

УДК 534.222.2

ПРИМЕНЕНИЕ ЭМУЛЬСИОННЫХ ВЗРЫВАТЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦЕРИЯ

Чж.-В. Хань^{1,3}, С. Сэнь¹, Л.-Ф. Се¹, Ю.-Ч. Хань²¹Нанкинский научно-технологический университет, Нанкин 210094, Китай, hanzhiwei27@gmail.com²Китайский университет науки и технологии, Хэфэй 230026, Китай³Университет Цзянсу, 212013 Чженьцзян, Китай

Обсуждается механизм получения наночастиц оксида церия методом детонационного синтеза из эмульсионного ВВ, в котором основным окислителем служит гексагидрат нитрата церия $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Фазовый состав, кристаллическую форму, морфологию и микроструктуру синтезированного продукта исследовали методом рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Удельную поверхность порошков измеряли методом Бранауера — Эммета — Теллера. Наночастицы синтезированного оксида церия имеют кубическую структуру, почти сферическую форму, средний размер 55 нм и представляют собой конгломераты из моно- и поликристаллических зерен.

Ключевые слова: наночастицы оксида церия, детонационный синтез, эмульсионное ВВ.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с быстрым развитием технологического применения редкоземельных материалов ультрадисперсный оксид церия представляет значительный интерес [1–3], особенно в виде продуктов, имеющих определенную структуру и морфологию, подобную, например, нанонитям [4], нановолокнам [5], нанопластинкам [6], наносферам [7] и т. п. Благодаря своим специфическим свойствам оксид церия незаменим во многих областях, таких как катализ [8], топливные элементы [9] и поглощение ультрафиолета [10]. Поэтому синтез наноструктурного оксида церия — важная область исследования. Обычные методы его синтеза [11, 12], включая газо-, жидко- и твердофазные, характеризуются рядом недостатков, таких как большое потребление энергии, вредные выбросы, неоднородная морфология кристаллических зерен. Метод детонационного синтеза, развиваемый в работе, имеет ряд привлекательных характеристик: низкая стоимость, короткий цикл, высокая эффективность, экологическая безопасность, простота масштабирования производства и т. п.

Эмульсионные взрывчатые вещества (ЭмВВ) являются инвертированными эмульсиями раствора окислителей в углеводородном топливе и состоят из двух фаз, дисперсной и непрерывной [13]. Дисперсная фаза называется окислителем, в качестве которого обычно используются перенасыщенные растворы нитратов, чаще всего нитрат аммония в смеси с нитратами натрия и кальция. Непрерывная фаза называется восстановителем (или горючим) — это продукты переработки нефти (дизельное топливо, промышленное масло) и эмульгатор. При взрыве ЭмВВ происходит очень быстрая химическая реакция между окислителем и восстановителем: каждый компонент ЭмВВ переходит из молекулярного состояния в ионизированное, которое существует несколько микросекунд. Затем ионы перестраиваются в новую молекулу в соответствии с принципом наименьшей энергии.

В данной работе оксид церия синтезирован при взрыве ЭмВВ, в котором гексагидрат нитрата церия $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ использовался как основной окислитель.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Разработка эмульсионного ВВ

Кислородный баланс ЭмВВ рассчитывался по эмпирической формуле

© Han Zhi-wei^{1,3}, Xu Sen¹, Xie Li-feng¹, Han Yu-chong², 2014.

¹School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, 210094 Nanjing, China. ²State Key Laboratory of Fire Science, University of Science & Technology of China, 230026 Hefei, China. ³School of Environment and Safety Engineering, Jiangsu University, 212013 Zhenjiang, China.

