

И.В. Мацукевич, доц., канд. хим. наук,
Е.Д. Юндель, студ. 4-го курса БГТУ
ИОНХ НАН Беларуси

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НАНОКОМПОЗИТОВ $\text{CeO}_2\text{-MgO}$

Оксид церия – широкозонный полупроводниковый материал с шириной запрещенной зоны около 3,2 эВ, обладающий высокой химической стабильностью. Для CeO_2 характерна высокая каталитическая активность ввиду нестабильности кислородной стехиометрии, что обуславливает достаточно свободный переход $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ и обратно. Благодаря склонности образовывать нестехиометрические оксиды CeO_{2-x} ($0 < x < 0,28$) при повышенных температурах оксид церия рассматривается как перспективный катализатор в процессах доокисления газовых выбросов, при этом способен к структурному самоупорядочению (уменьшение x) в кислородной среде.

Целью данной работы являлось получение нанокomпозитов $\text{CeO}_2\text{-MgO}$ глицин-цитрат-нитратным методом, изучение совместного влияния оксида магния и оксида церия на кристаллическую структуру, микроструктуру и морфологию полученных материалов.

Для получения нанокomпозитов на основе оксидов магния и церия глицин-цитрат-нитратным методом соответствующее количество 2М водных растворов нитрата магния и нитрата церия, приготовленных из $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), смешивали с определенным количеством аминокислоты (ч.д.а.) и лимонной кислоты (х.ч.) при мольном соотношении углерод/азот (C/N) равном 0,25. Растворы упаривали при постоянном перемешивании на магнитной мешалке ИКА С-MAG HS-7 при температуре около 200°C. В ходе испарения растворы загустевали и превращались в гель. Гель превращался в карамельную массу, которая вспенивалась и наконец воспламенялась в отдельной точке. Фронт горения распространялся в течение нескольких секунд практически на всю массу вспененного полупродукта. В результате сгорания геля образовывался светло-коричневый порошок, который после термообработки на воздухе при 550°C в течение 3 часов превращался в порошок белого цвета.

Согласно результатам рентгенофазового анализа (рис. 1), образцы после сушки представляли собой либо индивидуальные оксиды, либо фазово неоднородные нанокomпозиты. Оксид магния имел структуру периклаза, а оксид церия характеризовался кубической гранцентрированной решеткой с параметром $a = 0,53956\text{--}0,54024$ нм. Параметры кристаллической структуры синтезированных порошков

незначительно изменяются в зависимости от заданного состава (табл.).

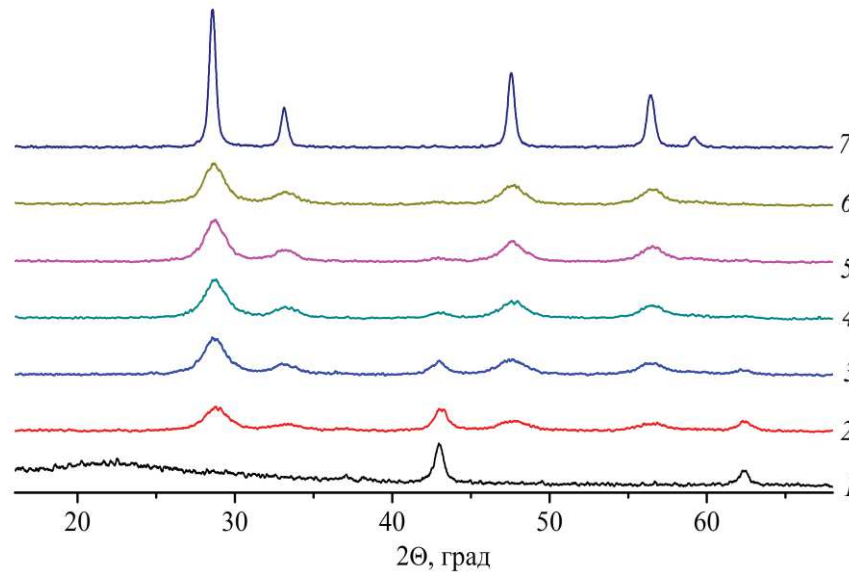


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов MgO (1), CeO₂ (7), MgO с добавкой CeO₂ 10 % мол. (2), 20 % мол. (3), 30 % мол. (4), 40 % мол. (5), 50 % мол. (6)

