

Получение мезопористого нанокристаллического порошка $Gd_{0,1}Ti_{0,1}Zr_{0,1}Ce_{0,7}O_2$

И. В. Загайнов, И. В. Кульбакин, А. А. Климашин

Получен мезопористый нанопорошок твердого раствора на основе диоксида церия соосаждением из раствора неорганических солей металлов под воздействием ультразвуковой обработки с последующим прокаливанием при 150 – 900 °С. Проведена характеристика синтезированных образцов методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгенофазового анализа (РФА), адсорбции азота, термогравиметрии, ИК-спектроскопии. Показано, что все полученные порошки твердых растворов кристаллизуются в кубическую структуру типа флюорита, при этом средний размер частиц варьируется от 7 до 20 нм, удельная поверхность — от 10 до 110 м²/г в зависимости от температуры прокаливания. Установлено, что с увеличением температуры прокаливания от 150 до 900 °С наблюдается эволюция пористой структуры: происходит исчезновение пор диаметром 2 – 4 нм с появлением более крупных пор диаметром 20 – 80 нм, что, по-видимому, связано с агломерацией наночастиц и их ростом. Показана перспективность применения сонохимического метода для синтеза наночастиц заданной формы и размера.

Ключевые слова: диоксид церия, мезопоры, наночастицы, твердый раствор.

Введение

В последнее десятилетие интерес исследователей к нанокристаллическому диоксиду церия вызван многообразием проявляемых им физико-химических свойств, таких, как контролируемая нестехиометрия по кислороду, уникальные оптические, электрофизические и, в особенности, контролируемые каталитические свойства в зависимости от формы и размера частиц [1]. Интерес к катализаторам различных процессов (окисление CO, парциальное окисление углеводородов для получения синтез-газа, синтез Фишера-Тропша, фотокаталитическое окисление, и др.) на основе диоксида церия обусловлен высокой подвижностью атомов кислорода в кристаллической решетке флюорита, большим запасом кислородной емкости (oxygen storage capacity — OSC) [2]. Повысить величину OSC возможно как посредством изовалентного допирования диоксида церия различными оксидами на основе катионов d-элементов с вакантным внешним энергетическим подуровнем, такими, как цирконий или титан, так и с помощью гетеровалентного допирования диоксида церия другими редкоземельными катионами, такими как

гадолиний, при этом увеличивая нестехиометрию по кислороду. С другой стороны, было показано, что для каталитических реакций, протекающих с малой скоростью в кинетическом режиме, эффективным является применение именно мезопористых катализаторов с диаметром пор 1 – 10 нм, в которых все пространство пор эффективно используется [3]. Таким образом, создание мезопористых катализаторов на основе допированного диоксида церия является актуальным.

Для получения мезопористого диоксида церия обычно используют следующие методы синтеза: золь-гель, гидротермальный, микроэмульсионный, осаждение и др., среди которых наиболее подходящим и простым в эксплуатации является соосаждение с ультразвуковой обработкой (сонохимический метод). Известно, что воздействие ультразвуком способствует формированию частиц значительно меньшего размера с большей удельной площадью поверхности, что позволяет получать нанопорошки с воспроизводимыми характеристиками [4 – 7]. В этой работе были синтезированы мезопористые нанопорошки $Gd_{0,1}Ti_{0,1}Zr_{0,1}Ce_{0,7}O_2$ сонохимическим методом из растворов неорганических солей металлов, поскольку

до этого такие твердые растворы не исследовались, но была показана перспективность использования подобных систем в качестве катализаторов [8 – 10].

Цель данной работы — синтез и изучение свойств нанопорошков мезопористого $Gd_{0,1}Ti_{0,1}Zr_{0,1}Ce_{0,7}O_2$ для применения в качестве высокоэффективных катализаторов разных химических процессов.