Таблица 1

Основные составляющие эмульсионной матрицы

Фаза	Наименование	Химическая формула	Массовое содержание, %
Дисперсная	Гексагидрат нитрата церия	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	53.2
	Нитрат аммония	NH_4NO_3	39.8
Непрерывная	Сложный воск	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	5
Эмульгатор	SP-80	$\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_6$	2

$$\text{КБ} = m_1 M_1 + m_2 M_2 + \dots + m_n M_n, \quad (1)$$

где m_1, m_2, \dots, m_n — кислородные балансы компонентов ЭМВВ, M_1, M_2, \dots, M_n — их массовые доли. Для гексагидрата нитрата церия $\text{КБ} = +0.258$. Состав ЭМВВ выбирался так, чтобы КБ эмульсии был равен нулю. Предполагалось, что наиболее чистый продукт можно получить при полном окислении всех элементов. Состав эмульсионной матрицы, используемой для приготовления наноструктурированного оксида церия, приведен в табл. 1. Плотность матрицы 1.55 г/см^3 .

Дисперсная фаза состоит из множества мелких капель водного раствора нитрата аммония и гексагидрата нитрата церия, непрерывная фаза — из парафинового воска и машинного масла. Дисперсная фаза в виде суспензии равномерно распределена по объему композиции, образуя эмульсию типа вода в масле. Вместе они образуют стабильную систему, называемую эмульсионной матрицей, создаваемую при помощи специальной эмульсионной технологии. На рис. 1 приведена фотография матрицы, полученная при помощи электронного сканирующего микроскопа. Видно множество круглых частиц, которые являются кап-

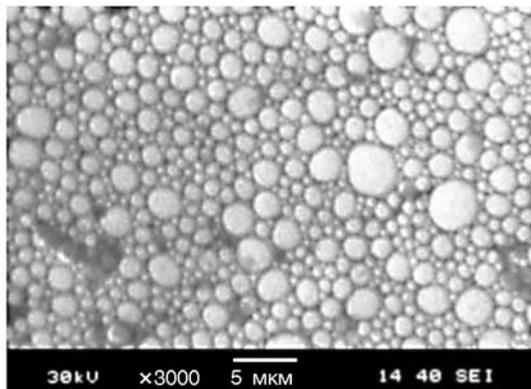


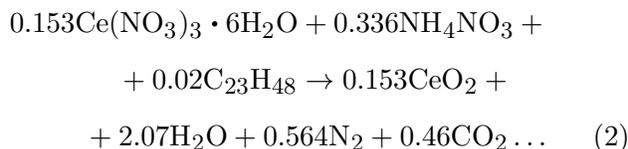
Рис. 1. Фотография эмульсионной матрицы

лями окислителя, окруженными восстановителем. Средний размер капель около 2 мкм , толщина пленки масла, разделяющей капли, около 0.1 мкм .

После добавления сенсibilизатора в эмульсионную матрицу она становится ЭМВВ, чувствительным к инициированию детонатором, и может применяться для получения наноструктурированного оксида церия. В настоящей работе в качестве сенсibilизатора использовались полые микросферы из полимера в количестве 1 г на 100 г эмульсии. Заряды помещали в трубки из бумаги внутреннего диаметра 32 мм . Масса каждого заряда около 80 г , плотность заряда 1.2 г/см^3 .

Механизм детонационного синтеза в эмульсионном ВВ

Как упоминалось выше, при взрыве ЭМВВ реакция между окислителем и восстановителем протекает очень быстро — в течение нескольких микросекунд. В соответствии с принципом наименьшего действия [14] уравнение



является равновесным уравнением химической реакции синтеза наноструктурированного оксида церия детонационным методом. Здесь $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$ — эквивалентная химическая формула смеси сложного воска и масла в ЭМВВ.

