

**RAMANOVO RASEJANJE NA  $Ce_{1-x}Y(Nd)_xO_2$   
NANOPRAHOVIMA**

**RAMAN SCATTERING STUDY OF  $Ce_{1-x}Y(Nd)_xO_2$   
NANOPOWDERS**

M. GRUJIĆ-BROJČIN<sup>1</sup>, Z. DOHČEVIĆ-MITROVIĆ<sup>1</sup>,  
M. ŠĆEPANOVIĆ<sup>1</sup>, Z. V. POPOVIĆ<sup>1</sup>, S. BOŠKOVIĆ<sup>2</sup>,  
M. ZINKEVIC<sup>3</sup>, F. ALDINGER<sup>3</sup> B. MATOVIĆ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut za fiziku, Zemun, SCG, <sup>2</sup> Institut za nuklearne nauke Vinča, SCG  
<sup>3</sup> Maks Plank Institut, PML, Štuttgart, Nemačka

Primljeno: 10. 01. 2006.

**APSTRAKT**

Nanometarski prahovi cerijum oksida dopirani itrijumom i neodimijumom  $Ce_{1-x}Y(Nd)_xO_2$  ( $0,1 < x < 0,25$ ) sintetizovani su koristeći samopropagirajuću sintezu na sobnoj temperaturi (SPRT). Veličine kristalita dobijenih prahova, određene metodom rendgenske difrakcije, su reda 4-6 nm, dok su dimenzije zrna (određene SEM metodom) oko 12 nm. Raman spektri ovih oksida potvrđuju da su proučavani uzorci čvrsti rastvori nanometarskih dimenzija.

**Ključne reči:**  $CeO_2$  dopirani nanoprahovi, SPRT metoda, Raman spektroskopija

**ABSTRACT**

Nanometric cerium powders doped with Y and Nd are obtained using self propagating room temperature synthesis (SPRT). Crystallite size of powders obtained by diffraction methods are about 4-6 nm, while the particle size (obtained by SEM method) is about 12 nm. Raman spectra of these oxides confirm that the samples are solid solutions.

**Key words:**  $CeO_2$  doped nanopowders, SPRT method, Raman spectroscopy

**UVOD**

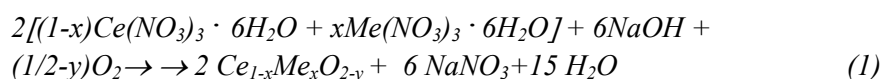
Tehnologija gorivnih ćelija predstavlja ključnu tehnologiju 21-og veka. Zbog toga su današnja istraživanja usmerena ka dobijanju i razvoju nove generacije materijala za gorivne ćelije, sa znatno nižim troškovima proizvodnje, koji bi omogućili njihovo funkcionisanje na temperaturama od 500-700 °C. Cerijum dioksid ( $CeO_2$ ) se danas intenzivno izučava, jer je dobar katalizator i spada u materijale sa visokim indeksom refrakcije, ali je veoma interesantan kao

keramički elektrolit za čvrste gorivne ćelije [1, 2]. Ultrafina prašina  $\text{CeO}_2$  se danas koristi za snižavanje radne temperature gorivnih ćelija od  $1500^\circ\text{C}$  na  $1200^\circ\text{C}$  [3]. Konvencionalne metode dobijanja ovog praha nisu u stanju da obezbede uniformnu raspodelu čestica što je veoma bitan uslov za sniženje temperature sinterovanja. S druge strane, poznato je da je provodnost nanokristalnih materijala veća što su čestice manje i raspodela uniformnija, što je još jedan važan uslov za značajno sniženje radne temperature gorivnih ćelija. Zato je veoma važno proizvesti prahove nanometarskih dimenzija, uniformne raspodele i precizne stehiometrije. Cerijum dopiran elementima retkih zemalja pokazao se kao dobar elektrolit za gorivne ćelije, sa odličnom provodljivošću na nižim temperaturama zbog postojanja kiseoničnih vakancija u cerijumovoj rešetki, koje nastaju zamenom  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  jona sa trivalentnim jonima retkih zemalja [4].

