

На правах рукописи



Гончарова Дарья Алексеевна

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ SiO_x ЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ
ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ**

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2021

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

Научные руководители: кандидат физико-математических наук, доцент
Светличный Валерий Анатольевич
кандидат химических наук
Харламова Тамара Сергеевна

Официальные оппоненты:

Тарханова Ирина Геннадиевна, доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», кафедра химической кинетики, ведущий научный сотрудник

Бакина Ольга Владимировна, доктор технических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория физикохимии высокодисперсных материалов, старший научный сотрудник

Бельская Ольга Борисовна, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», отдел каталитических процессов Центра новых химических технологий ИК СО РАН (Омского филиала), ведущий научный сотрудник

Защита состоится 30 декабря 2021 г. в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета НИ ТГУ.02.01, созданного на базе химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36 (учебный корпус № 6 ТГУ, аудитория 402).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке и на официальном сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» www.tsu.ru.

Материалы по защите диссертации размещены на официальном сайте ТГУ: <https://dissertations.tsu.ru/PublicApplications/Details/f3473e61-10f3-4135-a53c-3679789adc67>

Автореферат разослан « ____ » ноября 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Аксенова Юлия Викторовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Медьсодержащие наноматериалы, благодаря особым физико-химическим свойствам меди востребованы во многих областях человеческой деятельности. Например, коллоидные растворы наночастиц (НЧ) меди благодаря уникальным электро- и теплофизическим характеристикам металлической меди имеют широкий спектр применения в электронике, в том числе для токопроводящих чернил, паст и микропроводки. Медь относится к эссенциальным микроэлементам, а также оказывает токсическое действие на значительное число микроорганизмов и широко используется как фунгицид. Медь и ее оксиды (CuO_x , где $x = 0, 0,5, 1$) привлекают значительное внимание для окислительно-восстановительного катализа, как потенциальная альтернатива дорогим катализаторам на основе благородных металлов, используемым во многих химических процессах. CuO_x НЧ из-за их размера и разнообразия форм часто характеризуются особыми квантово-размерными физико-химическими свойствами и проявляют активность, отличную от активности соответствующих массивных материалов. При этом катализаторы на основе коллоидных НЧ играют решающую роль, как в реализации ряда важных промышленных процессов, так и в фундаментальных исследованиях каталитических реакций на наноструктурах.

Среди различных каталитических процессов восстановление нитросоединений до соответствующих аминов в мягких условиях с использованием боргидрида натрия (NaBH_4) в качестве восстановителя, представляющее эффективный и экологически чистый метод получения аминов, а также нейтрализации токсичных ароматических нитросоединений, рассматривается как одно из перспективных направлений использования коллоидных катализаторов. За последние несколько лет в восстановлении аминов в мягких условиях были исследованы различные нанокатализаторы на основе благородных (Pt, Ag, Au, Pd) и переходных (Co, Fe, Ni, Mn, Cu) металлов. Среди последних Cu-содержащие системы привлекают особое внимание. Потенциально они могут быть достаточно дешевыми и селективными, а по активности сопоставимыми с нанокатализаторами на основе благородных металлов.

Получение стабильных коллоидов различных наночастиц остается одной из основных проблем их применения в катализе. В настоящее время большую часть коллоидных катализаторов получают химическими методами, которые требуют использования сложных процессов синтеза, органических реагентов и дорогостоящего оборудования. Получаемые при этом НЧ обычно образуют агрегаты и требуют стабилизации различными поверхностно-активными веществами, которые сильно влияют на каталитические характеристики наноструктур. В этой связи перспективной альтернативой

синтеза коллоидных нанокатализаторов является импульсная лазерная абляция (ИЛА) в жидкости. ИЛА – высокоэнергетический физико-химический метод синтеза нанокolloидов, который интенсивно развивается в последние десятилетия. К преимуществам ИЛА относятся относительная простота метода, экономичность, большая вариативность по отношению к материалам мишеней и растворителям, широкие возможности по управлению размерами и составом частиц, получению высокочистых ультратонких наноматериалов. Однако, несмотря на большое число работ в этой области, определение механизмов формирования коллоидных частиц различных материалов с заданными составом, структурой и свойствами при использовании ИЛА в жидкости, остается актуальной задачей как фундаментального, так и прикладного характера, в том числе в гетерогенном катализе.

Степень разработанности темы

Импульсная лазерная абляция для синтеза НЧ металлов (Ag, Au, Pt, Cu) в жидкости (вода, ацетон, метанол), была впервые целенаправленно применена в начале 90-х годов [I, II]. С того момента началось интенсивное исследование как механизмов формирования коллоидов и процессов, влияющих на их физико-химические свойства, так и практическое использование таких сред в различных областях. Проблема непосредственного экспериментально исследования механизмов формирования НЧ заключается в скорости протекания процессов, происходящих после поглощения лазерного импульса мишенью, поэтому изначально она решалась при помощи теоретических расчетов и численного моделирования [III]. Большой вклад в уточнение и подтверждение имеющихся представлений был сделан группой проф. С. Барчиковского (Stephan Barcikowski). При помощи экспериментальных методов с применением рентгеновского излучения синхротронных источников, в последние годы было показано, что формирование НЧ происходит преимущественно в кавитационном пузыре [IV,V].

Что касается ИЛА меди в жидкости, то, несмотря на достаточно большое число работ по получению, характеристике и практическому использованию окисленных CuO_x НЧ, комплексной оценки влияния окислительно-восстановительных свойств даже водных растворителей на физико-химические процессы формирования, состав и структуру получаемых частиц на сегодняшний день сделано не было. Также не было изучено влияние концентрации НЧ в коллоиде, получаемых ИЛА, и длительности лазерного воздействия при синтезе на их состав и структуру. Однако именно эти факторы могут быть ключевыми, определяющими формирование оксидных фаз меди, что важно для управления свойствами и структурой, получаемых НЧ и их практического использования.

Настоящая работа была выполнена в Томском государственном университете (ТГУ) в лаборатории новых материалов и перспективных технологий и на кафедре физической и коллоидной химии в рамках исследований по базовой части государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности, проект № 3.9604.2017/БЧ «Физико-химические свойства функциональных наноматериалов, получаемых методом импульсной лазерной абляции» (2017-2019); Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-33-50028_мол_нр «Исследование зарядовых состояний и состава поверхности гетерогенных катализаторов на основе меди (CuO_x , $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$), полученных методом импульсной лазерной абляции» (2019); по Программе повышения конкурентоспособности ТГУ, Мероприятие 8.2, Проект № 8.2.03.2018 «Роль межфазных границ «металл/оксид» и «оксид/оксид», а также условий их формирования в управлении адсорбционными и каталитическими свойствами поверхности наноразмерных гетерогенных катализаторов» (2020).

