

544.478.02:544.478.01

СТРУКТУРНЫЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НОСИТЕЛЕЙ $Ce_{1-x}M_xO_y$ ($M = Gd, La, Mg$)
ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ АВТОТЕРМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА

М.А. Керженцев¹, Е.В. Матус¹, И.З. Исмагилов¹, В.А. Ушаков¹, О.А. Стонкус^{1,2},
Т.В. Ларина¹, Г.С. Козлова³, Р. Bharali⁴, З.Р. Исмагилов^{1,5}

¹Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: matus@catalysis.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

³Центр коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН, Кемерово, Россия

⁴Tezpur University, Naraam, Tezpur - 784 028 Assam, India

⁵Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН, Кемерово, Россия

Статья поступила 29 марта 2016 г.

Комплексом физико-химических методов (рентгенофазовый анализ, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, электронная спектроскопия диффузного отражения, низкотемпературная адсорбция азота) проведено сравнительное исследование структурных и морфологических свойств оксидных носителей $Ce_{1-x}M_xO_y$ ($M = Gd, La, Mg$; $x = 0-0,5$; $1,5 \leq y \leq 2,0$) для катализаторов автотермического риформинга биоэтанола в водородсодержащий газ. Показано, что синтезированные методом сложноэфирных полимерных предшественников образцы $Ce_{1-x}M_xO_y$ являются мезопористыми материалами, представляющими собой гомогенные твердые растворы замещения с кубической структурой типа флюорита. Осуществлено регулирование структурных и текстурных свойств материалов $Ce_{1-x}M_xO_y$ путем варьирования типа допирующего катиона ($M = Gd, La, Mg$), мольного соотношения M/Ce (0, 0,1, 0,25, 1) и условий термообработки (температура 300–800 °С; продолжительность 4–24 ч). Выявлена взаимосвязь между параметрами синтеза и характеристиками материалов $Ce_{1-x}M_xO_y$.

DOI: 10.15372/JSC20170119

Ключевые слова: диоксид церия, допирующие добавки, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, электронная спектроскопия диффузного отражения, наноматериалы.

ВВЕДЕНИЕ

Смешанные церийсодержащие оксиды ($Ce_{1-x}M_xO_y$, где M — допирующий катион, $M = Zr, Gd, La, Mg$ и др.) находят широкое применение в качестве носителей для катализаторов, обеспечивая высокую дисперсность нанесенных частиц активного компонента и устойчивость катализаторов к образованию углеродистых отложений. Структурные, морфологические и текстурные свойства церийсодержащих оксидов зависят от типа допирующего катиона M , мольного соотношения M/Ce и метода синтеза [1–6]. Целенаправленно, изменяя характеристики $Ce_{1-x}M_xO_y$, можно регулировать дисперсность и окислительно-восстановительные свойства активного металла и, соответственно, управлять показателями каталитической реакции [6–8].

В настоящей работе с целью установления закономерностей формирования наноструктурированных оксидных материалов и получения образцов с заданными физико-химическими свойствами проведен синтез материалов $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y$ при варьировании типа допирующего катиона ($M = \text{Gd}, \text{La}, \text{Mg}$), мольного соотношения M/Ce ($x = 0-0,5$) и условий термообработки (температура $300-800^\circ\text{C}$; продолжительность $4-24$ ч). Комплексом методов (рентгеноспектральный флуоресцентный метод, низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофазовый анализ, электронная спектроскопия диффузного отражения, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия) систематически исследованы физико-химические свойства $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y$. Предполагается использовать полученные материалы $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y$ в качестве носителей в составе моно (Ni, Co) и биметаллических ($\text{Ni}(\text{Co})+\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Rh}$ или Re) катализаторов автотермического риформинга биоэтанола в водородсодержащий газ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y$ синтезировали методом сложноэфирных полимерных предшественников (методом Пекини), описанным в [6, 9].

Содержание металлов в исследуемых материалах определяли рентгеноспектральным флуоресцентным методом на анализаторе ARL ADVANT'X с Rh-анодом рентгеновской трубки (ThermoTechno Scientific, Швейцария).

Текстурные характеристики материалов (удельная поверхность $S_{\text{БЭТ}}$, объем пор $V_{\text{пор}}$ и средний диаметр пор $D_{\text{пор}}$) исследовали на автоматизированной волюмометрической установке ASAP 2400 (Micromeritics, США) путем измерения и обработки изотерм низкотемпературной адсорбции азота при 77 K .

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре HZG-4C (Freiberger Prazisionmechanik, Германия) в монокроматизированном CoK_α -излучении ($\lambda = 1,79021\text{ \AA}$). Фазовый состав определяли по дифракционным картинам, полученным путем сканирования области углов $2\theta = 10-80^\circ$ с шагом $0,1^\circ$ и временем накопления $6-15$ с. Размеры области когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали из уширения дифракционного пика 1.1.1. фиксируемых фаз, имеющих кубическую структуру типа флюорита.

Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) были зарегистрированы на спектрофотометре UV-2501 PC фирмы Shimadzu с приставкой диффузного отражения ISR-240 A. Образцы в виде порошка помещали в кварцевую кювету с длиной оптического пути 2 мм . Спектры регистрировали относительно стандарта отражения — BaSO_4 в диапазоне $190-900\text{ нм}$ ($11\ 000-53\ 000\text{ см}^{-1}$). Полученные коэффициенты отражения R преобразовывали в коэффициенты поглощения, используя функцию Кубелки—Мунка, $F(R) = (1 - R)^2/2R$. Все данные ЭСДО представлены в координатах: функция Кубелки—Мунка, $F(R)$ — волновое число.

Снимки просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) получали на микроскопах JEM-2010 (JEOL Ltd., Япония) и JEM-2200FS (JEOL Ltd., Япония), работающих при ускоряющем напряжении 200 кВ . Пространственное разрешение приборов составляет $1,4$ и 1 \AA по решетке соответственно. Электронные микроскопы оснащены аналитическими приставками для локального элементного микроанализа (EDX-спектроскопия). Микроскоп JEM-2200FS работал как в режиме ТЕМ, так и в сканирующем режиме (STEM). Метод EDX в этом приборе совместим с обоими режимами ТЕМ и STEM, что позволяет выполнять EDX-картирование с локальностью менее 1 нм .

Снимки сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) получали на электронном микроскопе JSM-6390LA (JEOL, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице представлены химический состав, текстурные и структурные характеристики синтезированных материалов. Мольное соотношение M/Ce , рассчитанное из данных химического анализа, удовлетворительно совпадает с заданным по исходной формуле смешанного оксида.

Химический состав, текстурные и структурные характеристики материалов $Ce_{1-x}M_xO_y$:
влияние типа ($M = Gd, La, Mg$) и содержания допирующего катиона

Образец*	Химический состав, мас. %		M/Ce	$S_{БЭТ}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	$D_{пор}$, нм	Параметр ячейки a , нм		Размер частиц (ОКР), нм	
	Ce	M					4 ч**	24 ч	4 ч	24 ч
CeO ₂	82,6	0	0	74	0,16	8,5	0,5414	0,5414	12,5	16,0
Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{1,95}	74,3	8,1	0,10	95	0,16	6,7	0,5418		12,5	
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9}	62,3	16,6	0,24	84	0,17	7,9	0,5426	0,5428	11,0	11,5
Ce _{0,5} Gd _{0,5} O _{1,75}	35,5	38,6	0,97	63	0,17	10,4	0,5439		8,5	
Ce _{0,9} La _{0,1} O _{1,95}	74,2	9,6	0,13	94	0,18	7,6	0,5446		12,0	
Ce _{0,8} La _{0,2} O _{1,9}	66,2	16,7	0,25	94	0,19	7,9	0,5478	0,5481	8,0	8,5
Ce _{0,5} La _{0,5} O _{1,75}	40,4	40,1	1,00	52	0,19	15,1	0,5562		5,0	
Ce _{0,9} Mg _{0,1} O _{1,9}	80,9	1,5	0,11	69	0,19	11,2	0,5412		8,0	
Ce _{0,8} Mg _{0,2} O _{1,8}	77,4	3,2	0,24	54	0,19	14,0	0,5410	0,5409	7,0	9,0
Ce _{0,5} Mg _{0,5} O _{1,5}	66,3	9,1	0,80	38	0,20	25,0	0,5408		6,5	

* Температура прокаливания 500 °С.

** Продолжительность прокаливания.

По данным адсорбции N₂, для немодифицированного диоксида церия наблюдается IV тип изотермы адсорбции с петлей гистерезиса типа H3 (рис. 1, а). Гистерезис при парциальном давлении $p/p_0 = 0,5—0,9$ указывает на присутствие как первичной (поры внутри первичных частиц), так и текстурной (поры между первичными частицами) мезопористости [10]. Как видно из рис. 1, а, начальная часть изотермы, относящаяся к микропористой области, незначительна. При введении допирующего катиона вид кривой изотермы адсорбции сохраняется, однако положение петли гистерезиса зависит от типа и содержания допирующего катиона (см. рис. 1, а). Смещение положения петли гистерезиса в область более высоких значений относительного давления при допировании Mg или при увеличении мольной доли допирующего катиона (от 0,1 до 0,5) может свидетельствовать о росте вклада в пористость крупных межчастичных пор. Средний диаметр пор при этом увеличивается практически в 2 раза (см. таблицу).

