957-1962.
10. Полежаева О.С., Ярошинская Н.В., **Иванов В.К.** / Синтез нанодисперсного диоксида церия с контролируемым размером частиц и шириной запрещенной зоны // Ж. неорган. химии. 2007. Т. 52. №8. С. 1266-1271.
11. Мескин П.Е., Гаврилов А.И., Максимов В.Д., **Иванов В.К.**, Чурагулов Б.Р. / Гидротермально-микроволновой и гидротермально-ультразвуковой синтез нанокристаллических диоксидов титана, циркония, гафния // Ж. неорган. химии. 2007. Т.52. №11. С.1755-1764.
12. Meskin P.E., Sharikov F.Yu., **Ivanov V.K.**, Churagulov B.R., Tretyakov Yu. D. / Rapid formation of nanocrystalline  $HfO_2$  powders from amorphous hafnium hydroxide under ultrasonically assisted hydrothermal treatment // Mater. Chem. Phys. 2007. V.104. №2-3. P. 439-443.
13. Копица Г.П., **Иванов В.К.**, Григорьев С.В., Мескин П.Е., Полежаева О.С., Гарамус В.М. / Мезоструктура ксерогелей гидратированного диоксида циркония // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 85. №2. С. 132-136.
14. **Иванов В.К.**, Федотов Г.Н., Никулина М.В., Полежаева О.С., Омелянюк Г.Г., Романенко С.Н., Король С.Г., Третьяков Ю.Д. / Биологическая активность нанокристаллического диоксида церия // Докл. РАН, серия «Химия». 2008. Т. 420. № 5. С. 628-631.
15. Полежаева О.С., Ярошинская Н.В., **Иванов В.К.** / Механизм образования нанокристаллического диоксида церия из водных растворов нитрата церия (III) и гексаметилентетрамина // Неорган. матер. 2008. Т.44. №1. С. 57-63.
16. **Иванов В.К.**, Полежаева О.С., Копица Г.П., Баранчиков А.Е., Третьяков Ю.Д. / Фрактальная структура нанодисперсных порошков диоксида церия // Неорган. матер. 2008. Т. 44. №3. С. 324-330.
17. Дробот Д.В., Чуб А.В., Воронов В.В., Федоров П.П., **Иванов В.К.**, Полежаева О.С. / Получение наночастиц диоксида церия // Неорган. матер. 2008. Т.44. №8. С. 966-968.
18. Якимова М.С., **Иванов В.К.**, Полежаева О.С., Трушин А.А., Лермонтов А.С., Третьяков Ю.Д. / Окисление CO на нанокристаллическом

диоксиде церия, модифицированном оксидами переходных металлов // Докл. РАН, серия «Химия». 2009. Т. 427. №4. С. 495-498.

19. **Иванов В.К.**, Полежаева О.С., Гиль Д.О., Копица Г.П., Третьяков Ю.Д. / Гидротермально-микроволновой синтез нанокристаллического диоксида церия // Докл. РАН, серия «Химия». 2009. Т. 426. №5. С. 632-634.

20. **Иванов В.К.**, Копица Г.П., Баранчиков А.Е., Шарп М., Третьяков Ю.Д. / Мезоструктура ксерогелей гидратированного диоксида гафния // Докл. РАН, серия «Химия». 2009. Т. 427. №2. С. 199-202.

21. Якимова М.С., **Иванов В.К.**, Полежаева О.С., Лермонтов А.С., Третьяков Ю.Д. / Получение водорода паровой конверсией этанола на церийсодержащих катализаторах // Докл. РАН, серия «Химия». 2009. Т.427. №5. С. 633-636.

22. Максимов В.Д., Шапорев А.С., **Иванов В.К.**, Чурагулов Б.Р., Третьяков Ю.Д. / Гидротермальный синтез нанокристаллического анатаза из водных растворов сульфата титанила для фотокаталитических применений // Хим. технология. 2009. №2. С. 70-75.

23. **Иванов В.К.**, Полежаева О.С. / Синтез ультратонких наночастиц церия // Ж. неорган. химии. 2009. Т. 54. №10. С. 1602-1604.