Экспериментальная часть

Синтез

Исходные соли нитратов церия (III), циркония, гадолиния и хлорида титана (IV) растворяли в дистиллированной воде (500 мл), содержащей азотную кислоту (рН = 2), при постоянном перемешивании (при температуре 30 °С). Общая концентрация растворенных солей по металлам составила 0,04 М. Затем проводили соосаждение водным раствором аммиака до рН = 11. Ультразвуковую обработку (частота 35 кГц, мощность 150 Вт, Сапфир УЗВ-4,0) осуществляли как во время растворения солей (10 мин), так и после выпадения осадка (10 мин). Полученный осадок фильтровали, промывали 10 об.% водным раствором этанола, высушивали при 150 °С в течение 12 ч и прокаливали при температурах 300, 500, 900 °С в течение 1 ч со скоростью нагрева печи 4 °С/мин.

Анализ полученных порошков

РФА проводили на дифрактометре ДРОН-3М (Cu K_{α} -излучение). Средний размер кристаллитов (d_{XRD}) оценивали методом Селякова – Шерера по усредненному уширению дифракционных максимумов пиков (111), (200), (220), (311). Количественный фазовый состав рассчитывали методом Ритвельда.

Измерение удельной поверхности ($S_{БЭТ}$) и пористости образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на установке Micromeritics Tri Star 3000. Значения удельной поверхности порошков определяли многоточечным

методом Брюнауэра – Эммета – Теллера (БЭТ), распределение пор по размерам — методом Баррета – Джойнера – Халенда (БДХ) по кривым десорбции азота. Перед измерениями образцы дегазировали при 120 °С в течение 5 ч. Тип изотерм адсорбции, петель гистерезиса и форму пор классифицировали в соответствии с рекомендациями Международного союза теоретической и прикладной химии (International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)).

Морфологию синтезированных порошков изучали методами СЭМ на электронном микроскопе TESCAN VEGA II SBU, оснащенный энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (ЭДС) INCA Energy 300 (ускоряющее напряжение — 5 – 30 кВ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе Omega Leo-912AB (ускоряющее напряжение — 100 кВ).

ИК-спектры отражения снимали при помощи спектрометра Thermo Nicolet AVATAR330 FT-IR в диапазоне 400 – 4000 cm^{-1} с разрешением 0,9 cm^{-1} . Для измерений исходные нанопорошки прессовали в форме таблеток вместе со стандартом КВг.

Термогравиметрический и дифференциально-сканирующий калориметрический анализы (ТГ-ДСК) проводили на термоанализаторе Netzsch STA 449 F3. Для этого исходные порошки нагревали до 900 °С со скоростью 5 °С/мин в потоке воздуха.

Результаты и их обсуждение

Полученные характеристики синтезированных нанопорошков представлены в табл. 1. По данным РФА, все образцы на основе CeO_2 являются однофазными и обладают структурой флюорита (Fm3m, JCPDS-34-0394). Таким образом, во всех случаях формируется твердый раствор замещения, в котором допанты входят в решетку диоксида церия, вызывая незначительный сдвиг пиков на дифрактограмме. Образование твердого раствора также подтверждено результатами электронной дифракции (рис. 1а, вставка). С ростом температуры прокаливания наблюдается уменьшение параметра a кристаллической

Таблица 1

Основные характеристики синтезированных нанопорошков

№ образца*	Образец	Средний размер кристаллитов, d_{XRD} , нм	Параметр решетки, Å	Удельная поверхность, $S_{БЭТ}$, м ² /г
1-500	CeO_2	14,0	5,4094	53
2-150	$Gd_{0,1}Ti_{0,1}Zr_{0,1}Ce_{0,7}O_2$	6,8	5,4123	62
2-300	$Gd_{0,1}Ti_{0,1}Zr_{0,1}Ce_{0,7}O_2$	7,4	5,4050	112
2-500	$Gd_{0,1}Ti_{0,1}Zr_{0,1}Ce_{0,7}O_2$	9,2	5,4045	83
2-900	$Gd_{0,1}Ti_{0,1}Zr_{0,1}Ce_{0,7}O_2$	18,8	5,3895	7