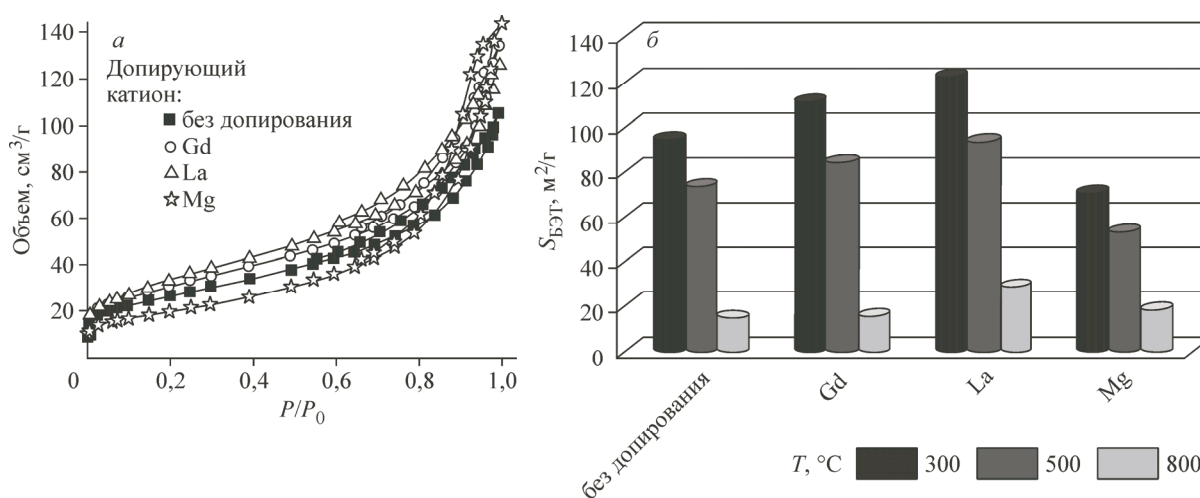


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота (а) и зависимость удельной поверхности $S_{БЭТ}$ от температуры прокаливания (б) для CeO₂ и Ce_{0,8}M_{0,2}O_y (M = Gd, La, Mg): влияние типа допирующего катиона

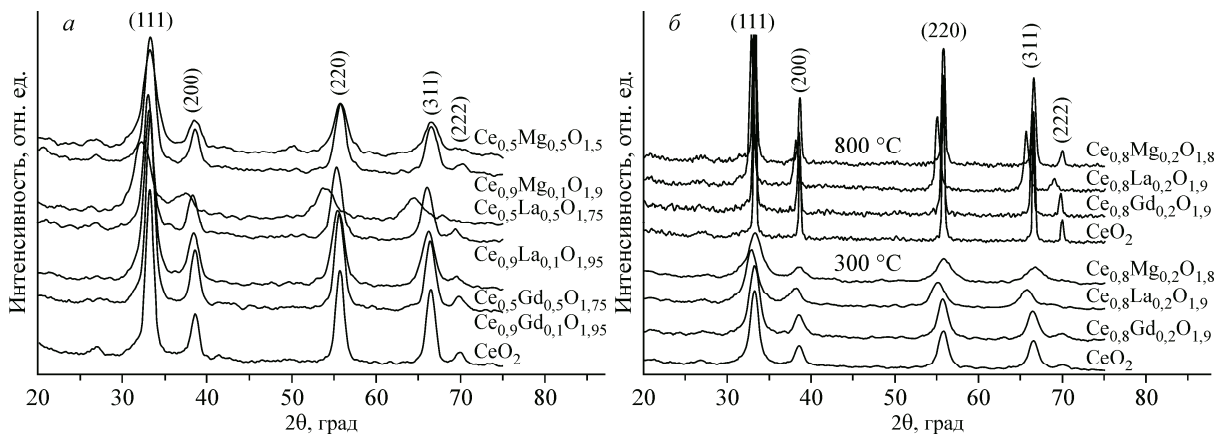


Рис. 2. Влияние состава материала $Ce_{1-x}M_xO_y$ ($M = Gd, La, Mg$) (а) и температуры прокаливания материала $Ce_{0,8}M_{0,2}O_y$ ($M = Gd, La, Mg$) (б) на его фазовый состав

Для немодифицированного диоксида церия, прокаленного при температуре 500 °С, значение удельной поверхности составляет 74 м²/г, объем пор — 0,16 см³/г и средний размер пор — 8,5 нм. Полученные значения удельной поверхности лежат в диапазоне типичных значений для CeO₂, синтезированного методом Пекини, и значительно превосходят $S_{БЭТ}$ (30—40 м²/г) образцов, синтезированных методом осаждения или цитратным золь-гель методом [11—13]. При мольном соотношении $M/Ce = 0,1—0,25$ введение Gd или La позволяет увеличить удельную поверхность материала на 15—30 %. Дальнейшее увеличение содержания допирующего катиона приводит к сокращению $S_{БЭТ}$ и увеличению $D_{пор}$. При этом пористость материала остается на прежнем уровне. Следует отметить, что все Mg-содержащие образцы отличаются более низкой $S_{БЭТ}$, чем CeO₂ (см. таблицу).

Увеличение температуры прокаливания от 300 до 500 °С приводит к сокращению удельной поверхности на 20—25 % (см. рис. 1, б). При увеличении температуры прокаливания до 800 °С наблюдается дальнейшее снижение удельной поверхности за счет интенсификации процессов спекания с ростом температуры [14]. Из отношения значений удельной поверхности после прокаливания при 300 и 800 °С следует, что устойчивость к спеканию возрастает в ряду модифицирующих добавок $Gd < La < Mg$. При этом введение Gd увеличивает спекаемость материала, а La и Mg — уменьшает.

На рис. 2 представлены типичные дифрактограммы CeO₂ и $Ce_{1-x}M_xO_y$ ($M = Gd, La, Mg$). Анализ дифрактограмм показал, что полученные материалы, прокаленные при 300—800 °С, являются однофазными кристаллическими системами, представляющими собой флюоритоподобные твердые растворы на основе диоксида церия (JCPDS-34-394). Исключение составляет образец $Ce_{0,5}Mg_{0,5}O_{1,5}$, для которого наблюдается присутствие следов высокодисперсного оксида магния (дифракционный пик под углом 50,45°) (см. рис. 2, а).