Таблица. Значения параметров кристаллической структуры (a , V), размеры кристаллитов (t), удельная поверхность (A_{BET}), общий объем пор ($V_{sp\ des}$) и средний диаметр пор ($D_{sp\ des}$) оксидов магния, церия и нанокompозитов на их основе

Заданный состав	Фаза	a , нм	V , нм ³	t , нм	A_{BET} , м ² /г	$V_{sp\ des}$, см ³ /г	$D_{sp\ des}$, нм
MgO	MgO	0,4225(2)	0,7542(7)	12	41,3	0,173	19
MgO-CeO ₂ (10 мол.%)	MgO	0,42146(9)	0,7486(3)	13	18,5	0,062	13,3
	CeO ₂	0,53956(2)	0,15708(9)	6,5			
MgO-CeO ₂ (20 мол.%)	MgO	0,4196(5)	0,7389(2)	14			
	CeO ₂	0,5417(5)	0,1589(3)	7,1			
MgO-CeO ₂ (30 мол.%)	MgO	0,4227(5)	0,7553(2)	22			
	CeO ₂	0,5397(3)	0,15719(2)	7,2			
MgO-CeO ₂ (40 мол.%)	MgO	0,42080(2)	0,7451(6)	-			
	CeO ₂	0,53994(2)	0,15741(1)	6,9			
MgO-CeO ₂ (50 мол.%)	MgO	-	-	-	27,8	0,107	15,5
	CeO ₂	0,54024(2)	0,15768(1)	7,4			
CeO ₂	CeO ₂	0,5400(1)	0,1574(7)	29			

Как видно из табл., при введении MgO размеры кристаллитов t оксида церия в составе фазово неоднородных композитов меняются незначительно и составляют от 6,5 до 7,4 нм, тогда как в случае однофазного CeO₂ размер кристаллитов больше примерно в 4 раза –

29 нм. Закономерное увеличение t с увеличением содержания оксида церия наблюдается для MgO (табл.).

Представленные на рис. 2 *a* изотермы адсорбции-десорбции азота относятся к четвертому типу изотерм, характерному мезопористым адсорбентам с размером пор $2 \leq D \leq 50$ нм. Соответственно форме петель капиллярно-конденсационного гистерезиса на изотермах в области полимолекулярной адсорбции, в образцах присутствуют поры, эквивалентные цилиндрическим и щелеобразным мезопорам. Для петли капиллярно-конденсационного гистерезиса, соответствующей MgO-CeO₂ (50 мол.%), характерно некоторое уширение (рис. 2 *a*, кривая 3), что может быть связано с более сложной структурой мезопор, высокой связностью между ними, присутствием эффекта блокировки пор. Данное предположение подтверждается результатами электронной микроскопии фазово неоднородного нанокompозита MgO-CeO₂ (50 мол.%) (рис. 3).

На рис. 3 можно рассмотреть, что полученный нанокompозиционный материал имеет ячеистую структуру, а оксид

