

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, ДОПИРОВАННОГО РЗЭ

© 2010 О. С. Полежаева, Е. А. Долгополова, А. Е. Баранчиков, В. К. Иванов, Ю. Д. Третьяков

*Институт общей и неорганической химии РАН им. Н. С. Курнакова,
Ленинский пр-т 31, 119991 Москва, ГСП-1, Россия*

Поступила в редакцию: 26.04.2010 г.

Аннотация. Методом гомогенного гидролиза в присутствии гексаметилентетрамина получены нанокристаллические (<10 нм) твердые растворы на основе диоксида церия, допированные РЗЭ (Pr, Nd, Sm, Eu, Yb) в различной концентрации (5—20 мол. %). Установлено, что увеличение концентрации допантов от 0 до 20 мольных процентов приводит к значительному уменьшению размеров частиц (от ~ 7 вплоть до 4 нм), а также к линейному изменению параметра кристаллической решетки в соответствии с законом Вегарда.

Ключевые слова: гомогенный гидролиз, диоксид церия, твердые растворы, параметр кристаллической решетки

ВВЕДЕНИЕ

Нанокристаллический диоксид церия (CeO_{2-x}) и материалы на его основе находят широкое применение вследствие своих уникальных физико-химических свойств. Диоксид церия входит в состав защитных покрытий, трехмаршрутных катализаторов, сенсорных устройств, биомедицинских препаратов и т.д. Концентрация кислородных вакансий и кислородная проводимость диоксида церия могут быть увеличены за счет допирования элементами другой валентности, в том числе лантанидами; соответствующие твердые растворы ($\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$) являются одними из наиболее перспективных материалов электролитов в твердоотопивных элементах. Показано [1—3], что твердые растворы $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$ могут быть получены в широком диапазоне концентраций допантов, причем увеличение концентрации последних приводит к увеличению ионной проводимости. Максимальная проводимость наблюдается для твердых растворов CeO_2 — Sm_2O_3 .

К настоящему времени существуют значительное число методов получения твердых растворов на основе диоксида церия в макроразмерном состоянии. Традиционно для синтеза $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$ используют твердофазные реакции, протекающие при достаточно высоких температурах. В последние годы достаточно широкое распространение получили также методы синтеза допированного диоксида церия из водных растворов, в первую очередь основанные на непосредственном соосаждении

диоксида церия и гидроксидов РЗЭ из смесей растворов солей церия (III) или (IV) с растворами солей лантанидов при добавлении сильных оснований и последующей термической и/или гидротермальной обработке осадков.

Гринблатт и соавт. [4] методом гидротермальной обработки соосажденных гидроксидов РЗЭ синтезировали ряд твердых растворов на основе диоксида церия, допированного редкоземельными элементами, в широком диапазоне концентраций допанта. Установлено, что осаждение катионов в выбранных условиях происходит количественно. Было показано, что полученные твердые растворы (Ce/La, Ce/Nd, Ce/Gd, Ce/Sm и т.д.) представляют собой дисперсные порошки с размером частиц от 25 до 50 нм. В работе [4] показана возможность получения плотной керамики (на основе выпеченных твердых растворов) при достаточно низких температурах (900—1300° С), а также исследована ионная и электронная проводимость полученных материалов. Авторы [5] методом гидротермальной обработки смеси гидроксосоединений церия и европия, осажденных раствором аммиака, был получен ряд твердых растворов с концентрацией европия в диапазоне 0—25 %. Размер частиц полученных твердых растворов составил 25—55 нм; увеличение продолжительности гидротермальной обработки вело к дополнительному росту частиц. Схожий метод был использован в работе [6] для получения целого ряда твердых

растворов ($\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{1-\delta}$, $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{1-\delta}$ и $\text{Ce}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{2-\delta}$).

Для получения твердых растворов на основе диоксида церия в наноразмерном состоянии в последние годы используют также метод гомогенного соосаждения в присутствии гексаметилентетрамина (ГМТА). В работе [7] методом гомогенного гидролиза в присутствии ГМТА получали твердые растворы на основе диоксида церия, допированного празеодимом. Синтез проводили из водных растворов нитрата церия(III) (0.005—0.02 М) и хлорида празеодима (0.001—0.005 М) в присутствии 0.05М ГМТА при температуре 100° С. С увеличением концентрации исходного раствора нитрата церия(III) (0.001—0.01 М) средний размер частиц возрастал от 8,1 до 14,9 нм.