*150 – 900 — температура прокаливания, °С

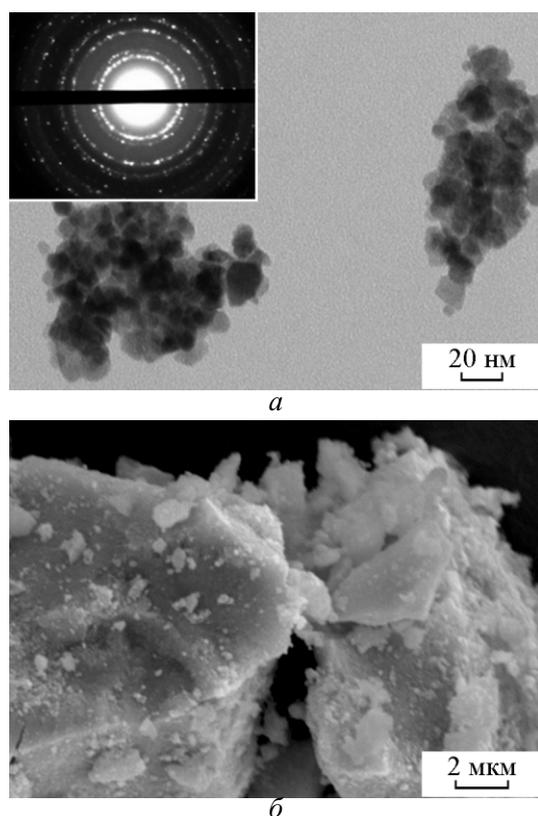


Рис. 1. Микрофотографии синтезированных порошков: *a* – ПЭМ, *б* – СЭМ.

решетки, что, по-видимому, связано с увеличением степени внедрения допантов в кристаллическую решетку.

Средний размер частиц, оцененный по данным РФА, сопоставим с полученным по данным ПЭМ (рис. 1*a*) и составляет порядка 10 нм для образца, прокаленного при 500 °С. На микрофотографии этого образца (рис. 1*a*) присутствуют агрегаты частиц размером 50–150 нм. По данным СЭМ (рис. 1*б*), эти агрегаты представляют собой плоские монокристаллические пластины. Также показано (табл. 1), что если до температуры прокалывания 500 °С размер частиц увеличивался незначительно, то с повышением до 900 °С наблюдается укрупнение наночастиц, что хорошо объясняется моделью роста по механизму ориентированного присоединения [11, 12].

На кривых ТГ-ДСК обнаружены два эффекта: эндо-пик при температуре 100–120 °С, связанный с удалением сорбированной воды, и экзо-пик при 240 °С, вызванный, по-видимому, кристаллизацией твердого раствора. Таким образом, можно сделать вывод, что порошок, полученный осаждением, сушкой при 150 °С без последующего отжига, был частично рентгеноаморфным, а полную кристаллизацию наблюдали для систем, прокаленных при 300 °С

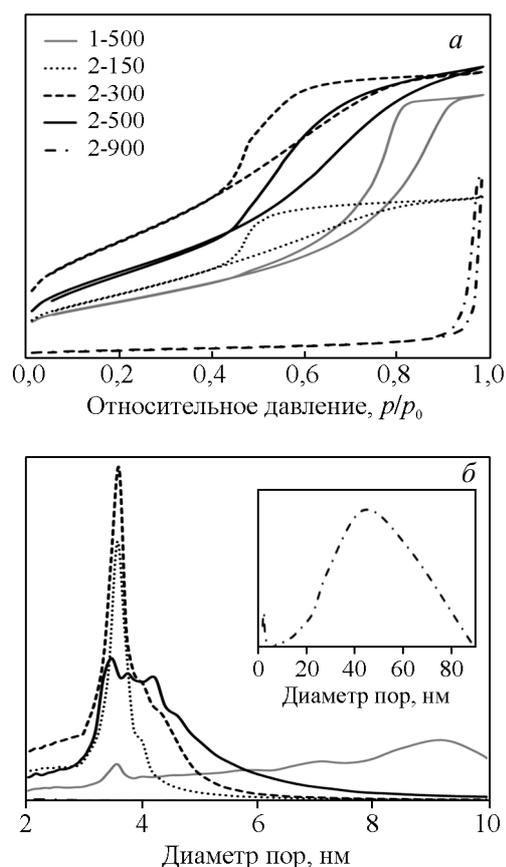


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции азота (*a*) и распределение пор по размерам (*б*).

