

## ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ В СИСТЕМЕ $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ МЕТОДОМ ЭПР\*

ESR-spectroscopy was used to investigate the origin of structural defects in  $\text{CeO}_2$  and  $\text{CeO}_2$  -  $\text{ZrO}_2$  samples under thermal dehydration. The effect of precipitation method and structure phase composition of  $\text{CeO}_2$  and  $\text{CeO}_2$  -  $\text{ZrO}_2$  samples on the efficiency of paramagnetic centers formation is established. Order of precipitation is proved to exert over the nature ( $\text{Ce}_{3+}$  or/and  $\text{Zr}_{3+}$ ) as well as concentration of structural defects in the product obtained.

Флюоритоподобные твердые растворы  $\text{CeO}_2$  -  $\text{ZrO}_2$  являются базовыми материалами для изготовления сложнооксидных катализаторов различного назначения [1]. Система  $\text{CeO}_2$  -  $\text{ZrO}_2$  при равном соотношении компонентов характеризуется высокой подвижностью кислорода и, как правило, термически стабильна до 800 °С [2, 3]. Для улучшения каталитических свойств и повышения термической стабильности как самой оксидной системы, так и нанесенных на нее каталитически активных металлов (Pt, Ni, Ru) важно получить  $\text{CeO}_2$  -  $\text{ZrO}_2$  с нанодоменной структурой. С этой целью разрабатываются специальные методы синтеза, основанные на применении полимерных комплексных [4] и цитратных прекурсоров [5]. Возможность редокспревращения  $\text{Ce}_{3+} \leftrightarrow \text{Ce}_{4+}$  без изменения фазового состояния оксидной системы является важным условием высокой и стабильной активности катализаторов на основе  $\text{CeO}_2$ . Введение  $\text{Zr(IV)}$  в  $\text{CeO}_2$  позволяет контролировать содержание  $\text{Ce}_{3+}$ . Цель работы - установить влияние условий синтеза  $\text{CeO}_2$  и  $\text{CeO}_2$  -  $\text{ZrO}_2$  на концентрацию ионов  $\text{Ce}_{3+}$ .

### Материал и методика

В данной работе для получения образцов в высокодисперсном состоянии использовали золь-гель-метод с применением неорганических прекурсоров, который ранее был успешно использован для синтеза сложнооксидных композитов различного состава (Ce - Zr - Al - O, Ce - Zr - La - O) [6]. Образцы  $\text{CeO}_2$  получали методом обратного осаждения гидроксида церия с использованием растворов  $\text{NH}_4\text{OH}$  (7 М) и  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  (0,01 М). Осадок тщательно отмывали, после чего одну его часть переводили в золь с помощью пептизатора ( $\text{HN}_3$ ) и ультразвука с последующей термообработкой на воздухе при 600 °С. Вторую часть осадка прогревали без перевода в золь. Для сравнения  $\text{CeO}_2$  был получен также путем термического разложения  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  при 600 °С. Образцы  $\text{CeO}_2$  -  $\text{ZrO}_2$  (1:1) синтезировали прямым и обратным совместным осаждением гидроксидов церия и циркония с последующим переводом осадков в золь, высушиванием на воздухе (ксерогель) и термообработкой при 600-800 °С.

Концентрацию  $\text{Ce}_{3+}$  определяли по интенсивности сигналов ЭПР, сравнивая их с эталоном  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{MgO}$ . Спектры ЭПР записывали на спектрометре VARIAN E122 на частоте 9,35 Гц при 20 °С. Параметры д-факторов находили относительно линий сверхтонкой структуры  $\text{Mn}^{2+}/\text{MgO}$  и по стандарту ДФПГ ( $g=2,0036$ ). Концентрацию парамагнитных центров (ПЦ) определяли относительно эталона ( $8,3 \cdot 10^{19}$  спин). Отношение  $\text{Ce}_{3+}/\text{Ce}_{4+}$  рассчитывали по концентрации  $\text{Ce}_{3+}$ , полученной из спектров ЭПР, сопоставляя ее с общим количеством церия в образцах, установленным атомно-эмиссионным анализом с использованием спектрографа ИСП-28 (источник возбуждения ИВС-28) и построением калибровочных кривых.