С целью исследования равномерности распределения допирующего катиона в твердом растворе на основе диоксида церия проведено EDX-картирование, показывающее распределение элементов на выбранном участке образца. На рис. 3, а представлен снимок участка $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_y$ образца, от которого были сняты EDX-карты распределения Ce (CeL, зеленый) и Gd (GdM, красный), выполненный методом HAADF-STEM (High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy) темнопольной просвечивающей растровой электронной микроскопии с регистрацией высокоугловых рассеянных электронов. Из полученных данных следует, что Gd равномерно распределен в составе образца — на снимках отсутствуют области повышенной концентрации гадолиния (см. рис. 3, б). Аналогичные результаты получены для диоксида церия, допированного лантаном (см. рис. 3, в—е). Несколько иная картина наблюдается для диоксида церия, допированного катионами Mg (см. рис. 3, ж—и). На основании EDX-картирования обнаружены участки повышенной концентрации магния (см. рис. 3, з), что

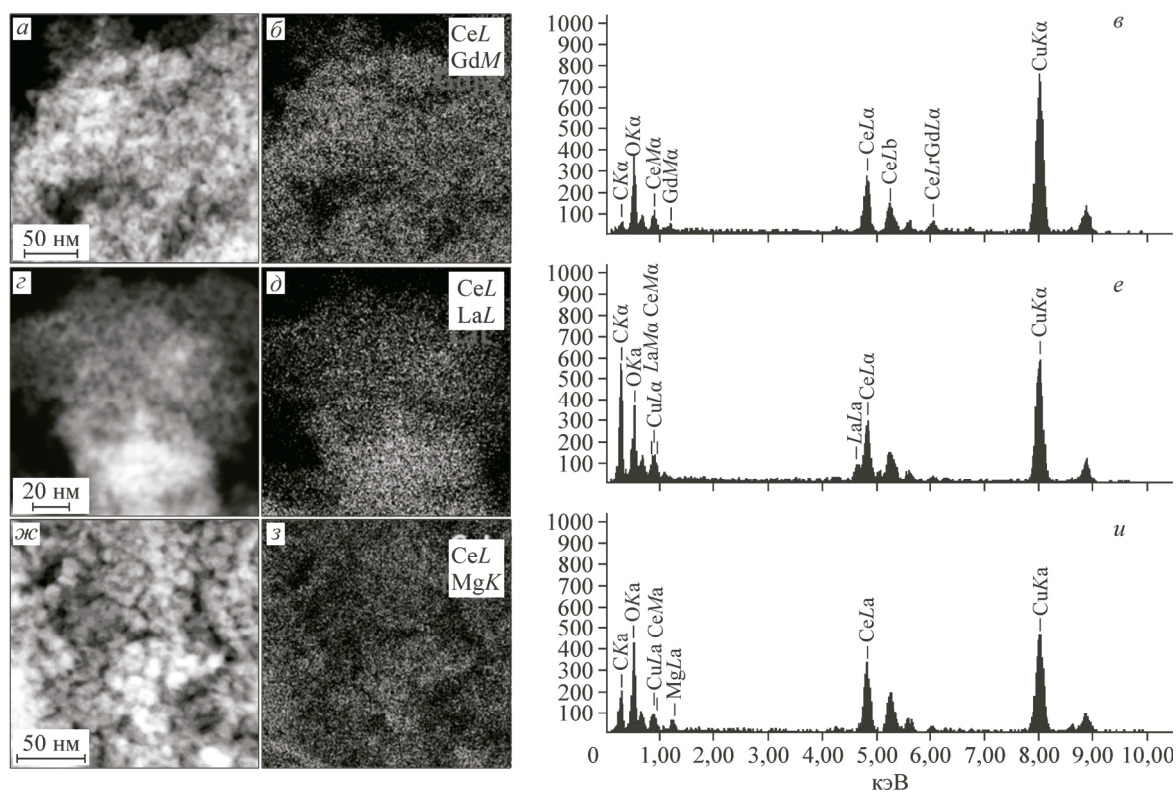
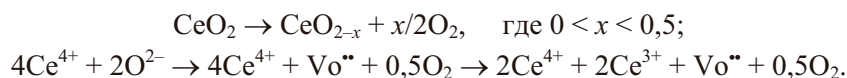


Рис. 3. HAADF-STEM снимки участков $\text{Ce}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_y$ образцов (*a, z, ж*); EDX-картирование, показывающее распределение элементов (*б, д, з*); EDX-спектры участков образцов (*в, е, и*). М = Gd (*a–в*); La (*z–e*); Mg (*ж–и*). Температура прокаливания 500 °С

свидетельствует о некотором отклонении от равномерного распределения Mg в образце и согласуется с результатами РФА.