Целью работы является выявление основных факторов, определяющих закономерности формирования коллоидных CuO_x частиц, полученных импульсной лазерной абляцией в жидкости, и изучение их реакционной способности в процессах селективного восстановления 4-нитрофенола в присутствии боргидрида натрия.

В рамках достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Синтез медьсодержащих золей методом ИЛА в воде, этиловом спирте, водно-этанольных смесях, а также в водных растворах NaOH и H_2O_2 .
2. Исследование процессов формирования коллоидных CuO_x частиц в различных растворителях, происходящих на различных этапах существования получаемого ИЛА золя с использованием комплекса методов, включающего оптическую спектроскопию, просвечивающую электронную микроскопию, электрофоретическое светорассеяние, рентгенофазовый анализ, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию.
3. Исследование каталитических свойств золей, полученных ИЛА в воде, этиловом спирте и в водном растворе H_2O_2 , в реакции восстановления 4-НФ в присутствии боргидрида натрия в водном растворе.
4. Исследование влияние концентрации этилового спирта в реакционной среде при использовании золей, полученных ИЛА в водно-этанольных смесях, на процесс восстановления 4-НФ в присутствии боргидрида натрия.

Научная новизна исследования

Впервые проведено системное изучение особенностей формирования коллоидных CuO_x НЧ, полученных методом импульсной лазерной абляции меди в воде, водных растворах перекиси водорода и гидроксида натрия, а также в этаноле и водно-этанольных смесях. На основании проведенных

исследований установлено влияние природы используемой жидкой среды на фазовый состав и морфологию CuO_x НЧ, а также стабильность получаемых коллоидов. Показано, что состав, структура и морфология НЧ в получаемом золе определяются взаимодействием кластеров меди с частицами среды в паро-газовых (кавитационных) пузырьках во время абляции. Для частиц, полученных ИЛА в дистиллированной воде, на состав и морфологию CuO_x НЧ большое влияние оказывают последующие процессы, протекающие в коллоидном растворе при участии растворенного кислорода.

Впервые предложено использовать водно-этанольные растворы в качестве среды для ИЛА для получения стабильных CuO_x НЧ коллоидов без использования добавок стабилизаторов и поверхностно активных веществ, обладающих высокой активностью в реакции восстановления 4-НФ в присутствии боргидрида натрия. Показано, что использование при ИЛА меди водно-этанольного раствора с содержанием этилового спирта не больше 30 об. % обеспечивает стабильность коллоидов к окислению и седиментации, а так же не влияет на активность в реакции восстановления.

Впервые получена нелинейная зависимость удельной константы скорости реакции восстановления 4-НФ боргидридом натрия в условиях реакции псевдопервого порядка от концентрации этилового спирта в реакционной среде и предложено объяснение более низкой каталитической активности CuO_x частиц в реакции восстановления 4-НФ в присутствии этилового спирта. Показано, что присутствующий этанол оказывает ингибирующее действие на восстановление 4-НФ из-за его конкурентной сорбции на поверхности катализатора.

Теоретическая и практическая значимость диссертации

Теоретическая значимость исследования заключается в том, что исследование расширяет имеющиеся представления о закономерностях протекания физико-химических процессов при ИЛА медной мишени в жидкостях, которые могут быть использованы для управления процессом синтеза с целью получения функциональных наноматериалов с заданными составом, структурой и свойствами.

Практическая значимость заключается в разработке подходов целенаправленного синтеза стабильных CuO_x коллоидных структур методом импульсной лазерной абляции в жидкости путем изменения свойств жидкой среды, используемой для ИЛА. Использование данного метода синтеза позволят добиться получения структур с активной поверхностью, что делает их перспективными для применения в гетерогенном катализе в качестве катализаторов жидкофазного восстановления паранитрофенола (п-НФ) в присутствии боргидрида натрия. Установленные условия синтеза функциональных CuO_x коллоидов ИЛА и режимы каталитических испытаний могут быть использованы в малотоннажном производстве катализаторов и

синтезе п-АФ, соответственно, а также для фундаментальных лабораторных исследований.

Методология и методы исследования

Синтез коллоидных растворов частиц проводился методом импульсной лазерной абляции металлической медной мишени в жидкостях с различными окислительными свойствами согласно разработанным методикам. Морфология и кристаллическая структура, получаемых частиц анализировались методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), включая микроскопию высокого разрешения. Для определения объемного фазового и поверхностного состава коллоидные растворы были высушены до порошкообразного состояния и исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС). Для анализа свойств коллоидных растворов, а также их изменений, вызванных фазовыми превращениями, агрегацией и седиментацией при хранении были использованы методы УФ-видимой спектроскопии и электрокинетические исследования. Каталитические свойства были исследованы на примере модельной реакции селективного восстановления нитрофенола в присутствии металлических частиц меди по методике адаптированной в соответствии с особенностями, получаемых коллоидных частиц (фазовый состав, каталитическая активность).

Положения, выносимые на защиту:

1. Состав, структура и морфология наночастиц в золе, получаемом при абляции меди излучением Nd:YAG (1064 нм, 7 нс) лазера, определяются химическим взаимодействием реакционной среды (молекулами растворителя, растворенных веществ) с формируемыми частицами меди в паро-газовых (кавитационных) пузырьках во время абляции, а также последующими процессами, протекающими в коллоидном растворе.

2. Роль спирта в повышении устойчивости к окислению Cu/Cu₂O и Cu₂O частиц, получаемых при лазерной абляции меди в этаноле и водно-этанольных растворах, растворенным кислородом при старении зольей.

3. Влияние концентрации спирта в реакционной среде на индукционный период и константу скорости для реакции каталитического восстановления 4-НФ в присутствии боргидрида натрия в водном растворе при использовании зольей, полученных в водно-этанольных смесях, обусловлено конкурентной сорбцией спирта и 4-НФ на поверхности катализатора.

Достоверность результатов исследования

Достоверность включенных в диссертационную работу результатов была обеспечена комплексом физико-химических исследований с учетом специфичности объектов, связанных с их наноразмерами, использованием современного высокоточного сертифицированного оборудования и методик, компьютерных программ обработки данных, сопоставлением результатов,

полученных разными методами. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, обоснованы теоретически и подтверждены в процессе многократных экспериментов, проведенных на различных установках, и хорошо согласуются с существующими представлениями о строении и структуре вещества, протекании физических и химических процессов.