Детонационная волна движется со скоростью $\approx 5000 \text{ м/с}$ вдоль оси заряда ЭМВВ (рис. 2). К детонационному фронту примыкает тонкая зона реакции, в которой температура может достигать $2000 \div 3000 \text{ К}$, давление $8 \div 15 \text{ ГПа}$. В этой зоне протекает синтез оксида церия. Внутри зоны реакции полые микросферы из полимера равномерно распределены

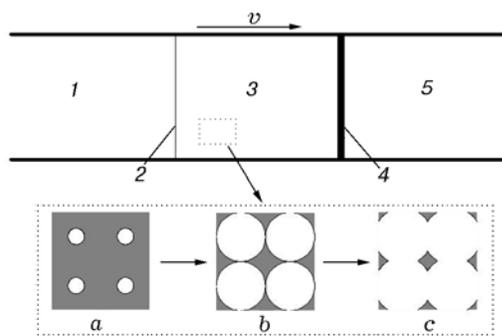


Рис. 2. Модель реакции для эмульсионного ВВ:

1 — продукты детонации, 2 — граница зоны реакции, 3 — зона реакции, 4 — фронт детонации, 5 — ЭмВВ; *a* — исходное состояние с небольшой поверхностью горения, *b* — плотно упакованное состояние «горящих сфер» с максимальной площадью горения, *c* — горение за точкой Чепмена — Жуге [16] с малой поверхностью горения

по объему ВВ. Под действием детонационной волны воздух внутри микросфер адиабатически сжимается [15], и температура и давление в них увеличиваются до высоких значений. Таким образом, полимерные микросферы становятся «горячими точками». Из-за экстремально высоких температуры и давления окислитель и восстановитель на поверхности микросфер начинают реагировать. Выделение энергии возрастает, и расширение микросфер ускоряется. Процесс развития этих микропор показан на рис. 2 (см. *a*, *b*, *c*). Из-за большой выделяющейся энергии все компоненты ЭмВВ разлагаются до состояния ионов, а ион Ce^{3+} окисляется до Ce^{4+} . Затем ионы сталкиваются друг с другом, и формируется новое вещество, подобное CeO_2 , состав которого определяется принципом минимальной энергии. После прохождения детонационной волны реакция сразу же прекращается, температура и давление резко падают. Вследствие резкого снижения энергии, формирующиеся кристаллы CeO_2 теряют возможность расти дальше и размер частиц оксида церия остается на наноуровне.

Синтез оксида церия при взрыве эмульсионного ВВ

Основной элемент техники детонационного синтеза оксида церия — герметизированный контейнер из стали, в котором взрывается заряд ЭмВВ (рис. 3). Конструкция включает в себя собственно сосуд и крышку, соеди-

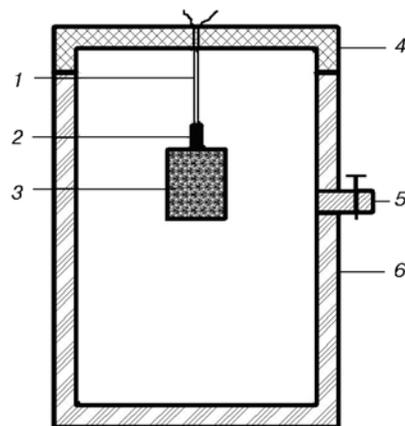


Рис. 3. Разрез экспериментальной установки:

1 — подводящие проводники, 2 — детонатор, 3 — ЭмВВ, 4 — крышка, 5 — кран, 6 — сосуд

ненные между собой болтами. В боковой части сосуда находится сливное отверстие, оборудованное клапаном для выпуска выхлопных газов после взрыва. Так как для синтеза наноструктурного оксида церия необходима среда с высокими давлением и температурой, взрывной герметизированный контейнер должен быть плотно закрыт. Внутренние размеры сосуда $\varnothing 200 \times 300$ мм. Он должен быть изготовлен из достаточно прочной стали, выдерживающей взрыв ВВ. Тротиловый эквивалент герметизированного контейнера — 100 г.

После детонации на дне контейнера собирался жидкий остаток. Его фильтровали и сушили в сушильном шкафу. Образовавшийся серо-белый порошок еще раз промывали водой. В результате был получен чистый порошок. Согласно опытным данным выход искомого продукта составлял $\approx 20\%$. Это означает, что $\approx 95\%$ церия, содержащегося в первоначальном ВВ, преобразуется в оксид церия.