### Результаты и их обсуждение

**Диоксид церия.** В  $\text{CeO}_2$  после термообработки на воздухе возможна стабилизация центров  $\text{Ce}_{3+}$ . Основное состояние  $\text{Ce}_{3+}$  имеет электронную конфигурацию  $4f^1$ . Для церия достаточно характерно как состояние  $\text{Ce(III)}$ , так и  $\text{Ce(IV)}$ . Для синтеза  $\text{CeO}_2$  использовали соли  $\text{Ce(III)}$ . Однако уже в растворе при осаждении гидроксида происходит окисление  $\text{Ce(III)}$  кислородом до  $\text{Ce(IV)}$ . При последующей термической обработке в ходе дегидратации гидроксида  $\text{Ce(IV)}$  наблюдается повторное образование  $\text{Ce}_{3+}$  в твердой фазе.

Из полученных ЭПР-данных следует, что во всех исследованных образцах  $\text{CeO}_2$  присутствуют сигналы  $\text{Ce}^{3+}$ , однако интенсивность их неодинакова. Этот сигнал имеет аксиальную форму (рис. 1) и параметры д-факторов, указанные в табл. 1. Величина  $g_{\parallel}$  показывает, что центры  $\text{Ce}^{3+}$  исследованных нами образцов являются преимущественно объемными. И только в образце из осадка можно предположить присутствие как объемных, так и поверхностных центров

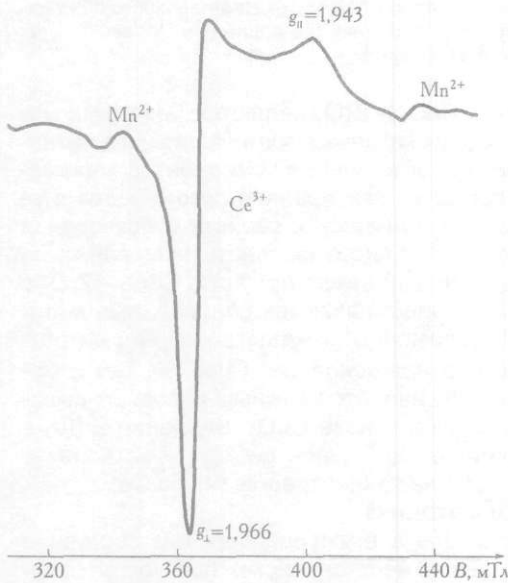


Рис. 1. Спектр ЭПР образца  $\text{CeO}_2$ , прокаленного на воздухе при  $600^\circ\text{C}$

Таблица 1

Параметры сигнала  $\text{Ce}^{3+}$  и их концентрация в образцах  $\text{CeO}_2$ , прокаленных при  $600^\circ\text{C}$  на воздухе (1 ч)

Прекурсор	Параметры сигнала		Концентрация $\text{Ce}^{3+} \cdot 10^{-17}$ , спин/г
	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	
Осадок	1,967	1,947 1,940	8,5
Ксерогель	1,966	1,943	12,0
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	1,965	1,944	1,0

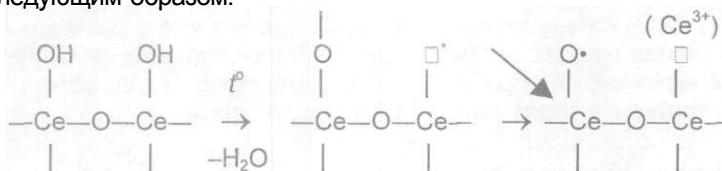
Максимальное содержание  $\text{Ce}^{3+}$  наблюдается в образце  $\text{CeO}_2$  из ксерогеля, а минимальное - в образце, полученном терморазложением  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  (см. табл. 1).

