

МЕЗОСТРУКТУРА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ СОСТАВА
 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2\text{-SiO}_2$,
ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА.

Н.В. Цвигун¹, А.А. Фёдорова², Г.П. Копица³, L. Almasy⁴,
Л.Г. Лебедев², Д.Д. Фролов², И.В. Морозов²

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

² Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³ «Петербургский институт ядерной физики» НИЦ КИ, Гатчина, Россия

⁴Research Institute for Solid State Physics and Optics, Budapest, Hungary

$\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ - Актуальность

Преимущества использования $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2\text{-SiO}_2$ в качестве *носителя* для катализаторов:

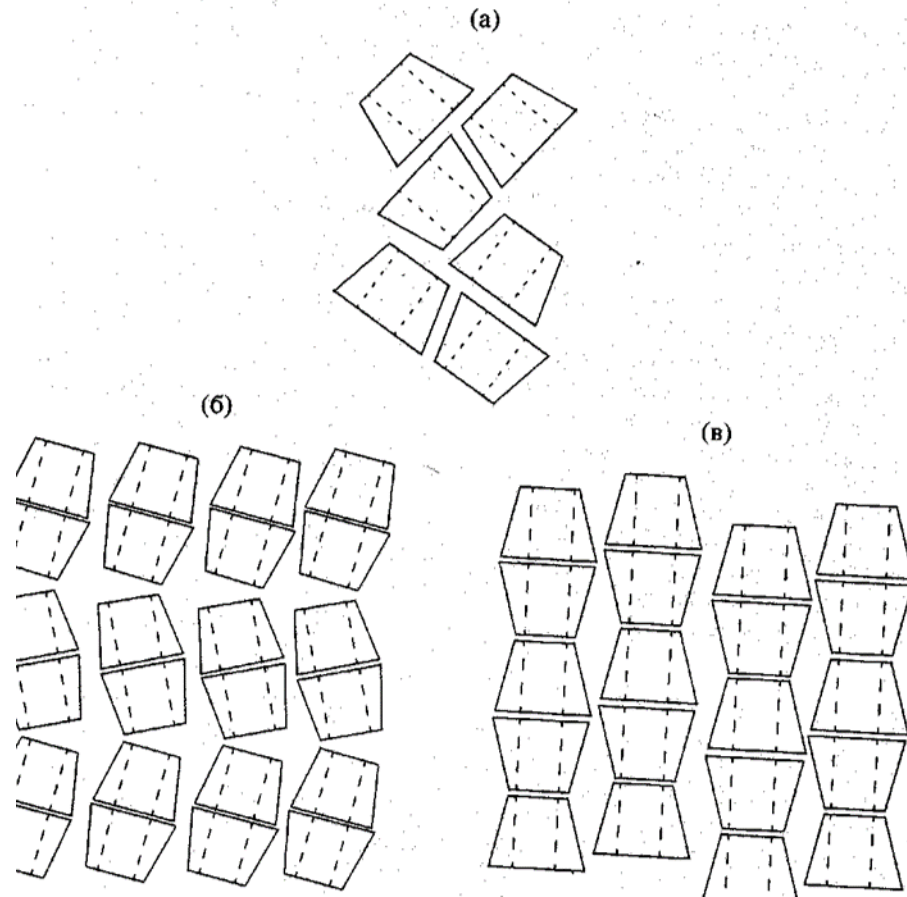
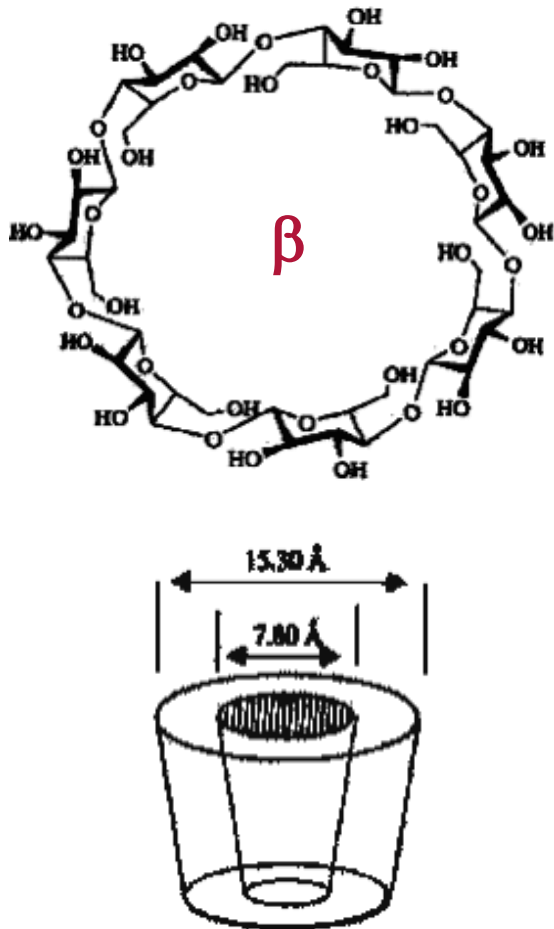
SiO_2 : большая удельная поверхность (сотни $\text{м}^2/\text{г}$)

$\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$: относительная химическая инертность (отсутствие образования соединений с активной фазой)

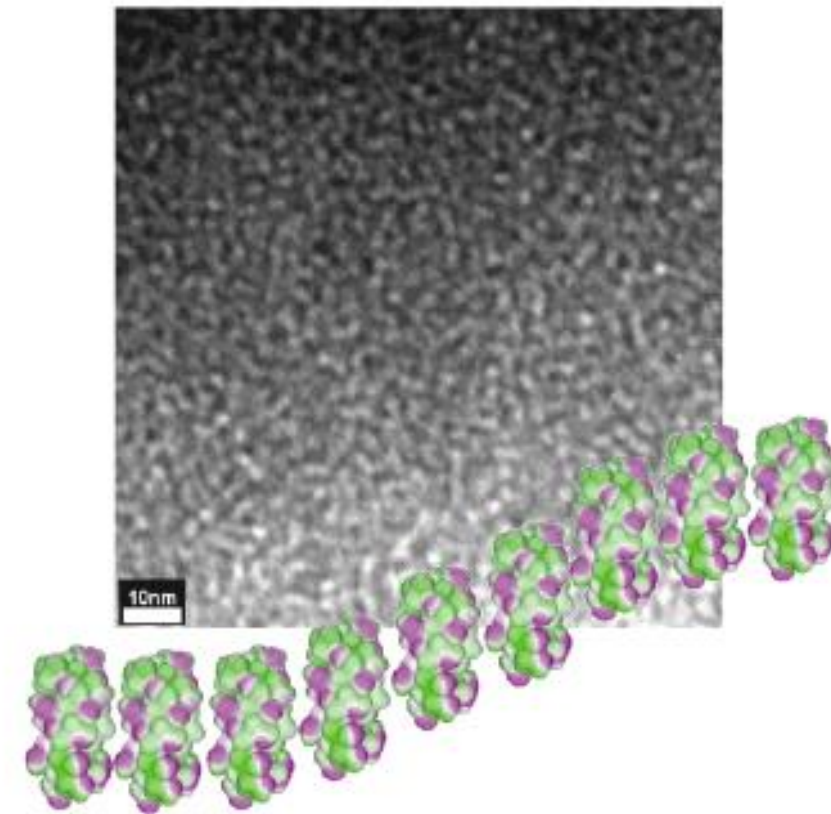
Возможность использования в качестве катализатора:

$\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$: высокая кислородная ёмкость и кислородная проводимость, высокая активность в окислительно-восстановительном катализе

Циклодекстрины



Расположение молекул β -циклодекстрина в структурах разных типов

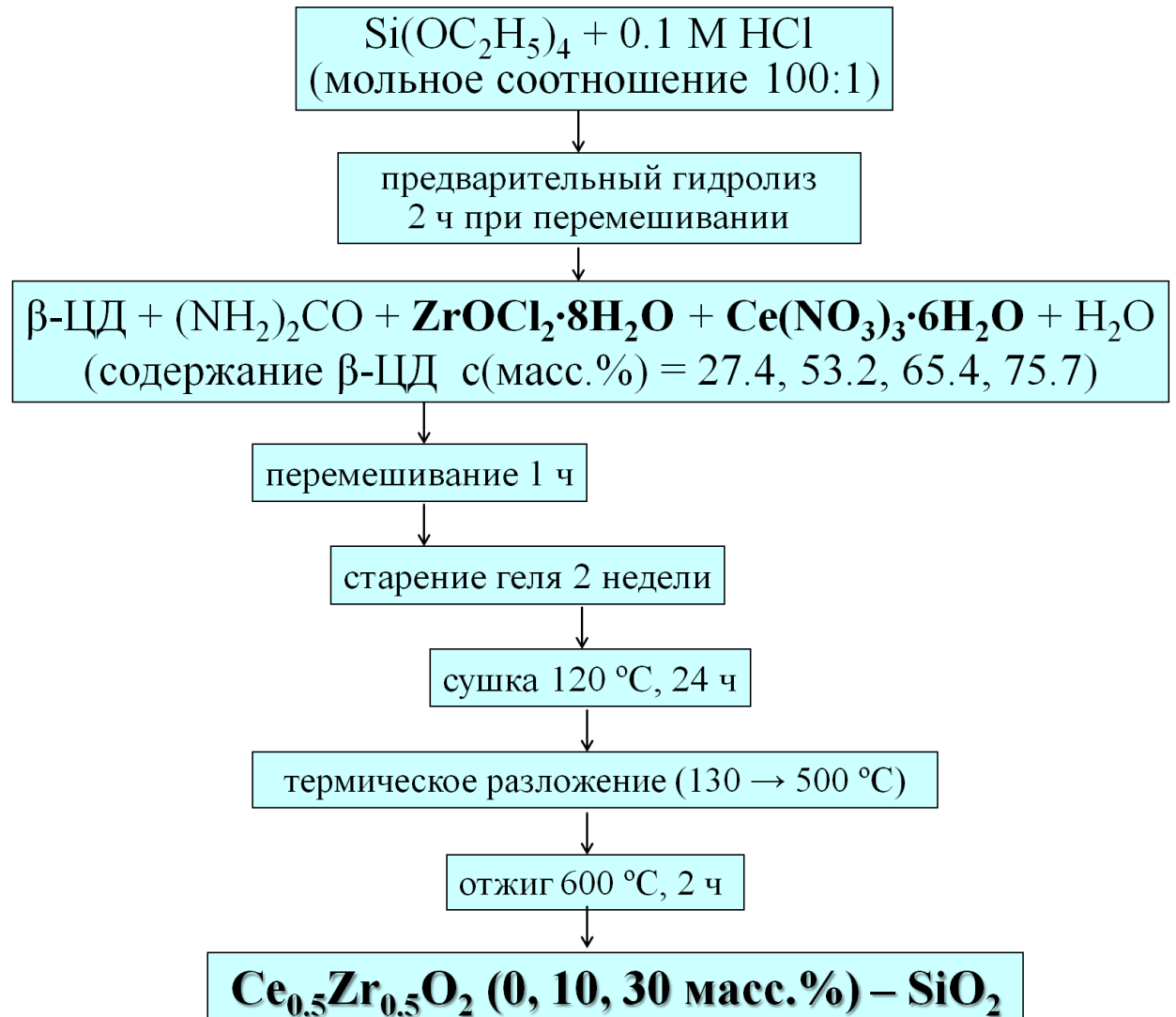


Микрофотография (ПЭМ) SiO_2 , полученного с использованием циклодекстрина

Синтез образцов $Zr_xCe_{1-x}O_2-SiO_2$

Альтернатива:

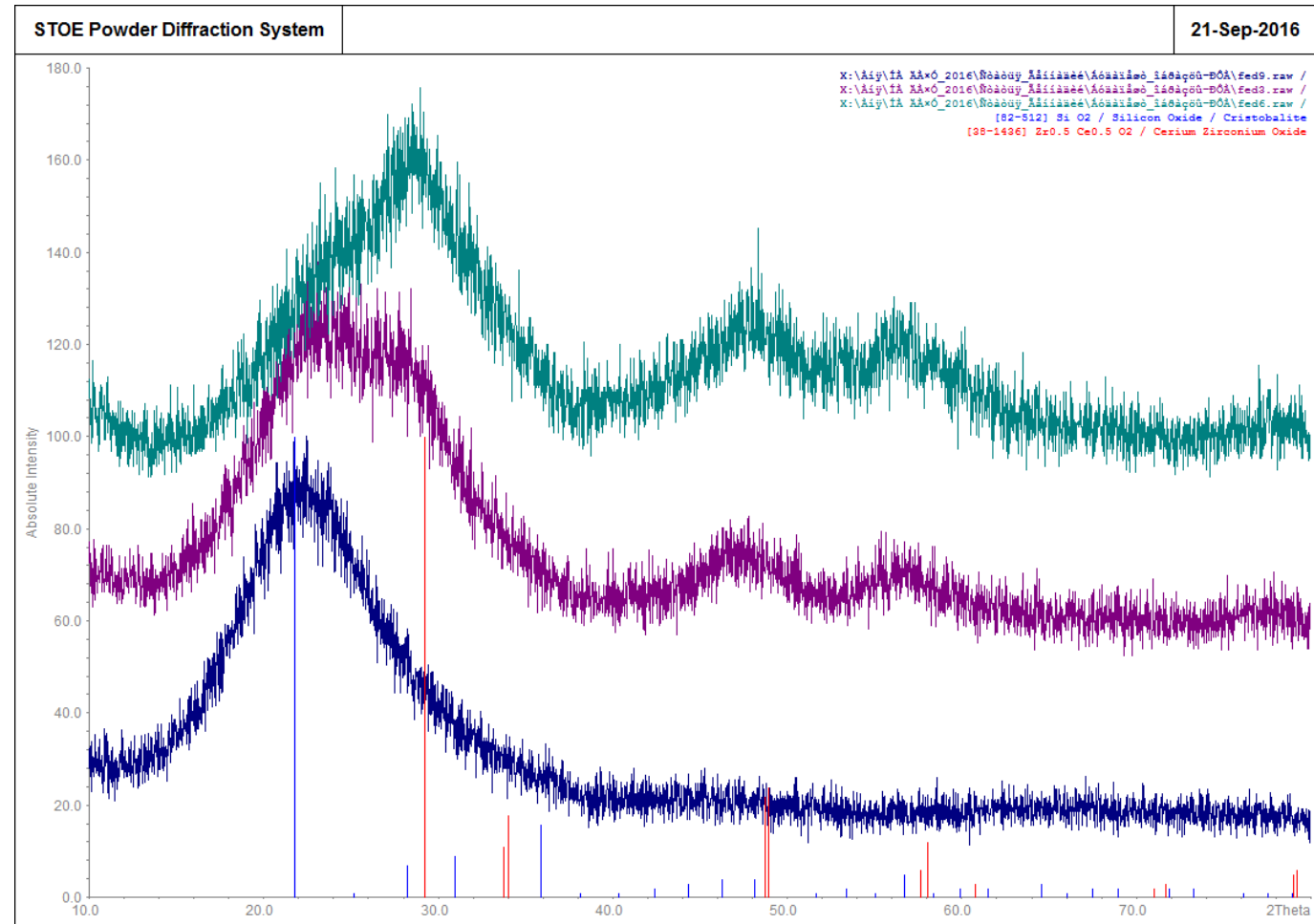
Также синтез был осуществлен с использованием метилцеллозольватов $Ce(OC_2H_4OCH_3)_4$ и $Zr(OC_2H_4OCH_3)_4$ вместо неорганических солей Ce и Zr. Но образцы по составу получились менее однородными.



Рентгенофазовый анализ

С использованием формулы
Дебая-Шерера
 $D_{\text{окр}} = \lambda / \beta \sin \theta$
был определен средний размер
кристаллитов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$

$$D_{\text{окр}} \approx 4 \text{ нм}$$

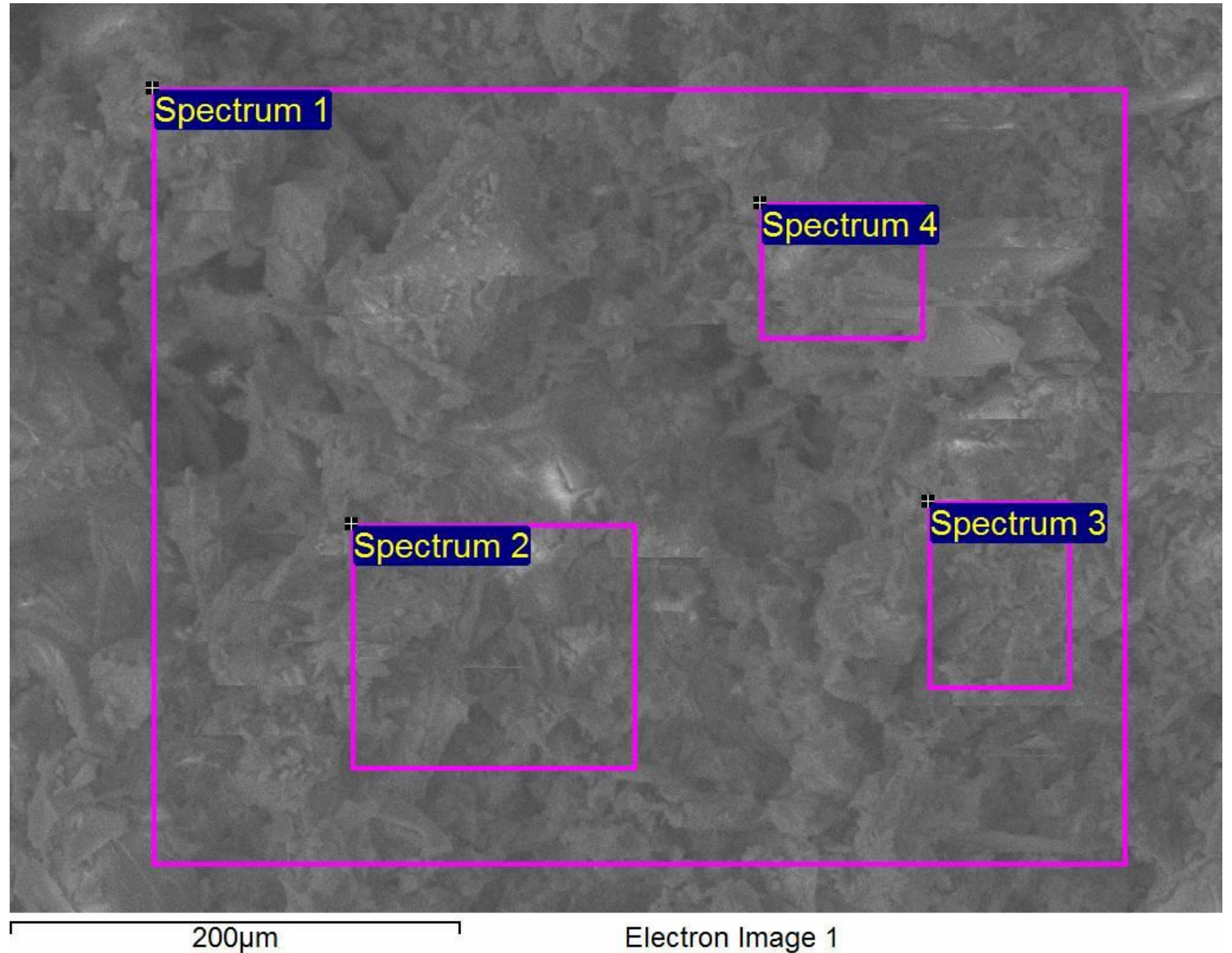


Кривые РСА для образцов с содержанием ЦД 65.4%
в начальном растворе. Количество $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$
в образце: 0% - синяя, 10% - розовая, 30% - зеленая