Дифракционные картины образцов, прокаленных при 300–500 °С, характеризуются широкими симметричными пиками. Оценка среднего размера кристаллических доменов (размер области когерентного рассеяния (ОКР)) по уравнению Шеррера показала, что для немодифицированного диоксида церия размер ОКР составляет 12,5 нм (см. таблицу). Параметр ячейки диоксида церия, рассчитанный по положению линии 311, равен 0,5414 нм, что несколько выше значения, приведенного для массивного диоксида церия (JCPDS-34-394). Согласно литературным данным [15–17], параметр элементарной ячейки *a* диоксида церия увеличивается с уменьшением размера частиц. Данное явление обусловлено частичным удалением атомов кислорода с образованием кислородных вакансий и, как следствие, снижением эффективной степени окисления церия:



По данным [16], мольное соотношение $\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+})$ увеличивается с уменьшением размера частиц, приближаясь к 1 при размере частиц ~ 3 нм. Расчетное среднее значение параметра элементарной ячейки CeO_2 и $\text{CeO}_{1,5}$ составляет 0,541 и 0,561 нм соответственно. Так, при уменьшении размера частиц от 70 до 2,8 нм наблюдается увеличение среднего значения *a* от 0,541 до 0,554 нм.

Как видно из рис. 2, для образцов допированного диоксида церия наблюдается смещение дифракционных максимумов в область меньших (в случае Gd и La) или больших углов (в случае Mg), что связано с вхождением допирующего катиона в решетку диоксида церия и различиями ионных радиусов катионов. Введение допирующего катиона приводит к изменению

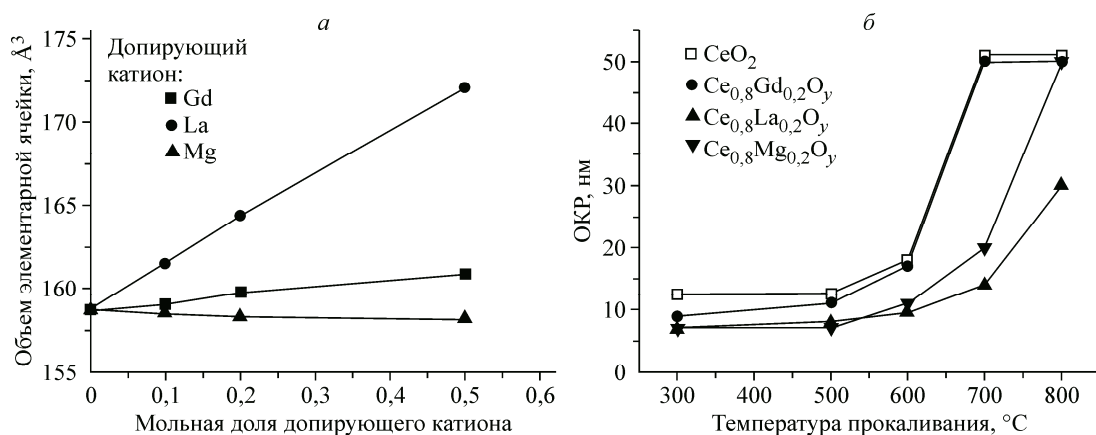


Рис. 4. Результаты рентгенофазового анализа: средний объем элементарной ячейки $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Gd}, \text{La}, \text{Mg}$) в зависимости от мольной доли допирующего катиона x (а). Температура прокаливания 500 °С; влияние температуры прокаливания материала на размер ОКР (б)

параметра решетки и среднего размера ОКР (см. таблицу), что хорошо согласуется с ранее полученными данными [18, 19]. В случае допирования катионами Gd или La параметр решетки увеличивается из-за замещения катионов церия (0,097 нм) катионами большего ионного радиуса (0,105 и 0,116 нм соответственно), а в случае Mg — уменьшается из-за замещения катионов церия катионами меньшего радиуса (0,072 нм) [20, 21]. Изменение объема элементарной ячейки происходит пропорционально увеличению мольного содержания допирующего катиона (рис. 4, а), что свидетельствует о постепенном увеличении его содержания в составе решетки диоксида церия и образовании гомогенного твердого раствора.

Введение допирующего катиона меньшей, чем у катиона Ce, валентности приводит к образованию кислородных вакансий. Концентрацию кислородных вакансий можно регулировать путем варьирования типа и содержания допирующего катиона, определяя тем самым кислородную емкость материала и оказывая влияние на окислительно-восстановительные свойства ионов церия [15, 22]. При допировании диоксида церия трехвалентными катионами (Gd или La) на каждые два катиона, замещающих четырехвалентный катион церия, в соответствии с электронейтральностью решетки происходит образование одной кислородной вакансии. При допировании двухвалентным катионом (Mg) одному замещающему катиону соответствует образование одной кислородной вакансии.

Для материалов, прокаленных при 300—500 °С, средний размер ОКР составляет величину ~5,0—12,5 нм. Средний размер кристаллитов $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y$ уменьшается с увеличением мольной доли допирующего катиона в составе материала и в следующем ряду металлов $\text{Gd} < \text{La} < \text{Mg}$ ($x = 0,1—0,2$). Уменьшение размера первичных частиц при допировании — широко известное для системы CeO_2 явление, обусловленное ингибированием роста кристаллитов в присутствии допирующего катиона [14, 23, 24]. При увеличении продолжительности прокаливания CeO_2 и $\text{Ce}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Gd}, \text{La}, \text{Mg}$) материалов при 500 °С от 4 до 24 ч наблюдается слабая тенденция к увеличению размера ОКР (см. таблицу). Размер ОКР остается практически неизменным в случае диоксида церия, допированного катионами Gd или La.