Заметим, что в структурном отношении гидроксиды металлов и поверхностные слои оксидов, содержащие хемосорбированные гидроксильные группы, сходны. Поэтому, если при дегидратации оксидов металлов образуются вакансии, то те же явления протекают и при термообработке гидроксидов [7]. Можно предположить два механизма зарядовой компенсации при образовании кислородных дефектов:

В зависимости от способа синтеза образца, влияющего на его дисперсность, а главное, от условий термообработки (термовакuumирование, окислительно-восстановительный характер среды, температурный режим) зарядовая компенсация может проходить как по одному из механизмов, так и по обоим. Так, по данным ЭПР, при термовакuumной дегидратации высокодисперсного гидроксида циркония не происходит формирования  $2\text{Zr}^{3+}$ -центров и зарядовая компенсация при образовании анионных вакансий осуществ-

ляется за счет формирования F-центров [7]. В литературе имеются сведения о том, что при термической дегидратации на воздухе гидроксида циркония, синтезированного из водного раствора золь-гель-методом, образуются как  $\text{Zr}^{3+}$ , так и F-центры. Наличие F-центров и катионов с пониженной, чем основная, степенью окисления выявлено также и для оксидов  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , полученных термообработкой их гидроксидов на воздухе [8]. Имеющиеся сведения позволяют предположить, что процессы дегидратации гидроксида церия протекают по тем же механизмам, что и гидроксидов других многовалентных металлов.

По аналогии со схемой, предложенной в [8] для гидроксида циркония, процесс образования  $\text{Ce}^{3+}$  в ходе дегидратации гидроксида церия(IV) можно представить следующим образом:



Заметим, что за счет нестехиометрии диоксид церия является полупроводником *n*-типа:

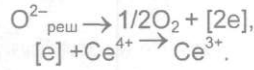


Таблица 2

Влияние условий синтеза на природу и концентрацию ПЦ в системе  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$

Особенности синтеза	Фазовый состав образцов	Параметры сигнала				Концентрация ПЦ $\text{Ce}^{3+} \cdot 10^{-17}$ , спин/г
		$\text{Zr}^{3+}$		$\text{Ce}^{3+}$		
		$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	
Прямое осаждение, 600 °С	$\text{C-Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$	1,978	1,962	1,966	1,945	3,5
	$\text{T-Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2^*$	1,972	1,960			
Прямое осаждение, 800 °С	$\text{C-Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$	1,974	1,965	1,966	1,944	5,5
	$\text{T-Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$	1,970	1,964			
Обратное осаждение, 600 °С	$\text{C-Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$	-	-	1,968	1,946	1,5

Примечание. \* Следовые количества.

**Оксидная система  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ .** Результаты ЭПР-исследования образцов системы, синтезированных прямым и обратным соосаждением, приведены в табл. 2.

Из спектров ЭПР следует, что в совместно осажденных образцах  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$  (1:1) интенсивность сигнала  $\text{Ce}^{3+}$  ниже, чем в  $\text{CeO}_2$ . В образце, полученном прямым осаждением, интенсивность сигнала  $\text{Ce}^{3+}$  меньше в 2 раза, а в образце, полученном обратным осаждением, - в 4 раза, чем в индивидуальном  $\text{CeO}_2$ , осажденном из водного раствора, причем в спектре образца, полученного обратным осаждением, сигнал уширен и анизотропия его слабо выражена.