Аналогичным методом были получены твердые растворы диоксида церия, допированного гадолинием и самарием [8]. Авторы утверждают, что достоинством данной методики является то, что дальнейшая термическая обработка при низких температурах (400° С) способствует лучшей кристаллизации, не приводящей к увеличению размера частиц (6 нм). Установлено, что максимальный уровень допирования диоксида церия ионами Sm^{3+} составляет 22 %, а ионами Gd^{3+} — 24,4 %.

Таким образом, имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о том, что метод гомогенного гидролиза позволяет синтезировать нанокристаллические твердые растворы на основе диоксида церия с наименьшим размером частиц. В связи с этим, в настоящей работе была впервые исследована возможность получения широкого круга нанокристаллических твердых растворов диоксида церия с различным содержанием лантанидов гомогенным гидролизом водных растворов $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ и $\text{R}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (R = Nd, Pr, Eu, Sm, Yb).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления исходных растворов использовали $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (х.ч.), $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) и гексаметилентетрамин (х.ч.).

Синтез твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$ проводили из смешанных водных растворов, содержащих гексанитратоцерат (IV) аммония, нитрат соли РЗЭ и ГМТА, при этом мольное соотношение реагентов в конечных растворах составляло $\text{Ce} : \text{Me} : \text{ГМТА} = (1-x) : x : 10$. Концентрация исходного раствора ГМТА составила 0.220 М. Растворы термостатировали при 90° С в течение 1 часа. Образовавшиеся

осадки четырежды промывали дистиллированной водой, центрифугировали (6 000 об/мин.) и сушили при 50° С в течение 24 ч.

Микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе Leo912 AB Omega при ускоряющем напряжении 100 кВ (увеличение до $\times 500000$).

Мольное соотношение $\text{Ce} : \text{РЗЭ}$ в твердых растворах определяли с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6380LA, оснащенного микрозондовым анализатором EX-54175 JMH.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение) при скорости вращения гониометра 2° 2 θ /мин. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JCPDS. Расчет размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) образцов диоксида церия проводили по формуле Шеррера:

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{hkl}(2\theta) \cdot \cos(\theta_0)}, \quad (1)$$

где θ_0 — положение максимума пика, λ — длина волны рентгеновского излучения $\text{Cu}_{K\alpha}$ (0,154056 нм), $\beta_{hkl}(2\theta)$ — истинное физическое уширение дифракционного максимума. Значение постоянной Шеррера (K) принимали равным 1.

Величину физического уширения рассчитывали по формуле:

$$\beta_{hkl} = \beta - s, \quad (2)$$

где β — полная ширина рентгеновского пика на его полувысоте, s — инструментальное уширение ($0,09 \pm 0,01^\circ 2\theta$). Вклад микродеформаций в уширение дифракционных максимумов не учитывали. В качестве эталонного образца для определения инструментального уширения использовали стандартный образец CeO_2 (NIST SRM 674).

Для определения значения β после вычета фона проводили математическое описание профиля рентгеновских пиков (111) и (200) в интервале 20—40° 2 θ псевдо-функцией Фойгта:

$$V(\theta) = \frac{2cA}{\pi} \left[\frac{\omega_L}{4(\theta - \theta_0)^2 + \omega_L^2} \right] + \frac{2(1-c)A}{\omega_G} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[-\frac{4 \ln 2 (\theta - \theta_0)^2}{\omega_G^2} \right], \quad (3)$$

где ω_L , ω_G — параметры функций Лоренца и Гаусса, соответственно ($\omega_L = \omega_G = \beta$), A — нормирующая

щий множитель, c — относительный вклад функции Лоренца в общую интенсивность отражения.

Вычисленные по величинам $\beta_{111}(2\theta)$ и $\beta_{200}(2\theta)$ значения D_{hkl} отличались не более, чем на 0.2 нм. В качестве размера ОКР использовали среднее арифметическое между D_{111} и D_{200} .

