

Реферат работы

Получение нанокристаллических твердых  
растворов на основе диоксида церия методом  
гомогенного гидролиза

Москва — 2010

## *Введение*

Нанокристаллический диоксид церия  $\text{CeO}_{2-\delta}$  является перспективным материалом, находящим широкое применение в высокотехнологических отраслях промышленности. В последние годы диоксид церия используется в составе защитных покрытий, поглощающих УФ-излучение, в качестве основного компонента полирующих смесей и абразивов, в том числе для химико-механической планаризации кремниевых пластин в микро- и нанoeлектронике, в сенсорных устройствах, позволяющих определять малые количества примесей в газовых смесях, в электрохромных покрытиях и др. Высокодисперсный диоксид церия и твердые растворы на его основе входят в состав трехмаршрутных катализаторов, предназначенных для эффективного дожигания выхлопных газов автомобилей, используются в реакциях селективного окисления, при дегидрогенизации спиртов и т.д. [1].

Одним из практически значимых преимуществ нанокристаллических материалов на базе диоксида церия является способность эффективно поглощать УФ излучение в сочетании с прозрачностью в видимой части спектра. Поскольку  $\text{CeO}_{2-\delta}$  обладает заметной каталитической активностью в реакциях окисления органических соединений, что может препятствовать его применению в солнцезащитных составах, рекомендовано использовать не индивидуальный диоксид церия, а твердые растворы на его основе, включая  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-\delta}$  [2]. Было установлено, что значительное снижение каталитической и фотокаталитической активности наблюдается при допировании  $\text{CeO}_{2-\delta}$  кальцием и цинком, что может быть обусловлено увеличением концентрации кислородных вакансий.

В ряде работ отмечалась возможность использования нанокристаллического  $\text{CeO}_{2-\delta}$  в биомедицинских приложениях [3]; так, например, введение микроколичеств диоксида церия в сетчатку глаза в существенной степени ослабляет негативное воздействие УФ-облучения на фоторецепторные клетки; наночастицы  $\text{CeO}_{2-\delta}$  значительно повышают жизнеспособность клеток головного мозга. Было установлено, что при уменьшении размера частиц  $\text{CeO}_{2-\delta}$  их биоактивность существенно возрастает. Наблюдаемое влияние размерного фактора на биоактивность порошков нанокристаллического  $\text{CeO}_{2-\delta}$  также может быть объяснено увеличением объемной и поверхностной нестехиометрии наночастиц  $\text{CeO}_{2-\delta}$  с уменьшением их размеров. Дополнительной кислородной нестехиометрии можно добиться допированием диоксида церия элементами со степенью окисления +3, в частности РЗЭ, что приведет к увеличению биологической активности  $\text{CeO}_{2-\delta}$ .

## 1. Диоксид церия: структура и основные свойства

Церий, обладающий электронной конфигурацией  $4f^2 5d^0 6s^2$ , может находиться в двух степенях окисления - +3 и +4 - и образует с кислородом два основных соединения фиксированного состава ( $\text{CeO}_2$  и  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ), ряд промежуточных соединений ( $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$ ,  $\text{Ce}_9\text{O}_{16}$  и  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$ ), а также фазы переменного состава. Диоксид церия имеет кубическую гранецентрированную решетку (структурный тип флюорита, пространственная группа  $Fm\bar{3}m$  (JCPDS 34-394)) с параметром элементарной ячейки  $a=5,411\text{\AA}$ , на ячейку приходится 4 формульных единицы (рис. 1). В этой структуре каждый катион церия окружен восемью ближайшими эквивалентными кислородными анионами, а каждый анион тетраэдрически координирован 4 катионами.

Чистый диоксид церия – вещество бледно-желтого цвета. Такая окраска, вероятно, обусловлена переносом заряда  $\text{Ce(IV)}-\text{O(II)}$ . Структура диоксида церия допускает значительное изменение степени окисления металла без изменения структуры, особенно при повышенных температурах. В этом случае  $\text{CeO}_{2-\delta}$  приобретает синюю окраску, переходящую при сильном отклонении от стехиометрии почти в черную. Цвет диоксида церия зависит также и от присутствия примесей других лантанидов [4].

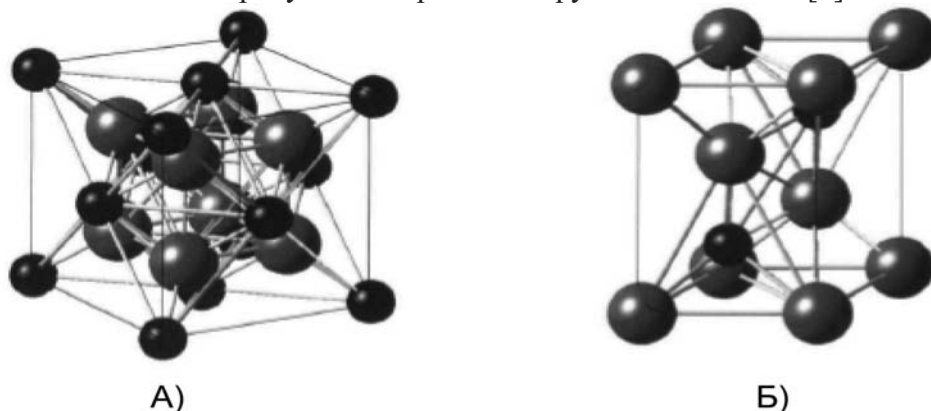


Рис.1. Кристаллическая структура диоксида церия (А) и гексагональная ячейка  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (А-тип) (Б).



Рис. 1. Кубическая ячейка оксида  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (С-тип).

Стехиометрия оксидов церия зависит от температуры и давления кислорода. Термодинамические расчеты показывают, что металлический церий нестабилен в присутствии кислорода и легко окисляется до  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  и  $\text{CeO}_2$  (табл. 1). При повышении температуры и снижении давлении кислорода диоксид церия может восстанавливаться, образуя целый ряд кислород-дефицитных нестехиометрических оксидов  $\text{CeO}_{2-\delta}$  с флюоритоподобной структурой. При понижении температуры эти оксиды образуют высокоорганизованные флюоритоподобные сверхструктуры, которые могут быть описаны

общей формулой  $Ce_nO_{2n-2m}$  [5]. Все известные на данный момент промежуточные оксиды церия с соотношением между металлом и кислородом  $Ce_nO_{2n-2m}$  представлены в табл.1 [5].

Табл. 1. Некоторые термодинамические данные для оксидов церия [5].

Реакция	$\Delta H^\circ_{298}$ , кДж/моль	$\Delta G^\circ_{298}$ , кДж/моль	$S^\circ_{298}$ , Дж/моль
$Ce + O_2 = CeO_2$	-1089	-1025	61.5
$2Ce + 1.5O_2 = Ce_2O_3$	-1796	-1708	152
$CeO_{1.5} + 0.25O_2 = CeO_2$	-191	-172	-

Одним из важных факторов, которые следует рассматривать при интерпретации дефектной структуры, - это изменение параметров решетки в зависимости от нестехиометрии. Параметр кристаллической решетки  $CeO_{2-\delta}$  увеличивается с ростом отклонения от стехиометрии. Эта зависимость легко объяснима, если при соответствующих отклонениях состава оксида от стехиометрического преобладающими дефектами будут междоузельные ионы церия.