Методы исследования продукта

Состав, кристаллическую структуру и параметры решетки определяли методом рентгеноструктурного анализа (дифрактометр D8 ADVANCE). Условия анализа: длина волны характеристического излучения 0.15406 нм, скорость сканирования 5 град/мин, углы сканирования $20 \div 70^\circ$. Для анализа морфологии и размера частиц порошка использовали просвечивающий электронный микроскоп (ПЕМ), модель JEM-2100. Для характеристики удельной площади поверхности синтезированных

порошков применялся ВЕТ-метод (Бранауэра — Эммета — Теллера), модель анализатора ASAP2020.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4 представлена дифрактограмма синтезированного порошка. Дифракционные пики интенсивности соответствуют углам $2\theta = 28.60, 33.13, 47.54, 56.39$ и 59.14° . Согласно стандартной PDF-карте (номер 43-1002) исследуемый порошок является оксидом церия CeO_2 . Он имеет флюоритную структуру и кубическую кристаллическую форму. Все четыре дифракционных пика сдвинуты вправо примерно на 0.05° . Среднее значение сдвига 0.05206° . Это указывает на наличие некоторого возмущения решетки.

Средний размер кристаллических зерен D вычислялся по уравнению Шеррера

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}. \quad (3)$$

Здесь K — константа (0.89), $\lambda = 0.15406$ нм, β — полная ширина дифракционного пика на полувысоте, θ — половина угла дифракции. Величины β и θ задаются программой обработки. Рассчитанный средний размер кристаллических зерен оксида церия составил 47 нм.

В табл. 2 приведены результаты рентгеноструктурного анализа синтезированного оксида церия в сравнении с данными соответствующей PDF-карты. Параметры получены на основе полной ширины пика на полувысоте

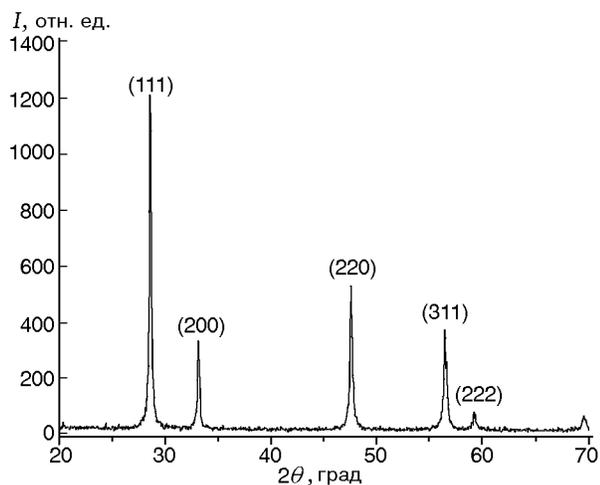


Рис. 4. Дифрактограмма продукта, полученного детонационным методом

Таблица 2

Результаты рентгеноструктурного анализа синтезированного наноструктурного оксида церия

Дифракционная линия	2θ , град		d , нм	
	опыт*	данные PDF-карты**	опыт*	данные PDF-карты**
111	28.603	28.549	0.31182	0.31240
200	33.129	33.077	0.27018	0.27060
220	47.540	47.483	0.19111	0.19132
311	56.387	56.342	0.16304	0.16316
222	59.145	59.090	0.15608	0.15621

* $a = 0.54036$ нм, ** $a = 0.54120$ нм.

(FWHM) для дифракционных линий 111, 200, 220, 311 и 222, измеренных после программного выделения $K\alpha$ -дуплета. Для материалов с кубической структурой параметры решетки (a) рассчитывали по уравнению

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \quad (4)$$

где d — межплоскостное расстояние, h, k, l — кристаллические индексы. Для плоскости 200

$$a = 2d_{200}. \quad (5)$$

Из табл. 2 видно, что межплоскостное расстояние для оксида церия, синтезированного детонационным методом, немного меньше, чем для регулярного кристаллита. Параметры решетки также меньше по сравнению с данными стандартной PDF-карты. Все это указывает на сжатие решетки.