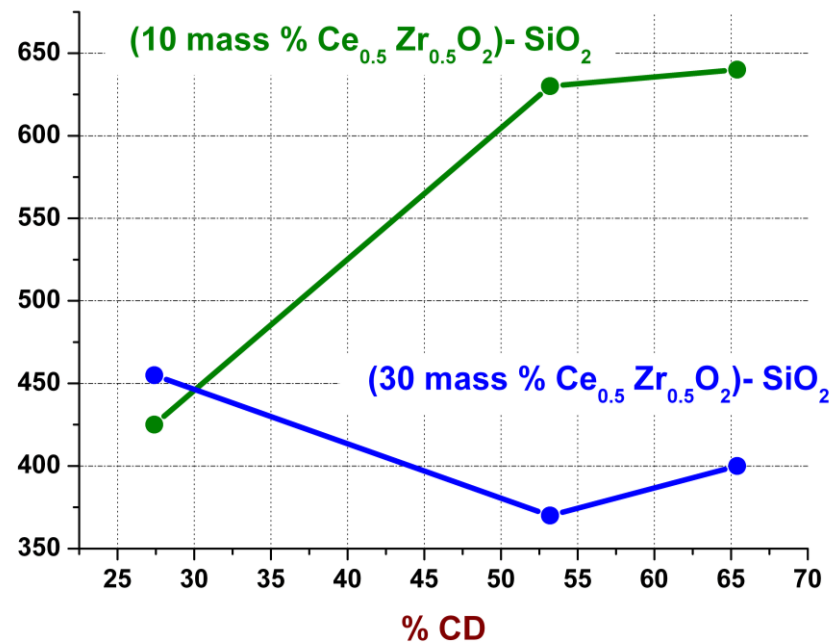
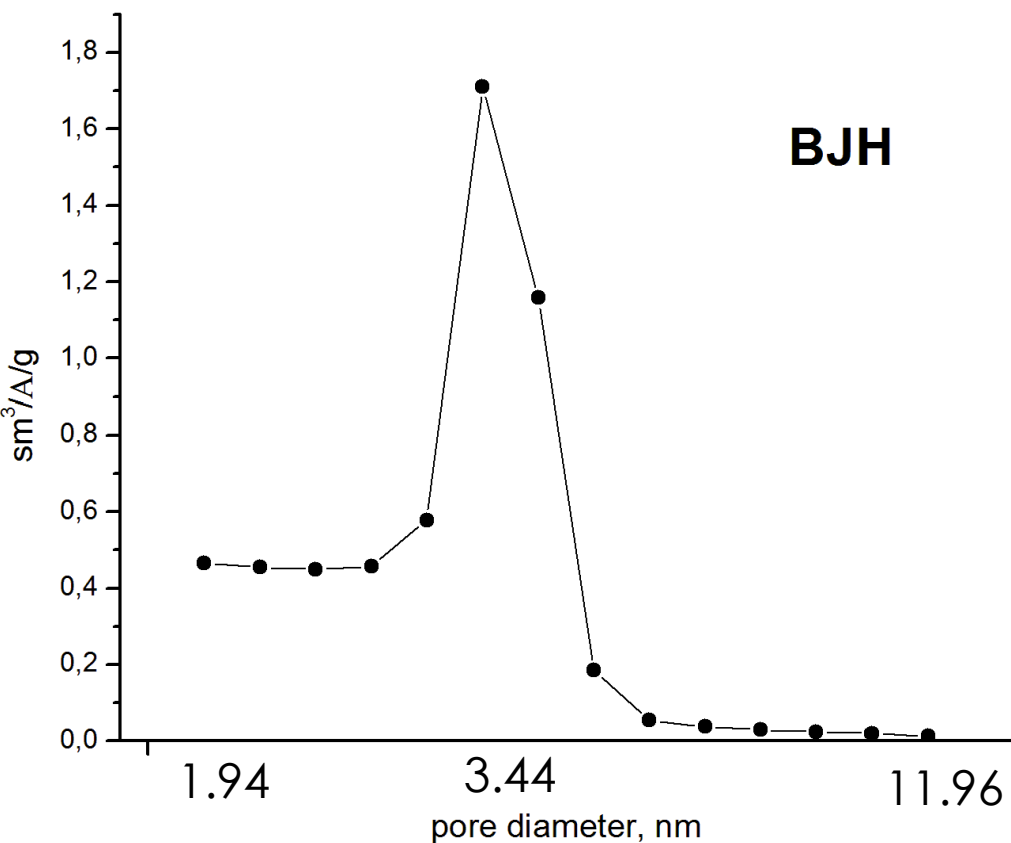
СЭМ

Спектр	В стат.	Al	Si	Zr	Ce	O
Спектр 1	Да	0.34	31.45	0.67	1.11	66.43
Спектр 2	Да	0.27	31.57	0.64	1.07	66.44
Спектр 3	Да	0.45	31.38	0.60	1.17	66.40
Спектр 4	Да	0.41	31.36	0.64	1.18	66.40
Значит		0.37	31.44	0.64	1.13	66.42
СТД. откл		0.08	0.10	0.03	0.05	0.02
Макс.		0.45	31.57	0.67	1.18	66.44
Мин.		0.27	31.36	0.60	1.07	66.40

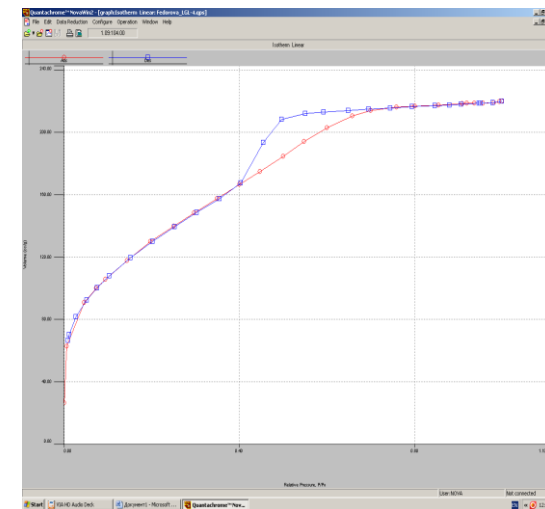
Все результаты в атомных %



БЭТ.



