

замещении в подрешетке Fe³⁺ удалось увеличить магнитный момент и снизить коэрцитивную силу.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив модифікуючих добавок на структуру та магнітні властивості ГФБ М-типу. Встановлено концентраційну область існування твердих розчинів системи BaFe_{12-2x}Co_xSi_xO_{19±γ}

SUMMARY. The effect of modifying additives on the structure and magnetic properties of BHF M-type has been analysed. The concentration range of existence of solid solutions BaFe_{12-2x}Co_xSi_xO_{19±γ} has been established.

1. *Capraro S., Chatelon J.P., Berre M.L. et al.* // J. Magn. Magn. Materials. -2004. -P. 272—276.
2. *Pillai V., Kumar P., Multani M.S., Shah D.O.* // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. -1993. -**80**. -P. 69.
3. *Ding J., Xiu X.Y., Wang J., Shi Y.* // Materials Lett. -2000. -P. 44.
4. *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции. -М.: Химия, 1978.
5. *Fedotov G.N., Tret'yakov Yu.D., Ivanov V.K. et al.* // Dokl. Chemistry. -2005. -**404**, № 5. -P. 638—641.
6. *Zeng Y., Zhao Y.* // J. Colloid and Interface Science. -2002. -№ 247. -P. 100—106.
7. *Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков*

- Г.Ю.* // Успехи химии. -2005. -**74**, № 6. -С. 540—574.
8. *Lei.Fu, Xiagang Liu, Yi Zhang et al.* // Nano lett. -2003. -**3**, № 6. -P. 757—760.
 9. *Lebedev S.V., Patton C.E., Wittenauer M.A. et al.* // J. Appl. Phys. -2002. -**91**, № 7. -P. 4426—4431.
 10. *Yuping Wang, Liangchao Li* // Materials Lett. -2008. -**62**. -P. 2060—2062.
 11. *Puneet Sharma, Rocha R.A.* // J. Magn. Magn. Materials. -2007. -**316**. -P. 29—33.
 12. *Sugimoto S., Haga K., Kadotani T., Inomata K.* // Ibid. -2005. -**1188**. -P. 290—291.
 13. *Kim C.S., Lee S.W., An S.Y.* // J. Appl. Phys. -2000. -**87**. -P. 6244—6246.
 14. *Liu X.S., Hernandez-Gymez Po., Huang K. et al.* // J. Magn. Magn. Materials. -2006. -**305**. -P. 524—528.
 15. *Смит Я., Вейн Х.* Ферриты. -М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
 16. *Belous A.G., V'yunov O.I., Pashkova E.V. et al.* // J. Phys. Chem. B. -2006. -**110**. -P. 26477—26481.
 17. *Certificate of Analysis Standart Ref. Material 1976, Instrument Sensitivity Standart for X-Ray Powder Diffraction.* -Gaithersburg Natl. Inst. of Standarts and Technology, 1991. -P. 1—4.
 18. *Соловьева Е.Д., Пацкова Е.В., Гомза Ю.П.* // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 3. -С. 30—35.
 19. *Шпак А.П., Шилов В.В., Шилова О.А., Куницкий Ю.А.* Диагностика наночастиц. Многоуровневые фрактальные наноструктуры. -Киев: Академперіодика, 2004. -Ч. II.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 03.12.2010

УДК 544.16

А.В. Бричка, И.Б. Янчук, Л.Ю. Котел, Т.В. Чернявская, С.Я. Бричка

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦЕРИЯ (IV) НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Получены наночастицы оксида церия размером 6—10 нм на многослойных углеродных нанотрубках (УНТ) по химической реакции между Ce(NO₃)₃ и NaOH. Наноконпозиты УНТ/CeO₂ охарактеризованы с помощью методов трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ), электронографии и КР-спектроскопии.

