

06

Получение аблированных частиц CeO_2 с нанодисперсным распределением по составу

© М.А. Пугачевский, В.А. Мамонтов, Ней Вин Аунг, А.С. Чекаданов, А.П. Кузьменко

Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия
E-mail: rmaximal@mail.ru

Поступило в Редакцию 13 марта 2020 г.

В окончательной редакции 20 июля 2020 г.

Принято к публикации 21 июля 2020 г.

Разработана методика получения аблированных частиц CeO_2 нанодисперсного состава. С помощью просвечивающей электронной микроскопии и дифрактометрии малоуглового рентгеновского рассеяния установлено, что предельный размер частиц в коллоидном растворе не превышает 30 nm. Методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов установлено, что содержание дефектов кислородных вакансий увеличивается с уменьшением размеров аблированных наночастиц.

Ключевые слова: наночастицы, диоксид церия, лазерная абляция, малоугловое рентгеновское рассеяние.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.20.50155.18286

Нанодисперсные системы на основе коллоидов из частиц диоксида церия обладают ярко выраженными антиокислительными свойствами, что позволяет использовать их в качестве протекторов биологических организмов от активных радикалов, так называемых активных форм кислорода, таких как супероксид O_2^- , пероксид водорода H_2O_2 , короткоживущий активный радикал OH^* [1–5]. Функционирование наночастиц CeO_2 обусловлено наличием в их поверхностных атомарных слоях большого числа структурных дефектов, в частности кислородных вакансий [6]. Кислородные вакансии на поверхности церия могут легко накапливать и высвобождать кислород, а также выступать в роли активных центров для связывания и нейтрализации активных кислородных радикалов [7,8].

В большинстве случаев коллоиды диоксида церия получают химическим синтезом в автоклавных системах [9–11]. В таких условиях на поверхности частиц с размерами более 10 nm формируется ограниченное число функциональных дефектов, что снижает эффективность действия наночастиц. Метод лазерной абляции благодаря резко неравновесным условиям [12] позволяет получить наночастицы CeO_2 , обогащенные поверхностными структурными дефектами даже при размерах более 10 nm [13], которые за счет развития термоупругих напряжений также способны стабилизировать метастабильные состояния вещества [14–16]. Установлено, что количество структурных дефектов увеличивается с уменьшением размеров частиц [17,18]. Вместе с тем основным недостатком метода лазерной абляции является широкий разброс получаемых частиц по размерам (от нескольких нанометров до микронных значений) [19,20]. Поэтому для эффективного применения аблированных наночастиц, особенно в биомедицинских приложениях, необходимо получить коллоидные системы на их основе с предельным размером частиц

не более 20–40 nm. Целью настоящей работы является разработка методики получения коллоидных систем аблированных частиц CeO_2 с нанодисперсным распределением по размерам, а также их характеристика с помощью дифрактометрии малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР).

Наночастицы диоксида церия были получены методом абляции с помощью волоконного импульсного лазера, активированного диодной накачкой IPG Photonics, с опцией „High Contrast“ (длина волны излучения 1.06 μm , интенсивность лазерного излучения $\sim 10^9 \text{ W/m}^2$, длительность импульсов 200 μs , частота следования импульсов до 1 kHz). Аблированные наночастицы диоксида церия осаждались на предметные стекла, расположенные на расстоянии 10 mm от мишени. Время распыления варьировалось от 1 до 10 min.

Для изучения продуктов абляции методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (Libra-120) использовались кристаллы NaCl с последующим растворением их в воде и осаждением частиц на медные сеточки. Морфология и размеры частиц CeO_2 также характеризовались на атомно-силовом микроскопе AIST-NT SmartSPM. Размерные распределения коллоидных систем аблированных наночастиц изучались с помощью МУРР-дифрактометрии.

