

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Томский государственный архитектурно-строительный университет
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Сборник научных трудов
XII Международной конференция студентов и молодых ученых

21–24 апреля 2015 г.

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

XII International Conference of students and young scientists

21–24 April, 2015

Томск 2015

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ CeO₂А.В. Шабалина И.Н. Лапин

Научный руководитель: к.ф.м.н. В.А. Светличный

Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: shabalinaav@gmail.com**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CeO₂ NANOPARTICLES**A.V. Shabalina, I.N. Lapin

Scientific Supervisor: Dr. V.A. Svelichnyi

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: shabalinaav@gmail.com

Cerium oxide nanoparticles were synthesized by laser ablation of metal cerium target for the first time. The structure of the nanoparticles was confirmed by X-ray diffraction, infrared and Raman spectroscopy. Morphology and size characteristics were studied. It was shown that the surface of CeO₂ particles is covered by a significant amount of carbon.

Оксид церия CeO₂ является уникальным материалом с широкой областью практического применения. Порошки и коллоидные растворы наночастиц (НЧ) оксида церия перспективны в качестве носителей в катализе и компонентов солнцезащитных средств. В катализе оксид церия перспективный носитель для систем с палладием для процессов низкотемпературного окисления СО [1]. Не менее перспективен этот материал для защиты от ультрафиолета, имея пик поглощения в области 300 нм CeO₂ сильно поглощает УФ-Б и коротковолновую часть УФ-А. Но CeO₂ гораздо менее токсичен, чем широко применяемые оксиды титана и цинка, которые являются фотокатализаторами и могут быть опасны для кожи [2].

Для указанных приложений важно, чтобы оксид церия не имел посторонних примесей, которые появляются, например, при химическом синтезе, а так же возможность модифицирования частиц. Одним из перспективных способов получения таких частиц является метод лазерной абляции объемных мишеней в жидкости. Цель настоящего исследования – синтез наночастиц оксида церия методом лазерной абляции мишени металлического церия в различных растворителях и изучение состава, структуры и свойств полученных нанопорошков.

Коллоидные растворы были получены лазерной абляцией металлической мишени церия (99,9 %) в двух растворителях – дистиллированной воде и этаноле. Экспериментальная установка и методика получения описаны в [3]. Далее дисперсии сушились на воздухе при температуре ~ 50 °С.

Относительно низкая температура плавления церия – 797 °С сочетается с очень малой температуропроводностью – 0,079 см²/с (для сравнения 0,408 см²/с для Zn), что должно приводить к низкому порогу абляции и высокой продуктивности. В электрохимическом ряду активности металлов Се находится рядом с щелочными металлами и имеет электрохимический потенциал –2,336 В (для сравнения у Zn –0,763 В), поэтому поверхность церия быстро окисляется, особенно в воде и образуется значительный слой оксида. В свою очередь температура плавления оксидов церия CeO₂ и Ce₂O₃ более

2000 °С. Таким образом, лазерное излучение взаимодействует с поверхностью не чистого оксида церия, а со сложной системой метал/оксиды, что осложняет оценку эффективности абляции. А растворенный в жидкости углекислый газ, а так же молекулы органических растворителей при разложении во время абляции так же могут дополнительно загрязнять поверхность мишени молекулами углерода и изменять динамику процесса абляции. Тем не менее эффективность процесса абляции Се, установленная экспериментально, достаточно высока, особенно в водных растворах.

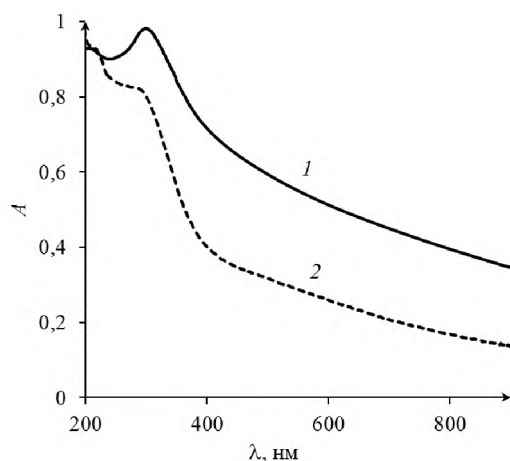
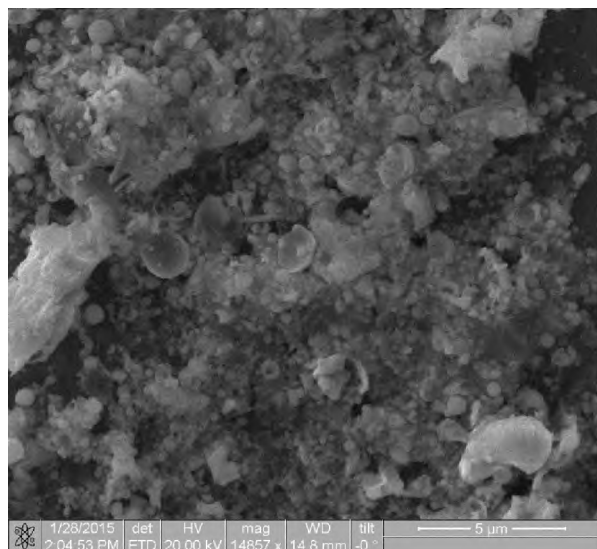