U ovom radu je prikazan metod dobijanja  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_2$  i  $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_2$  prahova ( $0 < x < 0,25$ ) koristeći samopropagirajuću sintezu na sobnoj temperaturi (SPRT) [5]. Spektri Ramanovog rasejanja pokazuju da se radi o čvrstim rastvorima nanometarskih dimenzija, a ne o mehaničkoj smeši što je u saglasnosti sa rezultatima rendgenske difrakcije (XRD).

### EKSPERIMENT

Nanometarski prahovi  $\text{CeO}_2$  kao i  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}(\text{Nd})_x\text{O}_2$  dobijeni su metodom samopropagirajuće sinteze na sobnoj temperaturi, koristeći kao polazne supstance cerijum nitrat, itrijum nitrat ili neodimijum nitrat i natrijum hidroksid [5]. Količine metalnih nitrita, kao i natrijum hidroksida izračunate su u cilju dobijanja nominalne kompozicije čvrstih rastvora. Ova reakcija se može predstaviti kao:



Ručno mešanje vršeno je sve dok mešavina nije dobila svetlo braon boju. Posle oko 3 sata stajanja na vazduhu, mešavina je rastvorena u vodi. Ova procedura je ponavljana nekoliko puta pre konačnog sušenja prahova.

Uvodeći mehaničku energiju u sistem očekuje se da će se reakcija ubrzano odvijati na sobnoj temperaturi i na vazduhu. Oslobođanje vode iz nitrata čini ručnu homogenizaciju prahova lakšom i dovodi do bliskog kontakta reagujućih čestica tokom mešanja, što sa druge strane dovodi do ubrzavanja reakcije. Stajanje na vazduhu omogućava da se reakcija do kraja izvrši prema jednačini (1). Ovako dobijeni prahovi analizirani su metodom rendgenske difrakcije (XRD) i skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM). Raman spektri su snimani na sobnoj temperaturi u "back scattering" geometriji linijom  $\text{Ar}^+$  jonskog lasera na 488 nm, koristeći Jobin-Yvon U1000 monohromator.

## REZULTATI I DISKUSIJA

Kristalna struktura nanoprahova CeO<sub>2</sub>, Ce<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>2</sub> i Ce<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (0 < x < 0,25) analizirana je XRD metodom, dok su dimenzije čestica određene Šererovim i SEM metodom [5]. Rezultati su prikazani u Tabeli I.

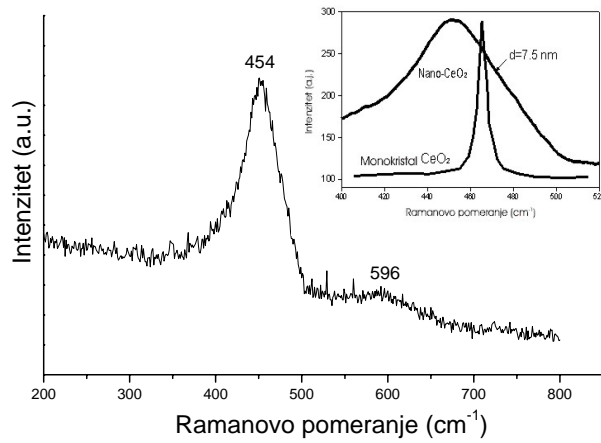
Tabela I - Veličina kristalita, čestica i specifična površina netretiranih prahova [5]

Sastav	Veličina kristalita (nm) XRD		Veličina čestica (nm) SEM	Specifična površina (m <sup>2</sup> /g)
	a	b	a	a
CeO <sub>2</sub>	4,2	26,7	16	106,9
Ce <sub>0,90</sub> Y <sub>0,10</sub> O <sub>2</sub>	4,3	21	14	103,2
Ce <sub>0,85</sub> Y <sub>0,15</sub> O <sub>2</sub>	4,2	20,1		137,1
Ce <sub>0,80</sub> Y <sub>0,20</sub> O <sub>2</sub>	5,0	18,8		109,7
Ce <sub>0,75</sub> Y <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	5,6	17,9		94
Ce <sub>0,90</sub> Nd <sub>0,10</sub> O <sub>2</sub>	4,4	17		118,4
Ce <sub>0,85</sub> Nd <sub>0,15</sub> O <sub>2</sub>	4,4	14,8		137,6
Ce <sub>0,80</sub> Nd <sub>0,20</sub> O <sub>2</sub>	4,2		10	141,5
Ce <sub>0,75</sub> Nd <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	4,1	13,3		99,6