С уменьшением размеров частиц параметры элементарных ячеек многих веществ (например, золота) уменьшаются вследствие увеличения поверхностного натяжения. Тем не менее, недавно было показано, что для некоторых оксидных соединений (включая  $CeO_{2-\delta}$ ) ситуация противоположная: параметр элементарной ячейки с уменьшением размеров частиц увеличивается. На рис. 2 приведена зависимость значений параметра элементарной ячейки от размера частиц  $CeO_{2-\delta}$ .

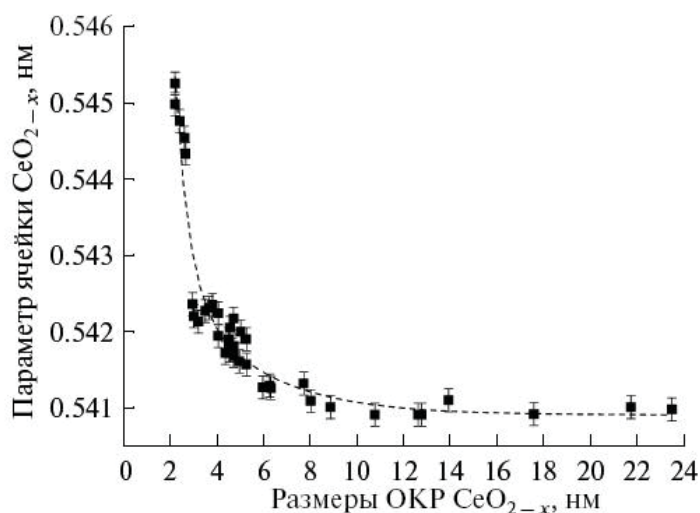


Рис. 2. Зависимость параметра элементарной ячейки от размера наночастиц  $CeO_{2-\delta}$  [6].

Отмечено, что наблюдаемое увеличение размера ячейки с уменьшением размеров частиц вызвано частичным удалением атомов кислорода в поверхностном слое частиц из соответствующих кристаллографических позиций с образованием кислородных вакансий, что сопровождается одновременным снижением эффективной степени окисления церия. Согласно результатам моделирования [7], критический размер частиц  $CeO_{2-\delta}$ , при котором должен наблюдаться полный переход  $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ , составляет 1.9 нм. Величина кислородной нестехиометрии нанокристаллического диоксида церия в значительной степени определяется размерным фактором. Изменение кислородной нестехиометрии  $CeO_{2-\delta}$  непосредственно сказывается на электронных свойствах диоксида церия, приобретающего благодаря этому свойства широкозонного полупроводника. Вместе с тем необходимо учитывать, что ширина запрещенной зоны наночастиц  $CeO_{2-\delta}$  может определяться не только

их размером, но и условиями получения, дополнительно сказывающимися на кислородной нестехиометрии диоксида церия.

### **2.1. Методы получения твердых растворов на основе диоксида церия**

К настоящему времени существуют значительное число методов получения твердых растворов на основе диоксида церия в макроразмерном состоянии, включая методы синтеза из твердой и жидкой фаз. Традиционно для синтеза твердых растворов используют твердофазные реакции, протекающие при достаточно высоких температурах. В последнее время наибольшее распространение получили жидкофазные методы синтеза допированного диоксида церия из водных сред, в первую очередь непосредственное соосаждение диоксида церия из растворов солей церия(III) и (IV) с растворами трехвалентных металлов при добавлении растворов сильных оснований с последующей термической и/или гидротермальной обработкой осадков. Тем не менее, перечисленные методы не позволяют варьировать в широком диапазоне химический состав и размер кристаллитов или требуют достаточно высоких температур.

Гринблатт и соавт. [8] 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 образованные 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 показана возможность получения плотной керамики на основе вышеперечисленных твердых растворов при достаточно низких температурах (900-1300°C), а также исследована ионная и электронная проводимость полученных материалов. Авторы [9] методом гидротермальной обработки смеси гидроксосоединений церия и европия, осажденных раствором аммиака, получили ряд твердых растворов с концентрацией европия 0-0,25%. Размер частиц полученных твердых растворов составил 25-55 нм; увеличение продолжительности гидротермальной обработки вело к дополнительному росту частиц. Схожий метод был использован в работе [10] для получения целого ряда твердых растворов ( $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ,  $Ce_{1-x}Cd_xO_{1-x/2}$ ,  $Ce_{1-x}Sm_xO_{1-x/2}$  и  $Ce_{1-x}Sn_xO_2$ ). Методика синтеза состояла из двух частей: на первом этапе проводили соосаждение гидратированных оксидов из растворов металлов раствором  $NH_3$ ; на втором этапе к полученным осадкам добавляли смесь олеиновой кислоты и олеиламина в различном мольном соотношении и нагревали в атмосфере аргона до 300-330°C в течение 30-60 мин. Согласно полученным результатам, размеры частиц варьируют от 4-5 до 15 нм в зависимости от мольного соотношения органических реагентов. Установлено, что порошки  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  показывают высокую каталитическую активность в реакции дожигания угарного газа. Показано, что продуктами синтеза являются гомогенные твердые растворы, обладающие термической стабильностью при высоких температурах. Можно предположить, что данный метод синтеза может быть перспективным для получения композитов иного состава. В работе [11] авторы исследовали эволюцию микроструктуры частично стабилизированных твердых растворов  $ZrO_2-CeO_2$  и  $HfO_2-CeO_2$ , полученных методом соосаждения, а также изучили возможность применения криохимической технологии для получения слабоагломерированных порошков твердых растворов. Синтез твердых растворов проводили методом осаждения раствором аммиака ( $C=1,5$  М), поддерживая значение  $pH > 9$ . Полученные ксерогели подвергали дальнейшей термической обработке от 350 до 1200 °C. Установлено, что в указанном температурном интервале процессы рекристаллизации и рост зерен происходят крайне медленно: средний размер (d) кристаллов твердых растворов  $ZrO_2-CeO_2$  возрастает от 5 до 30 нм, а  $HfO_2-CeO_2$  – от 4 до 17 нм. При охлаждении твердых растворов ( $x \leq 10\%$ ) наблюдается диспропорционирование твердых растворов на тетрагональную (с большим содержанием церия) и моноклинную модификации, количество последней возрастает с понижением температуры.

В работе [12] твердые растворы на основе диоксида церия, допированные гадолинием и самарием были синтезированы путем нагревания смеси растворов РЗЭ в присутствие глицина до 250°C и дальнейшей термической обработки (600°C). Установлено, что мольное соотношение Ce/Gd и Ce/Sm в продуктах синтеза соответствует соотношению катионов в исходных растворах, при этом допирование CeO<sub>2-δ</sub> ионами редкоземельных металлов приводит к получению более высокодисперсных продуктов (8-13 нм). Авторы исследовали фрактальную размерность поверхности полученных образцов и показали, повышение концентрации допирующего реагента (от 10 до 20 мол%) приводит к увеличению фрактальной размерности образцов (D<sub>s</sub>) от 2,6 до 2,85 и как утверждают авторы, увеличению способности к спеканию.