24. **Иванов В.К.**, Усатенко А.В., Щербаков А.Б. Исследование антиоксидантной активности нанокристаллического диоксида церия по отношению к антоцианам. Ж. неорган. химии. 2009. Т. 54. №10. С. 1596-1601.

25. **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. химии. 2009. Т. 54. №11. С. 1767-1775.

26. **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.

27. **Иванов В.К.**, Полежаева О.С., Третьяков Ю.Д. / Нанокристаллический диоксид церия: синтез, структурно-чувствительные свойства и перспективные области применения // Рос. хим. журн. 2009. Т. 53. № 2. стр. 56-67.

28. Лермонтов А.С., **Иванов В.К.**, Якимова М.С., Баранчиков А.Е., Полежаева О.С., Третьяков Ю.Д. / Размерный эффект при окислении СО на наночастицах  $\text{CeO}_{2-x}$  // Докл. РАН, серия «Химия». 2010. Т. 430. №1. С. 54–57.

29. **Иванов В.К.**, Полежаева О.С., Щербаков А.Б., Гиль Д.О., Третьяков Ю.Д. / Гидротермально-микроволновой синтез стабильных золь нанокристаллического диоксида церия для биомедицинских применений // Ж. неорган. химии. 2010. Т. 55. №1. С. 3–8.

30. **Иванов В.К.**, Полежаева О.С., Баранчиков А.Е., Щербаков А.Б. / Термическая стабильность нанокристаллического диоксида церия, полученного криохимическим методом // Неорган. матер. 2010. Т. 46. №1. С. 49–53.

31. Жолобак Н.М., Щербаков А.Б., **Иванов В.К.**, Олевинская З.М., Усатенко А.В., Спивак Н.Я. / Цитотоксичность водных золь наночастиц  $\text{CeO}_2$ , стабилизированных низкомолекулярной полиакриловой кислотой / Биол. системы. 2010. Т. 2. №1. С. 3–6.

32. **Иванов В.К.**, Баранчиков А.Е., Полежаева О.С., Копица Г.П., Третьяков Ю.Д. / Кислородная нестехиометрия нанокристаллического диоксида церия // Ж. неорган. химии. 2010. Т. 55. №3. С. 364–367.