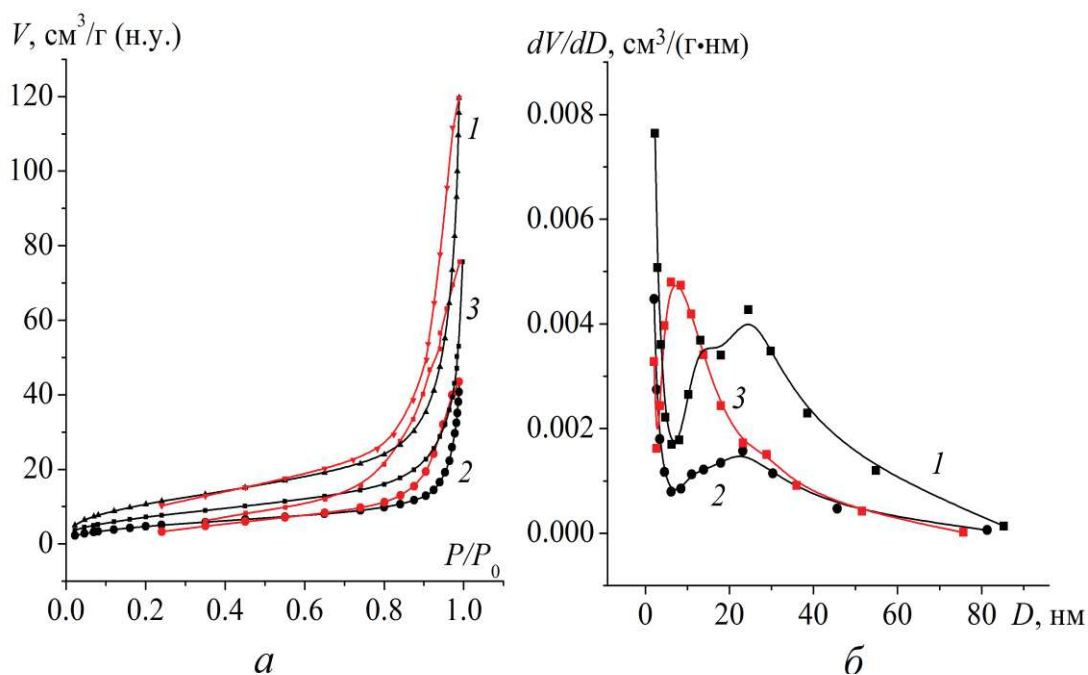


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (*a*) и дифференциальные распределения мезопор по размерам (*б*) оксида магния (1), MgO с добавкой CeO₂ 10 % мол. (2) и 50 % мол. (3)

церия покрывает частицы оксида магния. Результаты электронной микроскопии хорошо согласуются с результатами рентгенофазового анализа, в соответствии с которыми содержание фазы CeO₂ превышает

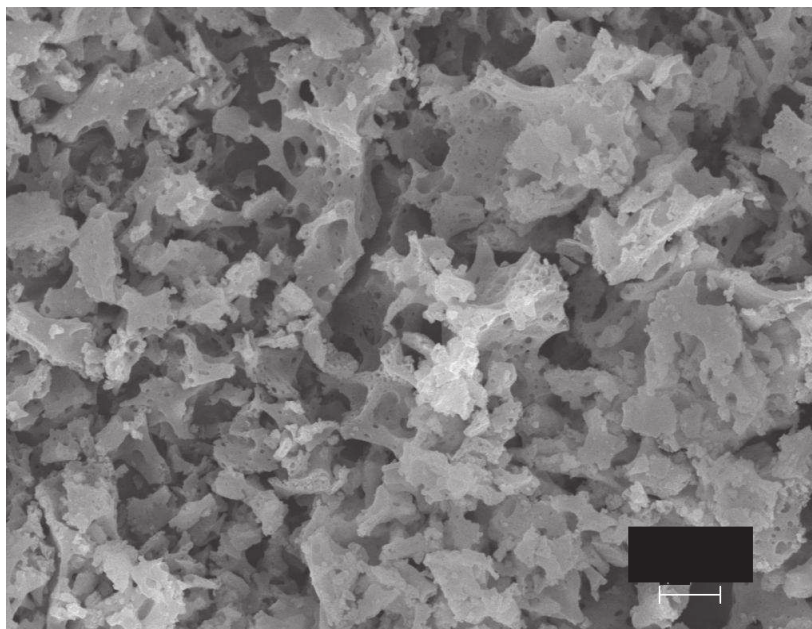


Рис. 3. Электронная микрофотография фазово неоднородного нанокompозита MgO-CeO₂ (50 мол.%)

заданное, что вероятно связано с распределением оксида церия на поверхности оксида магния.

Кривые распределения мезопор по размерам на рис. 2 б демонстрируют гомогенность мезопор исследованных образцов с преобладающими диаметрами 10–30 нм. Наиболее однородно-мезопористым из изученных является нанокompозит MgO-CeO₂ (50 мол.%). Наибольшие значения общего объема пор у однофазного оксида магния, который также характеризуется достаточно широким разбросом размеров мезопор на кривой распределения и самым высоким средним диаметром пор (рис. 2 б, табл.). Значения удельной поверхности и среднего диаметра пор исследованных образцов зависят от состава и изменяются в диапазонах 18,5–41,3 м²/г для первой величины и 13,3–19 нм для второй (табл.).

Таким образом, глицин-цитрат-нитратным методом получены нанокompозиты CeO₂-MgO, изучено совместное влияние оксида магния и оксида церия на кристаллическую структуру, микроструктуру и морфологию мезопористых порошков. Найдено, что CeO₂ формируется на поверхности оксида магния, повторяя его ячеистую структуру, при этом сохраняются развитая поверхность материала.