В последнее время для получения твердых растворов на основе диоксида церия в наноразмерном состоянии используют метод соосаждения в присутствии лимонной кислоты (т.н. цитратный метод) с дальнейшей термической обработкой. В работе [13] авторы получали твердые растворы в наноразмерном состоянии путем предварительного растворения сверхчистого Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> в небольшом количестве азотной кислоты; затем в полученный раствор нитрата празеодима(III) добавляли раствор нитрата церия(III) в заданном мольном соотношении (1:4) и смешивали с раствором лимонной кислоты, смесь нагревали при 80°C в течение нескольких часов. Полученный осадок подвергали термической обработке в различных условиях (см. схему 1). Установлено, что Ce<sub>0,8</sub>Pr<sub>0,2</sub>O<sub>y</sub> окончательно формировался после термической обработки в среде азота. Размер получаемых частиц составлял от 10 до 40 нм в зависимости от условий отжига.

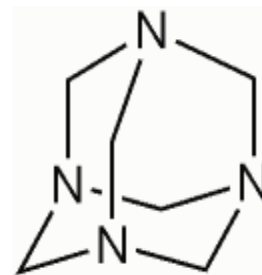


Схема 1. Синтез твердого раствора Ce<sub>0,8</sub>Pr<sub>0,2</sub>O<sub>y</sub> цитратным методом [13].

## 2.2. Синтез CeO<sub>2-δ</sub> и твердых растворов на его основе в присутствии гексаметилентетрамина (ГМТА)

Впервые метод гомогенного осаждения был реализован в 1937 г. Виллардом и Тангом при синтезе основного сульфата алюминия [14]. К настоящему времени данный метод получил достаточно широкое распространение и применяется для получения простых и сложных оксидов, а также халькогенидов металлов. В качестве медленно гидролизующихся реагентов обычно используют мочевины и ее аналоги (тиомочевина и т.д.) и, реже, гексаметилентетрамин.

Гексаметилентетрамин (гексамин, уротропин), C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> - бесцветные кристаллы сладкого вкуса; возгоняется в вакууме выше 230°C, обугливается при 280°C. ГМТА синтезируют при взаимодействии аммиака и формальдегида в жидкой фазе:



(1)

Указанная реакция является обратимой, вследствие чего в водных растворах ГМТА подвергается медленному гидролизу с образованием гидроксида аммония; частичный гидролиз ГМТА происходит также при хранении реагента во влажной атмосфере. Указанное свойство ГМТА находит применение при синтезе дисперсных оксидов и гидратированных оксидов ряда переходных металлов, лантанидов и актинидов. В ряде работ отмечается, что использование ГМТА вместо традиционных осадителей позволяет получать оксидные нанопорошки с меньшими размерами частиц и большей удельной поверхностью. Следует отметить, что количество работ, посвященных разработке методов гомогенного осаждения в присутствии ГМТА, сравнительно невелико даже по сравнению с аналогичными работами, базирующимися на использовании мочевины.

Методика синтеза нанокристаллического диоксида церия гидролизом солей церия в присутствии гексаметилентетрамина была впервые описана в работе [15]. Для получения  $\text{CeO}_{2-\delta}$  растворы  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  (0.0375 М) и ГМТА (0.5 М) смешивали и выдерживали при комнатной температуре в течение 12 ч, после чего нагревали до 70°C. Выход целевого продукта в этих условиях достигал 70–75%, размер частиц  $\text{CeO}_{2-\delta}$  составлял около 10 нм. Окисление Ce(III) до Ce(IV), очевидно, происходило благодаря присутствию растворенного в воде кислорода. Авторы [15] отмечают, что получаемые таким образом нанопорошки обладают высокой способностью к спеканию, что косвенно свидетельствует об их слабой агрегированности. Аналогичные результаты были получены в работе [16] при спекании порошков  $\text{CeO}_{2-\delta}$ , осажденных из 0.05 М раствора  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  и 0.3 М раствора ГМТА.

Реакция гидролиза солей церия в присутствии гексаметилентетрамина положена в основу целого ряда методик синтеза нанокристаллического диоксида церия. Авторами было показано, что размер наночастиц  $\text{CeO}_{2-\delta}$  зависит от продолжительности реакции, причем зависимость имеет практически линейный характер. Динамика роста частиц  $\text{CeO}_{2-\delta}$  определяется и другими факторами, в том числе температурой проведения реакции и мольным соотношением исходных реагентов [16]. Варьирование условий синтеза позволяет в широких пределах изменять размеры (от 10 до 50 нм) и форму наночастиц диоксида церия [17]. В частности, уменьшение мольного избытка гексаметилентетрамина по отношению к  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  приводит к образованию чрезвычайно тонких (<1 нм) взаимно ориентированных пластинок  $\text{CeO}_{2-\delta}$ .

Метод гомогенного осаждения в присутствии гексаметилентетрамина может быть использован не только для получения нанокристаллического диоксида церия, но и твердых растворов на его основе. В работе [18] 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 0.05 М ГМТА при температуре 100°C. Было установлено, что с увеличением концентрации исходного раствора нитрата церия(III) (0.001–0.01М) средний размер частиц возрастал от 8,1 до 14,9 нм.

Аналогичным методом были получены твердые растворы диоксида церия, допированного гадолинием и самарием [19]. Авторы утверждают, что достоинством данной методики является то, что дальнейшая термическая обработка при низких температурах (400°C) способствует лучшей кристаллизации, не приводящей к увеличению размера частиц (6 нм). Установлено, что максимальный уровень допирования диоксида церия ионами  $\text{Sm}^{3+}$  составляет 22%, для ионов  $\text{Gd}^{3+}$  - 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, *целью данной работы* явилось исследование возможности 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  $\text{Me}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{Me} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Er, Yb}$ .

*В рамках работы были поставлены следующие задачи:*

1. Получить нанокристаллические твердые растворы на основе диоксида церия, допированного РЗЭ (Pr, Nd, Sm, Eu, Er, Yb), методом гомогенного осаждения в присутствии ГМТА;

2. Изучить влияние концентрации (5%, 10%, 15%, 20%) допирующих элементов (Pr, Nd, Sm, Eu, Er, Yb) на размеры наночастиц и параметр кристаллической решетки.

## Экспериментальная часть

### 3.1. Получение твердых растворов на основе диоксида церия методом гомогенного осаждения

Для приготовления исходных растворов использовали  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$  (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.),  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.),  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.),  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.),  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.) и гексаметиленetetрамин (х.ч.). Концентрации исходных растворов составили: гексанитратоцерат (IV) аммония - 0,450М, нитрат празеодима(III) - 0.308М, нитрат неодима(III) - 0.091М, нитрат самария(III) - 0.100М, нитрат европия(III) - 0.100М, нитрат эрбия(III) - 0.099М, нитрат иттербия - 0.101М, концентрация раствора ГМТА - 0.220М. Концентрации исходных растворов были уточнены методом гравиметрии (см. п. 4.2.).