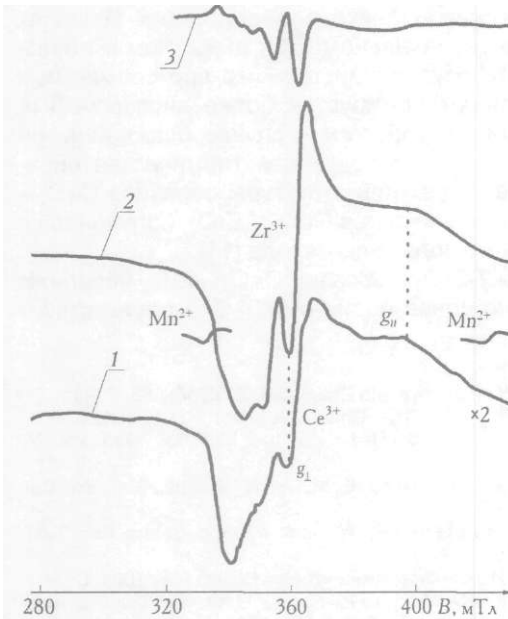


Рис. 2. Спектры ЭПР образца  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ , полученного прямым осаждением и прокаленного на воздухе при 600 (1) и 800 °С (2), и вторая производная спектра 1 (3)

В спектре образца  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ , полученного методом прямого осаждения, наряду с сигналом  $\text{Ce}^{3+}$  присутствует несколько уширенный сигнал  $\text{Zr}^{3+}$  (рис. 2). Повышение температуры прокаливания до 800 °С приводит к увеличению интенсивности сигнала как  $\text{Ce}^{3+}$ , так и  $\text{Zr}^{3+}$ , при этом интенсивность сигнала  $\text{Ce}^{3+}$  повышается в большей степени, чем  $\text{Zr}^{3+}$ . Характер спектра ЭПР позволяет предположить присутствие в образцах  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$  двух типов центров  $\text{Zr}^{3+}$  с несколькими различающимися параметрами сигналов. Компоненты сигнала  $\text{Zr}^{3+}$  хорошо разрешимы, а компоненты дц близки к величине сигнала  $\text{Ce}^{3+}$ , что не позволяет определить их значения с большой точностью, а также рассчитать концентрацию центров  $\text{Zr}^{3+}$ . Из полученных данных следует, что с повышением температуры прокаливания уменьшается анизотропия сигнала ЭПР-центров  $\text{Zr}^{3+}$ , что может быть результатом совершенствования

кристаллической структуры твердого раствора на основе диоксида циркония, легированного ионами церия.

Таким образом, порядок осаждения гидроксидов церия и циркония оказывает существенное влияние на возможность образования  $\text{Ce}^{3+}$ - и  $\text{Zr}^{3+}$ -дефектов в оксидной структуре при термической дегидратации. При прямом методе осаждения гидроксидов формируется система, в которой присутствуют как  $\text{Ce}^{3+}$ , так и  $\text{Zr}^{3+}$ -центры. В этом случае соотношение  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  меньше, чем в индивиду-

альном  $\text{CeO}_2$ . При обратном методе осаждения содержание  $\text{Ce}_{3+}^{\text{B}}$  образце значительно ниже, чем в образце, синтезированном прямым осаждением, и отсутствуют центры  $\text{Zr}_{3+}$ .