Апробация результатов исследования

Результаты, изложенные в работе, были представлены и обсуждены на международных и всероссийских конференциях: V Всероссийской молодежной научной школе-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (2016, Омск, Россия); XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (ПРФН-2016, Томск, Россия); 5th International Conference on Advanced Nanoparticle Generation & Excitation by Lasers in Liquids (2018, Lyon, France); V International School-Conference for Young Scientists Catalysis: from Science to Industry (2018, Tomsk, Russia); VI International School-Conference for Young Scientists Catalysis: from Science to Industry (2020, Tomsk, Russia); 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “CatDesing” (2021, Novosibirsk, Russia); Научной школы молодых ученых «Новые катализаторы и каталитические процессы для решения задач экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики» (2021, Томск, Россия); IV Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (2021, Казань, Россия).

Личный вклад автора

Автор принимал непосредственное участие в постановке цели и формулировке задач исследования, разработке экспериментальных методик получения наночастиц и их каталитического тестирования. Автор лично выполнял синтез коллоидных наночастиц, спектроскопические исследования, РФА, интерпретацию данных ПЭМ, участвовал в исследованиях методом РФЭС. Все представленные в работе результаты исследования выполнены лично автором или при его непосредственном участии.

Публикация результатов работы. По материалам диссертации опубликовано 14 работ, в том числе 5 статей в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени кандидата наук (из них 3 статьи в зарубежных научных журналах, входящих в Web of Science, 2 статьи в российском научном журнале, переводная версия которого входит в Web of Science), одна глава в коллективной монографии, индексируемой Web of Science, 8 публикаций в сборниках материалов международных и всероссийских конференций, школ-конференций, конгресса.

Опубликованные материалы отражают содержание и основные результаты диссертации. Соавторы считают, что использованные в диссертационной работе результаты отражают личный вклад автора в публикациях.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 161 странице, состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов исследования и их обсуждения (главы 3 и 4), заключения, списка использованной литературы (182 источников), 1 приложения, включает 50 рисунков и 9 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, описана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** представлен литературный обзор, в котором отражены потенциальные области применения CuO_x частиц (Cu , $\text{Cu/Cu}_2\text{O}$, Cu_2O , CuO), объемные и квантово-размерные свойства металлической меди и ее оксидов. Рассмотрены каталитические свойства медьсодержащих катализаторов. Отдельное внимание уделено каталитическому восстановлению ароматических нитросоединений, в частности восстановлению 4-нитрофенола (4-НФ) в мягких условиях в присутствии боргидрида натрия. Рассмотрены методы синтеза медьсодержащих коллоидов, включая традиционные химические методы и импульсную лазерную абляцию в жидкости. Обсуждены современные представления о процессах, протекающих при ИЛА металлической мишени в жидкости. Отмечено, что процессы и параметры, определяющие конечные свойства получаемых при ИЛА коллоидных CuO_x частиц и их изменения при старении золей, в том числе влияние растворителя, добавок окислителя или восстановителя, остаются дискуссионными в литературе и требуют понимания для практического использования получаемых золей. На основании анализа и обсуждения ключевых аспектов, связанных с формированием CuO_x частиц в золях при ИЛА и их применения в реакции восстановления 4-НФ в присутствии боргидрида натрия определены объекты исследования, сформулированы цель и задачи настоящей работы.

Вторая глава диссертации посвящена описанию методик приготовления CuO_x коллоидов, исследования их свойств физико-химическими методами, проведения каталитических экспериментов.

Объектами исследования в диссертационной работе являются золи, полученные ИЛА меди в различных жидких средах, свежеприготовленные и состаренные (до 70 дней), а также порошки, полученные при высушивании золей. В качестве жидких сред были использованы вода, этиловый спирт

(96 об. %), водно-спиртовые растворы (10, 20, 30, 50, 60, 70 об. % этанола), водные растворы пероксида водорода (0,1 масс. %) и NaOH (0,04 масс.%; pH = 11,5).

ИЛА меди в жидкости проводили излучением Nd:YAG лазера LS-2131М-20 (1064 нм, 7 нс, 20 Гц, 150 мДж). Все эксперименты проводили при одинаковой плотности мощности лазерного излучения – 500 ± 5 МВт/см². В качестве мишени использовали пластину из металлической меди (99,9 %). Излучение лазера фокусировали через боковую стенку реактора на поверхности мишени, погруженной в жидкость. Концентрацию полученного золя определяли как отношение убыли массы мишени меди к объему используемой жидкости.

Экспериментальные методы, используемые для исследования полученных образцов, включали УФ-видимую спектроскопию; просвечивающую электронную микроскопию, в том числе высокого разрешения (ПЭМ и ПЭМ ВР) в совокупности с дифракцией электронов в выбранной области (ДЭВО); электрофоретическое светорассеяние; рентгенофазовый анализ (РФА); рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС).

Каталитические свойства золь исследовали в реакции восстановления 4-НФ в водном растворе в присутствии NaBH₄ при 19 °С. Эксперименты проводили в режиме «Кинетика» на спектрофлуориметре СМ 2203. В кварцевую кювету с 1,7 мл дистиллированной воды добавляли коллоидный катализатор CuO_x (15 мг/л, 200 мкл) и раствор свежеприготовленного боргидрида натрия (0,05 моль/л; 300 мкл). После восстановления катализатора в течение 2 мин добавляли водный раствор 4-НФ ($2,57 \times 10^{-4}$ моль/л, 300 мкл). Концентрации реагентов в объеме 2,5 мл составляли: $1,1 \times 10^{-4}$ моль/л для 4-НФ, 6×10^{-3} моль/л для NaBH₄ и 1,2 мг/л для золя катализатора. За протеканием реакции следили по уменьшению оптической плотности при 400 нм, отвечающей максимуму поглощения 4-нитрофенолят иона.

В третьей главе диссертации представлены и обсуждены результаты исследований формирования CuO_x частиц в коллоидах, полученных ИЛА меди в воде, в водных растворах щелочи, пероксида водорода, этиловом спирте и водно-этанольных растворах. Экспериментальные данные демонстрируют влияние природы жидкости, используемой в процессе ИЛА, на фазовый состав, структуру и морфологию частиц, образующихся в золе непосредственно при синтезе, а также в ходе последующих процессов, происходящих при старении золя.

Так, по результатам УФ-видимой спектроскопии, РФА, ПЭМ и ДЭВО для образцов, полученных ИЛА меди в воде (рисунок 1), видно, что в ходе абляции формируются первичные частицы Cu₂O сферической формы

(<10 нм), на поверхности которых (по данным исследования электрокинетических свойств и РФЭС) медь присутствует как в состоянии Cu^+ (Cu_2O), так и в состоянии Cu^{2+} ($\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2$). Увеличение времени наработки не оказывает влияния на фазовый состав НЧ, однако влияет на морфологию, размер и степень кристалличности Cu_2O частиц, наблюдается формирование хорошо окристаллизованных кубических частиц с размером 10–90 нм. Это связано с агрегацией первичных сферических частиц и рекристаллизацией образующихся агрегатов, в том числе под действием лазерного излучения при длительной наработке.