Синтез твердых растворов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2.8}$  проводили из смешанных водных растворов, содержащих гексанитратоцерат(IV) аммония, нитрат соли РЗЭ и ГМТА, при этом мольное соотношение реагентов в конечных растворах составляло  $\text{Ce}:\text{Me}:\text{ГМТА} = (1 - x) : x : 10$ . Растворы термостатировали при  $90^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. Образовавшиеся осадки четырежды промывали дистиллированной водой, центрифугировали (6 000 об/мин) и сушили при  $50^\circ\text{C}$  в течение 24 ч.

### 3.2. Методика гравиметрического анализа растворов нитратов РЗЭ

В предварительно прокаленные до постоянной массы ( $900^\circ\text{C}$ , 2 ч) и взвешенные алундовые тигли (3 шт) помещали аликвоты растворов нитратов РЗЭ (Pr, Nd, Sm, Eu, Er, Yb) объемом 2,5 мл. Тигли устанавливали в печь и медленно нагревали от  $180$  до  $250^\circ\text{C}$  до полного удаления воды. После упаривания тигли прокаливали при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 2 часов (скорость нагрева составляла  $5^\circ/\text{мин}$ ). После отжига тигли снова взвешивали и рассчитывали концентрацию исходного раствора.

Обработку полученных результатов проводили по следующему алгоритму:

- 1) Вычисляли среднее значение из  $n$  измерений по формуле  $\langle x \rangle = \frac{\sum x_i}{n}$ .
- 2) Отклонение каждого измерения от среднего значения  $\Delta x_i = \langle x \rangle - x_i$ .
- 3) Квадраты погрешностей каждого измерения  $(\Delta x_i)^2$ .
- 4) Среднеквадратичная ошибка  $S_n = \sqrt{\frac{n \sum x^2 - (\sum x)^2}{n(n-1)}}$ .
- 6) Для значения надежности  $P = 0.95$  и числа степеней свободы ( $f = n-1$ ) определяем по таблице значение коэффициента Стьюдента и числа произведенных измерений ( $t = 4,303$ ).



- 8) Доверительный интервал (погрешность измерения)  $\Delta x = S_n \cdot t$ .
- 9) Окончательный результат записываем как  $\langle x \rangle \pm \Delta x$ .
- 10) Относительная погрешность результата измерений  $\varepsilon = \frac{\Delta x}{\langle x \rangle} \cdot 100\%$ .

Полученные концентрации растворов представлены выше. Относительная погрешность:  $\varepsilon(\text{Ce})=1,27\%$ ,  $\varepsilon(\text{Pr})=0,48\%$ ,  $\varepsilon(\text{Nd})=0,62\%$ ,  $\varepsilon(\text{Sm})=0,19\%$ ,  $\varepsilon(\text{Eu})=1,79\%$ ,  $\varepsilon(\text{Er})=1,88\%$ ,  $\varepsilon(\text{Yb})=2,85\%$ .

### 3.3. Основные физико-химические методы исследования синтезированных образцов

#### 3.3.1. Рентгенофазовый метод анализа

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

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

где  $\theta_0$  – положение максимума пика,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$  (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

$$\beta_{hkl} = \beta - s \quad (3),$$

где  $\beta$  – полная ширина рентгеновского пика на его полувысоте,  $s$  – инструментальное уширение ( $0,09 \pm 0,01^\circ 2\theta$ ). В качестве эталонного образца для определения инструментального уширения использовали монокристаллический сапфир.

Для определения значения  $\beta$  после вычета фона проводили математическое описание профиля рентгеновских пиков (111) и (200) в интервале  $20-40^\circ 2\theta$  псевдо-функцией Фойгта

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

где  $\omega_L$ ,  $\omega_G$  – параметры функций Лоренца и Гаусса, соответственно ( $\omega_L = \omega_G = \beta$ ),  $A$  – нормирующий 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 диоксида церия по методу Ритвельда проводили с использованием программного обеспечения JANA2000 [20]. Профиль рентгеновских пиков описывали псевдо-функциями Фойгта в интервале  $15-90^\circ 2\theta$  с учетом немонахроматичности излучения ( $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$  и  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 2}$ ).

#### 4.2.2. Просвечивающая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ

Микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе Leo912 AB Omega при ускоряющем напряжении 100 кВ. Перед съемкой образцы помещали на покрытые полимерной пленкой медные сетки диаметром 3.05 мм. Изображения в просвечивающем режиме получали при увеличениях до 500000х, при получении изображений электронной дифракции (ЭД)

применяли ограничивающую диафрагму диаметром 0,4 мкм. Мольное соотношение Ce:Me в твердых растворах определяли с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6380LA, оснащенного микрозондовым анализатором EX-54175 JMN.

### 5. Результаты и их обсуждение

Согласно результатам РФА, все полученные материалы являются однофазными и обладают кристаллической структурой флюорита (пространственная группа Fm3m). Дифракционные максимумы, отвечающие оксо- и гидроксо соединениям РЗЭ (Pr, Nd, Sm, Eu, Er, Yb), на дифрактограммах отсутствуют. По мере увеличения номинальной степени допирования от 0 до 20% наблюдается смещение положения дифракционных максимумов (для Pr, Nd, Sm, Eu в сторону меньших углов, для Yb - больших, для Er положения дифракционных максимумов остаются неизменными).