ВВЕДЕНИЕ. Модифицирование материалов приводит к изменению их физических и химических свойств и, как следствие, к созданию новых материалов [1, 2]. Оксиды церия обладают каталитическими свойствами в реакции окисления СО в СО₂, используемой для обезвреживания выхлопных газов и в других технологических процессах

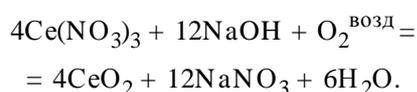
очистки газов от монооксида углерода. Они эффективны и в реакции окисления NO [3, 4]. Успешный пример каталитического действия оксида церия для производства H₂, СО из горючих ископаемых описан в работе [5]. Оксид церия внедряют в топливные элементы [6]. В работе [7] синтезировали адсорбенты на основе оксида церия для

© А.В. Бричка, И.Б. Янчук, Л.Ю. Котел, Т.В. Чернявская, С.Я. Бричка, 2011

очистки воды от токсичного Сг(VI) с адсорбционной емкостью $30.2 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$. Предложен новый метод лечения лучевой болезни, основанный на дезактивации наноразмерным CeO_2 образующихся в организме свободных радикалов [8]. Ведутся исследования сенсорных свойств оксида церия относительно молекулярного кислорода [9]. Оксид церия является хорошим полировочным материалом, имеющим коммерческий эффект [10], его часто используют как наполнитель полимеров, в керамических материалах для улучшения их функциональных свойств [11, 12]. Синтез композиционных материалов, оптических фильтров, содержащих оксид церия для защиты от ультрафиолетового излучения, был осуществлен в работе [13], он широко используется в эмиссионных приборах [14]. Дисперсионные порошки CeO_2 синтезируют плазменным, механохимическим, гомогенным осаждением или соосаждением, электрохимическим, гидротермальным и сольвотермальным методами. Интенсивно развивается направление безвредных для окружающей среды и экономически эффективных методов синтеза наноструктур оксида церия из водной среды. Многогранники, проволоки, кубы, сферы, пластины, полые структуры, нанотрубчатые структуры из CO_2 выборочно получены при разных условиях синтеза [15]. Часто синтез наночастиц CO_2 проводят в спиртово-водной среде. Мы выбрали метод синтеза в водной среде для легкости его масштабирования.

Цель нашей работы — синтез и описание нанокпозиционных материалов УНТ/ CeO_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Сертифицированные каталитические многослойные углеродные нанотрубки (Nanotech S.A.) с диаметрами 12—31 нм, количеством слоев 15—35 и чистотой 97 % (приблизительно 2 % составляет железосодержащий катализатор и меньше 1 % — пиролитический углерод) были использованы для дальнейшего модифицирования по реакции:



К 6.25 г УНТ в 15 мл дистиллированной воды прибавляли 4 мл 0.5 М или 16.3 мл 1 М раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.

При перемешивании к полученному раствору приливали 6 мл 1 М или 24.5 мл 2 М раствора NaOH до достижения значений pH 8—9. Образовавшийся композит отфильтровывали, промывали водой до отсутствия в промывных водах нитрат-ионов и высушивали при 383 К. В результате получены образцы УНТ/ CeO_2 (5.2 % мас.) и УНТ/ CeO_2 (31 % мас.) соответственно.

Углеродные нанотрубки исследовали с помощью трансмиссионного электронного микроскопа, кристаллическая структура образцов изучена методом электронографии (ТЭМ, прибор JEM-100СХП). Измерения спектров комбинационного рассеяния света проводили на двойном монохроматоре, для возбуждения спектров КРС использовали излучение твердотельного лазера с диодной накачкой с длиной волны 532 нм. Сигналы регистрировали охлаждаемым фотоэлектронным умножителем в режиме счета фотонов. Предполагаемая точность в определении положений спектральных пиков составляла 1 см^{-1} .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Фотографии электронных изображений УНТ (рис. 1, а) подтверждают морфологические и структурные особенности УНТ, приведенные в их сертификате. Видно, что нанотрубки образуют клубки благодаря