Уточнение параметров элементарной ячейки образцов допированного диоксида церия по методу Ритвельда проводили с использованием программного обеспечения JANA2000 [9]. Профиль рентгеновских пиков описывали псевдо-функциями Фойгта в интервале 15—90° 2θ с учетом немонохроматичности излучения ($Cu_{K\alpha 1}$ и $Cu_{K\alpha 2}$). Линии фона аппроксимировали полиномами Чебышева 15 степени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам РФА, все полученные материалы являются однофазными и обладают кристаллической структурой флюорита (пространственная группа $Fm\bar{3}m$). Дифракционные максимумы, отвечающие оксо- и гидроксо соединениям РЗЭ (Nd, Pr, Sm, Eu, Yb), на дифрактограммах отсутствуют. По мере увеличения номинальной степени допирования от 0 до 20 % наблюдается смещение положения дифракционных максимумов в сторону меньших (для Nd, Pr, Sm, Eu) и больших (Yb) углов, соответственно, что свидетельствует о

вхождении ионов РЗЭ в кристаллическую решетку диоксида церия.

На рис. 1 приведены зависимости параметра кристаллической ячейки $Ce_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ от номинального содержания допирующего агента, определенные при уточнении кристаллической структуры твердых растворов по методу Ритвельда. Видно, что полученные зависимости являются линейными, т.е. соответствуют правилу Vegard для твердых растворов. Более того, экспериментальные данные для $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-\delta}$ и $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ удовлетворительно описываются корреляционным уравнением [10], характеризующим влияние уровня допирования на параметры ячеек крупнокристаллических твердых растворов на основе диоксида церия:

$$a = 0,5413 + (0,0220\Delta r + 0,00015) \cdot m, \quad (3)$$

где a — параметр ячейки твердого раствора, Δr — разность ионных радиусов R^{3+} и Ce^{4+} , m — мольная доля допанта.

Для твердых растворов, содержащих Sm, Eu и Yb, наблюдается некоторое отклонение экспериментально определенных значений a от вычисленных по модели [10].

Согласно результатам рентгеноспектрального микроанализа (табл. 1), в состав образцов $Ce_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ входят соответствующие катионы РЗЭ, причем по мере увеличения концентрации РЗЭ в

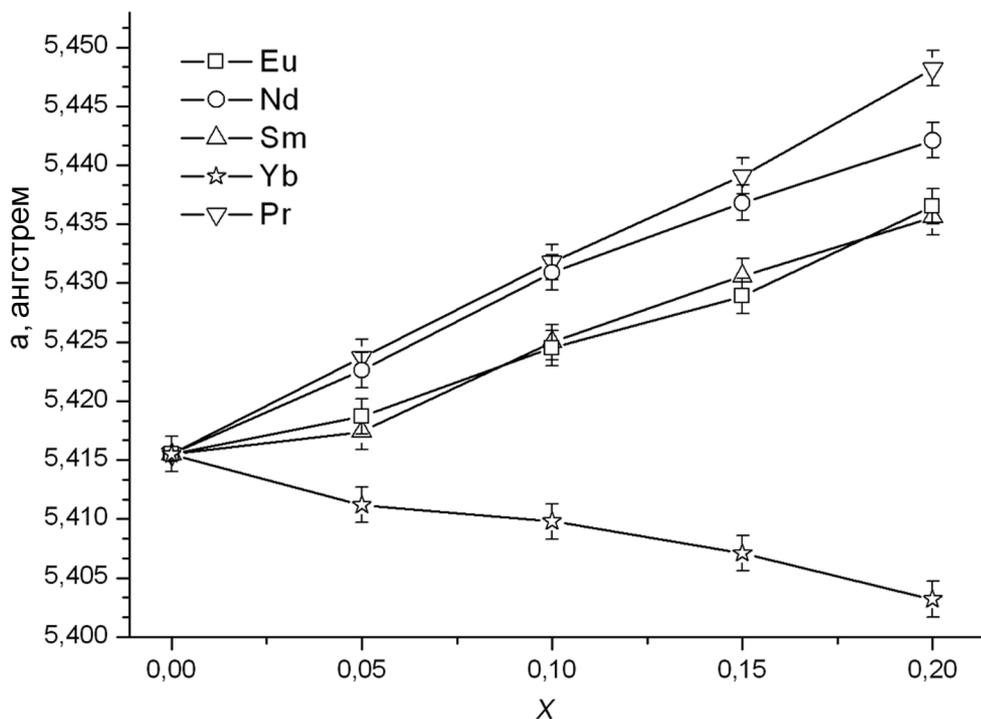


Рис. 1. Зависимости параметров элементарных ячеек нанокристаллических твердых растворов $Ce_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ ($R = Pr, Nd, Sm, Eu, Yb$) от номинального содержания допантов