Как уже было отмечено выше, увеличение температуры прокаливания до 800 °С не приводит к изменению кубической структуры. Дифракционные пики сужаются вследствие укрупнения частиц (их спекания). Размер кристаллитов увеличивается до 30 нм в случае La-содержащих образцов, и до 50 нм — для остальных материалов. Как видно из рис. 4, б, иллюстрирующего более детально влияние температуры прокаливания материала на размер ОКР, при увеличении температуры прокаливания от 300 до 500 °С размер ОКР остается без изменений. Дальнейшее увеличение температуры прокаливания приводит к закономерному росту ОКР. Интенсивность этого процесса зависит от типа допирующего катиона. Так, в случае диоксида церия

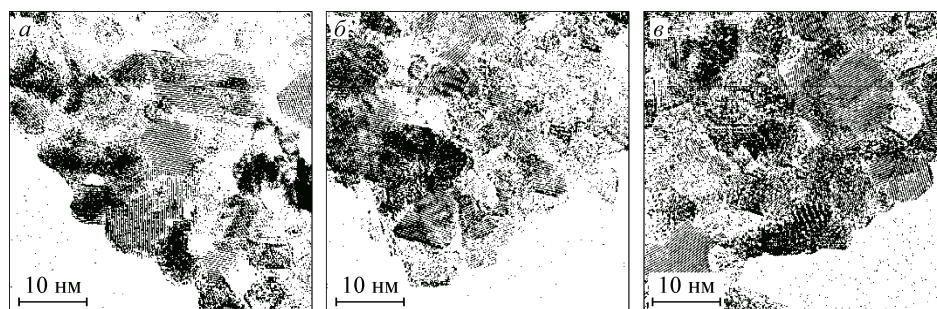


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки образцов $\text{Ce}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_y$: влияние типа допирующего катиона на наноструктуру материала $\text{M} = \text{Gd}$ (а), La (б), Mg (в). Температура прокаливания $500\text{ }^\circ\text{C}$

увеличение ОКР в ~ 2 раза происходит при температуре $\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$. Аналогичная зависимость наблюдается и для образца, допированного Gd. Для Mg-содержащего образца и в большей степени для La-образца, увеличение ОКР в ~ 2 раза происходит при более высокой температуре. Таким образом, устойчивость материалов к спеканию при увеличении температуры прокаливания возрастает в следующем ряду допирующих катионов: $\text{Gd} < \text{Mg} < \text{La}$. Полученные данные хорошо согласуются с данными по текстурным свойствам образцов (см. таблицу, рис. 1).

На основании результатов исследования образцов методом ПЭМВР установлено, что частицы диоксида церия представлены кристаллитами размером ~ 10 нм, которые образуют поликристаллические агломераты преимущественно в форме пластин. При допировании CeO_2 катионами Gd, La или Mg материал сохраняет наноструктурированное строение: частицы $\text{Ce}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_y$ сформированы кристаллитами с характерными размерами до 10 нм (рис. 5). Средний размер кристаллитов по данным ПЭМВР увеличивается в следующем ряду допирующих катионов $\text{Mg} \sim \text{La} < \text{Gd}$ и составляет ~ 5 и ~ 7 нм соответственно, что согласуется с результатами РФА (см. таблицу).

Согласно данным ЭСДО, для образцов диоксида церия, прокаленных при различной температуре (300, 500 и $800\text{ }^\circ\text{C}$), наблюдается сильное поглощение в области выше $25\ 000\text{ см}^{-1}$, обусловленное проявлением полос переноса заряда (ППЗ) лиганд—металл катионов Ce^{3+} и Ce^{4+} . При этом значение энергии края фундаментального поглощения (КФП) диоксида церия, прокаленного при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$, близко к значению энергии КФП для монокристалла CeO_2 ($E_g = 3,15\text{ эВ}$ [25]) и равно $3,09\text{ эВ}$. Увеличение температуры прокаливания образцов от 300 до $800\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к синему сдвигу КФП диоксида церия из-за небольшого увеличения ширины запрещенной зоны: от $3,09$ до $3,20\text{ эВ}$ соответственно. Кроме того, наблюдается постепенное падение интенсивности полос поглощения в области выше $25\ 000\text{ см}^{-1}$, что, вероятнее всего, свидетельствует об уменьшении количества дефектов в структуре CeO_2 при увеличении температуры прокаливания образцов. Для диоксида церия, допированного катионами La, наблюдаются аналогичные изменения в спектрах ЭСДО при варьировании температуры прокаливания материала (рис. 6, а). Из сравнения данных ЭСДО и РФА видно, что увеличение размера кристаллитов (ОКР) и степени кристалличности материалов сопровождается смещением КФП в коротковолновую область и снижением интенсивности полос поглощения в УФ области спектров ЭСДО (см. таблицу, рис. 2, б).

Из анализа спектров ЭСДО образцов диоксида церия, допированного катионами различного типа, видно (см. рис. 6, б), что размывается край поглощения в области $22\ 000\text{—}25\ 000\text{ см}^{-1}$ в ряду $\text{Gd} < \text{La} < \text{Mg}$, и E_g принимает следующие значения: $3,05$, $3,02$ и $2,99\text{ эВ}$ для образцов, допированных Gd, La и Mg соответственно. Кроме того, при замещении 50 % оксида церия катионами Gd, La и Mg немного увеличивается интенсивность полос поглощения в УФ диапазоне спектров ЭСДО, что свидетельствует о некотором разупорядочении этих систем по сравнению с исходным CeO_2 и увеличении количества дефектов в них.