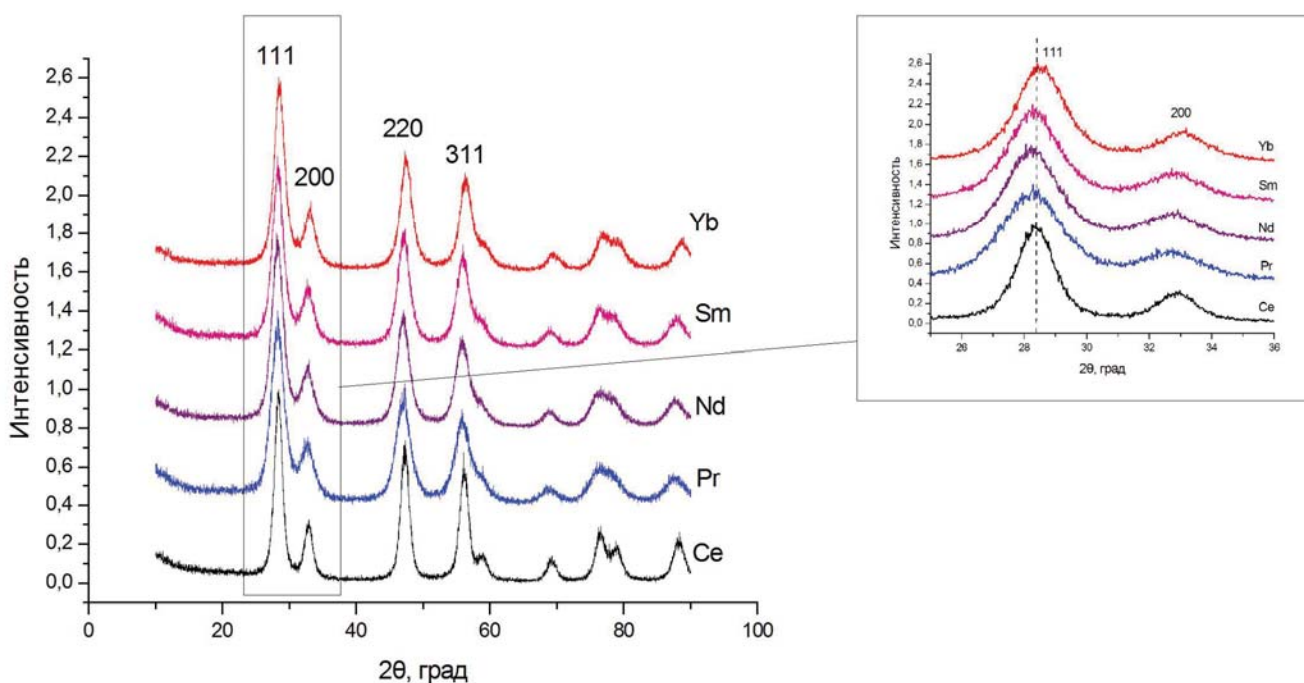


Рис. 3. Рентгенограммы твердых растворов  $Ce_{0.8}Me_{0.2}O_{2-\delta}$  (Me = Pr, Nd, Sm, Yb), полученных из водных растворов  $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6] \cdot Me(NO_3)_3 : ГМТА = (1 - x) : x : 10$  в условиях изотермической выдержки при  $90^\circ C$ .

Наблюдаемое изменение параметров кристаллических ячеек твердых растворов  $Ce_{1-x}Me_xO_{2-\delta}$  обусловлено двумя основными факторами: различием ионных радиусов  $Ce^{4+}$  и  $Me^{3+}$  (см. табл. 2), приводящим к увеличению параметра кристаллической ячейки  $Ce_{1-x}Me_xO_{2-\delta}$ , и уменьшением координационного числа  $Ce^{4+}$  вследствие образования кислородных вакансий в структуре флюорита, ведущим к уменьшению ионного радиуса  $Ce^{4+}$  (см. табл. 2) и, соответственно, уменьшению параметра кристаллической ячейки твердого раствора. В частности, для твердых растворов  $Ce_{1-x}Yb_xO_{2-\delta}$  наблюдаемое изменение параметра кристаллической ячейки, с учетом тождественности ионных радиусов церия и иттербия в октаэдрическом окружении, очевидно обусловлено именно уменьшением координационного числа ионов церия.

Табл. 2. Ионные радиусы РЗЭ, нм [21].

Ce <sup>4+</sup> (VI)	Ce <sup>4+</sup> (VIII)	Pr <sup>3+</sup> (VIII)	Nd <sup>3+</sup> (VIII)	Sm <sup>3+</sup> (VIII)	Eu <sup>3+</sup> (VIII)	Er <sup>3+</sup> (VIII)	Yb <sup>3+</sup> (VIII)
0.87	0.97	1.126	1.109	1.079	1.066	1.004	0.985

На рис. 5 приведены зависимости параметра кристаллической ячейки Ce<sub>1-x</sub>Me<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> от номинального содержания допирующего агента, определенные при уточнении кристаллической структуры твердых растворов по методу Ритвельда.

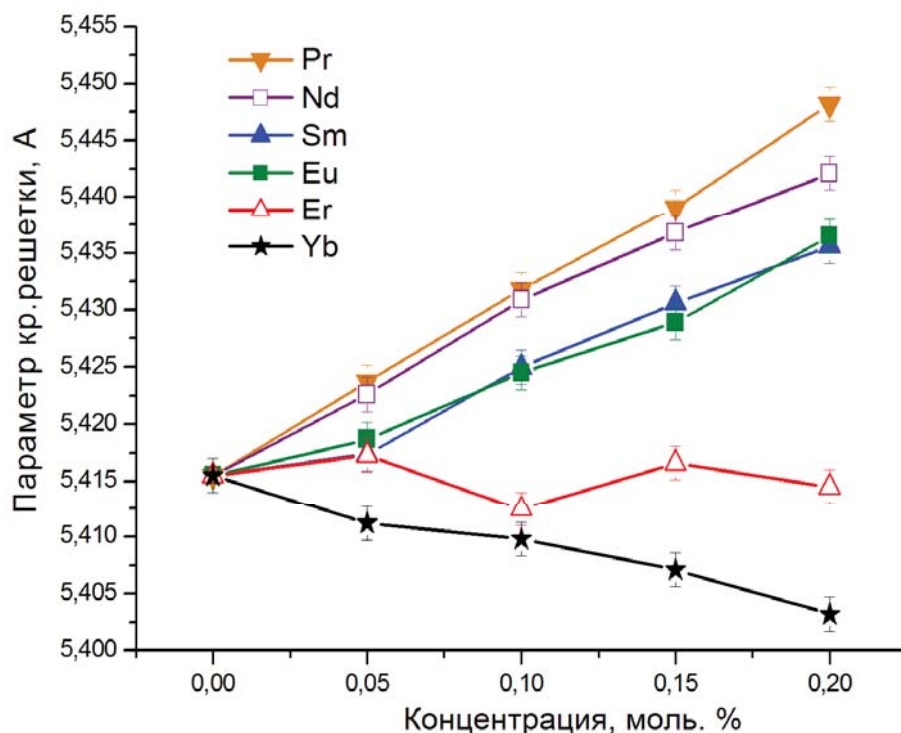


Рис. 5. Зависимость параметра кристаллической решетки Ce<sub>1-x</sub>Me<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> от концентрации допирующего элемента.

Видно, что полученные зависимости являются линейными, т.е. соответствуют правилу Vegard для твердых растворов. Более того, экспериментальные данные для Ce<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> и Ce<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> удовлетворительно описываются корреляционным уравнением [21], характеризующим влияние уровня допирования на параметры ячеек крупнокристаллических твердых растворов на основе диоксида церия:

$$a = 0,5413 + (0,0220\Delta r + 0,00015) \cdot m, \quad (5)$$

где  $a$  – параметр ячейки твердого раствора,  $\Delta r$  – разность ионных радиусов Me<sup>3+</sup> и Ce<sup>4+</sup>,  $m$  – мольная доля допанта.

Для твердых растворов, содержащих Sm, Eu и Yb, наблюдается некоторое отклонение экспериментально определенных значений  $a$  от вычисленных по модели [21].

Согласно результатам рентгеноспектрального микроанализа (табл. 3), в состав образцов Ce<sub>1-x</sub>Me<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> входят соответствующие катионы РЗЭ, причем по мере увеличения концентрации РЗЭ в исходных водных растворах их содержание в твердых растворах также увеличивается.

Табл. 3. Результаты элементного анализа нанокристаллических твердых растворов  $Ce_{1-x}Me_xO_{2-\delta}$  (Sm, Eu, Yb, Er) методом РСМА.