Показано, что в процессе старения золей, полученных в воде, происходит агрегация первичных Cu_2O частиц с образованием суперкристаллов, которые окисляются до CuO при взаимодействии с растворенным в воде кислородом. Морфология образующихся НЧ значительно отличается от исходных Cu_2O (рисунок 2). Окисление Cu_2O в CuO приводит к образованию сначала (старение от 48 ч) анизотропных частиц смешанного $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ состава с нанолентами на концах и далее (старение > 30 дней) к линзовидным частицам CuO . Причем, чем выше концентрация золя, тем быстрее происходят эти процессы, сопровождающиеся потерей седиментационной устойчивости.

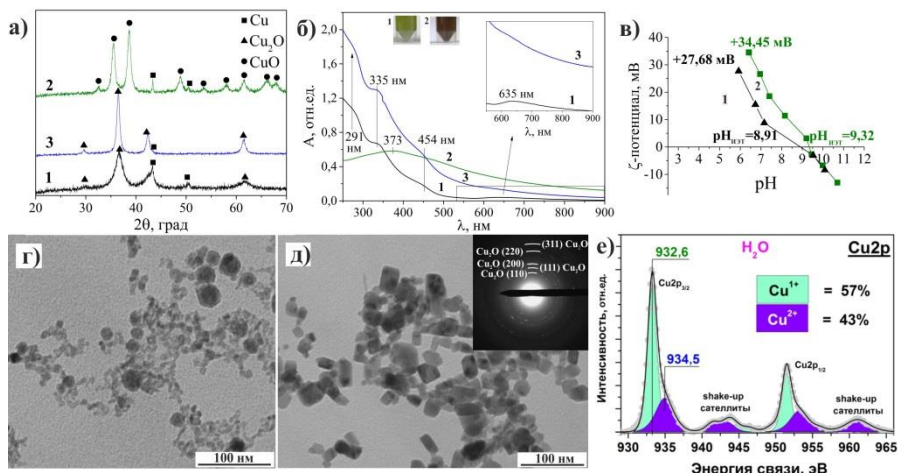


Рисунок 1 – Рентгенограммы порошков (а); спектры поглощения золей (б); дзета-потенциал при различных pH (в); ПЭМ изображения для золей с концентрацией <100 мг/л (г) и >200 мг/л (д); спектр РФЭС (е) для НЧ полученных ИЛА меди в воде: для свежеполученного (1), состаренного (2) и концентрированного (3) золя

Золи, полученные ИЛА меди в 0,04 масс. % водном растворе NaOH, имеют низкую седиментационную устойчивость, наблюдается формирование листообразных и цветкообразных частиц CuO, представляющих собой структурированные агрегаты, образованные первичными одномерными НЧ CuO (рисунок 3). Наличие в составе образцов, приготовленных в воде и водном растворе гидроксида натрия, примеси фазы металлической меди (2-5 масс.%) обусловлено неполным окислением крупных частиц. По результатам изучения электрокинетических свойств и состава поверхности (РФЭС) показано присутствие Cu^{2+} (CuO) на поверхности НЧ, а также обнаружены примеси натрия ($\text{Na}/\text{Cu}=0,23$). Формирование первичных НЧ CuO, образующих мезоструктуры, происходит непосредственно при ИЛА, что доказывается сравнением с частицами, формирующимися при добавлении NaOH в золь, полученный ИЛА в воде.

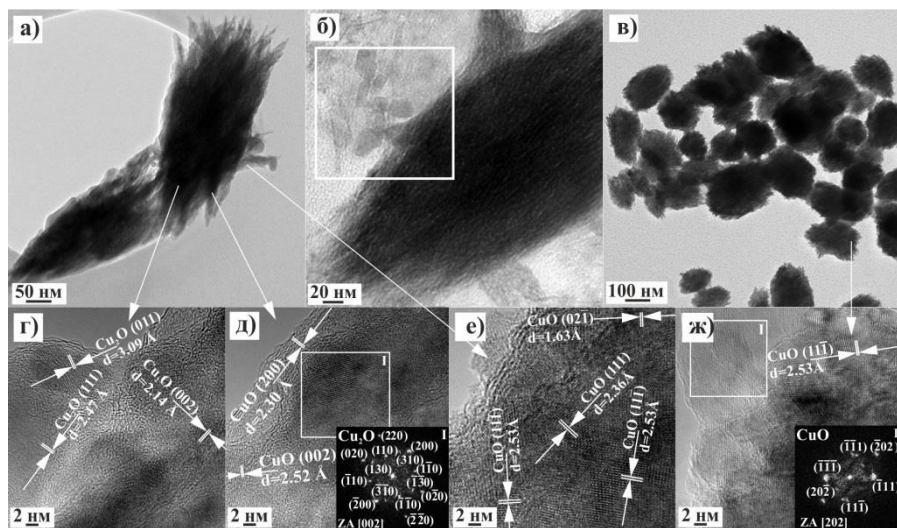


Рисунок 2 – Изображения ПЭМ ВР НЧ, полученных ИЛА Cu в воде, общий вид (а-в) и микроструктура НЧ (г-ж): состаренных в течение 48 часов (а, б, г, д, е) и 30 дней (в, ж)

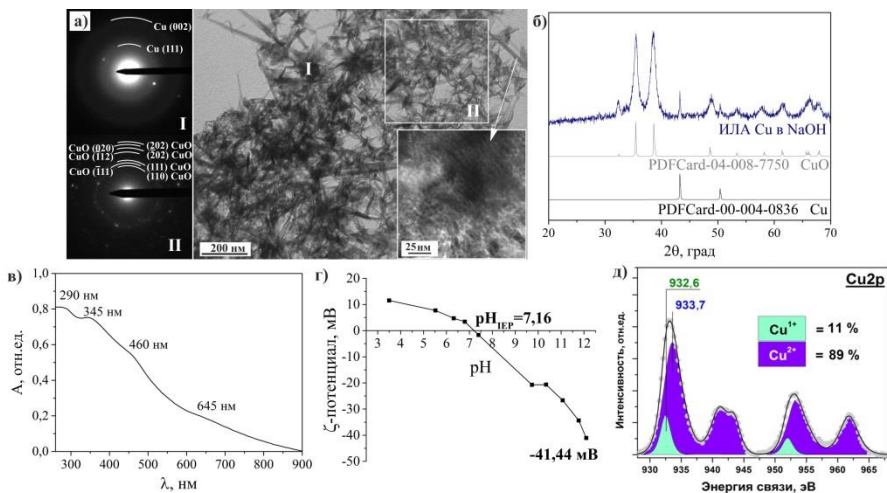


Рисунок 3 – ПЭМ изображения и картины ДЭВО (а); рентгенограмма порошка (б); спектр поглощения золя (в); дзета-потенциал при различных pH (г); спектр РФЭС (д) для НЧ, полученных ИЛА меди в водном растворе NaOH