33. **Иванов В.К.**, Копица Г.П., Григорьев С.В., Полежаева О.С., Гарамус В.М. / Исследование эволюции мезоструктуры гидратированного диоксида циркония на разных стадиях термической обработки // Физика твердого тела, 2010, Т. 52. № 5. С. 898-903.
34. **Иванов В.К.**, Копица Г.П., Баранчиков А.Е., Григорьев С.В., Гарамус В.М. / Закономерности изменения состава и фрактальной структуры ксерогелей гидратированного диоксида циркония при термическом отжиге // Ж. неорган. химии. 2010. Т. 55. №2. С. 160-166.
35. 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 // Микробиолог. журн. 2010. Т. 72. №3. С. 42–47.
36. **Иванов В.К.**, Баранчиков А.Е., Третьяков Ю.Д. / О кристаллизации гидратированных диоксидов циркония и гафния при гидротермальной обработке // Ж. неорган. химии. 2010. Т. 55. №5. С. 718–722.
37. Юркова Л.Л., **Иванов В.К.**, Лермонтов А.С., Шапоров А.С., Лермонтов С.А. / Гидротермальный синтез и каталитические свойства суперкислотного сульфатированного диоксида титана // Ж. неорган. химии. 2010. Т. 55. №5. С. 713–717.
38. **Иванов В.К.**, Полежаева О.С., Шапоров А.С., Баранчиков А.Е., Щербаков А.Б., Усатенко А.В. / Синтез и исследование термической устойчивости золь нанокристаллического диоксида церия, стабилизированных лимонной и полиакриловой кислотами // Ж. неорган. химии. 2010. Т. 55. №3. С. 368–373.
39. **Иванов В.К.**, Шапоров А.С., Гиль Д.О., Шумов А.Ю., Борисевич Е.И., Япрынцева А.Д., Третьяков Ю.Д. / Синтез коллоидных растворов нанокристаллического диоксида церия в неполярных растворителях // Докл. РАН. 2010. Т. 430. №3. С. 334–336.
40. **Иванов В.К.**, Щербаков А.Б., Рябоконт И.Г., Усатенко А.В., Жолобак Н.М., Третьяков Ю.Д. / Инактивирование нитроксильного радикала наночастицами диоксида церия // Докл. РАН, серия «Химия». 2010. Т. 430. №5. С. 639–642.
41. **Иванов В.К.**, Максимов В.Д., Шапоров А.С., Баранчиков А.Е., Чурагулов Б.Р., Зверева И.А., Третьяков Ю.Д. / Гидротермальный синтез эффективных фотокатализаторов на основе  $TiO_2$  // Ж. неорган. химии. 2010. Т. 55. №2. С. 154–159.
42. **Иванов В.К.**, Копица Г.П., Баранчиков А.Е., Григорьев С.В., Рунов В.В., Гарамус В. / О механизме роста наночастиц диоксида церия в гидротермальных условиях // Ж. неорган. химии. 2009. Т. 54. №12. С. 1939–1943.
43. **Ivanov V.K.**, Kopitsa G.P., Baranchikov A.Ye., Sharp M., Pranzas K., Grigoriev S.V. / Mesostructure, Fractal Properties and Thermal Decomposition of Hydrous Zirconia and Hafnia // Russ. J. Inorg. Chem. V. 54. No. 14. P. 2091–2106.
44. **Иванов В.К.**, Шапоров А.С., Кирюхин Д.П., Большаков А.И., Гиль Д.О., Кичигина Г.А., Козик В.В., Бузник В.М., Третьяков Ю.Д. / Синтез полимерных композитов на основе нанокристаллических  $ZnO$  и  $CeO_2$  // Докл. РАН, серия «Химия». 2010. Т. 431. №5. С. 630–633.
45. **Ivanov V.K.**, Kopitsa G.P., Sharikov F.Yu., Baranchikov A.Ye., Shaporev A.S., Grigoriev S.V., and P. Klaus Pranzas / Ultrasound-induced changes in

mesostructure of amorphous iron (III) hydroxide xerogels: A small-angle neutron scattering study // *Physical Review B*. 2010. V. 81. P. 174201.

46. Макаев С.В., **Иванов В.К.**, Кулова Т.Л., Полежаева О.С., Брылев О.А., Скундин А.М., Третьяков Ю.Д. / Электрохимическая интеркаляция лития в нанокристаллический диоксид церия // *Ж. неорганической химии*. 2010. Т. 55. №7. С. 1059–1062.

47. **Иванов В.К.**, Баранчиков А.Е., Третьяков Ю.Д. / Получение нанокристаллического диоксида церия с контролируемым размером частиц и кислородной нестехиометрией // *Химическая технология*. 2010. Т. 11. №3. С. 139–144.

48. Полежаева О.С., **Иванов В.К.**, Долгополова Е.А., Баранчиков А.Е., Щербаков А.Б., Третьяков Ю.Д. / Синтез нанокристаллических твердых растворов  $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$  (R = Nd, Eu) методом гомогенного гидролиза // *Докл. РАН, серия «Химия»*. 2010. Т. 433. №2. С. 196–198.

49. Полежаева О.С., Долгополова Е.А., Баранчиков А.Е., **Иванов В.К.**, Третьяков Ю.Д. / Синтез нанокристаллических твердых растворов на основе диоксида церия, допированного РЗЭ // *Конд. среды и межфазные границы*. 2010. Т. 12. №2. С. 154–159.

50. Baranchikov A.E., Polezhaeva O.S., **Ivanov V.K.**, Tretyakov Yu.D. / Lattice expansion and oxygen non-stoichiometry of nanocrystalline ceria // *CrystEngComm*. 2010. V. 12. №11. P. 3531–3533.

51. Zholobak N.M., **Ivanov V.K.**, Shcherbakov A.B., Shaporev A.S., Polezhaeva O.S., Baranchikov A.Ye., Spivak N.Ya., Tretyakov Yu.D. / UV-shielding property, photocatalytic activity and photocytotoxicity of ceria colloid solutions // *J. Photochem. Photobiol. B*. 2011. V. 102. P. 32–38.