Допант	Номинальное значение $x$	Значение $x$ по данным РСМА
Sm	0,05	$0,03 \pm 0,02$
	0,10	$0,08 \pm 0,03$
	0,15	$0,14 \pm 0,02$
	0,20	$0,16 \pm 0,03$
Eu	0,05	$0,05 \pm 0,02$
	0,10	$0,09 \pm 0,03$
	0,15	$0,15 \pm 0,03$
	0,20	$0,17 \pm 0,03$
Yb	0,05	$0,04 \pm 0,02$
	0,10	$0,09 \pm 0,03$
	0,15	$0,14 \pm 0,03$
	0,20	$0,18 \pm 0,02$
Er	0,05	$0,03 \pm 0,04$
	0,10	$0,76 \pm 0,03$
	0,15	$0,12 \pm 0,03$
	0,20	$0,17 \pm 0,03$

Вместе с тем (табл. 3), найденные концентрации РЗЭ в твердых растворах несколько отличаются от номинальных значений (в сторону уменьшения). Следует отметить, что 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 (рис. 6). 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.

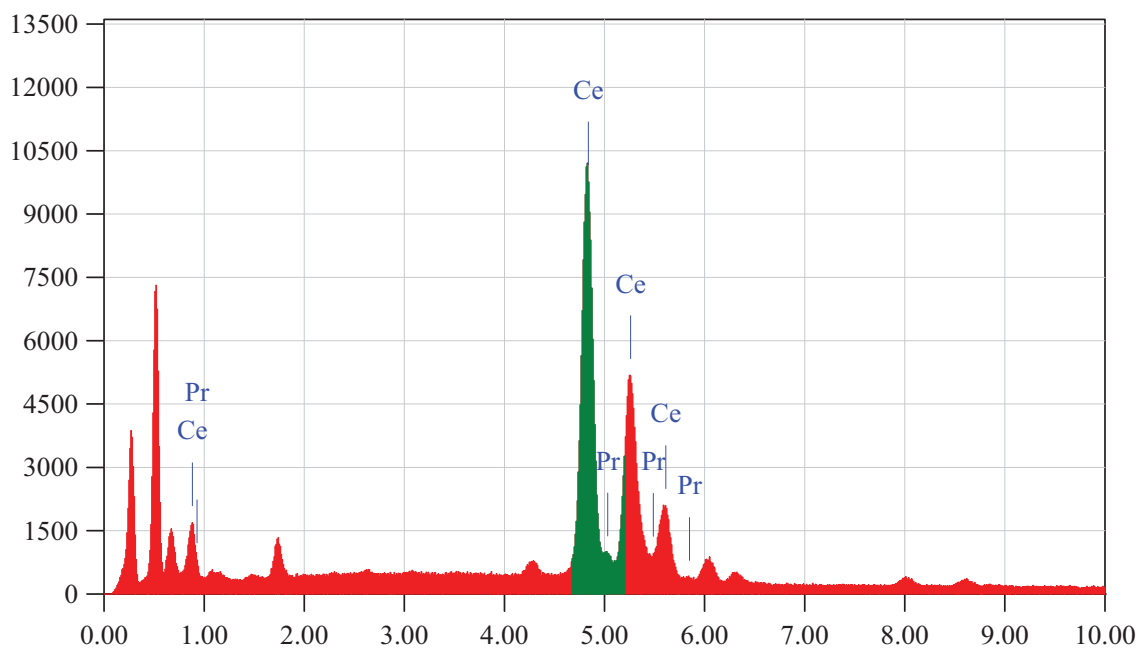


Рис. 6 (а). Результаты рентгеноспектрального микроанализа твердого раствора  $Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_{2-\delta}$ .

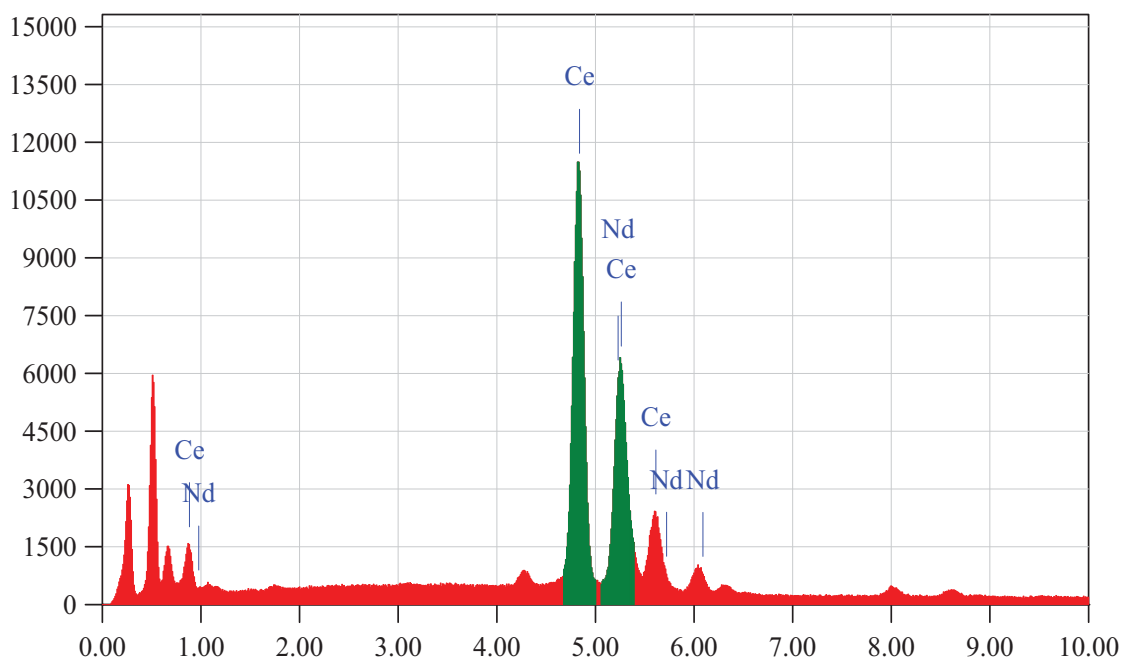


Рис. 6 (б). Результаты рентгеноспектрального микроанализа твердого раствора  $\text{Ce}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ .

На рис. 7 представлены данные, характеризующие распределения Ce и Er по всему объему образца  $\text{Ce}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ , полученные методом рентгеноспектрального микроанализа. Видно, что распределение РЗЭ является равномерным, т.е. соотношение катионов (Me:Ce) остается постоянным по всему объему образцов.