По данным ПЭМ установлено, что размер аблированных наночастиц варьировался в диапазоне от 10 nm до нескольких микронетров. Наночастицы обладали преимущественно ограниченной формой, которая с увеличением их размера приобретала округлые очертания (рис. 1). После ультразвукового диспергирования и отстаивания водного раствора в течение 24 h размер частиц в коллоидной системе (по данным ПЭМ) не превышал 200 nm. Концентрация наночастиц при этом составляла 20 mg/l. Такие коллоидные системы центрифугировались в высокоскоростной микроцентрифуге

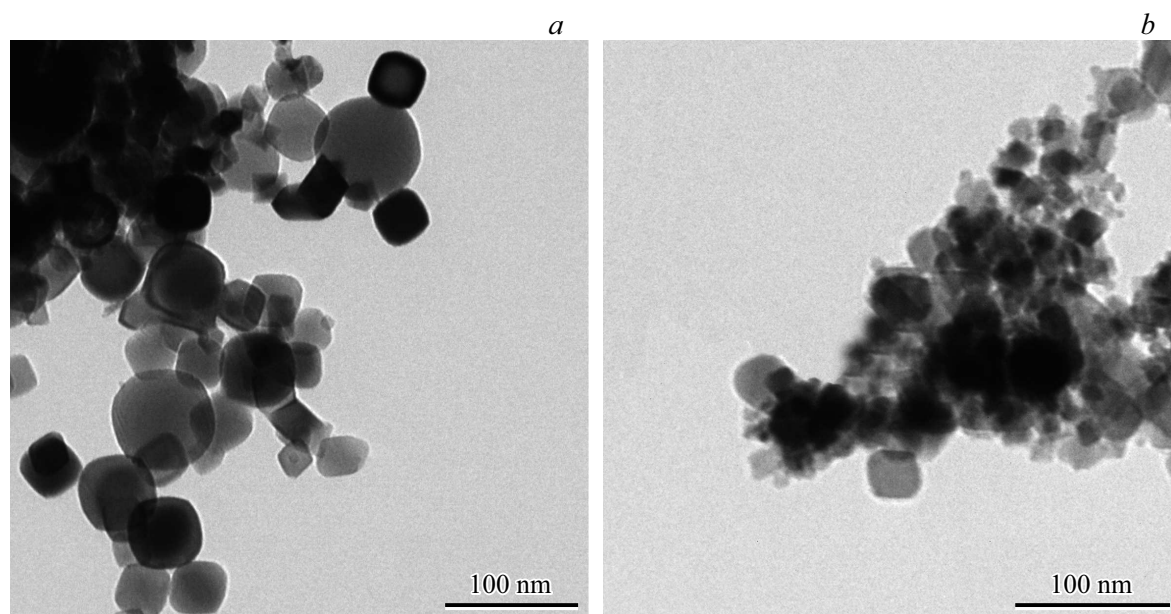


Рис. 1. ПЭМ-изображения аблированных наночастиц CeO_2 . *a* — без центрифугирования, *b* — после центрифугирования при 12 500 rpm.

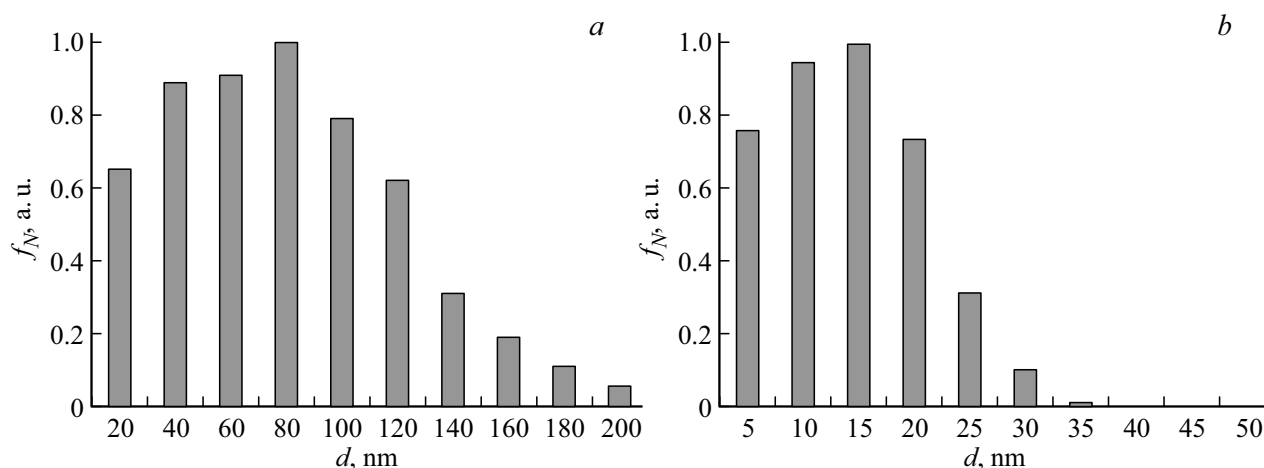


Рис. 2. Гранулометрия аблированных наночастиц CeO_2 . *a* — без центрифугирования, *b* — после центрифугирования при 12 500 rpm.