52. 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. №1. С. 9–28.

53. Щербаков А.Б., **Иванов В.К.**, Сирота Т.В., Третьяков Ю.Д. / Ингибирование автоокисления адреналина нанокристаллическим диоксидом церия // *Докл. РАН, серия «Химия»*. 2011. Т. 437. №2. С. 197–200.

54. 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 биомедицинского применения // *Докл. РАН, серия «Химия»*. 2011. Т. 437. №5. С. 638–641.

55. **Иванов В.К.**, Щербаков А.Б., Жолобак Н.М., Иванова О.С. / Необычные свойства диоксида церия // *Природа*. 2011. №3. С. 47–57.

56. **Иванов В.К.**, Козик В.В., Шапорев А.С., Баранчиков А.Е., Кузнецова С.А., Заболотская А.В. / Синтез нанопорошков  $\text{CeO}_2$  и  $\text{ZnO}$  с контролируемым размером частиц методом гомогенного гидролиза в присутствии гексаметилентетрамина // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2011. Т. 19. №3. С. 249–257.

57. Федоров П.П., **Иванов В.К.** / Кооперативный механизм образования кристаллов путем агрегации и сращивания наночастиц // *Докл. РАН, серия «Физика»*. 2011. Т. 437. №4. С. 468–471.

### Патенты:

1. Зверева И.А., Чурагулов Б.Р., **Иванов В.К.**, Баранчиков А.Е., Шапорев А.С., Миссюль А.Б. / Способ получения фотокатализатора на основе нанокристаллического диоксида титана // Решение о выдаче патента РФ №2009127549 на изобретение от 03.08.2010.
2. Зверева И.А., Чурагулов Б.Р., **Иванов В.К.**, Баранчиков А.Е., Шапорев А.С., Миссюль А.Б. / Способ получения фотокатализатора на основе диоксида титана // Решение о выдаче патента РФ на изобретение №2009127551 от 03.08.2010.
3. Усатенко А.В., Щербаков А.Б., **Иванов В.К.** / Способ получения композиции, содержащей водорастворимые наночастицы диоксида церия // Решение о выдаче патента Украины на изобретение №93073 от 10.01.2011.

### Избранные тезисы докладов на международных конференциях:

1. Meskin P.E., **Ivanov V.K.**, Churagulov B.R., Oleynikov N.N. // Ultrasonic-assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline powders of individual ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) and mixed ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) oxides // VI Conference on Solid State Chemistry. Prague, Czech Republic. 13–17 September 2004. P. 156.
2. Meskin P.E., Afanas'ev D.R., **Ivanov V.K.**, Churagulov B.R., Oleynikov N.N. / Ultrasonic-assisted hydrothermal crystallization of amorphous gels of titanyl and zirconyl hydroxides // VII International workshop "High-temperature superconductors and Novel inorganic materials engineering". Moscow, 20–25 June 2004. P-93.
3. **Ivanov V.K.**, Meskin P.E., Barantchikov A.Ye., Churagulov B.R. / Hydrothermal-ultrasonic synthesis of nanodisperse titania and zirconia powders // 21 International Korea-Japan Seminar on Ceramics. Gwangju, Korea. 4–6 November 2004. P. 541–546.
4. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., **Иванов В.К.**, Ванецев А.С., Баранчиков А.Е. / Химическая синергетика: новые подходы к созданию материалов // Международная научная конференция «Современные проблемы общей и неорганической химии». Россия, Москва. 5–6 октября 2004. С. 27–36.
5. **Ivanov V.**, Meskin P., Sharikov Yu. / Ultrasonically and microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanodisperse zinc and zirconium oxides // World congress on ultrasonics. Beijing, China. 29 August–1 September 2005. P. 49–50.
6. Meskin P.E., Gavrilov A.I., Shaporev A.S., Sharikov F.Yu., **Ivanov V.K.**, Churagulov B.R. / Ultrasonically-assisted and microwave-assisted hydrothermal treatment of nanocrystalline titania // The 10 European Conference on Solid State Chemistry. Sheffield, UK. 29 August–1 September 2005. P. 143.
7. Polezhaeva O.S., **Ivanov V.K.** Synthesis of nanocrystalline ceria and chemical modification of its surface / Topical meeting of the European Ceramic society «Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites» // Saint Petersburg. June 27–29 2006. P. 53–54.
8. Lermontov A., Polezhaeva O., Yakimova M., Bulgakov I., Tretjakov V., Vanetsev A., **Ivanov V.** / Novel Catalysts for CO Removal Based on Nanocrystalline Ceria // Asian Symposium on Advanced Materials. Vladivostok. 1–4 October 2007. P2-4.