Величину возмущения решетки синтезированного оксида церия ε рассчитывали методом Вильямса — Холла [17]

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta. \quad (6)$$

Полное уширение β есть сумма уширений пиков, обусловленных размером кристаллита D , и уширения, обусловленного искажением решетки ε . Согласно (6) величины $\beta \cos \theta$ и $\sin \theta$ связаны линейно. То есть мы можем рассчитать возмущение решетки ε из наклона прямой $\beta \cos \theta - \sin \theta$, построенной по данным табл. 2 (рис. 5). Для оксида церия, синтезированного детонационным методом, возмущение решетки составило 0.11 %. Возможно, это связано

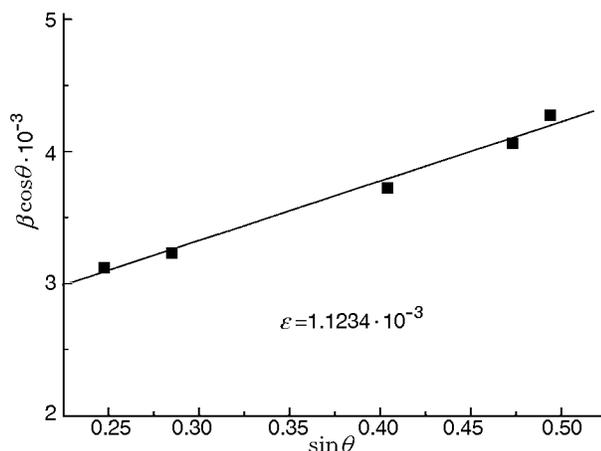


Рис. 5. Соотношение $\beta \cos \theta - \sin \theta$ для кристаллических плоскостей

с очень коротким, порядка нескольких микросекунд, временем существования высоких температуры и давления при детонации. В течение такого короткого времени кристаллическое зерно не может расти в направлении предпочтительной ориентации, что приводит к несовершенству решетки кристаллита. С другой стороны, экстремальные условия синтеза могут разрушить формирующуюся решетку и способствовать появлению возмущений решетки.

На рис. 6 показаны результаты ПЕМ-анализа исследуемого продукта. Лауэграмма дифракции электронов дает четкие концентрические кольца, что указывает на правильную монокристаллическую решетку. Из ПЕМ-изображения следует, что частицы оксида церия имеют приблизительно сферическую фор-

му среднего диаметра ≈ 55 нм. Как правило, размер частиц поликристаллических порошков, измеренный по изображениям ПЕМ, больше, чем рассчитанный по уравнению Шеррера. Это указывает на то, что порошки, синтезируемые детонационным методом при помощи ЭМВВ, являются смесью моно- и поликристаллических зерен, в чем и состоит особенность метода детонационного синтеза.

При анализе формирования кристаллитов оксида церия необходимо иметь в виду, что капли окислителя, содержащие водный раствор нитратов, равномерно распределены в непрерывной фазе. При взрыве за фронтом детонации начинается реакция между окислителем и восстановителем. Детонационная волна с присоединенной узкой зоной реакции с высокими температурой и давлением распространяется по заряду с одного конца до другого. За фронтом волны капли, содержащие $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, разваливаются и быстро окисляются под действием высоких температур и давлений. Компоненты ЭМВВ находятся в виде ионов, таких как Ce^{3+} и O^{2-} . Ионы с низкой валентностью окисляются до более стабильных ионов с высокой валентностью, таких как Ce^{3+} и Ce^{4+} , которые сталкиваются между собой и с O^{2-} , формируя молекулу CeO_2 .