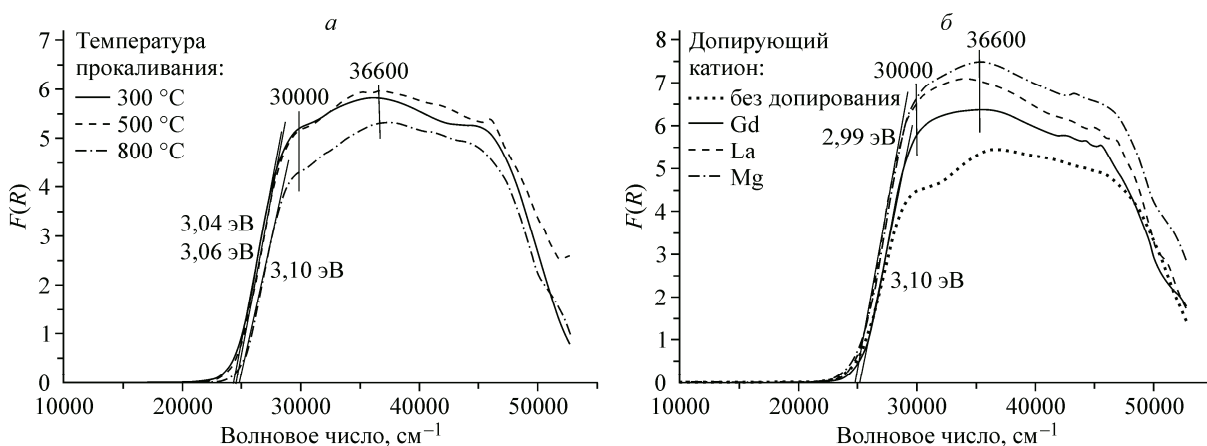


Рис. 6. Спектры ЭСДО образцов CeO_2 и $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y$: влияние температуры прокаливания $\text{M} = \text{La}$, $x = 0,2$ (а); влияние типа допирующего катиона $\text{M} = \text{Gd}, \text{La}, \text{Mg}$, $x = 0,5$ (б)

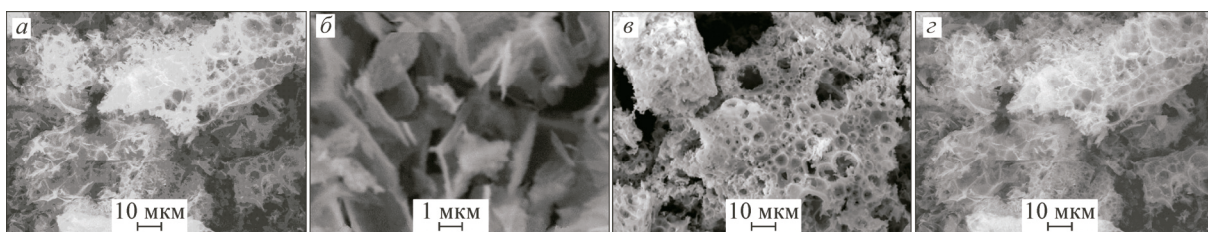


Рис. 7. Снимки СЭМ CeO_2 : влияние температуры прокаливания на морфологию материала. Температура прокаливания 300 °С (а, б), 800 °С (в, г)

Методом СЭМ исследовано влияние температуры прокаливания диоксида церия на морфологию его частиц (рис. 7). Видно, что после прокаливания при температуре 300 °С образец содержит агломераты частиц неправильной формы и разного размера. Частицы обладают рыхлой структурой, похожей на сито или губку (см. рис. 7, а). Стенки пор представляют собой тонкие пластинки (см. рис. 7, б). Формирование развитой полидисперсной системы пор является результатом выгорания органической матрицы полимерного предшественника. При увеличении температуры прокаливания от 300 до 800 °С морфология частиц диоксида церия не изменяется (см. рис. 7, в, г). Образец сохраняет высокую текстурную пористость. Исследование влияния типа ($\text{M} = \text{Gd}, \text{La}, \text{Mg}$) и содержания (мольное соотношение $\text{M}/\text{Ce} = 0,1, 1,0$) модифицирующей добавки на морфологию частиц твердого раствора на основе диоксида церия показало, что введение допирующего катиона в состав диоксида церия не оказывает заметного влияния на морфологию частиц.

Использование носителей $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y$ с различными текстурными, структурными и морфологическими характеристиками открывает возможность регулировать дисперсность и окислительно-восстановительные свойства активного металла и, соответственно, показатели реакции автотермического риформинга этанола.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью определения закономерностей формирования наноструктурированных оксидных материалов и получения носителей с заданными текстурными, структурными и морфологическими свойствами синтезирована представительная серия материалов $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y$ методом сложноэфирных полимерных предшественников. Показано, что синтезированные образцы $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y$ являются мезопористыми материалами, представляющими собой гомогенные твердые растворы замещения с кубической структурой типа флюорита. Параметр элементарной ячейки

$Ce_{1-x}M_xO_y$ изменен по сравнению с параметром ячейки CeO_2 в соответствии с радиусом и содержанием допирующего катиона.