ИЛА меди в 0,1 масс. % водном растворе H_2O_2 приводит к образованию седиментационно устойчивых (в течение 30 дней) золей. Спектры поглощения и электрокинетические характеристики свежеприготовленных золей свидетельствуют об образовании фазы $Cu(OH)_2$. Согласно данным РФА, ПЭМ и ДЭВО (рисунок 4), в золе формируются НЧ CuO листовидной и цветочноподобной формы с поликристаллической (дефектной) структурой и размерами нанодоменов 2-8 нм без фиксированной ориентационной зависимости между ними (рисунок 4д). В ходе старения золя происходит увеличение кристалличности частиц CuO в образце, о чем свидетельствует увеличение интенсивности и сужение рефлексов на рентгенограмме. Таким образом, показано, что в золе первично формируются листообразные частицы $Cu(OH)_2$, которые в ходе старения золя и/или сушки образца претерпевают псевдоморфное превращение в частицы CuO .

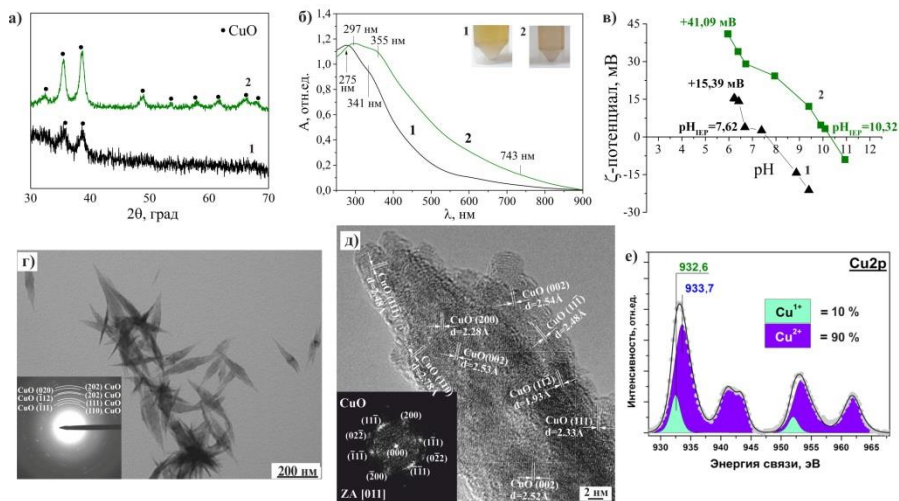


Рисунок 4 – Рентгенограммы порошков (а); спектры поглощения золей (б); дзета-потенциал при различных pH (в); ПЭМ (г) и ПЭМ ВР (д) изображения; спектр РФЭС (е) для НЧ полученных ИЛА меди в водном растворе H_2O_2 : для свежеполученного (1) и состаренного (2) золя

В золях, получаемых ИЛА меди в этиловом спирте, формируются НЧ Cu с субмонослоем оксида меди (I) и НЧ Cu_2O сферической формы с размерами в интервале 10–200 нм (рисунок 5, таблица 1). При старении золя полученные НЧ устойчивы к фазовым превращениям, слабо взаимодействуют с растворенным кислородом, седиментационно неустойчивы. Электро-кинетические свойства НЧ в свежеприготовленных и состаренных золях свидетельствуют о присутствии на их поверхности Cu_2O ($\text{pH}_{\text{ИЗП}} = 3,5\text{--}3,8$), что также подтверждается результатами РФЭС.

Для золей, получаемых ИЛА меди в водно-спиртовых растворах, как и для золей, полученных в воде, характерно формирование преимущественно частиц Cu_2O (таблица 1). При этом они обладают высокой устойчивостью к окислению до CuO при старении (рисунок 6), как и золи, полученные в этаноле. Изменение соотношения вода/спирт в растворе оказывает влияние на размер и морфологию получаемых частиц (рисунок 7), а также на седиментационную устойчивость золей. В растворах с низким содержанием спирта (10–50 об. %) формируются преимущественно высокодисперсные частицы, устойчивые к седиментации, а в растворах с высоким содержанием спирта (более 50 об. %) – грубодисперсные поликристаллические частицы, характеризующиеся низкой седиментационной устойчивостью (рисунок 7).

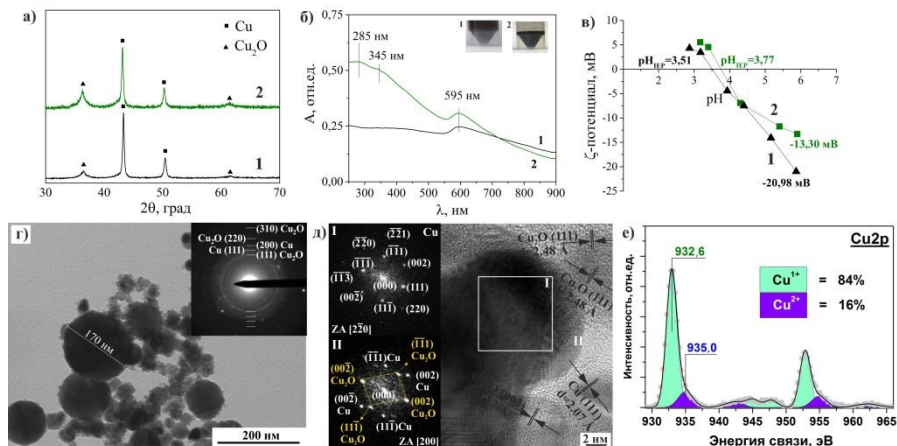


Рисунок 5 – Рентгенограммы порошков (а); спектры поглощения золей (б); дзета-потенциал при различных рН (в); ПЭМ (г) и ПЭМ ВР (д) изображения; спектр РФЭС (е) для НЧ полученных ИЛА меди в 96 об. % этаноле: для свежеполученного (1) и состаренного (2) золя

На основании результатов исследований НЧ, синтезированных в водно-этанольных растворах, можно сделать вывод о том, что образование фазы Cu₂O обусловлено присутствием воды в среде для ИЛА. Показано, что высокая устойчивость образующихся Cu@Cu₂O и Cu₂O частиц к окислению при старении золей не связана с образованием углеродных оболочек на поверхности частиц, как это отмечают ряд исследователей для частиц, полученных при ИЛА в органических растворителях [VI], а связана с адсорбцией этилового спирта на поверхности частиц и может быть объяснена механизмом конкурентной адсорбции [VII].