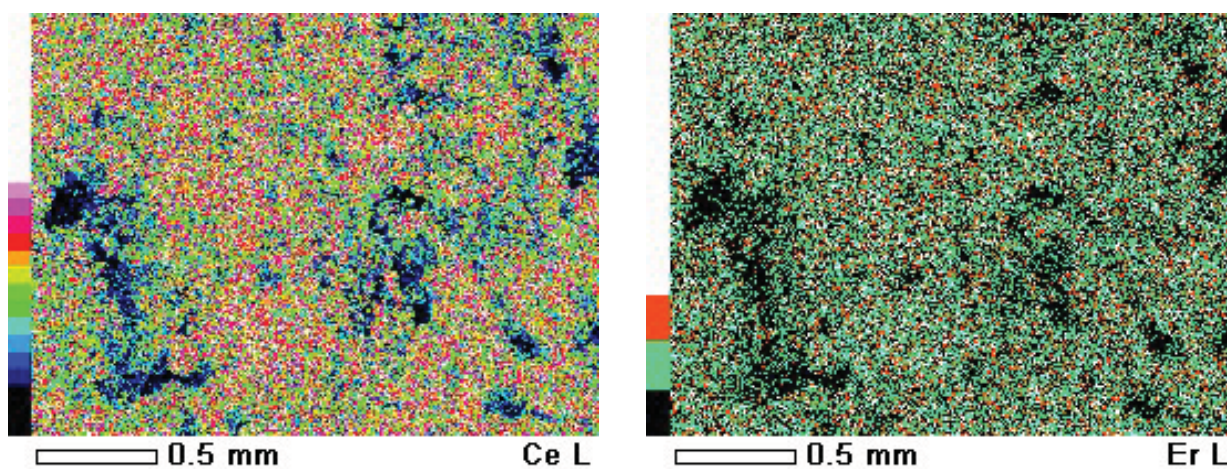


Рис. 7. Микрофотографии твердого раствора  $\text{Ce}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ , полученные методом рентгеноспектрального микроанализа.

Анализ уширений дифракционных максимумов (111) и (200) свидетельствует о том, что полученные порошки твердых растворов являются нанокристаллическими. На основании данных рентгенофазового анализа были рассчитаны размеры частиц и построены зависимости вида «размер частиц – концентрации допирующих элементов» (рис. 8).

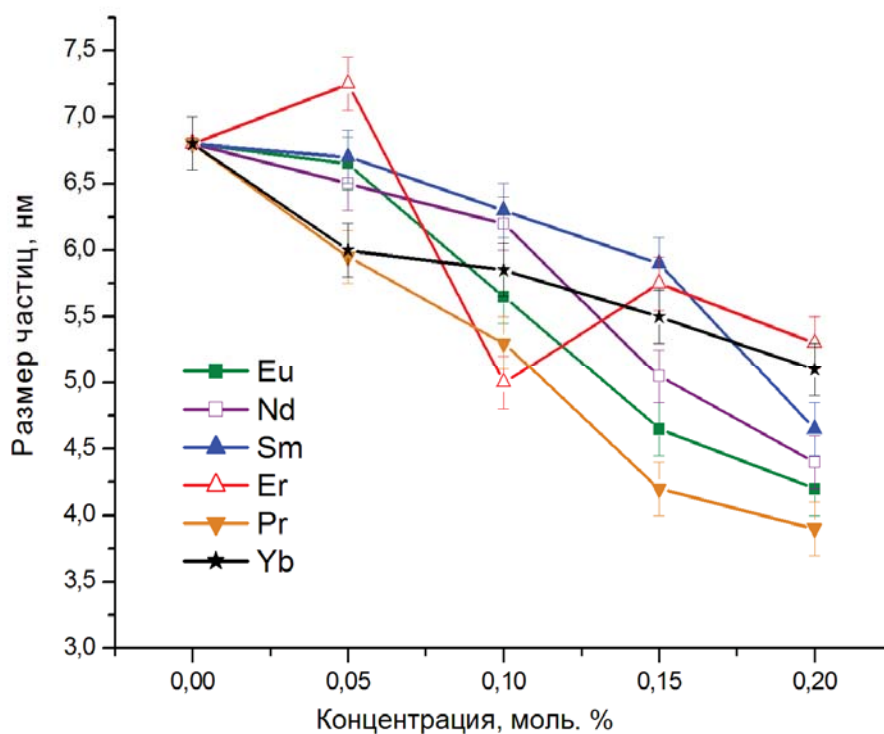


Рис. 8. Зависимость размера частиц от концентрации допирующего элемента.

Видно, что при увеличении концентрации РЗЭ от 0 до 20 мольных процентов размер частиц уменьшается практически вдвое (от 7 до 4 нм). Можно предположить, что этот эффект обусловлен частичной сегрегацией допантов на поверхности формирующихся кристаллитов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$ , 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. 9 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)),  $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-\delta}$  (где  $x = 0,05$  (д) и  $x = 0,2$  (е)). 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  $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$ .