Зависимость удельной поверхности образца от количества используемого циклодекстрина



Изотерма низкотемпературной адсорбции азота

Исследование изотопного обмена кислорода на поверхности $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (10, 30 масс.%) – SiO_2

Метод анализа: Температурно-программируемый изотопный обмен (Temperature Programmed Isotope Exchange (TPIE))

Пропускание газовой смеси $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ и Ar при нагревании с постоянной скоростью нагрева через образец

Механизмы изотопного обмена

Гомомолекулярный обмен R0: $^{18}\text{O}_{2(\text{r})} + ^{16}\text{O}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2 ^{16}\text{O}^{18}\text{O}_{(\text{r})}$

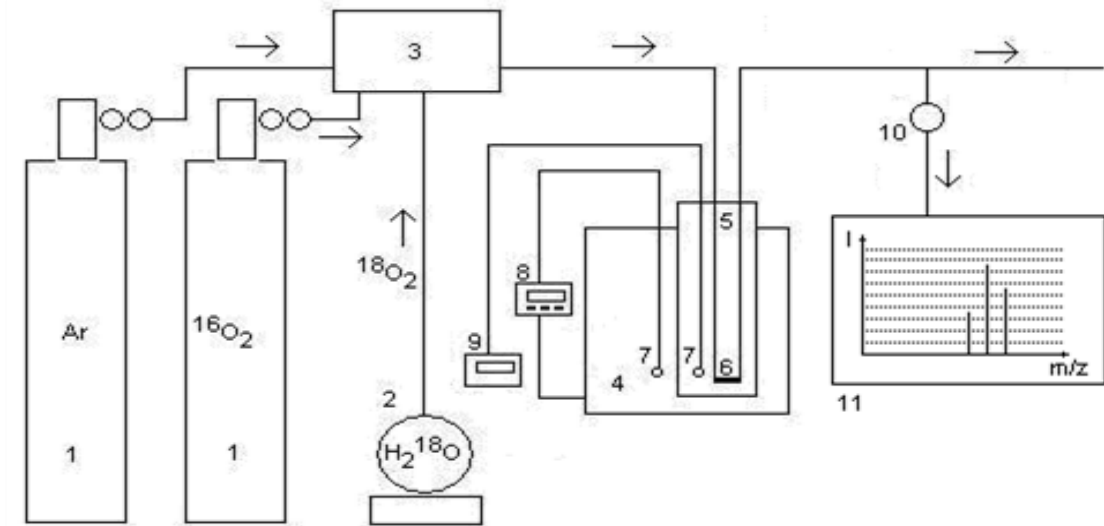
Гетеромолекулярный обмен:

I тип (частичный) R1 $^{18}\text{O}_{2(\text{r})} + ^{16}\text{O}_{(\text{тв})} \leftrightarrow ^{16}\text{O}^{18}\text{O}_{(\text{r})} + ^{18}\text{O}_{(\text{тв})}$

$^{16}\text{O}^{18}\text{O}_{(\text{r})} + ^{16}\text{O}_{(\text{тв})} \leftrightarrow ^{16}\text{O}_{2(\text{r})} + ^{18}\text{O}_{(\text{тв})}$

II тип (полный) R2

$^{18}\text{O}_{2(\text{r})} + 2 ^{16}\text{O}_{(\text{тв})} \leftrightarrow ^{16}\text{O}_{2(\text{r})} + 2 ^{18}\text{O}_{(\text{тв})}$

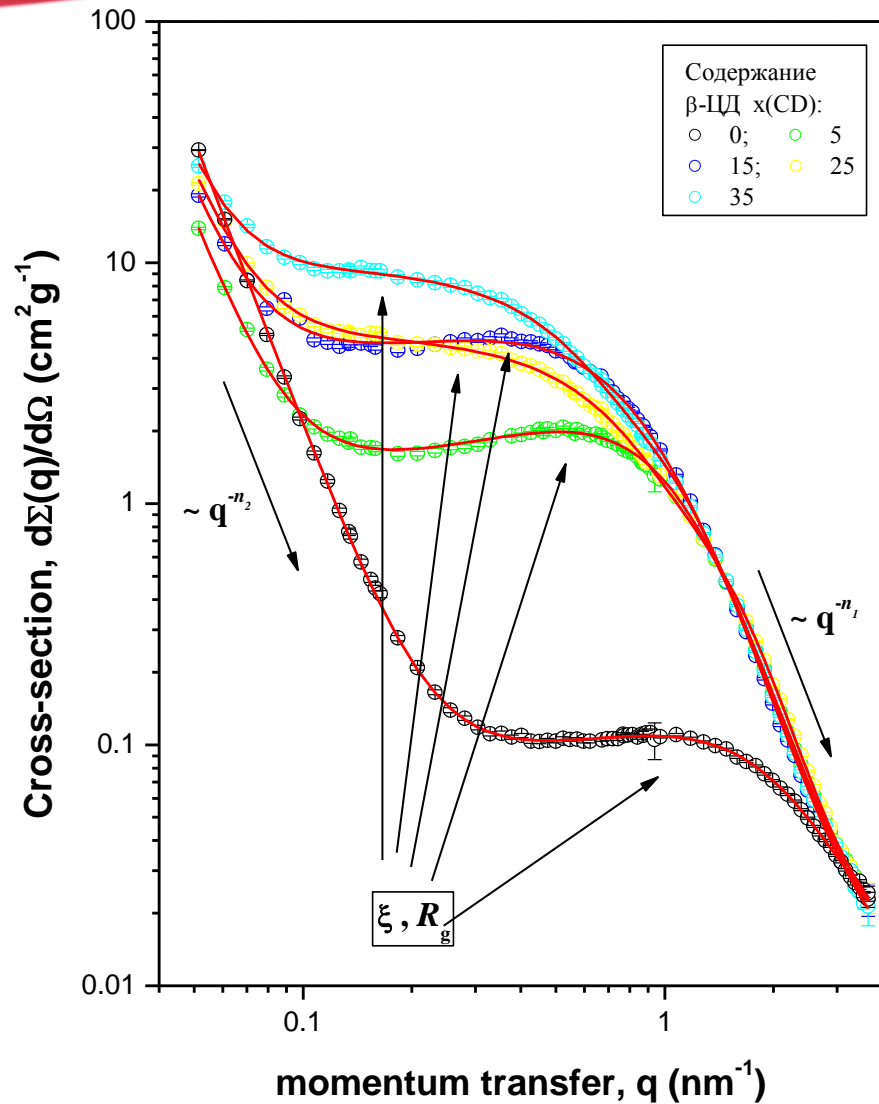


1 – баллоны, 2 – электролизёр, 3 – формирователь газовых потоков, 4 – печь, 5 – кварцевый реактор, 6 – катализатор, 7 – термопары, 8 – терморегулятор, 9 – цифровой измеритель температуры, 10 – вентиль тонкой регулировки, 11 – масс-спектрометр с ЭВМ. Стрелками показаны направления движения газов.

