

**СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, ПОЛУЧЕННОГО В ПРИСУТСТВИИ  
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА**

А.А. Гордеев

Научный руководитель: доцент, к.х.н С.А. Кузнецова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: onm@xf.tsu.ru

**SYNTHESIS AND STRUCTURE OF CERIUM DIOXIDE, OBTAINED IN THE PRESENCE OF  
POLYVINYL ALCOHOL**

A.A. Gordeev

Scientific Supervisor: ass. Prof., S.A. Kuznetsova

Tomsk state University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

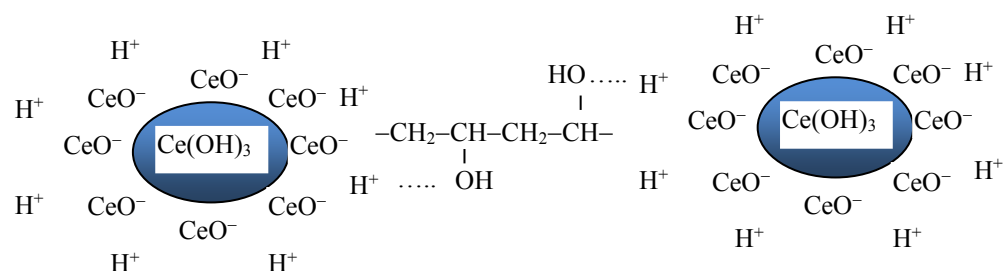
E-mail: onm@xf.tsu.ru

***Abstract.** Samples of cerium dioxide that have a cubic structure with average crystallite sizes 6,2-13,6 nm were synthesized from aqueous suspensions of  $Ce(OH)_3$  with addition of the polyvinyl alcohol and without it. IR spectroscopy revealed the interaction of polyvinyl alcohol with  $CeO_2$  surface. The scheme of interaction between polyvinyl alcohol with cerium hydroxide (III) in the suspension was proposed. The influence of PVA on the size of the crystallites and agglomerates  $CeO_2$  was found.*

**Введение.** В настоящее время все методики получения  $CeO_2$  направлены на формирование оксида с высокой нестехиометрией по кислороду, когда образуются кристаллиты и агломераты  $CeO_2$  с низкой размерностью. Высокодисперсный  $CeO_2$  наиболее ценен в промышленности. Например, его использование в качестве добавки в некоторые катализаторы приводит к росту их каталитической активности в реакциях сгорания углеводородного топлива [1]. Также диоксид церия применяется в трехмаршрутных катализаторах дожигания выхлопных газов автомобилей, проявляет антиоксидантные свойства [2], частицы  $CeO_2$  размером от 3 нм обладают энзимальной активностью, с высокой селективностью [3] и т.д. Несмотря на то, что интерес исследователей к этому веществу и материалам на его основе проявляется более 20 лет, многие свойства нанокристаллического  $CeO_2$  не изучены [4]. В настоящее время исследователи также уделяют внимание разработкам новых способов получения диоксида церия, которые позволяли бы получать слабоагрегированные частицы  $CeO_2$ . Из всех известных способов получения следует выделить самый распространенный – осаждение в гидратированной форме  $Ce(III)$ ,  $Ce(IV)$  из растворов их солей различными основаниями. При этом могут использоваться методики в которых применяется микроволновая обработка [5], что позволяет получить частицы диоксида церия наноразмера. Кроме того, для стабилизации применяют полимеры, которые образуют адсорбционные слои на поверхности дисперсных частиц и вносят вклад Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий и стерических сил в механизм их стабилизации [6]. Целью настоящей работы являлось установление влияния поливинилового спирта (ПВС) на структуру, морфологию поверхности  $CeO_2$ , полученного методом быстрого осаждения из раствора нитрата церия(III) с ПВС.

**Экспериментальная часть.** Для синтеза  $\text{CeO}_2$  были использованы суспензии на основе гидроксида церия(III), полученные по методике быстрого осаждения гидроксида церия(III) в растворах  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  ( $C = 0,1$  моль/л) с  $\text{NH}_4\text{OH}$ , ПВС и без ПВС. Количество  $\text{NH}_4\text{OH}$  брали в соотношении 1 моль  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ :3 моль  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Навеска ПВС составляла 1,5 г в 200 мл суспензии. Поливиниловый спирт предварительно растворяли в воде в течение  $\approx 30$  минут и смешивали с раствором нитрата церия(III) и раствором аммиака. Первую пробу полученной суспензии выдерживали при комнатной температуре 10 минут, фильтровали, промывали и сушили при температуре  $60^\circ\text{C}$ . Вторую пробу – помещали на 10 минут в микроволновую печь, фильтровали, промывали и сушили при температуре  $60^\circ\text{C}$ . Для сравнения готовили нулевую пробу суспензии  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  без ПВС и выдерживали ее также 10 минут в микроволновой печи. Мощность излучения микроволновой печи составляла 539 Вт (2450 МГц). Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов выполняли на дифрактометре Rigaku Miniflex 600 (Япония) с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением в интервале  $5\text{--}90^\circ$  ( $2\theta$ ) с шагом  $0,02^\circ$  и скоростью съемки 2 град/мин. Идентификацию дифракционных максимумов осуществляли с использованием базы данных JSPDS. Расчёт области когерентного рассеивания (ОКР), по которой оценивался размер кристаллита, проводили по уравнению Шеррера. Морфологию образцов и распределение элементов по их поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе «НИТАСИ ТМ-3000» (Япония) с приставкой ShiftED 3000 для микрорентгеноспектрального анализа. ИК спектры образцов снимали на спектрометре Agilent Cary 630 FTIR в частотном диапазоне  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  (США).