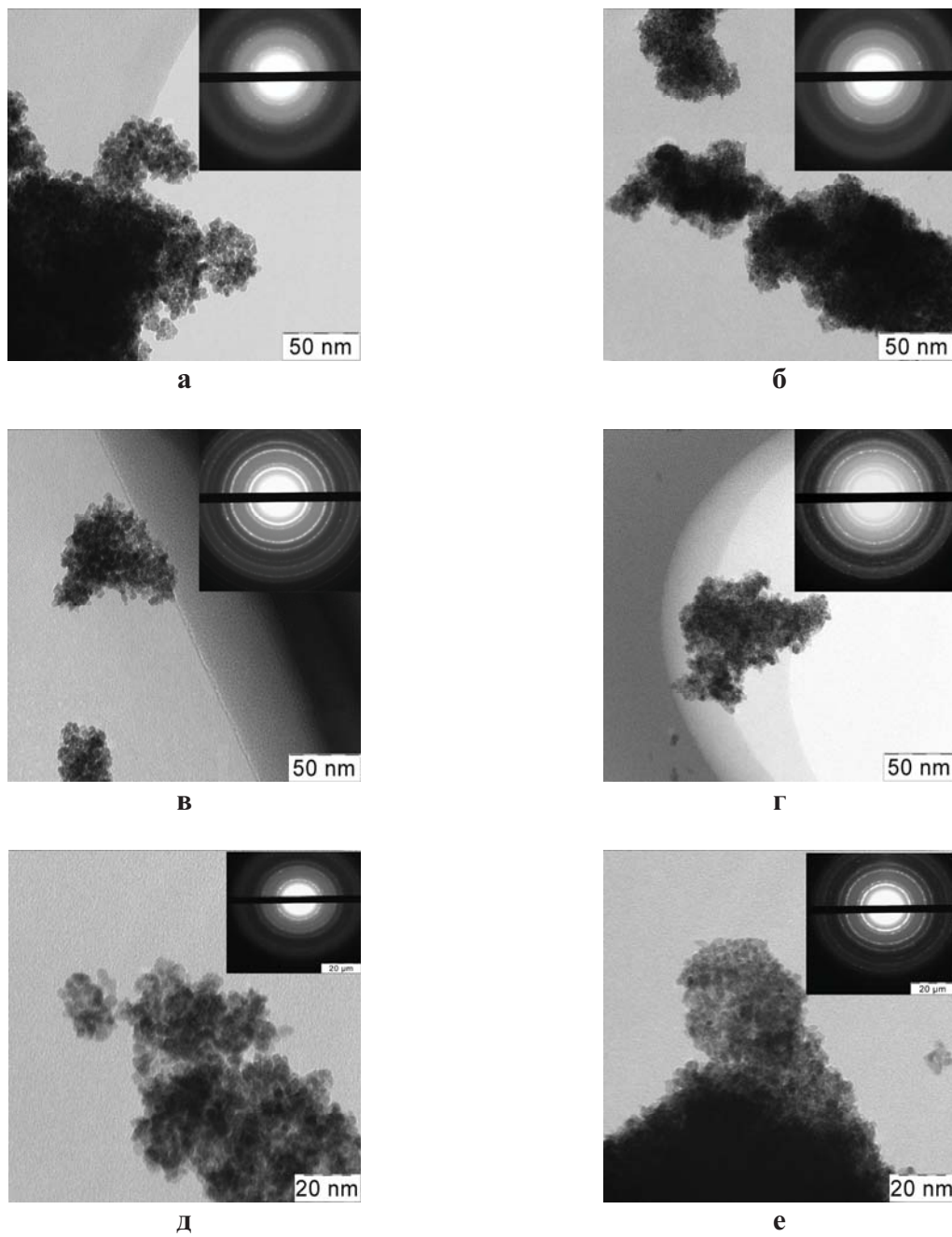


Рис. 9. Микрофотографии образцов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{2-\delta}$  (где  $x = 0,05$  (а) и  $x = 0,2$  (б)),  $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-\delta}$  (где  $x = 0,05$  (в) и  $x = 0,2$  (г)),  $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-\delta}$  (где  $x = 0,05$  (д) и  $x = 0,2$  (е)).

## **6. Выводы**

- 1) Впервые получены нанокристаллические твердые растворы на основе диоксида церия  $Ce_{1-x}Me_xO_{2-\delta}$  ( $Me=Pr, Nd, Sm, Eu, Er, Yb$ ) с различной концентрацией (от 5 до 20 мольных %) допирующих элементов методом гомогенного гидролиза в присутствии ГМТА ;
- 2) Установлено, что увеличение содержания допантов (от 5 до 20 мольных %) приводит к практически двукратному уменьшению размеров частиц  $Ce_{1-x}Me_xO_{2-\delta}$  (от 7 до 4-4,5 нм);
- 3) Исследовано влияние содержания Pr, Nd, Sm, Eu, Er, Yb на параметр кристаллической решетки твердых растворов  $Ce_{1-x}Me_xO_{2-\delta}$ . Показано, что по мере увеличения концентрации допирующего реагента (от 5 до 20 мольных %) параметр кристаллической решетки для Pr, Nd, Sm, Eu – увеличивается, для Er – остается практически неизменным и для Yb – уменьшается.



#### Цитируемая литература

1. Catalysis by Ceria and Related Materials. Catalytic Science Series. Ed. by A. Trovarelli. Singapore: World Scientific Publishing Company, 2002. 528 p.
2. Li R., Yabe S., Yamashita M., Momose S., Yoshida S., Sato T. // Synthesis and UV-shielding properties of ZnO- and CaO-doped CeO<sub>2</sub> via soft solution chemical process / Sol. State Ion. 2002. V. 151. P. 235–241.
3. Иванов В.К., Щербачев А.Б., Усатенко А.В. // Структурно-чувствительные свойства и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия / Успехи химии. 2009. Т. 78. С. 924-937.
4. Арсеньев П.А., Ковба Л.М., Багдасаров Х.С. и др. // Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами элементов I-III групп / М.: Наука, 1983. 280 с.
5. Кофстад П. // Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов / М.: Мир, 1972. 400 с.
6. Баранчиков А.Е., Полежаева О.С., Копица Г.П., Третьяков Ю.Д. // Кислородная нестехиометрия нанокристаллического диоксида церия / ЖНХ. 2010. Т. 55. 3. С. 364-367.
7. Tsunekawa S., Sivamohan R., Ito S., Kasuya A., Fukuda T. // Structural study on monosize CeO<sub>2-x</sub> nanoparticles / Nanostruct. Mater. 1999. V. 11. P. 141–147.
8. Dikmen S. // Hydrothermal synthesis and properties of ceria-based solid solutions as solid electrolytes for potential solid oxide fuel cell application low dimension materials / 2005. 195 p.
9. Shuk P., Greenblatt M., Croft M. // Hydrothermal synthesis and properties of Ce<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> solid solutions / J. All. and Comp. 2000. V.303-304. P. 465–471.
10. Zhou H-P., Si R., Song W.-G., Yan C-H. // General and facile synthesis of ceria-based solid solution nanocrystals and their catalytic properties / J. Sol. State Chem. 2009. V. 182. P. 2475–2485.
11. Глушкова В.Б., Панова Т.И. // Получение наноразмерных порошков твердых растворов систем ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> и HfO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> / Неорг. матер. 2006. Т. 42. С. 1182–1189.
12. Chavan S.V., Sastry P.U., Tyagi A.K. // Fractal and agglomeration behavior in Gd and Sm doped CeO<sub>2</sub> nanocrystalline powders. / J. All. Comp. 2008. V. 457. P. 440–446.
13. Xie G-Q., Luo M-F., He M., Fang P. and etc. // An improved method for preparation of Ce<sub>0.8</sub>Pr<sub>0.2</sub>O<sub>y</sub> solid solutions with nanoparticles smaller than 10 nm. / J. Nanopar. Resear. 2007. V. 9. P. 471–478.
14. Willard H., Tang N. // A study of the precipitation of aluminium basic sulfate by urea / J. Am. Chem. Soc. 1937. V. 59. P. 1190–1196.
15. Chen P.L., Chen I.W. // Reactive cerium(IV) oxide powders by the homogeneous precipitation method / J. Am. Ceram. Soc. 1993. V. 76. P. 1577–1583.
16. Ozawa M. // Sintering curve inflection in densification of fine CeO<sub>2</sub> powders at high temperature / J. Ceram. Soc. Jap. 2004. V. 112. P. 321–326.
17. Полежаева О.С. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ РАН, 2008, 187 с.
18. Rojas T.C., Osana M. // Uniform particles of Pr(III)/ceria solid solutions prepared by homogeneous precipitation / Scripta Mater. 2002. V. 46. P. 655–660.
19. Li J.-G., Wang Y., Ikegami T., Mori T., Ishigaki T. // Reactive 10 mol% RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RE=Gd and Sm) doped CeO<sub>2</sub> nanopowders: Synthesis, characterization, and low-temperature sintering into dense ceramics / Mater. Sci. Engin. 2005. V. 121. P. 54–59.
20. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. Jana 2006. The crystallographic computing system. 2006. Institute of Physics, Praha, Czech Republic.
21. Shannon R.D. // Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distance in halides and chalcogenides / Acta Cryst. 1976. V.32. P. 751–767.

*Список публикаций Долгополовой Е.А.:*

1. О.С.Полежаева, В.К.Иванов, Е.А.Долгополова, А.Е.Баранчиков, А.Б.Щербаков, Ю.Д.Третьяков.// Синтез нанокристаллических твердых растворов  $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$  (R=Nd, Eu) методом гомогенного гидролиза./ ДАН. 2010. Т. 433 №2. С. 196-198.
2. О.С.Полежаева, Е.А.Долгополова, А.Е.Баранчиков, В.К.Иванов, Ю.Д.Третьяков.//Синтез нанокристаллических твердых растворов на основе диоксида церия, допированного РЗЭ./ Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. С. 154-159.