Microspin Eppendorf при скоростях вращения ротора 500, 2000, 5000 и 12 500 rpm в течение 10 min. После этого размеры частиц определялись как с помощью ПЭМ, так и с помощью МУРР-дифрактометра. На рис. 2 представлены данные гранулометрического анализа, полученные по нескольким ПЭМ-изображениям (более 50 штук на каждый образец), согласно которым размеры частиц в коллоидной системе после центрифугирования значительно уменьшаются.

Известно [21], что интенсивность рассеяния МУРР $I(q)$, определенная в обратном пространстве, связана в реальном пространстве с функцией распределения парных расстояний (PDDF — pair distance distribution

function) $p(r)$ как

$$I(q) = 4\pi \int_0^{\infty} p(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr,$$

где q — вектор рассеяния, определяемый формулой $q = (4\pi/\lambda) \sin \theta$; r — координата; λ — длина волны рентгеновского излучения, θ — угол рассеяния.

Функция $p(r)$ связана с профилем распределения электронной плотности $\rho(r)$ частиц:

$$p(r) = r^2 \int_V \Delta\rho(r)\Delta\rho(r - \xi) d\xi.$$

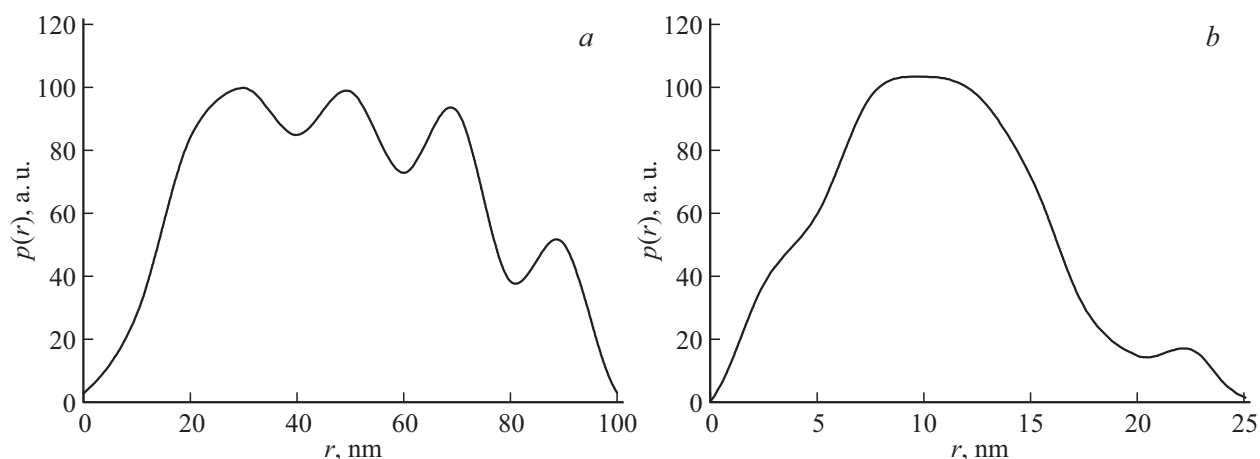


Рис. 3. Функция распределения парных расстояний по данным МУРР от аблированных наночастиц CeO_2 . *a* — без центрифугирования, *b* — после центрифугирования при 12 500 rpm.

Расчеты показывают, что с увеличением размеров частиц на порядок интенсивность рассеяния от них увеличивается на шесть порядков, т.е. МУРР может являться статистически достоверным методом контроля предельных размеров частиц. На основе этого по результатам МУРР (рис. 3) установлено, что после центрифугирования коллоидной системы при 500 rpm предельный размер частиц не превышал 80 nm, при 2000 rpm — 50 nm, при 5000 rpm — 40 nm, при 12 500 rpm — 30 nm.

Методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов на просвечивающем электронном микроскопе был проведен полуколичественный анализ содержания дефектов кислородных вакансий в аблированных наночастицах аналогично [13]. Результаты исследований показали, что наночастицы CeO_2 , центрифугированные при различных скоростях, обладают субстехиометрическим (CeO_x , где $x < 2$) элементным составом O/Ce: без центрифугирования — 1:1.83, при 500 rpm — 1:1.80, при 2000 rpm — 1:1.79, при 5000 rpm — 1:1.77, при 12 500 rpm — 1:1.76. Пониженная стехиометрия свидетельствует о большом количестве кислородных вакансий в аблированных наночастицах.

Таким образом, установлено, что методом центрифугирования можно получить коллоидные системы аблированных наночастиц CeO_2 нанодисперсного состава. Как показано в [22], с уменьшением размера частиц число кислородных вакансий на их поверхности значительно увеличивается. Данные дефекты играют большую роль в функционировании антиоксидантного цикла, элиминирующего активные формы кислорода. В связи с этим полученные коллоиды CeO_2 нанодисперсного состава могут быть весьма эффективны в биологических системах, осуществляя в них функцию антиоксидантных протекторов.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-02-00599, а также при поддержке Министерства образования и науки РФ (г/з 2020 № 0851-2020-0035).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Dhall A., Self W. // *Antioxidants*. 2018. V. 7. N 8. P. 97.
- [2] Charbgo F., Ahmad M.B., Darroudi M. // *Int. J. Nanomed.* 2017. V. 12. P. 1401–1413.
- [3] Montini T., Melchionna M., Monai M., Fornasiero P. // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. N 10. P. 5987–6041.
- [4] Li C., Sun Y., Djerdj I., Voepel P., Sack C.-C., Weller T., Ellinghaus R., Sann J., Guo Y., Smarsly B.M., Over H. // *ACS Catal.* 2017. V. 7. N 10. P. 6453–6463.
- [5] Miri A., Birjandi S.A., Sarani M. // *J. Biochem. Mol. Toxicol.* 2020. V. 34. N 6. P. e22475.
- [6] Malyukin Y., Maksimchuk P., Seminko V., Okrushko E., Spivak N. // *J. Phys. Chem. C*. 2018. V. 122. N 28. P. 16406–16411.
- [7] Rather H.A., Thakore R., Singh R., Jhala D., Singh S., Vasita R. // *Bioactive Mater.* 2018. V. 3. N 2. P. 201–211.
- [8] Rubio L., Marcos R., Hernandez A. // *Chem. Biol. Interact.* 2018. V. 291. P. 7–15.
- [9] Shen G., Liu M., Wang Z., Wang Q. // *Nanomaterials*. 2018. V. 8. N 10. P. 773.
- [10] Иванов В.К., Копица Г.П., Баранчиков А.Е., Григорьев С.В., Рунов В.В., Гарамус В. // *ЖНХ*. 2009. Т. 54. № 12. С. 1939–1943.
- [11] Yan Z., Wang J., Zou R., Liu L., Zhang Z., Wang X. // *Energy Fuels*. 2012. V. 26. N 9. P. 5879–5886.
- [12] Pugachevskii M.A. // *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 2014. V. 6. N 6. P. 519–523.

- [13] Пугачевский М.А. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 15. С. 28–33.
- [14] Пугачевский М.А., Панфилов В.И. // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 6. С. 631–634.
- [15] Pugachevskii M.A., Panfilov V.I. // Solid State Phenom. 2016. V. 245. P. 200–203.
- [16] Пугачевский М.А. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 7. С. 56–63.
- [17] Пугачевский М.А., Панфилов В.И. // ЖПС. 2014. Т. 81. № 4. С. 585–588.
- [18] Пугачевский М.А. // ЖПС. 2019. Т. 86. № 2. С. 316–319.
- [19] Kim M., Osone S., Kim T., Higashi H., Seto T. // KONA Powder Particle J. 2017. V. 34. P. 80–90.
- [20] Semaltianos N.G. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2010. V. 35. N 2. P. 105–124.
- [21] Boldon L., Laliberte F., Liu L. // Nano Rev. 2015. V. 6. N 1. P. 25661.
- [22] Данилова И.Г., Славинская Е.М., Зайковский В.И., Иванова А.С., Воронин А.И., Гуляев Р.В., Амосов Ю.И. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 1. С. 152–158.