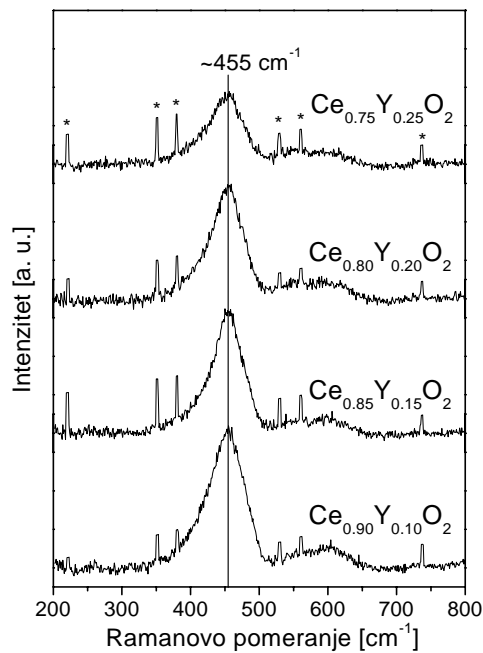
a - netretiran prah, b - termički tretirani prahovi na 600<sup>0</sup>C u vazduhu četiri sata

Cerijum dioksid je kubne sfaleritne strukture. Prema selekcionim pravilima, za ovu strukturu očekuje se pojava samo jednog Raman aktivnog moda simetrije F<sub>2g</sub>. U spektrima monokristala CeO<sub>2</sub> ovaj mod se pojavljuje na 465 cm<sup>-1</sup>. Pored ovog moda, uočeno je i postojanje nekoliko Ramanovih modova drugog reda [6]. U Raman spektru CeO<sub>2</sub> nanopraha prikazanom na slici 1 dominira Raman mod na 454 cm<sup>-1</sup> koji predstavlja simetrične "dišuće" vibracije koseonikovih atoma oko cerijumovih jona. Prisutan je i dosta širok mod na ~600 cm<sup>-1</sup>, koji potiče od kiseonikovih vakancija u cerijumovoj rešetki [6, 7].

Ako se ovaj spektar uporedi sa Ramanovim spektrom monokristala CeO<sub>2</sub> (dat u insetu na slici 1), vidi se značajni frekventni pomak (oko 10 cm<sup>-1</sup>) moda F<sub>2g</sub> ka nižim frekvencijama i njegovo asimetrično širenje, što ukazuje da su dimenzije čestica vrlo male i da je efekat kvantnog konfajmента dominantan [8]. Raman spektri cerijumovih nanoprahova dopiranih itrijumom i neodimijumom prikazani su na slikama 2 i 3. Oznake „\*“ predstavljaju plazma linije Ar<sup>+</sup> lasera korišćene za kalibraciju.

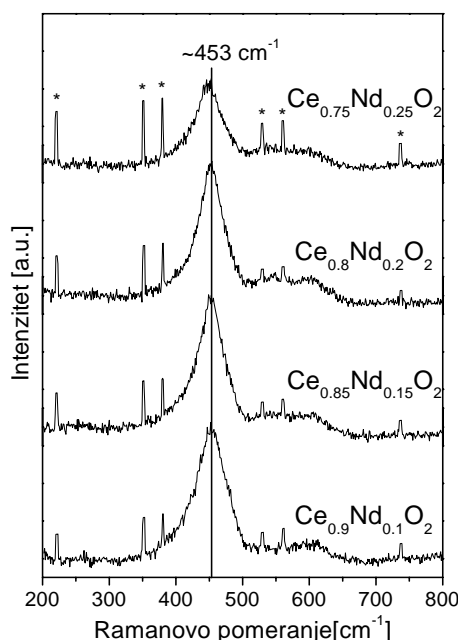


Slika 1. Raman spektar  $\text{CeO}_2$  nanopraha na sobnoj temperaturi. U insetu slike upoređen je spektar nano i monokristala  $\text{CeO}_2$  gde se jasno vidi pomeranje i asimetrično širenje  $F_{2g}$  moda u odnosu na monokristal  
 Figure 1. Raman spectrum of  $\text{CeO}_2$  nanopowder at room temperature. The spectra of nanosized and monocrystal  $\text{CeO}_2$  are compared in the inset, where the shift and asymmetric broadening of  $F_{2g}$  mode is clearly shown