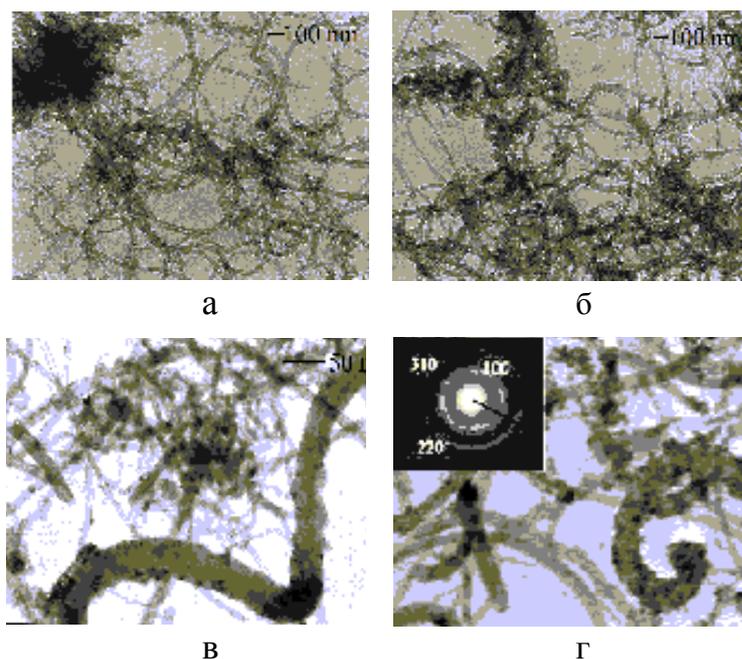


Рис. 1. Фотографии электронных изображений на просвет УНТ (а, б), модифицированных оксидом церия 31 % мас. УНТ и электронограмма декорирующей УНТ частицы (в, г).

взаимному скручиванию. Электронные изображения модифицированных оксидом церия УНТ свидетельствуют о наличии декорирующих нанотрубки частиц (рис. 1, б). Электронограмма наночастицы на поверхности УНТ содержит ряд рефлексов рассеяния, характерных для кубической кристаллической структуры оксида церия. Размытость сигналов указывает на слабую кристаллизацию и влияние размерных эффектов, а размер частиц согласно ТЭМ колеблется в диапазоне 6—10 нм.

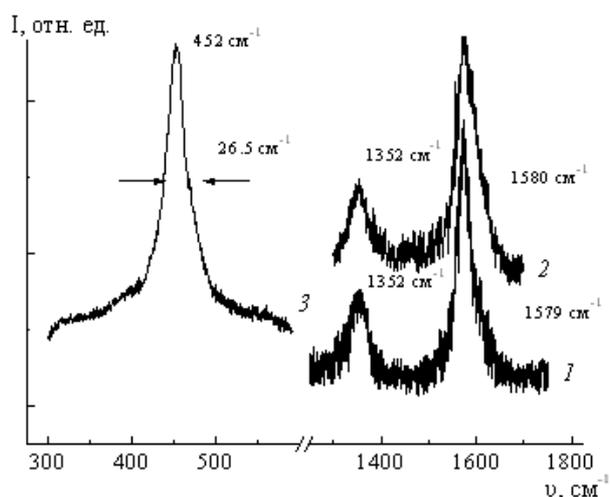


Рис. 2. Спектры КРС УНТ (1) и модифицированных оксидом церия 31 % мас. УНТ в “углеродной” области (2) и в области “оксида церия” (3).

Спектр комбинационного рассеяния исходных УНТ (рис. 2, кривая 1) состоит из двух пиков — *D* при 1352 и *G* при 1579 см^{-1} с отношением интенсивностей пиков $I_D/I_G=0.38$. Пик *G* является тангенциальной модой E_{2g} валентных колебаний sp^2 -гибридизированных связей углерода, а пик *D* обусловлен полносимметричным колебанием A_{1g} ароматических sp^2 -гибридизированных колец углерода. В спектре модифицированных УНТ (рис. 2, кривая 2) наблюдаются *D*-полоса при 1352 и *G*-полоса при 1580 см^{-1} с $I_D/I_G=0.26$. Спектры КРС углеродных нанотрубок, синтезированных нами матричным методом, имеют две интенсивные полосы с максимумами при 1590 и 1302 см^{-1} [16], спектральные линии КРС для неупорядоченного графита наблюдаются при 1570—1585 и 1350—1300 см^{-1} [17]. Обнаруженное увеличение полуширины *G*-пика с 37 до 46 см^{-1} можно объяснить искажением углов связи атомов углерода в шести изгибах ароматического кольца. На наш взгляд, это объясняется влиянием синтетической процедуры и вза-

имодействия оксида церия с углеродной поверхностью нанотрубки.