**Результаты и обсуждения.** Известно, что на адсорбционные взаимодействия в водном растворе между гидроксидами и органическими молекулами оказывает влияние заряд поверхности гидроксида образующийся в результате его взаимодействия с водным раствором. Учитывая, что в данной работе суспензия  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  имеет слабощелочную среду двойной электрический слой между раствором электролита и поверхностью гидроксида образуется по реакции диссоциации:  $\equiv\text{CeOH} \leftrightarrow \equiv\text{CeO}^- + \text{H}^+$ . Исходя из этого, схему сорбции ПВС можно представить следующим образом:



Взаимодействие последнего с гидроксидом доказывает ИК спектр высушенной при  $60^\circ\text{C}$  суспензии  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  с ПВС в сравнении с ИК спектром ПВС. Данные спектры схожи, но в первом наблюдается изменение интенсивности полос поглощения и смещение их длин волн в низкочастотную область. В ИК спектре высушенной суспензии присутствуют валентные колебания  $\text{OH}$ - групп при  $3300\text{ см}^{-1}$ ,  $\text{C-H}$  групп при  $3000\text{ см}^{-1}$ . В остальной области длин волн наблюдаются полосы поглощения ( $1410, 1279, 1040, 825, 714\text{ см}^{-1}$ ), соответствующие деформационным колебаниям групп  $-\text{CH}_2-$  различных типов, которые указывают на присутствие как изотактических, так и синдиотактических структур ПВС.

Согласно результатам РФА все полученные образцы представляют собой оксид церия(IV) кубической структуры. Однако, параметры их решеток отличаются. Увеличение параметров ячейки

диоксида церия связано с уменьшением размера частиц  $\text{CeO}_2$ , которое в этом случае достигается видимо за счет адсорбции ПВС на поверхности частиц  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ . Так, образец 0 характеризуется средним размером ОКР 13,6 нм при параметрах решетки 0,54109 нм, а образец 1 имеет средний размер ОКР 6,2 при параметрах решетки 0,54158 нм. Микроволновая обработка суспензии с ПВС приводит к росту среднего размера ОКР (образец 2 – 9,9 нм при параметрах решетки 0,54189 нм) по сравнению с образцом 1. При сравнении микрофотографий (рис.1) полученных образцов  $\text{CeO}_2$  также наблюдается уменьшение размеров агломератов оксида при получении его из суспензии  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  с ПВС.

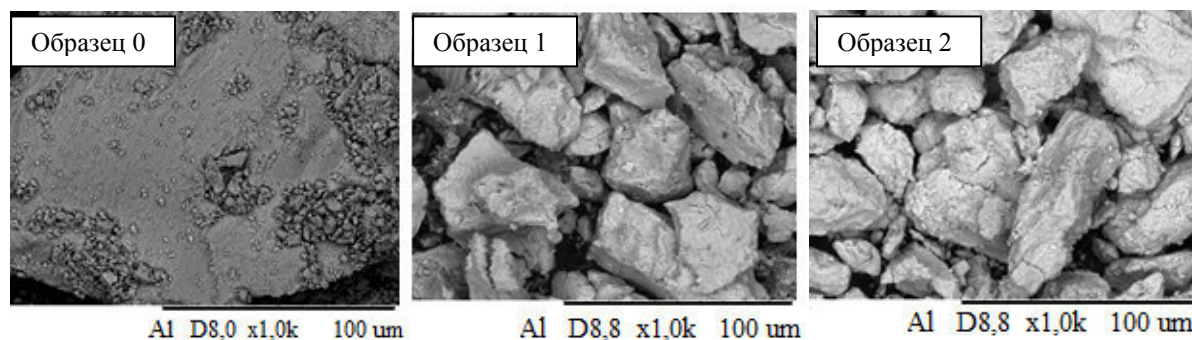


Рис. 1. Микрофотографии  $\text{CeO}_2$

Таким образом, в работе показано, что за счет взаимодействия ПВС с  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  в суспензии возможно получение  $\text{CeO}_2$  с меньшим размером кристаллита и большим значением параметра решетки при прочих равных условиях.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang, SB. Role of  $\text{CeO}_2$  in  $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts for carbon dioxide reforming of methane // Applied Catalysis B: Environmental. – 1998. – V. 19. – № 3–4. – P. 267–277.
2. Zhai, Yanwu. An electrochemical DNA biosensor for evaluating the effect of mix anion in cellular fluid on the antioxidant activity of  $\text{CeO}_2$  nanoparticles // Biosensors and bioelectronics. – 2015. – V. 70. – P. 130–136.
3. Mohanty, Smita. Nano- $\text{CeO}_2$  decorated graphene based chitosan nanocomposites as enzymatic biosensing platform: fabrication and cellular biocompatibility assessment // Bioprocess and biosystems engineering. – 2015. – V. 38. – № 9. – P. 1671–1683.
4. Щербаков А.Б., Иванова О.С., Спивак Е.Я и др. Синтез и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия. – Изд-во Издательский дом ТГУ, 2016. – 473 с.
5. Andrea Gojova, Jun-Tae Lee, Heejung S. Jung, Bing Guo, Abdul I. Barakat, and Ian M. Kennedy. Preparation of ultrafine  $\text{CeO}_2$  powders by microwave-induced combustion and precipitation. // Journal of alloys and compounds. – 2005. – V. 391. – № 1–2. – P. 110–114.
6. Барань III. Стабилизация дисперсных систем/наночастиц полимерами // Вторая конференция стран СНГ Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем. – Севастополь, 2012. – С. 32.