9. **Ivanov V.K.**, Polezhaeva O.S., Shaporev A.S. / Controlled synthesis of nanocrystalline ceria particles // E-MRS 2007 Fall Meeting. Warsaw, Poland. 17-21 September. 2007. P. 31.
10. **Ivanov V.**, Kopitsa G., Grigoriev S., Pranzas K, Polezhaeva O. / The investigation of the fractal properties of Zr-based amorphous xerogels // 4 European Conference on Neutron Scattering. Lund, Sweden. 25–29 June 2007. P. 601.
11. Полежаева О.С., **Иванов В.К.**, Шариков Ф.Ю. / Механизм формирования нанокристаллического  $\text{CeO}_2$  из водно-спиртовых растворов  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  // XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. Suzdal, 1-6 July 2007. P. 3/S-330–3/S-331.
12. **Иванов В.К.** / Фракталы в неорганическом материаловедении // XLI Зимняя школа-конференция ПИЯФ РАН. Репино. 25 февраля – 2 марта 2007. С. 31–33.
13. Полежаева О.С., Ярошинская Н.В., **Иванов В.К.** / Формирование нанопорошков  $\text{CeO}_2$  с фрактальными свойствами поверхности // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Россия, Москва. 23–28 сентября 2007. Т. 2. С. 460.
14. Шариков Ф.Ю., Мескин П.Е., Гаврилов А.И., **Иванов В.К.**, Чурагулов Б.Р. / Исследование процессов гидротермального синтеза высокодисперсных диоксидов титана, циркония, гафния методом калориметрии теплового потока // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Россия, Москва. 23–28 сентября 2007. Т. 2. С. 613.
15. Kopitsa G., **Ivanov V.**, Grigoriev S., Pranzas P.K., Haramus V. / Anomalous changes in the mesostructure of hydrated zirconia xerogels in the vicinity of the point of zero charge // Deutsche Neutronenstreutagung. Garching. 15–17 September 2008. P. 201.
16. Lermontov A.S., Yakimova M.S., Polezhaeva O.S., Tretyakov V.F., **Ivanov V.K.** / Ethanol conversion to hydrogen containing gas over copper supported on nanocrystalline ceria // XVIII International Conference on Chemical Reactors. Malta. 29 September – 3 October 2008. PP-IV-15.
17. Kopitsa G.P., **Ivanov V.K.**, Polezhaeva O.S., Baranchikov A.Ye., Runov V.V., Grigoriev S.V., P. Klaus Pranzas, Haramus V.M. / Mesostructure of nanocrystalline cerium dioxide // XIV International Conference on Small-Angle Scattering. Oxford. UK. 13–18 September 2009. P. 204.
18. Kopitsa G.P., **Ivanov V.K.**, Grigoriev S.V., Baranchikov A.Ye., P. Klaus Pranzas, M. Sharp, Haramus V.M. / Mesostructure of xerogels of hydrated zirconium and hafnium dioxides // XIV International Conference on Small-Angle Scattering. Oxford. UK. 13–18 September 2009. P. 315–316.
19. Жолобак Н.М., **Иванов В.К.**, Козик В.В., Щербаков А.Б., Спивак Н.Я. / Перспективы применения нанокристаллического диоксида церия с целью защиты от УФ-облучения // Актуальные проблемы химии и физики поверхности. Киев. 11–13 мая 2011. С. 498–499.
20. **Иванов В.К.**, Баранчиков А.Е., Иванова О.С., Копица Г.П. / Функциональные материалы на основе диоксида церия: механизмы формирования, структура, свойства // XLV Школа ПИЯФ РАН. Рошино. 14–19 марта 2011. С. 20–21.