Slika 2. Raman spektri  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_2$  nanoprahova  
 Figure 2. Raman spectra of  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_2$  nanopowders

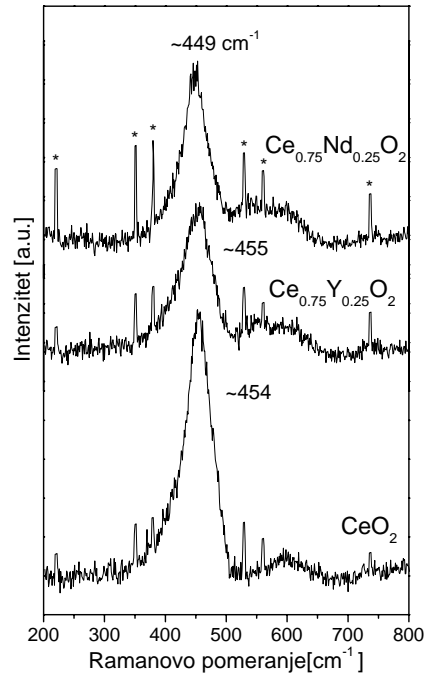
U obe serije prahova primećeno je asimetrično širenje i smanjenje intenziteta  $F_{2g}$  moda sa povećanjem stepena dopiranja ( $x$ ). U spektrima obe serije prisutan je i mod na  $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ , čiji intenzitet postepeno raste sve do vrednosti  $x=0.2$ , što se može povezati sa povećanjem kiseonikovih vakancija. Naime, sa porastom  $x$ ,  $Ce^{4+}$  joni zamenjuju se sa  $Nd^{3+}(Y^{3+})$  jonima, što dovodi do stvaranja kiseonikovih vakancija u cerijumovoj rešetki i pojave lokalnog moda. Sa povećanjem stepena dopiranja ( $x>0.15$ ) pojavljuje se i mod na  $\sim 550\text{ cm}^{-1}$  koji potiče od Ramanovog rasejanja drugog reda [6]. Kod serije uzoraka  $Ce_{1-x}Nd_xO_2$  sa porastom  $x$  dolazi do postepenog omekšavanja  $F_{2g}$  moda tako da u uzorku  $Ce_{0.75}Nd_{0.25}O_2$  taj pomeraj iznosi skoro  $5\text{ cm}^{-1}$  u odnosu na čist  $CeO_2$ , što je posebno prikazano na slici 4. Kod serije uzoraka dopirane itrijumom uočen je veoma mali pomak ( $\sim 1\text{ cm}^{-1}$ ) frekvencije  $F_{2g}$  moda ka višim energijama.



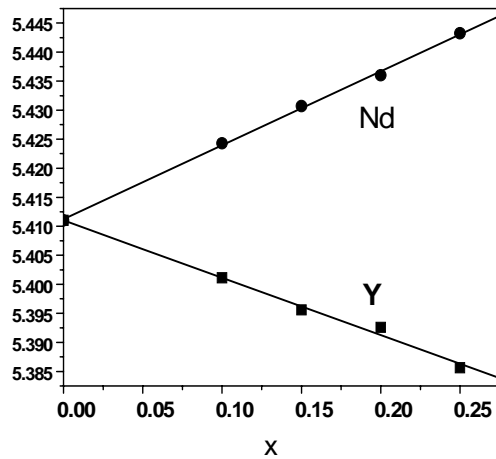
Slika 3. Raman spektri  $Ce_{1-x}Nd_xO_2$  nanoprahova  
Figure 3. Raman spectra of  $Ce_{1-x}Nd_xO_2$  nanopowders