Таблица 1 – Данные РФА порошков

Содержание C ₂ H ₅ ОН, об. %	Фазовый состав		ОКР, нм
	Выявленные фазы	Содержание, масс. %	
10	Cu ₂ O / Cu	71 / 29	11 / 22
30	Cu ₂ O / Cu	72 / 28	16 / 45
50	Cu ₂ O / Cu	89 / 11	16 / 47
70	Cu ₂ O / Cu	90 / 10	15 / 71
96	Cu ₂ O / Cu	35 / 65	11 / 26

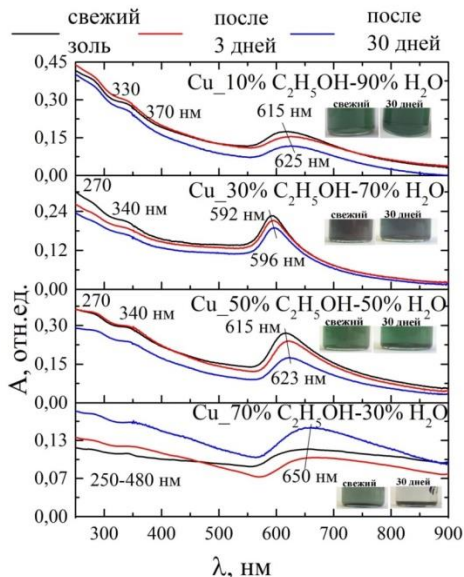


Рисунок 6 – Спектры поглощения свежеприготовленных и состаренных золей CuO_x НЧ в водно-спиртовых растворах

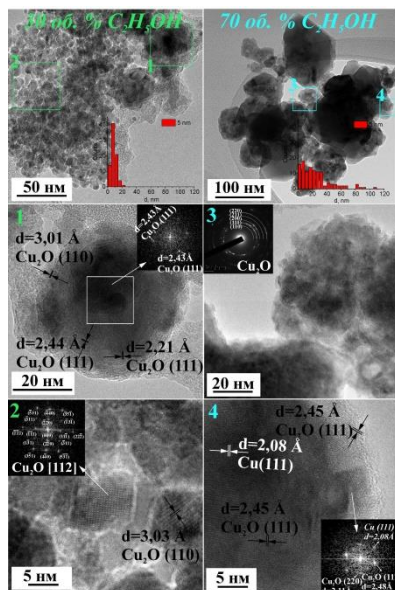


Рисунок 7 – Изображения ПЭМ ВР и гистограммы распределения НЧ по размерам в 30 и 70 об. % водно-спиртовых растворах

На основании обобщения полученных экспериментальных данных и современных представлений о процессе ИЛА в жидкости были выявлены основные пути формирования частиц CuO_x в золях, получаемых ИЛА меди в воде, водных растворах щелочи, пероксида водорода, этиловом спирте и водно-этанольных растворах. Основным фактором, влияющим на фазовый состав, структуру и морфологию формирующихся частиц, является взаимодействие частиц меди, получаемых в ходе абляции, с частицами реакционной среды в паро-газовых (кавитационных) пузырьках во время абляции с образованием первичных дисперсных частиц. Последующая быстрая агрегация и рекристаллизация первичных частиц, происходящие в том числе после схлопывания пузырьков в жидкости, также определяют размеры и морфологию частиц в получаемом золе.

Полученные результаты свидетельствуют, что окисление металлических частиц меди, удаляемых с поверхности мишени, напрямую связано с окислительным потенциалом среды (увеличивается в ряду $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} < \text{H}_2\text{O} < \text{водный раствор NaOH} < \text{H}_2\text{O}_2$), в которой проводят ИЛА. Окисление частиц меди в растворе этанола не происходит (наблюдается формирование

частиц Cu); присутствие воды в паро-газовых пузырьках способствует окислению Cu до Cu(I) (формирование частиц Cu_2O и $\text{Cu}@\text{Cu}_2\text{O}$); щелочная среда или присутствие пероксида водорода в реакционной среде способствуют более глубокому окислению частиц меди до Cu(II) в результате быстрых последовательных процессов с промежуточным образованием Cu(I) или в одну стадию (формирование частиц $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и/или CuO). От природы дисперсионной среды также зависят процессы, происходящие в золях после ИЛА, приводящие к изменению состава, структуры, морфологии частиц и влияющие на седиментационную устойчивость золей.

В четвертой главе изложены результаты исследования каталитических свойств CuO_x золей, полученных ИЛА меди в воде, водном растворе пероксида водорода, этиловом спирте и водно-спиртовых растворах, в реакции жидкофазного восстановления 4-НФ в водном растворе в присутствии боргидрида натрия.

Экспериментальные данные для CuO_x золей, полученных ИЛА в воде, растворе пероксида водорода и этаноле, свидетельствуют об их высокой активности в реакции восстановления 4-НФ (рисунок 8а, таблица 2), сравнимой или превышающей активность CuO_x катализаторов, полученных другими методами или катализаторов на основе других металлов [VI, VIII, IX, X]. Свежеприготовленный в воде золь характеризуется самой высокой каталитической активностью ($k_{\text{эфф}}=5,6 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$), однако старение золя даже в течение трех дней приводит к ее снижению ($k_{\text{эфф}}=4,4 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$). Золь, полученный в водном растворе пероксида водорода, проявляет сравнимую каталитическую активность ($k_{\text{эфф}}=4,4 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) с золями, приготовленными ИЛА меди в воде. Старение золя не приводит к существенным изменениям наблюдаемой активности. Образец золя, полученный в этиловом спирте, характеризуется самой низкой каталитической активностью ($k_{\text{эфф}}=3 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) среди исследуемых образцов катализаторов, и для него наблюдается ярко выраженный индукционный период (6,8 мин).

Результаты исследования каталитических свойств CuO_x золей, полученных ИЛА в водно-спиртовых растворах и состаренных в течение 3 и 50 дней, показали, что присутствие в реакционной среде этилового спирта, оказывает существенное влияние на кинетику восстановления 4-НФ. Результаты для образцов, состаренных в течение 3 дней, представлены на рисунке 8, и в таблице 2; для образцов, состаренных в течение 50 дней, наблюдали аналогичные зависимости. Видно, что увеличение концентрации спирта в реакционной среде приводит к увеличению индукционного периода и уменьшению эффективной константы скорости реакции. Образец, полученный в 10 об. % водно-спиртовом растворе, показал самую высокую каталитическую активность ($k_{\text{эфф}}=5,8 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$), сравнимую с активностью

свежеприготовленного образца в воде. Низкая каталитическая активность образца, полученного в 70 об. % водно-спиртовом растворе ($k_{эфф}=1,6 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$), обусловлена седиментационной неустойчивостью золя.