Осуществлено регулирование текстурных и структурных свойств материалов $Ce_{1-x}M_xO_y$ ($x = 0-0,5$, $1,5 \leq y \leq 2,0$, $M = Gd, La, Mg$) путем варьирования типа допирующего катиона ($M = Gd, La, Mg$), мольного соотношения M/Ce (0, 0,1, 0,25, 1) и условий термообработки (температура 300, 500 и 800 °С; продолжительность 4–24 ч). Показана возможность изменения среднего размера кристаллитов $Ce_{1-x}M_xO_y$ в пределах от 5 до 50 нм, удельной поверхности материала от 15 до 120 м²/г, объема пор от 0,07 до 0,22 см³/г, среднего диаметра пор от 6 до 30 нм.

Выявлена взаимосвязь между параметрами синтеза и характеристиками материалов $Ce_{1-x}M_xO_y$. Установлено, что в ряду материалов $CeO_2 < Ce_{1-x}Gd_xO_y < Ce_{1-x}La_xO_y < Ce_{1-x}Mg_xO_y$ дефектность структуры увеличивается, а ширина запрещенной зоны и средний размер кристаллитов уменьшаются. Средний размер кристаллитов $Ce_{1-x}M_xO_y$ уменьшается также с увеличением мольной доли допирующего катиона, при уменьшении температуры и продолжительности прокаливания. Определено, что для текстурных характеристик $Ce_{1-x}M_xO_y$ и повышения устойчивости к спеканию наиболее оптимальным является использование La в качестве допирующего катиона.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-53-45039 ИНД_а), с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исмагилов З.Р., Кузнецов В.В., Охлопкова Л.Б., Цикоца Л.Т., Яшник С.А. Оксиды титана, церия, циркония, иттрия, алюминия. Свойства, применение и методы получения. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010.
2. Ivanov V.K., Polezhaeva O.S., Tret'yakov Yu.D. // Russ. J. Gen. Chem. – 2010. – **80**, N 3. – P. 604.
3. Кузнецова Т.Г., Садыков В.А. // Кинетика и катализ. – 2008. – **49**, № 6. – С. 886.
4. Nahar G., Dupont V. // Renew. Sustain. Energy. Rev. – 2014. – **32**. – P. 777.
5. Perez-Hernandez R., Gutierrez-Martinez A., Palacios J. // IJHE. – 2011. – **36**. – P. 6601 – 6608.
6. Ismagilov I.Z., Matus E.V., Kuznetsov V.V. et al. // Catal. Today. – 2013. – **210**. – P. 10.
7. Maki-Arvela P., Murzin D.Yu. // Appl. Catal. A. – 2013. – **451**. – P. 251.
8. Ismagilov I.Z., Matus E.V., Kuznetsov V.V. et al. // IJHE. – 2014. – **39**. – P. 20969.
9. Kaneko H., Taku S., Tamaura Y. // Solar Energy. – 2011. – **85**. – P. 2321.
10. Nguyen-Phan T.-D., Song M.B., Kim E.J. et al. // Micropor. Mesopor. Mater. – 2009. – **119**. – P. 290.
11. Zhang B., Li D., Wang X. // Catal. Today. – 2010. – **158**. – P. 348.
12. Liu F., Zhao L., Wang H. et al. // IJHE. – 2014. – **39**. – P. 10454.
13. Fuentes R.O., Baker R.T. // J. Power Sources. – 2009. – **186**. – P. 268.
14. Zhang T., Tang D., Shao Y. et al. // J. Mater. Eng. Perform. – 2010. – **19**. – P. 1220.
15. Zhang F., Jin Q., Chan S.-W. // J. Appl. Phys. – 2001. – **95**. – P. 4319.
16. Wu L., Wiesmann H.J., Moodenbaugh A.R. et al. // Phys. Rev. B. – 2014. – **69**. – P. 125415.
17. Stoianov O.O., Ivanov V.K., Shcherbako A.B. et al. // Russ. J. Org. Chem. – 2014. – **59**. – P. 15.
18. Katta L., Sudarsanam P., Thrimurthulu G. et al. // Appl. Catal. B. – 2010. – **101**. – P. 101.
19. Yu Q., Wu X., Tang C. et al. // J. Colloid Interface Sci. – 2011. – **354**. – P. 341.
20. Chen M., Zheng H., Shi C. et al. // J. Mol. Catal. A. – 2005. – **237**. – P. 132.
21. Hernandez W.Y., Laguna O.H., Centeno M.A. et al. // J. Solid State Chem. – 2011. – **184**. – P. 3014.
22. Li Z.-P., Mori T., Zou J. et al. // Mater. Res. Bull. – 2013. – **48**. – P. 807.
23. Prasad D.H., Park S.Y., Ji H.-I. et al. // J. Phys. Chem. C. – 2012. – **116**. – P. 3467.
24. Yao X., Tang C., Ji Z. et al. // Catal. Sci. Technol. – 2013. – **3**. – P. 688.
25. Bensalem A., Muller J.C., Bozon-Verduraz F. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1992. – **88**. – P. 153.