Время существования высоких температур и давлений за фронтом детонации очень короткое, и именно оно определяет формирование молекулы CeO_2 . Кристаллические зерна оксида церия по форме подобны молекуле CeO_2 . Зародыши монокристаллических зерен формируются именно так. Но существуют нестабильные условия для роста кристал-

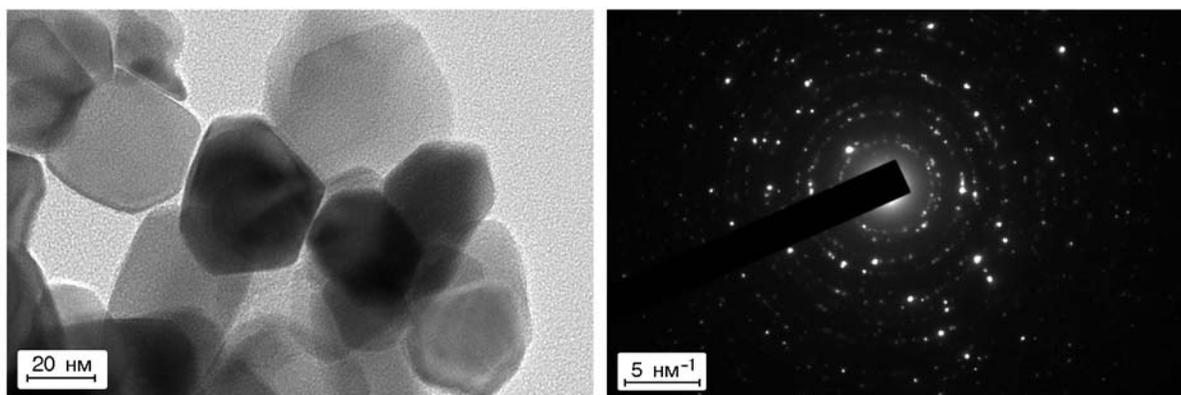


Рис. 6. Изображения с просвечивающего электронного микроскопа и лауэграмма дифракции электронов для наноструктурного оксида церия

лов оксида церия, и по мере прохождения детонационной волны давление и температура в продуктах взрыва быстро снижаются. Соответственно уменьшается плотность формируемых кристаллов оксида церия и молекул CeO_2 . В этом случае рост монокристаллических зерен прерывается и теряется возможность расти в предпочтительном направлении. Таким образом, получается смесь моно- и поликристаллических зерен.

Удельную поверхность синтезированного порошка измеряли ВЕТ-методом. Полученное значение $S = 14.3 \text{ м}^2/\text{г}$ использовали для расчета среднего диаметра D эквивалентных сферических частиц, имеющих такую же удельную поверхность, независимо от того, состоит ли частица из одного или из множества кристаллитов [18]:

$$D = 6 \cdot 10^3 / (\rho S), \quad (7)$$

где ρ — теоретическая плотность CeO_2 ($7.132 \text{ г}/\text{см}^3$). Рассчитанный по (7) и ВЕТ-методом диаметр составил $D = 59 \text{ нм}$. Это значение больше размера кристаллита, оцениваемого методом рентгеноструктурного анализа и по изображениям, что указывает на то, что частицы являются агломератами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны эмульсионные ВВ, в которых основным окислителем является гексагидрат нитрата церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При взрыве подобного ВВ в закрытом сосуде образуются почти сферические наночастицы оксида церия среднего размера 55 нм. Удельная поверхность синтезируемого продукта $14.2 \text{ м}^2/\text{г}$, порошок представляет собой смесь монокристаллов и поликристаллов. Из результатов исследования следует, что детонационный синтез можно рассматривать как эффективную малозатратную альтернативную технологию получения наноматериалов.

Работа выполнена при поддержке Фонда естественных наук Китая (N 11102091) и Фонда естественных наук провинции Цзянсу (N ВК20130760).