Pomak  $F_{2g}$  moda je znatno izraženiji kod uzoraka dopiranih Nd nego kod dopiranih Y, što se može objasniti razlikom jonskih radijusa ovih elemenata u odnosu na atom cerijuma. Dopiranjem se atomi Y(Nd) supstitucijalno ugrađuju u rešetku  $CeO_2$ , deformišući kristalnu strukturu, što dovodi do promene dimenzija elementarne ćelije, tj. međuatomskih rastojanja. Ova deformacija prouzrokuje promenu položaja Ramanovog  $F_{2g}$  moda. Ovi rezultati su u saglasnosti sa XRD rezultatima dobijenim za parametre rešetke ovih jedinjenja u funkciji koncentracije dopanata [5]. Zavisnost parametra rešetke dopiranih uzoraka od koncentracije dopanata prikazana na slici 5. Promena konstante rešetke je direktno povezana sa jonskom veličinom dopanta: veći dopant dovodi do dilatacije rešetke,

dok manji dopant dovodi do njene kontrakcije. Treba imati u vidu da u Raman spektrima dopiranih uzoraka nisu registrovani modovi polaznih oksida  $Y_2O_3$  i  $Nd_2O_3$ .



Slika 4. Raman spektri  $CeO_2$ ,  $Ce_{0.75}Y_{0.25}O_2$  i  $Ce_{0.75}Nd_{0.25}O_2$  uzoraka  
Figure 4.  $CeO_2$ ,  $Ce_{0.75}Y_{0.25}O_2$  and  $Ce_{0.75}Nd_{0.25}O_2$  samples



Slika 5. Promena parametra rešetke  $Ce_{1-x}Y(Nd)_xO_2$  nanoprahova sa koncentracijom dopanata [5]  
Figure 5. The dependence of lattice parameter of  $Ce_{1-x}Y(Nd)_xO_2$  nanopowders on the dopant concentration [5]

Na osnovu rezultata Raman spektroskopije i rendgenske difrakcije može se zaključiti da su dobijeni prahovi čvrsti rastvori, a ne mehaničke smeše.

### ZAKLJUČAK

U ovom radu je pokazano da se SPRT metodom mogu dobiti nanometarski prahovi CeO<sub>2</sub> kao i prahovi cerijum dioksida dopiranog itrijumom ili neodimijumom (Ce<sub>1-x</sub>Y(Nd)<sub>x</sub>O<sub>2</sub>). Rezultati Raman spektroskopije pokazali su da su dobijeni Ce<sub>1-x</sub>Y(Nd)<sub>x</sub>O<sub>2</sub> prahovi malih dimenzija zrna i da sa dopiranjem raste broj kiseonikovih vakancija, što utiče na provodnost ovih materijala. Na osnovu analize Raman spektara ovih uzorka, kao i rezultata XRD metode, može se reći da su dobijeni prahovi čvrsti rastvori, a ne mehaničke smeše.

### Zahvalnost

Ovaj rad je urađen u okviru projekta 1469 Ministarstva za nauku i tehnologiju Republike Srbije.

### LITERATURA

- [1] M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsetti, *Solid state Ionics* 129 (2000) 63.
- [2] A. Tschope, D. Schaadt, R. Birringer J. Y. Ying, *Nanostruct. Mater.* 9 (1997) 423.
- [3] P. L. Chen, I. W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 1577.
- [4] J. R. McBride, K. C. Hass, B. D. Poindexter, W. H. Weber, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 2435.
- [5] S. Bošković, D. Đurović, Z. Dohčević-Mitrović, Z. Popović, M. Zinkevich, F. Aldinger, *J. Power Sources* 145 (2005) 237.
- [6] W. H. Weber, K. C. Hass, J. R. McBride, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 178.
- [7] M. D. Hernandez-Alonso, A. B. Hungria, A. Martinez-Arias, J. M. Coronado, J. C. Conesa, J. Soria, M. F. Garcia, *J. Phys. Chem.* 6 (2004) 3524.
- [8] J. E. Spanier, R. D. Robinson, F. Zhang, S.-W. Chen, I. P. Herman, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 245407.