Параметры	10 масс.% $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	30 масс.% $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$
Количество обменоспособного кислорода в образце N , моль/г	0,027	0,029
Скорость гомомолекулярного обмена типа R_0 , атомов/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$) (при 870 K)	$4,2 \cdot 10^{16}$	$3,5 \cdot 10^{16}$
Скорость гетеромолекулярного обмена 2-го типа R_{II} , атомов/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$) (при 870 K)	$1,8 \cdot 10^{16}$	$2,1 \cdot 10^{16}$
Скорость диффузии $D = l/c$ (при 870 K)	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Энергия активации процесса гомомолекулярного обмена $E_a(IE0)$, кДж/моль	300	250
Энергия активации процесса гетеромолекулярного обмена 2-го типа $E_a(IE2)$, кДж/моль	160	160
Энергия активации процесса диффузии $E_a(D)$, кДж/моль	180	100

МУРН

SiO₂



При $q < q_c$:

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \frac{B_2}{q^{n_2}}$$

При $q > q_c$:

$$d\Sigma(q)/d\Omega = AF(q)^2 S(q)$$

$$AF(q)^2 = G_1 \cdot \exp\left(-\frac{q^2 r_{g1}^2}{3}\right) + B_1 \left[\frac{(\text{erf}(qr_{g1}/\sqrt{6}))^3}{q} \right]^{n_1}$$

$$S(q) = \frac{1}{(1+k\Theta)}$$

— структурный фактор

где Θ — форм-фактор для структурных сферических корреляций масштаба ξ :

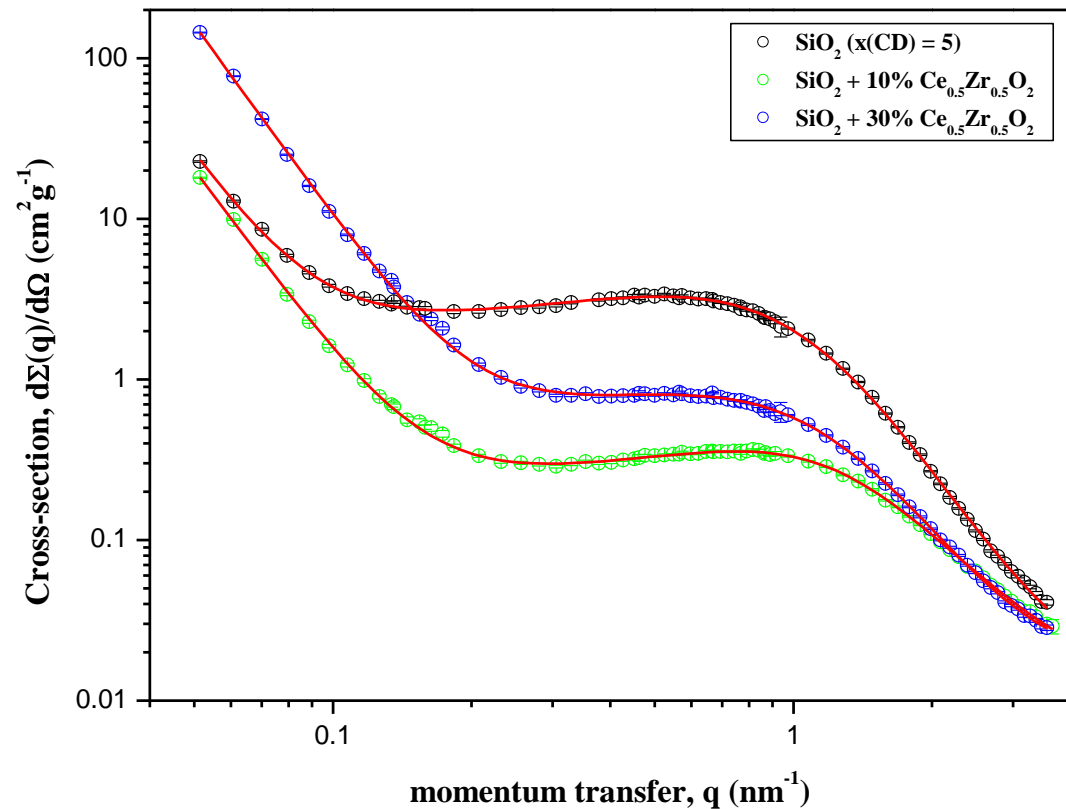
$$\Theta = 3 \cdot \frac{(\sin(q\xi) - q\xi \cdot \cos(q\xi))}{q\xi^3}$$

Фактор упаковки: $0 < \kappa < 5.92$
($\kappa < 3$ — слабые корреляции)

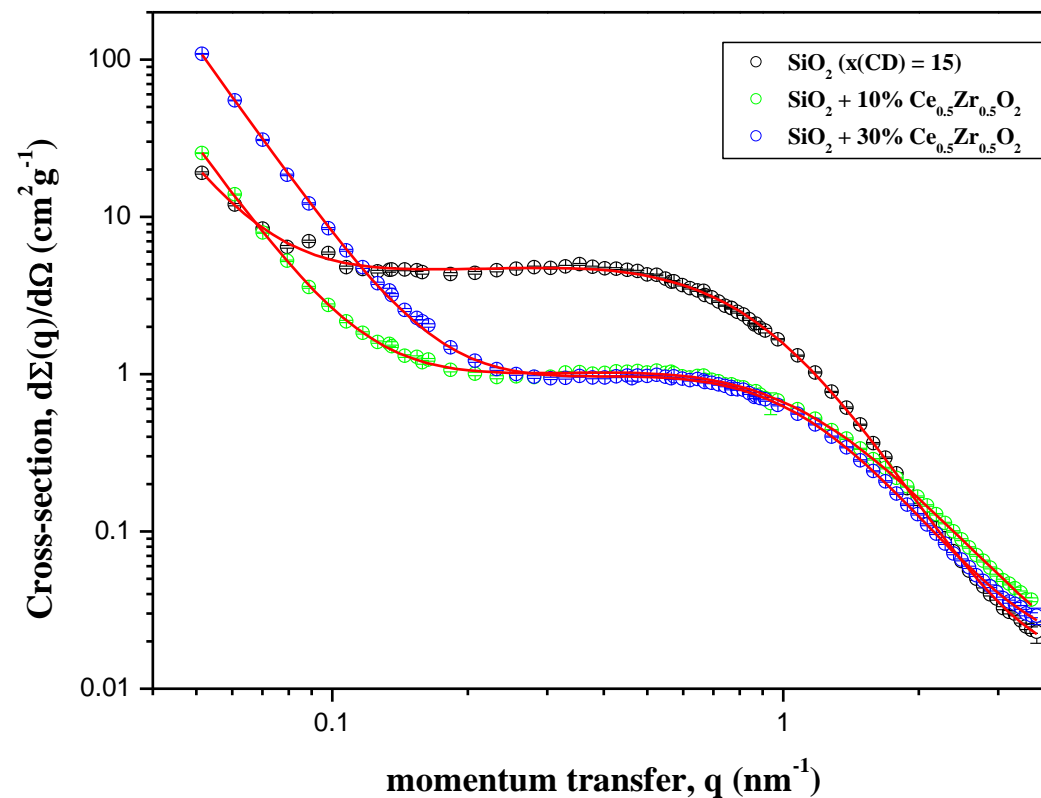
Радиус корреляций: $\xi = 2\pi/q_{\max}$

Зависимости дифференциального сечения МУРН от переданного импульса для образцов, приготовленных с разной концентрацией циклодекстрина .