Таблица 1. Результаты элементного анализа нанокристаллических твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-d}$ (Sm, Eu, Yb) методом РСМА

Допант	Номинальное значение x	Значение x по данным РСМА
Sm	0,05	$0,034 \pm 0,013$
	0,10	$0,077 \pm 0,015$
	0,15	$0,144 \pm 0,010$
	0,20	$0,163 \pm 0,017$
Eu	0,05	$0,051 \pm 0,018$
	0,10	$0,088 \pm 0,014$
	0,15	$0,145 \pm 0,09$
	0,20	$0,169 \pm 0,09$
Yb	0,05	$0,043 \pm 0,018$
	0,10	$0,091 \pm 0,015$
	0,15	$0,139 \pm 0,013$
	0,20	$0,178 \pm 0,011$

исходных водных растворах их содержание в твердых растворах также увеличивается. Вместе с тем (табл. 1), найденные концентрации РЗЭ в твердых растворах несколько отличаются от номинального значений (в сторону уменьшения). Для таких элементов, как Nd и Pr, использование рентгеноспектрального микроанализа для количественного определения состава соответствующих твердых растворов на основе диоксида церия малоинформативно, поскольку L -линии в спектрах этих элементов накладываются на соответствующие линии церия. Вместе с тем, данные РСМА свидетельствуют о том, что увеличение номинального содержания Pr и Nd в твердых растворах также ведет к закономерному увеличению интенсивности линий этих элементов в рентгеновских спектрах. Следует отметить, что соотношение катионов (R:Ce) остается постоянным по всему объему образцов.

Анализ уширений дифракционных максимумов (111) и (200) свидетельствует о том, что полученные порошки являются нанокристаллическими. На основании данных рентгенофазового анализа были рассчитаны размеры частиц и построены зависимости вида «размер частиц — концентрации допирующих элементов» (Pr, Nd, Sm, Eu, Yb). Видно (см. рис. 2), что при увеличении концентрации РЗЭ от 0 до 20 мольных процентов размер частиц уменьшается практически вдвое (от 7 до 4 нм). Можно

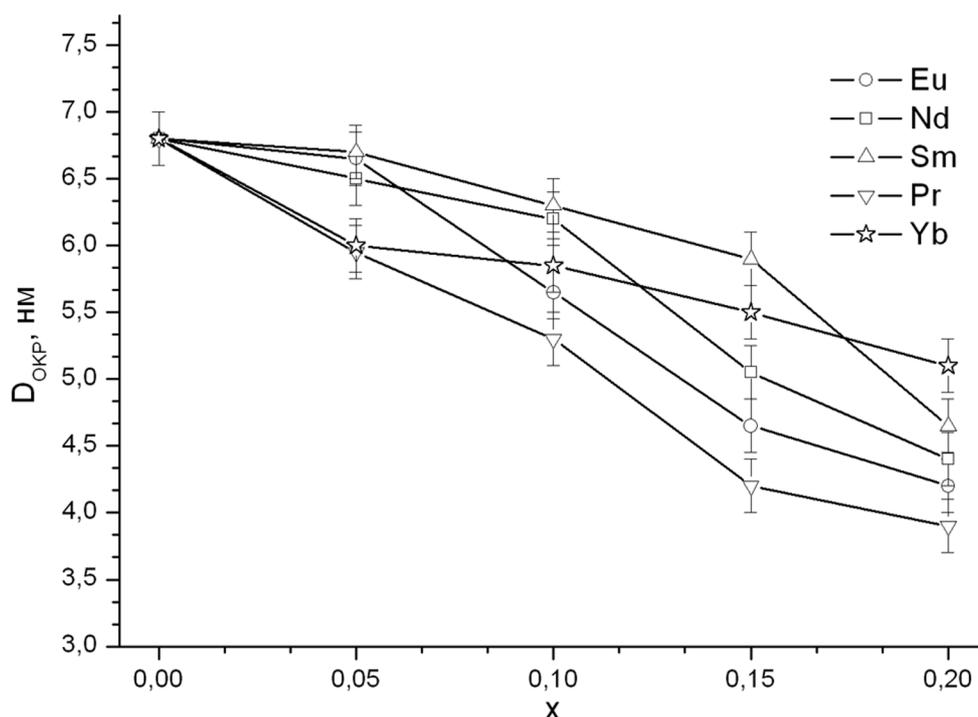


Рис. 2. Зависимости размеров частиц твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-d}$ (R = Pr, Nd, Sm, Eu, Yb) от номинального содержания допантов