В области “оксида церия” обнаружен сигнал КРС УНТ, модифицированных 31 % мас CeO_2 . Не удалось обнаружить сигнал оксида церия с массовым содержанием 5.2 % на УНТ из-за его низкой концентрации и высокой дисперсности. В спектрах комбинационного рассеяния обнаружен интенсивный пик при 452 см^{-1} с шириной на половине высоты (ШПВ) 26.5 см^{-1} (рис. 2, кривая 3). Пик соответствует F_{2g} -моду для флюоритовой структуры CeO_2 и согласуется с данными метода электронографии, описанными выше. Пик комбинационного рассеяния монокристалла CeO_2 намного более узкий, с ШПВ=13.5 см^{-1} , и сдвинут в высокочастотную область с максимумом при 466 см^{-1} . Существенный сдвиг на 14 см^{-1} и уширение на 13 см^{-1} характерны для наночастиц кристаллов [18, 19]. Мы использовали корреляцию ШПВ=10+124.7/*d* между ШПВ и размером кристаллов *d*. Размеры частиц CeO_2 , полученные из ТЭМ и спектроскопии комбинационного рассеяния (*d*=7.6 нм), хорошо коррелируют. Одной из причин уширения F_{2g} -моды является “беспорядок” в кислородной решетке CeO_2 , который вызван нестехиометрией оксида (концентрация дефектов по данным спектроскопии КР составляет приблизительно $8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-1}$). В работе [20] при синтезе CeO_2 из CeCl_3 на окисленных углеродных нанотрубках при 283 К с последующим нагревом до 723 К получены частицы размером приблизительно 6 нм, без стадии нагрева средний размер частиц увеличивается до 10—15 нм при осаждении гидроксида церия в более щелочном растворе или при 293 К. Подобной методикой синтезировали наночастицы CeO_2 размером 3—8 нм, нанесенные на двухслойные нанотрубки [21]. В водно-спиртовом растворе ($V_{\text{EtOH}}/V_{\text{H}_2\text{O}}=1:1$) при интенсивной ультразвуковой обработке синтезировали CeO_2 со средним размером зерна 4 нм [22].

Размеры 6—10 нм синтезированных нами частиц оксида церия сопоставимы с литературными данными [20—22]. Следует отметить, что предложенная методика бестемплатного синтеза уменьшает стоимость получения наноразмерного CeO_2 . При условии использования специальных темплатующих добавок, ультразвуковой обработки и других дорогих подходов [15] возможно уменьшение размеров частиц в два раза.

Авторы [17] высказали предположение, что атомы хемосорбированного кислорода углерод-

ных нанотрубок являются первичными центрами формирования наночастиц оксида. Очевидно, что однородность, с которой декорируются УНТ [18, 19], входит в противоречие с природой их поверхности. При окислении углерода нанотрубок реакция протекает в первую очередь с участием дефектов графеновой плоскости (концы нанотрубок и нецельные участки графена), что вело бы к избирательности центров адсорбции CeO_2 . На наш взгляд, одной из причин образования наноразмерного оксида церия является темплатирующее действие УНТ подложки. Нанотрубки имеют наноразмерную, замкнутую, с высокой степенью искривления поверхность, благоприятно влияющую на формирование небольших частиц оксидов.

ВЫВОДЫ. Наночастицы оксида церия размером 6—10 нм получали на поверхности углеродных нанотрубок по реакции между $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и NaOH . Синтез проводили в водном растворе при комнатной температуре, которая уменьшает стоимость процедуры подготовки наночастиц оксида церия. Электронография и спектроскопия комбинационного рассеяния выявили кубическую структуру CeO_2 .