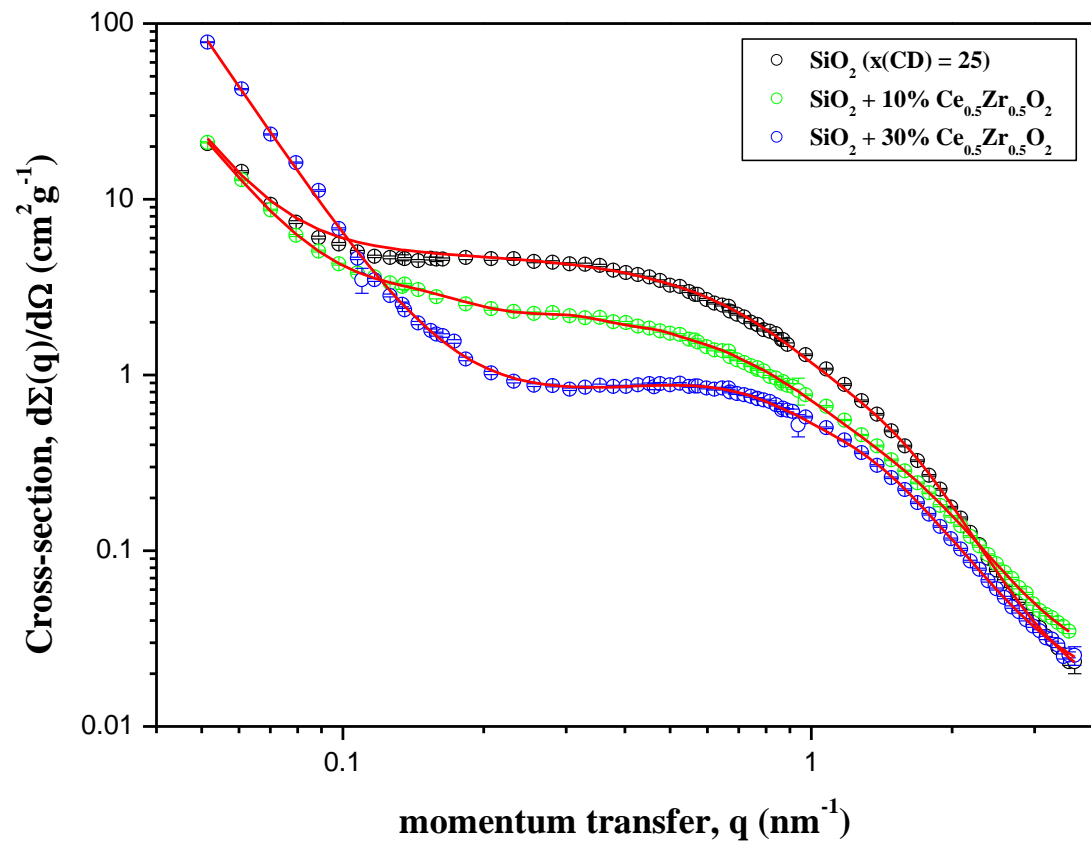
27.4 % CD



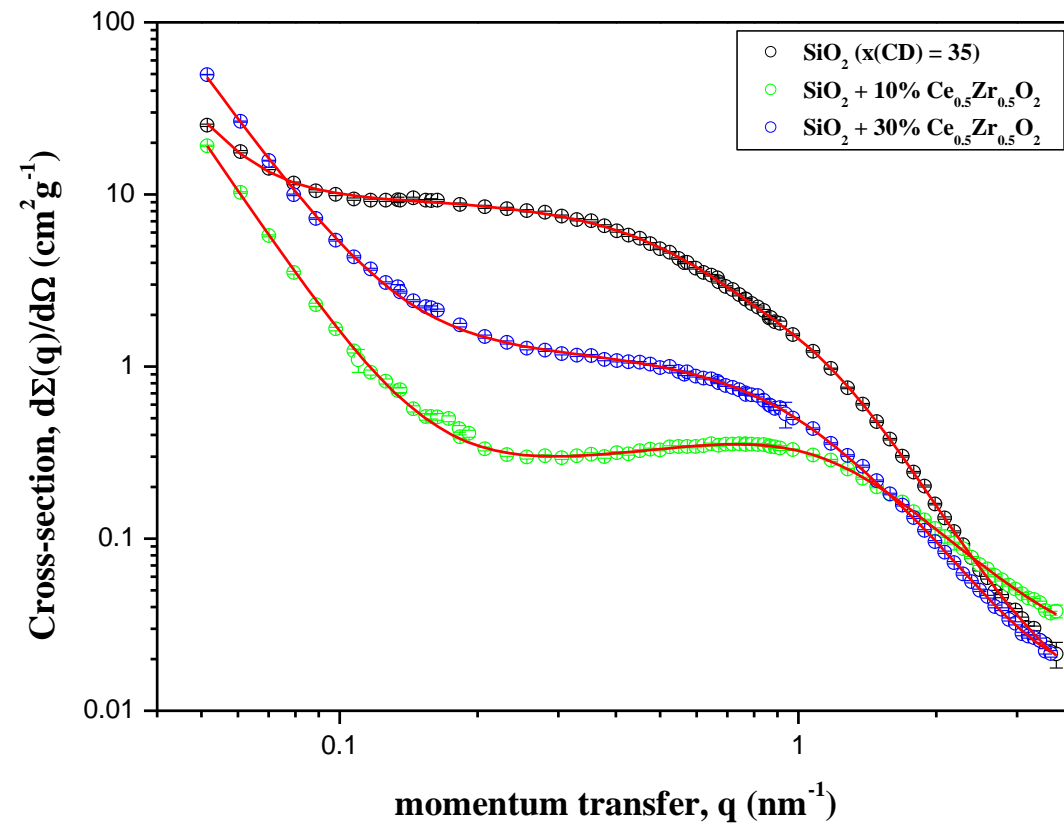
53.2 % CD



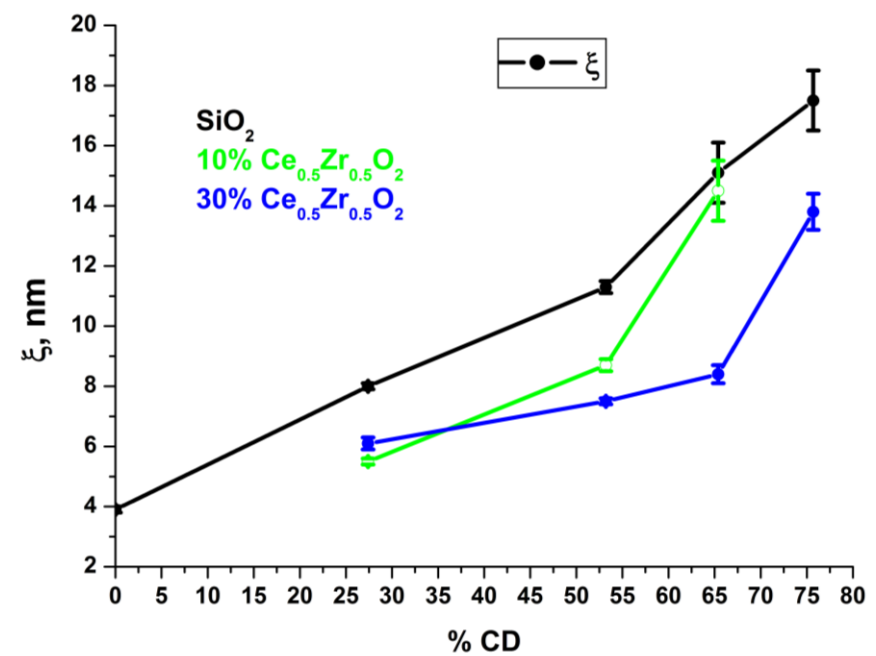
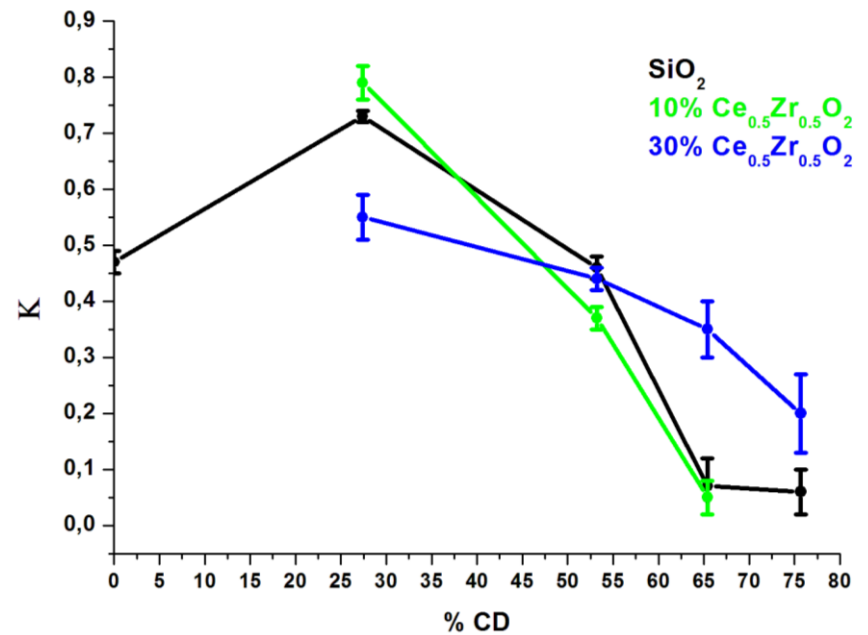
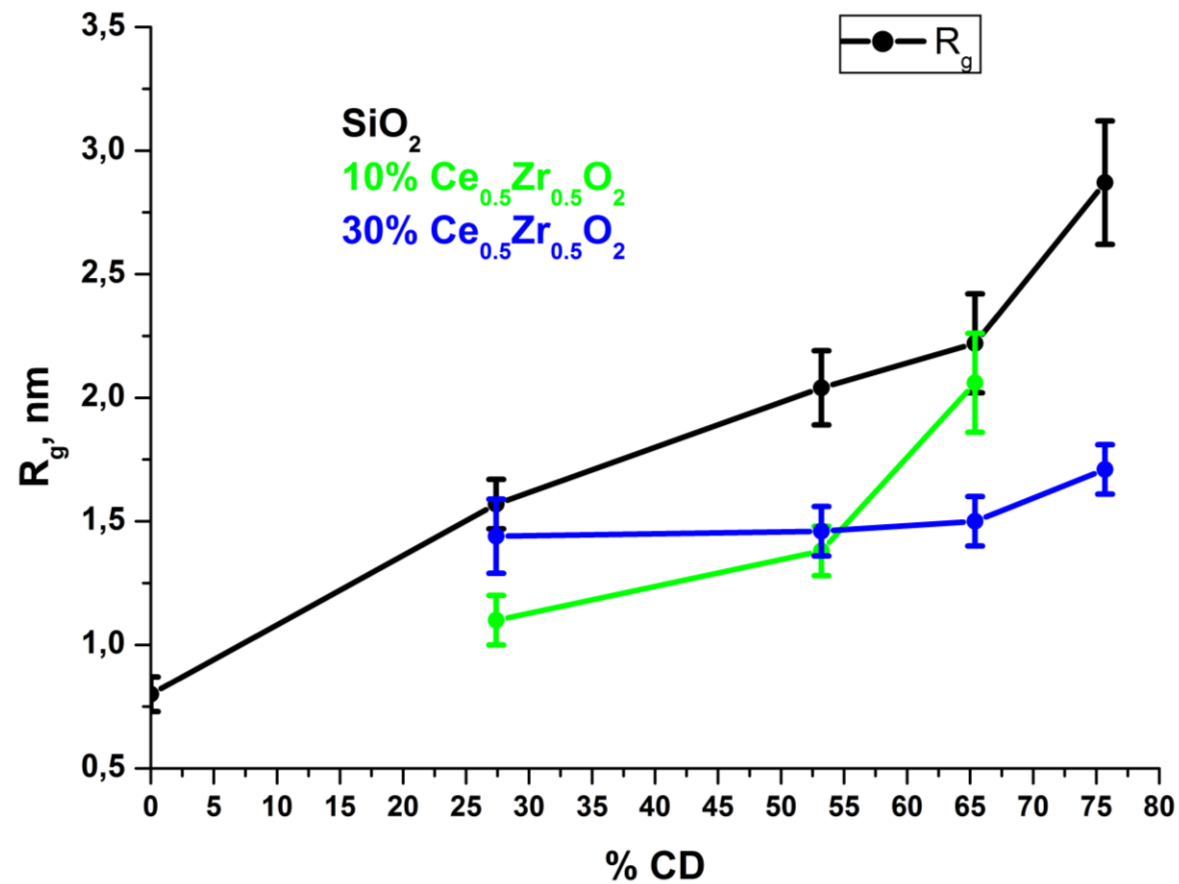
65.4 % CD



75.7 % CD



Результаты обработки кривых МУРН



Выводы

Для получения сложных оксидов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2 - \text{SiO}_2$ предложен новый метод синтеза, основными достоинствами которого являются: доступность исходных реагентов, простота реализации, чистота, высокая степень однородности и большие величины удельной поверхности получаемых оксидных продуктов.

Показано, что кислородный обмен протекает в основном на поверхности твердого раствора оксидов церия и циркония, а кислород, содержащийся в SiO_2 , участвует в обмене за счет диффузии.

Увеличение содержания оксидов церия и циркония способствует диффузии кислорода вглубь образца.

Количество обменоспособного кислорода определенного

из экспериментальных данных составило 100 % от всего кислорода содержавшегося в образце.



Спасибо за внимание!