предположить, что этот эффект обусловлен частичной сегрегацией допантов на поверхности формирующихся кристаллитов $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$, приводящей к ограничению их роста. Указанная тенденция уменьшения размеров частиц с увеличением степени допирования подтверждается данными ПЭМ, свидетельствующими также о высокой степени агрегированности наночастиц. На рис. 3 в качестве примера представлены микрофотографии твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{2-\delta}$ (где $x = 0,05$ (А) и $x = 0,2$ (Б)),

$\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-\delta}$ (где $x = 0,05$ (В) и $x = 0,2$ (Г)). Видно, что вне зависимости от степени допирования наночастицы твердых растворов не имеют выраженной огранки. Данные электронной дифракции дополнительно свидетельствуют о высокой степени кристалличности твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$.

Таким образом, в настоящей работе методом гомогенного гидролиза в присутствии гексаметилентетрамина впервые получены твердые растворы $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$ (Pr, Nd, Sm, Eu, Yb) ($x = 0—0,2$) с раз-

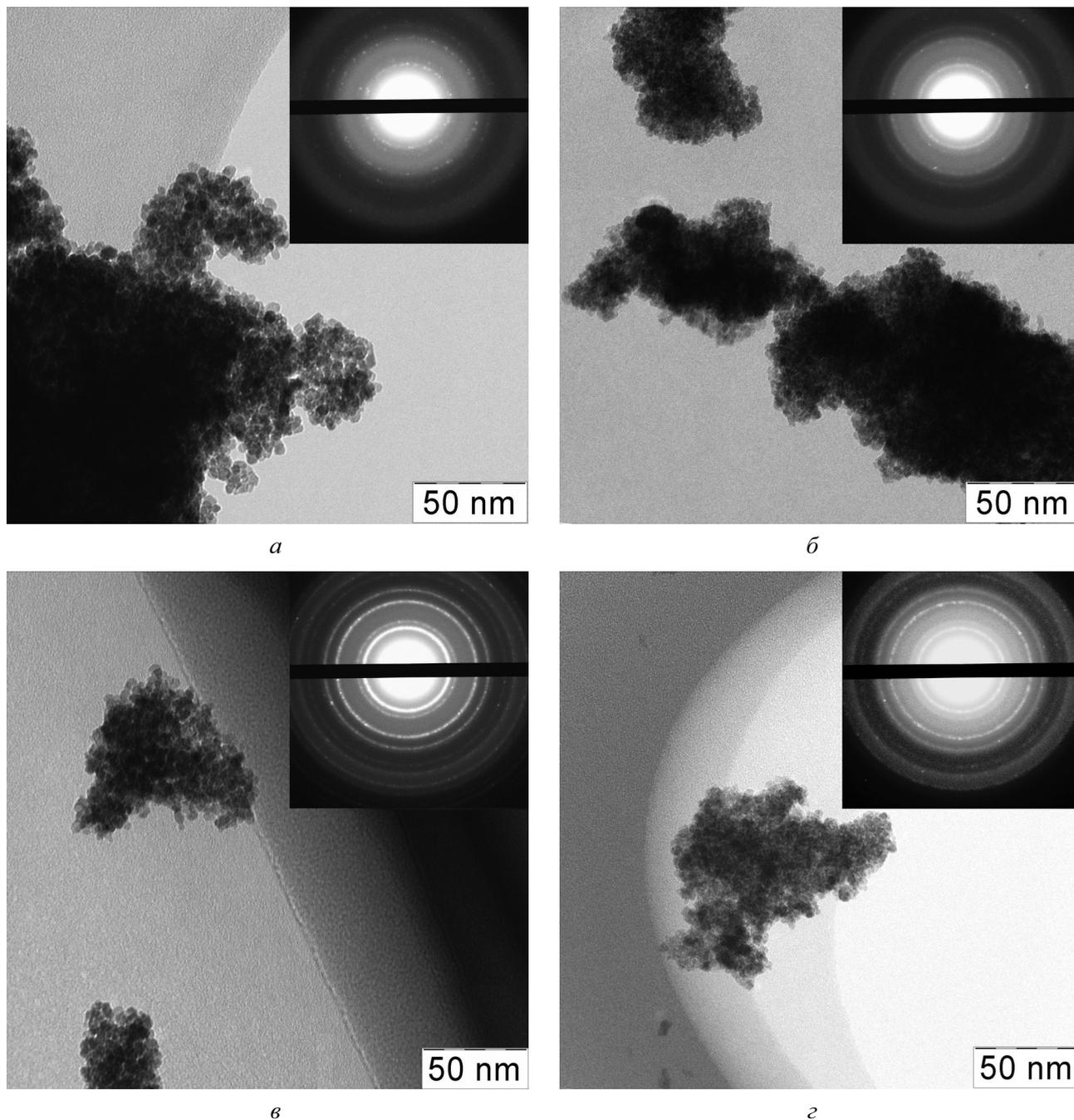


Рис. 3. Микрофотографии нанокристаллических твердых растворов $\text{Ce}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ (а), $\text{Ce}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (б), $\text{Ce}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ (в) и $\text{Ce}_{0,8}\text{Yb}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (г)

мерами частиц до 5—10 нм. Показано, что мольное соотношение катионов в твердых растворах соответствует соотношению катионов в исходных растворах солей, при этом увеличение содержания допантов приводит к практически двукратному уменьшению размеров наночастиц.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ для молодых ученых (проект МК-4829.2010.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kharton V. V., Figueiredo F. M., Navarro L. et al.* // J. Mater. Sci. 2001. V. 36. P. 1105.
2. *Anjana P. S., Joseph T., Mailadil T. S.* // J. All. Comp. 2010. V. 490. P. 208.
3. *Jud E., Gauckler L.-J.* // J. Electroceram. 2005. V. 15. P. 159.