РЕЗЮМЕ. Синтезовано наночастиці оксиду церія (IV) розміром 6—10 нм на багатощарових вуглецевих нанотрубках (ВНТ) за хімічною реакцією між $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ і NaOH . Обговорено вплив умов синтезу на розмір часток. Зразки модифікованих ВНТ/ CeO_2 охарактеризовано за допомогою методів трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ), електронографії і КР-спектроскопії. За допомогою електронографії і КР-спектроскопії виявлено кубічну структуру CeO_2 .

SUMMARY. By chemical reaction of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ and NaOH supported on carbon nanotubes about 6—10 nm were synthesized. The processing parameters effecting of ceria particles size were discussed. The nanocompositions of CNTs/ CeO_2 were characterized by TEM, SAED and Raman spectroscopy. SAED and Raman spectroscopy revealed cubic structure of CeO_2 .

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко
НАН Украины, Киев
Институт физики полупроводников
им. В.Е. Лашкарева, Киев

1. Брчка С.Я., Приходько Г.П., Брчка А.В. и др. // Неорган. материалы. -2004. -**40**, № 12. -С. 1455—1458.
2. Брчка С.Я., Приходько Г.П., Брчка А.В. и др. // Журн. физ. химии. -2004. -**78**, № 1. -С. 133—138.
3. Marban G., Lopez I., Valdes-Solbs T. // Appl. Catal. A: General. -2009. -**361**. -P. 160—169.
4. Roy S., Hegde M.S., Madras G. // Appl. Energy. -2009. -**86**. -P. 2283—2297.
5. Hirata Y., Terasawa Y., Matsunaga N. et al. // Ceram. Int. -2009. -**35**. -P. 2023—2028.
6. Steele B.C.H. // Nature. -1999. -**400**. -P. 619—621.
7. Di Z., Ding J., Peng X. et al. // Chemosphere. -2006. -**62**. -P. 861—865.
8. Colon J., Herrera L., Smith J. et al. // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine. -2009. -**5**. -P. 225—231.
9. Ghom S.A., Zamani C., Nazarpour S. et al. // Sensors and Actuators. -2009. -**B 140**. -P. 216—221.
10. Wang L., Zhang K., Song Zh. et al. // Appl. Surface Science. -2007. -**253**. -P. 4951—4954.
11. Armini S., De Messemaker J., Whelan C.M. et al. // J. Electrochem. Soc. -2008. -**155**, № 9. -P. H653—H660.
12. Park H.J., Kwak C., Lee K.H. et al. // J. Europ. Ceram. Soc. -2009. -**29**. -P. 2429—2437.
13. Li R., Yabe Sh., Yamashita M. et al. // Solid State Ionics. -2002. -**151**. -P. 235—241.
14. Babu S., Schulte A., Seal S. // Appl. Phys. Lett. -2008. -**92**. -P. 123112.
15. Yuan Q., Duan H., Li L. et al. // J. Colloid and Interface Science. -2009. -**335**. -P. 151—167.
16. Брчка А.В., Приходько Г.П., Брчка С.Я. и др. // Химия, физика и технология поверхности. -2006. -№ 11—12. -С. 326—339.
17. Weber W.H., Hass K.C., McBride J.R. // Phys. Rev. -1993. -**B 48**. -P. 178.
18. Kosacki I., Suzuki T., Anderson H.U. et al. // Solid State Ionics. -2002. -**149**. -P. 99—105.
19. Li Y., Ding J., Chen J. et al. // Materials res. bull. -2002. -**37**. -P. 313—318.
20. Wei J., Ding J., Zhang X. et al. // Materials Lett. -2005. -**59**. -P. 322—325.
21. Zhang D., Shi L., Fu H. et al. // Carbon. -2006. -**44**. -P. 2849—2867.
22. Nafradi B., Nemes N.M., Feher T.L. et al. // Phys. stat. sol. -2006. -**243 b**, № 13. -P. 3106—3110.

Поступила 15.07.2010