ЛИТЕРАТУРА

1. Yang J. C., Kim H. J., Kim T. Study of polishing characteristics of monodisperse ceria abrasive in chemical mechanical planarization // *J. Electrochem. Soc.* — 2010. — V. 157, N 3. — P. 235–240.
2. Feng X. D., Dean C. S., Wang Z. L., et al. Converting ceria polyhedral nanoparticles into single-crystal nanospheres // *Science*. — 2006. — V. 312, N 5779. — P. 1504–1508.
3. Yang C. S., Chen J. H., Dai S. J. Application of ceria and lanthana in catalyst for cleaning exhaust gas of car // *J. Rare Earths*. — 2004. — V. 22, spec. iss. — P. 232–235.
4. Fu X. Q., Wang C., Yu H. C., et al. Fast humidity sensors based on CeO_2 nanowires // *Nanotechnol.* — 2007. — V. 18, N 14. — P. 1–4 (145503).
5. Yang X. H., Shao C. L., Liu Y. C., et al. Nanofibers of CeO_2 via an electrospinning technique // *Thin Solid Films*. — 2005. — V. 478, N 1–2. — P. 228–231.
6. Pan C. S., Zhang D. S., Shi L. Y. CTAB assisted hydrothermal synthesis, controlled conversion and CO oxidation properties of CeO_2 nanoplates, nanotubes, and nanorods // *J. Solid State Chem.* — 2008. — V. 181, N 6. — P. 1298–1306.
7. Guo Z. Y., Jian F. F., Du F. L. A simple method to controlled synthesis of CeO_2 hollow microspheres // *Scr. Mater.* — 2009. — V. 61, N 1. — P. 48–51.
8. Wu X. D., Liang Q., Wen D., et al. The catalytic activity of $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ mixed oxides for diesel soot oxidation with a NO/O_2 mixture // *Catal. Commun.* — 2007. — V. 8, N 1. — P. 2110–2114.
9. Chen Y., Chen F. L., Wang W. D., et al. $\text{Sm}_{0.2}(\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_x)_{0.8}\text{O}_{1.9}$ modified Ni-yttria-stabilized zirconia anode for direct methane fuel cell // *J. Power Sources*. — 2011. — V. 196, N 11. — P. 4987–4991.
10. Xu Y., Wang C. Y., Yang Z. C. Applied research of CeO_2 in ultraviolet absorption glass shells // *Chin. Rare Earths*. — 2007. — V. 28, N 3. — P. 93–95.
11. Zhu Z. W., Long Z. Q., Zhang S. L., et al. Preparation of fine spherical partial sized ceria by precipitation method with ammonium bicarbonate // *J. Rare Earths*. — 2005. — V. 23, N 1. — P. 81–84.
12. Bai J. Y., Xu Z. D., Zheng Y. F., et al. Shape control of CeO_2 nanostructure material in microemulsion system // *Mater. Lett.* — 2006. — V. 60, N 9/10. — P. 1287–1290.
13. Алымова Я. В., Анников В. Э., Власов Н. Ю., Кондриков Б. Н. Детонационные характеристики эмульсионного взрывчатого состава // *Физика горения и взрыва*. — 1994. — Т. 30, № 3. — С. 86–91.
14. Zhang J. X., Liu G. L., Liu G. T. Explosion and its application technology. — Beijing: Weapon Industry Press, 1998.
15. Medvedev A. E., Fomin V. M., Reshetnyak A. Y. Mechanism of detonation of emulsion explosives with microballoons // *Shock Waves*. — 2008. — V. 18, N 12. — P. 107–115.

16. **Courant R., Friedrichs K. O.** Supersonic flow and shock waves. — New York: Springer, 1991.
17. **Slavica Z., Snezana B., Branka K., et al.** Chemical reduction of nanocrystalline CeO_2 // Ceram. Intern. — 2009. — V. 35, N 1. — P. 195–198.
18. **Lu J., Fang Z. Z.** Synthesis and characterization of nanoscaled cerium (IV) oxide via a solid-state mechanochemical method // J. Amer. Ceram. — 2006. — V. 89, N 3. — P. 842–847.

*Поступила в редакцию 9/VII 2013 г.,
в окончательном варианте — 5/IX 2013 г.*