4. *Dikmen S.* Hydrothermal synthesis and properties of ceria-based solid solutions as solid electrolytes for potential solid oxide fuel cell application low dimension materials. PhD Thesis, Rutgers Univ. 2005. 195 p.
5. *Shuk P., Greenblatt M., Croft M.* // J. All. Comp. 2000. V. 303—304. P. 465.
6. *Zhou H-P., Si R., Song W.-G., et al.* // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 2475.
7. *Rojas T. C., Ocana M.* // Scripta Mater. 2002. V. 46. P. 655.
8. *Li J-G., Wang Y., Ikegami T., et al.* // Mater. Sci. Eng. B. 2005. V. 121. P. 54.
9. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* Jana 2006. The crystallographic computing system. 2006. Institute of Physics, Praha, Czech Republic.
10. *Kim D.-J.* // J. Am. Ceram. Soc. 1989. V. 72. P. 1415.

Иванов Владимир Константинович — ведущий научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии РАН; тел.: (495) 6338534; e-mail: van@igic.ras.ru

Ivanov Vladimir K. — leading scientific employee, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS; tel.: (495) 6338534; e-mail: van@igic.ras.ru

Полезжаева Ольга Сергеевна — научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии РАН; тел.: (495) 6338534; e-mail: polezhaeva.olga@gmail.com

Polezhaeva Olga S. — researcher, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, tel.: (495) 6338534; e-mail: polezhaeva.olga@gmail.com

Долгополова Екатерина Андреевна — студент, Факультет наук о материалах Московского государственного университета; тел.: (495) 6338534

Dolgoplova Ekaterina A. — student, Department of Material Science, Moscow State University; tel.: (495) 6338534

Баранчиков Александр Евгеньевич — старший научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии РАН; тел.: (495) 6338534; e-mail: a.baranchikov@yandex.ru

Baranchikov Alexander E. — senior researcher, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS; tel.: (495) 6338534; e-mail: a.baranchikov@yandex.ru

Третьяков Юрий Дмитриевич — зав. кафедрой неорганической химии химического факультета Московского государственного университета; тел.: (495) 9392074; e-mail: yudt@inorg.chem.msu.ru

Tretyakov Yuri D. — chief of the Department of Inorganic Chemistry, Department of Material Science, Moscow State University; tel.: (495) 9392074; e-mail: yudt@inorg.chem.msu.ru