и выше. По данным ИК-спектроскопии, на спектрах всех образцов присутствовали пики, соответствующие сорбированной воде. На спектрах образцов, полученных сушкой при 150 °С (образец 2-150) и сушкой с прокаливанием при 300 и 500 °С (2-300, 2-500), также присутствовали следы карбонатных и нитратных групп, исчезающие с повышением температуры прокалывания (2-900).

По данным количественного элементного анализа (ЭДС) показано, что Ti и Gd в диоксиде церия распределены однородно, и их содержание в порошках соответствует исходному брутто-составу. Однако в твердом растворе на основе CeO_2 доля Zr была ниже заданной. Это может быть связано либо с неоднородным распределением циркония в объеме твердого раствора, либо с ошибкой измерения, вызванной, по-видимому, наложением энергетического пика циркония на пик другого элемента.

Форма кривых адсорбции для всех образцов (рис. 2*a*) соответствует IV типу по IUPAC, что характерно при формировании мезопористой структуры. Показано, что для порошков допированного

диоксида церия значение удельной поверхности выше, чем для недопированного (образцы 1-500 и 2-500). Также показано (таблица 1), что с повышением температуры прокаливания порошков с 300 до 900 °С удельная поверхность уменьшается. Для образцов, полученных при температурах 150 – 500 °С, форма петли гистерезиса соответствует типу H2: по-видимому, в них могут присутствовать индивидуальные или связанные цилиндрические и бутылкообразные поры, что также подтверждается распределением пор по размерам (рис. 2б). С увеличением температуры прокаливания до 900 °С распределение пор по размерам превращалось с практически мономодального в полимодальное, что подтверждается изменением формы петли гистерезиса с H2 (2-150 – 2-500) на H3 (2-900). Так, если в образце 2-150 содержатся поры преимущественно диаметром 2 – 4 нм, образованные малоугловыми границами частиц, то для образца 2-900 положение и высота дифференциальной кривой распределения пор по размерам претерпевают значительные изменения, и наблюдается формирование пор диаметром 20 – 80 нм. Как уже было отмечено выше, эта тенденция хорошо согласуется с моделью роста частиц по механизму ориентированного присоединения [12]. К сожалению, в данной работе нам не удалось получить мезопористые образцы с узким распределением пор по размерам при температуре прокаливания 500 °С, как в наших предыдущих работах, в которых синтез проводили золь-гель методом [13].

Выводы

Синтезированы мезопористые нанопорошки на основе твердого раствора диоксида церия с добавками гадолиния, титана и циркония сонохимическим методом.

Показано, что данный подход может быть интересен при синтезе наночастиц заданной формы, размеров и пористости, применяемых в качестве катализаторов разных электрохимических процессов, а также в качестве прекурсоров для получения функциональных керамических наноматериалов с конкретными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №№ 13-08-01007-а, 14-03-31022-мол_а.

Литература

1. Wu Z., Li M., Overbury S.H. On the structure dependence of CO oxidation over CeO₂ nanocrystals with well-defined

surface planes. *Journal of Catalysis*, 2012, v. 285, p. 61 – 73.