Наблюдаемые различия обусловлены особенностями структурно-фазового состояния системы  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$  при указанных условиях синтеза. При введении растворов солей циркония и церия в раствор аммиака совместное осаждение гидроксидов указанных металлов выражено в большей степени, чем при добавлении аммиака в раствор солей. Формирование продукта совместного осаждения способствует большей растворимости ионов  $\text{Zr(IV)}$  и более однородному их распределению в кристаллической решетке  $\text{CeO}_2$ , что сказывается в конечном итоге на термической стабильности образующейся флюоритоподобной структуры  $\text{CeO}_2$ , легированной  $\text{Zr(IV)}$ . При прямом синтезе образцов  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$  растворимость  $\text{Zr(IV)}$  в  $\text{CeO}_2$  ниже, чем при обратном, что приводит к формированию двухфазной системы, включающей фазы твердых растворов как на основе кубического  $\text{CeO}_2$ , так и тетрагонального  $\text{ZrO}_2$ . В образце  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ , прокаленном при  $600^\circ\text{C}$ , тетрагональная фаза  $\text{ZrO}_2$  практически не регистрируется методом РФА вследствие высокой дисперсности частиц. Однако после прокалывания при  $800^\circ\text{C}$  ее присутствие в образце становится вполне очевидным. Таким образом, легирование  $\text{CeO}_2$  ионами  $\text{Zr(IV)}$  приводит к снижению концентрации  $\text{Ce}_{3+}^{\text{B}}$   $\text{CeO}_2$  в тем большей степени, чем выше содержание циркония. Формирование центров  $\text{Zr}_{3+}^{\text{B}}$  кристаллической решетке  $\text{CeO}_2$  при полной растворенности  $\text{ZrO}_2$  не происходит. Они могут образовываться только при термической дегидратации совместно осажденных гидроксидов  $\text{Ce}$  и  $\text{Zr}$  в условиях, когда формируется фаза на основе тетрагонального  $\text{ZrO}_2$ .

Известно, что центры  $\text{Zr}_{3+}$  образуются и при термической дегидратации золь индивидуального гидроксида циркония. Однако в аналогичных условиях термообработки концентрация  $\text{Zr}_{3+}^{\text{B}}$  индивидуальном  $\text{ZrO}_2$  ниже, чем в образцах  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ . Этот факт может быть обусловлен тем, что при совместном осаждении гидроксидов церия и циркония формируется более дисперсный и, следовательно, более гидратированный продукт, чем в случае осаждения индивидуального гидроксида циркония [9]. Его последующая термическая обработка способствует образованию более дефектной структуры образцов  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$  [10]. Подобное явление наблюдалось в системе  $\text{GeO}_2 - \text{ZrO}_2$ , полученной с использованием неорганического варианта золь-гель-метода [11].

С учетом того, что содержание фазы Т- $\text{ZrO}_2$  в образце  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$  невелико, можно сделать заключение: присутствие ионов церия в  $\text{ZrO}_2$  благоприятствует формированию  $\text{Zr}_{3+}$ -центров.

1. Hartridge, A., Bhattacharya, A. K. // J. Phys and Chem. Sol. 2002. Vol. 63. P. 441.
2. Cordatos, H., Ford, D., Gorte, R. J. // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. P. 18128.
3. Duran, P., Gonzalez, M., Moure, C., Jurado, J. // J. Mat. Sci. 1990. Vol. 25. P. 5001.
4. Kuznetsova, T.G., Sadykov, V.A., Moroz, E.M. et al. // Stud. Surf. Sci. Cat. 2000. Vol. 143. P. 659.
5. Kharton, V., Figueiredo, F.G., Kovalevsky, A. et al. // Europ. Ceram. Soc. 2001. Vol. 21. P. 2301.
6. Фролова, Е.В., Ивановская, М.И. Свиридовские чтения: Сб. ст. Мн., 2004. С. 37.
7. Стрекаловский, В.Н., Полежаев, Ю.М., Пальгуйев, С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью: Состав, структура, фазовые превращения. М., 1987.
8. Фролова, Е.В., Ивановская, М.И., Азарко, И.И., Свиридов, В.В. // Докл. НАН Беларуси. Сер. хим. 2002. Т. 46. Вып. 2. С. 74.
9. Sergent, N., Lamonier, J.-F., Aboukais, A. // Chem. Mater. 2000. Vol. 12. P. 3830.
10. Liu, H., Feng, L. // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99. P. 332.
11. Frolova, E.V., Ivanovskaya, M. I. // Solid State Ionics. 2004. Vol. 173. № 1-4. P. 125.

Поступила в редакцию 21.01.05.

**Юлия Александровна Косарева** - младший научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

**Елена Владимировна Фролова** - младший научный сотрудник лаборатории нанохимии.

**Мария Ивановна Ивановская** - кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.