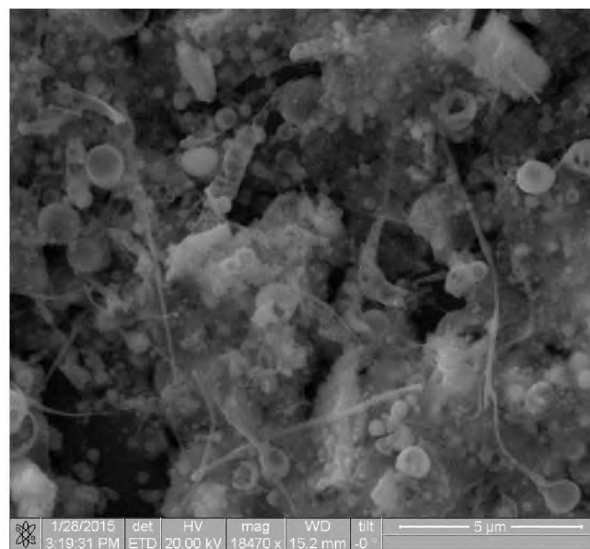
Рис. 1. Спектры поглощения водной (1) и спиртовой (2) дисперсии НЧ.

На рис. 1 приведены спектры поглощения коллоидных растворов, полученных при абляции мишени металлического Се в воде (кривая 1) и этаноле (кривая 2). В спектрах обоих коллоидов виден характерный максимум экситонного поглощения оксида церия в области 300 нм. По данным просвечивающей электронной микроскопии, синтезированные в обоих растворителях НЧ имеют бимодальное распределение с максимумами около 5 нм для мелких частиц и 20 нм (спирт) и 25 нм (вода) для крупных частиц. Анализ фаз по картинам микродифракции электронов кроме наличия оксидных фаз показал наличие остатков металлической фазы. В

свою очередь данные рентгеновской дифракции порошков НЧ показали наличие только одной фазы – кубического оксида церия (флюоритная структура) пространственная группа Fm-3m (согласно базе данных PDF4, Card # 04-006-2393). На рис. 2 приведены СЭМ фотографии порошков.



а



б

Рис. 2. СЭМ-фото порошков оксида церия, полученных при сушке дисперсий, синтезированных лазерной абляцией металлических мишеней церия в воде (а) и спирте (б).

Из рис. 2а видно, что наряду с большим числом мелких сферических частиц в образце, полученном при абляции в воде, присутствуют более крупные частицы, полые сферы и их обломки. В образце,

полученном при абляции в спирте, дополнительно присутствуют нитевидные структуры, которые начинаются у сферических частиц. Так же в обоих случаях наблюдаются куски материала без формы, состоящие, по-видимому, из агломератов мелких оксидных частиц. Отметим, что НЧ CeO_2 при абляции металлического церия в жидкости получены впервые. В литературе имеются данные только о получении наночастиц CeO_2 при абляции дисперсии оксида микронных размеров [4].

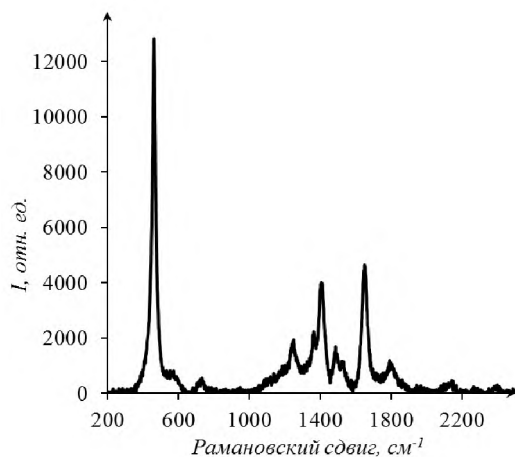


Рис. 3. Рамановские спектры порошка НЧ оксида церия, полученных при лазерной абляции в воде.

анализе, причем его содержание для образцов, полученных из водных и спиртовых дисперсий достаточно близко.

Работа выполнена при поддержке Программы «Научный фонд им. Д.И. Менделеева Томского государственного университета».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gulyaev R.V., Slavinskaya E.M., Novopashin S.A., Smovzh D.V., Zaikovskii A.V., Osadchii D., Bulavchenko O.A., Korenev S.V., Boronin A.I. Highly active PdCeOx composite catalysts for low-temperature CO oxidation, prepared by plasma-arc synthesis // Applied Catalysis B: Environmental. – 2014. – V. 147. – P. 132-143.
2. Zholobak N.M., Ivanov V.K., Shcherbakov A.B., Shaporev A.S., Polezhaeva O.S., Baranchikov A.Ye., Spivaka N.Ya., Tretyakov Yu.D. UV-shielding property, photocatalytic activity and photocytotoxicity of ceria colloid solutions // J. Photochem. Photobiol. B. – 2011. – V. 102. – P. 32-38.
3. Светличный В.А., Лапин И.Н. Структура и свойства наночастиц, полученных методом лазерной абляции объемных мишеней металлического Zn в воде и этаноле // Известия ВУЗов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 5 – С. 86-91.
4. Takeda Y., Mafuné F. Formation of wide bandgap cerium oxide nanoparticles by laser ablation in aqueous solution // Chemical Physics Letters. – 2014. – V. 599. – P. 110-115.
5. Wang W., Howe J.Y., Li Y., Qiu X., Joy D.C., Paranthaman M.P., Doktyczde M.J., Gua B. A surfactant and template-free route for synthesizing ceria nanocrystals with tunable morphologies // Journal of Material Chemistry. – 2010. – V. 20. – P. 7776-7781.