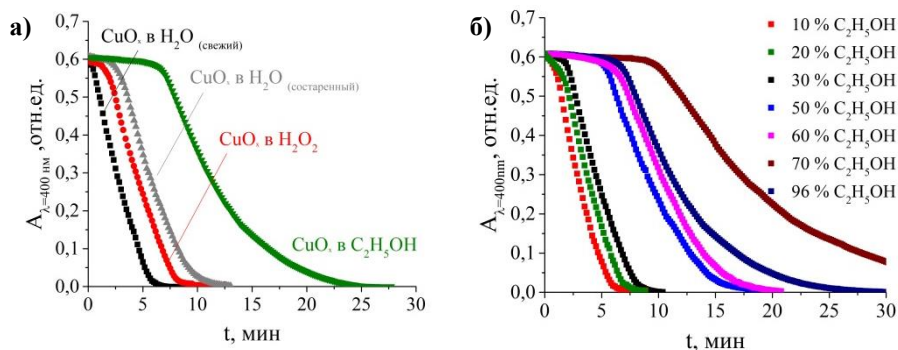


Рисунок 8 – Кинетические зависимости восстановления 4-НФ боргидридом натрия для золей катализаторов, полученных в различных растворителях (а) и водно-этанольных растворах, состаренных в течение 3 дней золей (б)

Таблица 2 – Данные по исследованию каталитической активности золей, полученных ИЛА в жидкости

Катализатор / растворитель	t_0 , мин	$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \times 10^4$, моль*	$t_{\text{кон.}}$, мин	$k_{эфф} \times 10^3$, с^{-1}	$k_{уд.}$, $\text{с}^{-1} \text{ г}^{-1}$
$\text{CuO}_x / \text{H}_2\text{O}$ (свежий)	0,5	0	6	5,55	1850
$\text{CuO}_x / \text{H}_2\text{O}$ (состаренный)	2,7	0	12	4,36	1453
$\text{CuO}_x / \text{H}_2\text{O}_2$	1,6	0	8	4,39	1463
$\text{CuO}_x / 10 \text{ об. \% } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1,2	0,7	7	5,76	1920
$\text{CuO}_x / 20 \text{ об. \% } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1,8	1,6	8	5,15	1717
$\text{CuO}_x / 30 \text{ об. \% } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1,9	2	10	4,47	1490
$\text{CuO}_x / 50 \text{ об. \% } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	5,0	3	18	2,88	960
$\text{CuO}_x / 60 \text{ об. \% } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	6,84	3,7	20	2,94	980
$\text{CuO}_x / 70 \text{ об. \% } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	9,7	4,4	>40	1,62	540
$\text{CuO}_x / 96 \text{ об. \% } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	6,8	6	28	2,96	987

* n – количество спирта в реакционной среде, обусловленное использованием золя, полученного в водно-этанольной смеси.

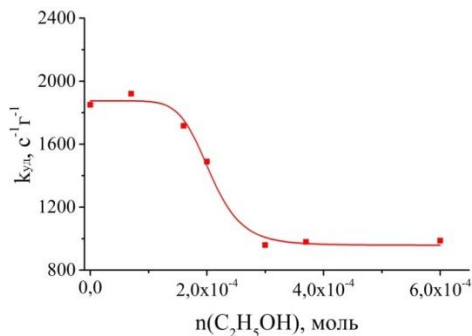


Рисунок 9 – Зависимость удельной константы скорости реакции от количества спирта в реакционной среде

катализатора золя, полученного ИЛА в 10% водно-спиртовом растворе. Наблюдаемые зависимости указывают на то, что влияние спирта на кинетику восстановления 4-НФ обусловлено адсорбцией спирта на поверхности катализатора, что хорошо описывается в рамках кинетической модели Ленгмюра-Хиншельвуда. В этом случае, в условиях, отвечающих реакции псевдопервого порядка, полагая, что адсорбция спирта из реакционной среды происходит на тех же центрах поверхности катализатора, что и адсорбция реагентов, а также, что адсорбция продукта пренебрежимо мала, эффективная константа скорости может быть выражена как:

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k(K_{\text{ВН}_4}C_{\text{ВН}_4})^m(K_{\text{НФ}})^n}{(1+(K_{\text{ВН}_4}C_{\text{ВН}_4})^m+(K_{\text{ЕтОН}}C_{\text{ЕтОН}})^q)^2}, \quad (1)$$

где k – константа скорости; $K_{\text{ВН}_4}$, $K_{\text{НФ}}$ – константы адсорбции нитрофенола и боргидрида натрия, соответственно; $C_{\text{ВН}_4}$, $C_{\text{НФ}}$ – концентрации боргидрида и 4-НФ, соответственно; $K_{\text{ЕтОН}}$ и $C_{\text{ЕтОН}}$ – константа адсорбции и концентрация этанола, соответственно; m , n , $q = 1$. Из представленного уравнения видно, что эффективная константа скорости будет нелинейно уменьшаться с увеличением концентрации спирта. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что спирт, присутствующий в реакционной среде, оказывает ингибирующее действие, сорбируясь на тех же центрах поверхности катализатора, что и реагенты, в частности 4-НФ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенного исследования были сформулированы следующие выводы:

1. На основании результатов системного изучения особенностей формирования коллоидных наночастиц при импульсной лазерной абляции меди в воде, водных растворах перекиси водорода и гидроксида натрия,

Анализ кинетических данных для золь, полученных в водно-спиртовых растворах с разной концентрацией спирта (таблица 2), показал, что эффективная константа скорости нелинейно изменяется с увеличением концентрации спирта в реакционной среде (рисунок 9). Аналогичная зависимость была получена также при добавлении заданного количества спирта в реакционную среду при использовании в качестве

этаноле и водно-этанольных смесях установлено, что основным фактором влияющим на фазовый состав, структуру и морфологию НЧ являются процессы происходящие при взаимодействии частиц меди с частицами реакционной среды в паро-газовых (кавитационных) пузырьках во время абляции и последующие процессы, протекающие в коллоидном растворе.

2. По результатам анализа морфологии и структуры частиц продемонстрировано, что при ИЛА меди:

- в воде и водно-этанольных растворах с концентрацией этанола от 10 до 70 об. % происходит образование псевдосферических частиц Cu_2O НЧ;
- в этиловом спирте (96 об. %) происходит образование преимущественно НЧ металлической меди с субмонослоем оксида меди (I) – $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$;
- в присутствии NaOH и H_2O_2 , которые способствуют образованию в паро-газовых пузырьках частиц с высоким окислительным потенциалом, формируются частицы CuO .