2. Trovarelli A. *Catalysis by ceria and related materials*. World Scientific Publishing Company, 2002, 528 p.
3. Пахомов Н.А. *Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику*. М.: Изд. СО РАН, 2011, 262 с.
4. Baranchikov A.Y., Ivanov V.K., Tretyakov Yu.D. Sonochemical synthesis of inorganic materials. *Russian Chemical Reviews*, 2007, no. 2, p. 133 – 152.
5. Wang H., Zhu J.-J., Zhu J.-M., Liao X.-H., Xu S., Dinga T., Chen H.-Y. Preparation of nanocrystalline ceria particles by sonochemical and microwave assisted heating methods. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002, v. 4, p. 3794 – 3799.
6. Yin L., Wang Y., Pang G., Kolytyn Y., Gedanken A. Sonochemical synthesis of cerium oxide nanoparticles – effect of additives and quantum size effect. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, v. 246, p. 78 – 84.
7. Cau C., Guari Y., Chave T., Larionova J., Nikitenko S.I. Thermal and sonochemical synthesis of porous (Ce,Zr)O₂ mixed oxides from metal β-diketonate precursors and their catalytic activity in wet air oxidation process of formic acid. *Ultrasonic Sonochemistry*, 2014, v. 21, p. 1366 – 1373.
8. Cutler R.A., Meixner D.L., Brett T.H., Kent N.H., Dale M.T., Wilson M.A. Solid electrolytes and electrical interconnects for oxygen delivery devices. *Solid State Ionics*, 2005, v. 176, p. 2589 – 2598.
9. Pikalova E.Yu., Maragou V.I., Demin A.K., Murashkina A.A., Tsiakaras P.E. Synthesis and electrophysical properties of (1-x)Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ} + xTiO₂ (x = 0 – 0,06) solid-state solutions. *Solid State Ionics*, 2008, v. 179, p. 1557 – 1561.
10. Sal'nikov V.V., Pikalova E.Yu., Proshina A.V., Pankratov A.A. Effect of sintering temperature on microstructure, electric and optical properties of Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ} + 2 mol % TiO₂. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2009, no. 5, p. 548 – 553.
11. Du N., Zhang H., Chen B., Ma X., Yang D. Ligand-free self-assembly of ceria nanocrystals into nanorods by oriented attachment at low temperature. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, v.111, p. 12677 – 12680.
12. Ivanov V.K., Polezhaeva O.S., Kopitsa G.P., Fedorov P.P., Pranzas K., Runov V.V. Specifics of high-temperature coarsening of ceria nanoparticles. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, no. 11, p. 1689 – 1696.
13. Zagaynov I.V., Kutsev S.V. Formation of mesoporous nanocrystalline ceria from cerium nitrate, acetate or acetylacetonate. *Applied Nanoscience*, 2014, v. 4, p. 339 – 345.

References

1. Wu Z., Li M., Overbury S.H. On the structure dependence of CO oxidation over CeO₂ nanocrystals with well-defined surface planes. *Journal of Catalysis*, 2012, vol. 285, pp. 61 – 73.
2. Trovarelli A. *Catalysis by ceria and related materials*. World Scientific Publishing Company, 2002, 528 p.

- Pakhomov, N.A. Nauchnye osnovy prigotovleniya katalizatorov: vvedenie v teoriyu i praktiku (Scientific Bases of Preparation of Catalysts: Introduction to the Theory and Practice). Novosibirsk: Sib. Otd. Ross. Akad. Nauk, 2011. 262 s.
- Baranchikov A.Y., Ivanov V.K., Tretyakov Yu.D. Sonochemical synthesis of inorganic materials. Russian Chemical Reviews, 2007, no. 2, pp. 133 – 152.
- Wang H., Zhu J.-J., Zhu J.-M., Liao X.-H., Xu S., Dinga T., Chen H.-Y. Preparation of nanocrystalline ceria particles by sonochemical and microwave assisted heating methods. Physical Chemistry Chemical Physics, 2002, vol. 4, pp. 3794 – 3799.
- Yin L., Wang Y., Pang G., Kolytyn Y., Gedanken A. Sonochemical synthesis of cerium oxide nanoparticles – effect of additives and quantum size effect. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, v. 246, pp. 78 – 84.
- Cau C., Guari Y., Chave T., Larionova J., Nikitenko S.I. Thermal and sonochemical synthesis of porous (Ce,Zr)O₂ mixed oxides from metal β-diketonate precursors and their catalytic activity in wet air oxidation process of formic acid. Ultrasonic Sonochemistry, 2014, vol. 21, pp. 1366 – 1373.
- Cutler R.A., Meixner D.L., Brett T.H., Kent N.H., Dale M.T., Wilson M.A. Solid electrolytes and electrical interconnects for oxygen delivery devices. Solid State Ionics, 2005, vol. 176, pp. 2589 – 2598.
- Pikalova E.Yu., Maragou V.I., Demin A.K., Murashkina A.A., Tsiakaras P.E. Synthesis and electrophysical properties of (1-x)Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}+xTiO₂ (x=0–0.06) solid-state solutions. Solid State Ionics, 2008, vol. 179, pp. 1557 – 1561.
- Sal'nikov V.V., Pikalova E.Yu., Proshina A.V., Pankratov A.A. Effect of sintering temperature on microstructure, electric and optical properties of Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}+2 mol % TiO₂. Russian Journal of Electrochemistry, 2009, no. 5, pp. 548 – 553.
- Du N., Zhang H., Chen B., Ma X., Yang D. Ligand-free self-assembly of ceria nanocrystals into nanorods by oriented attachment at low temperature. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, v.111, pp. 12677 – 12680.
- Ivanov V.K., Polezhaeva O.S., Kopitsa G.P., Fedorov P.P., Pranzas K., Runov V.V. Specifics of high-temperature coarsening of ceria nanoparticles. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2009, no. 11, pp. 1689 – 1696.
- Zagaynov I.V., Kutsev S.V. Formation of mesoporous nanocrystalline ceria from cerium nitrate, acetate or acetyl-acetate. Applied Nanoscience, 2014, v. 4, pp. 339 – 345.

Статья поступила в редакцию 10.10.2014 г.

Загайнов Игорь Валерьевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119991 Москва, ГСП-1, Ленинский пр. 49), кандидат химических наук, научный сотрудник, специалист в области разработки катализаторов экологического назначения. E-mail: igorscience@gmail.com.

Кульбакин Игорь Валерьевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (Москва), кандидат химических наук, научный сотрудник, специалист в области химии новых функциональных керамических и композиционных материалов, неорганического мембранного материаловедения. E-mail: ivkulbakin@mail.ru.

Климашин Антон Алексеевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (Москва), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области высокотемпературного окисления металлов и термического анализа. E-mail: klim@imet.ac.ru.

Synthesis of mesoporous nanocrystalline powder of $Gd_{0.1}Ti_{0.1}Zr_{0.1}Ce_{0.7}O_2$

I. V. Zagaynov, I. V. Kulbakin, A. A. Klimashin

Mesoporous nanocrystalline powder of solid solution based on ceria was prepared by co-precipitation of initial inorganic salts by aqueous ammonia using sonication followed by calcination at temperature of 150 – 900 °C. Obtained samples were investigated by SEM, TEM, XRD, N_2 -adsorption, TG-DSC, FTIR. It was shown that the obtained powders have the cubic fluorite-type phase, wherein the average particle size ranged from 7 to 20 nm, and specific surface area was from 10 to 110 m^2/g , depending on the calcination temperature. It has been established that with increasing calcination temperature from 150 to 900 °C the evolution of porous structures was investigated: the disappearance of the pore diameter of 2 – 4 nm and the advent of the larger pore diameter of 20 – 80 nm, which was apparently due to the agglomeration and growth of nanoparticles. The promising of application of ultrasonic treatment (sonochemical method) have been demonstrated for the synthesis of nanoparticles of a given shape and size.

Keywords: ceria, mesopores, nanoparticles, solid solution.

Zagaynov Igor — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science (119991 Russia, Moscow, Leninskiy pr., 49), PhD, researcher. Specialist in the design of catalysts for environmental application. E-mail: igorscience@gmail.com.

Kulbakin Igor — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science (119991 Russia, Moscow, Leninskiy pr., 49), PhD, researcher. Specialist in chemistry of new functional ceramic and composite materials, inorganic membrane materials science. E-mail: ivkulbakin@mail.ru.

Klimashin Anton — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science (119991 Russia, Moscow, Leninskiy pr., 49), PhD, senior researcher. Specialist in the high-temperature oxidation of metals and thermal analysis. E-mail: klim@imet.ac.ru.