3. На основании исследования процессов старения зольей показано, что:

- в зольях, полученных ИЛА меди в воде, значительно меняется состав и морфология НЧ: происходит агрегация первичных Cu_2O НЧ с образованием суперкристаллов, их последующее окисление до CuO при участии растворенного кислорода с образованием сначала анизотропных частиц с нанолентами на концах и далее линзовидных частиц;
- частицы, полученные ИЛА в этаноле и водно-этанольных смесях характеризуются высокой устойчивостью к окислению растворенным кислородом при хранении коллоидного раствора, связанной с адсорбцией спирта на поверхности наночастиц $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ и Cu_2O НЧ, соответственно.

4. По результатам исследования каталитических свойств медьсодержащих зольей, полученных ИЛА, в реакции восстановления 4-нитрофенола в присутствии боргидрида натрия в водных растворах установлено, что:

- золи, полученные ИЛА меди в воде, растворе пероксида водорода и водно-этанольных растворах с концентрацией спирта ≤ 30 об. %, обладают высокой каталитической активностью ($k_{\text{эфф}} = (5,8\text{--}4,7) \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$), сопоставимой или превышающей активность медьсодержащих катализаторов, полученных другими методами, а также катализаторов на основе ряда других переходных металлов (Au , Pt , Co , Ni), что делает их перспективными для дальнейшего изучения и применения в каталитических процессах восстановления;
- повышение концентрации спирта в реакционной среде при использовании зольей, полученных ИЛА в водно-этанольных смесях с концентрацией спирта > 30 об. % и этаноле, приводит к увеличению индукционного периода и снижению скорости реакции восстановления 4-НФ боргидридом натрия;

– удельная константа скорости реакции гидрирования 4-НФ боргидридом натрия в условиях реакции псевдопервого порядка нелинейно зависит от концентрации этилового спирта в реакционной среде;

– ингибирующее действие этанола на восстановление 4-НФ боргидридом натрия обусловлено его конкурентной сорбцией на поверхности катализатора и не существенно в условиях эксперимента при использовании в качестве катализаторов золей, полученных ИЛА меди в водно-этанольных растворах с концентрацией спирта ≤ 30 об. %.

Дальнейшие исследования будут посвящены изучению каталитических свойств CuO_x золей в селективном восстановлении более сложных ароматических нитросоединений, содержащих различные заместители.

Список цитируемой литературы

I. A. Fojtík, A. Henglein, Laser ablation of films and suspended particles in a solvent: formation of cluster and colloid solutions, *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft Physical Chemistry, Chemical Physics*. – 1993. – Vol. 97. – P. 252–254.

II. Neddersen J. Laser ablation of metals: a new method for preparing SERS active colloids / J. Neddersen, G. Chumanov, T. M. Cotton // *Applied Spectroscopy*. – 1993. – Vol. 47, №. 12. – P. 1959–1964.

III. Yan Z. Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanostructure generation / Z. Yan, D. B. Chrisey // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. – 2012. – Vol. 13. – P. 204–223.

IV. Reich S. Pulsed laser ablation in liquids: Impact of the bubble dynamics on particle formation / S. Reich, P. Schönfeld, P. Wagener, A. Letzel, S. Ibrahimkutty, B. Gökce, S. Barcikowski, A. Menzel, T. dos Santos Rolo, A. Plech // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2017. – Vol. 489. – P. 106–113.

V. Reich S. In situ speciation and spatial mapping of Zn products during pulsed laser ablation in liquids (PLAL) by combined synchrotron methods / S. Reich, J. Göttlicher, A. Ziefuss, R. Streubel, A. Letzel, A. Menzel, O. Mathon, S. Pascarelli, T. Baumbach, M. Zuber, B. Gökce, S. Barcikowski, A. Plech // *Nanoscale*. – 2020. – Vol. 12. – №. 26. – P. 14011–14020.

VI. Begildayeva T. Production of copper nanoparticles exhibiting various morphologies via pulsed laser ablation in different solvents and their catalytic activity for reduction of toxic nitroaromatic compounds / T. Begildayeva, S. J. Lee, Y. Yu, J. Park, T. H. Kim, J. Theerthagiri, A. Ahn, H. J. Jung, M. Y. Choi // *Journal of Hazardous Materials*. – 2021. – Vol. 13, № 124412. – P. 1–13.

VII. Platzman I. Oxidation of polycrystalline copper thin films at ambient conditions / I. Platzman, R. Brener, H. Haick, R. Tannenbaum // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – Vol. 112, №. 4. – P. 1101–1108.

VIII. Deka J. R. Confinement of Cu nanoparticles in the nanocages of large pore SBA-16 functionalized with carboxylic acid: enhanced activity and improved

durability for 4-nitrophenol reduction / J. R. Deka, M.-H. Lee, D. Saikia, H.-M. Kao, Y.-C. Yang // Dalton Transactions. – 2019. – Vol. 48. – P. 8227–8237.

IX. Ghosh S. Bimetallic Pt-Ni nanoparticles can catalyze reduction of aromatic nitro compounds by sodium borohydride in aqueous solution / S. Ghosh // Applied Catalysis A: General. – 2004. – Vol. 268. – P. 61–66.

X. An Q. Fe₃O₄@carbon microsphere supported Ag–Au bimetallic nanocrystals with the enhanced catalytic activity and selectivity for the reduction of nitroaromatic compounds / Q. An, M. Yu, Y. Zhang, W. Ma, J. Guo, C. Wang // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Vol. 116. – P. 22432–22440.

БЛАГОДАРНОСТИ

Диссертационная работа выполнена с использованием оборудования Томского регионального центра коллективного пользования.

Автор выражает благодарность Д.М. Ежову (Томский государственный университет) и д.ф.-м.н. С.М. Жаркову (Сибирский федеральный университет) за проведение исследований ПЭМ и ПЭМ ВР.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

Статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук:

1. **Гончарова Д. А.** Структура и свойства наночастиц, полученных методом лазерной абляции объемных мишеней металлической меди в воде и этаноле / Д. А. Гончарова, И. Н. Лапин, Е. С. Савельев, В. А. Светличный // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2017. – Т. 60, № 7. – С. 98–106. – 0,7 / 0,2 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Goncharova D. A. Structure and Properties of Nanoparticles Fabricated by Laser Ablation of Bulk Metal Copper Targets in Water and Ethanol / D. A. Goncharova, I. N. Lapin, E. S. Savelyev, V. A. Svetlichnyi // Russian Physics Journal. – 2017. – Vol. 60, № 7. – P. 1197–1205. – DOI: 10.1007/s11182-017-1195-3.

2. **Гончарова Д. А.** Особенности структуры и морфологии медь-цериевых нанопорошков, полученных импульсной лазерной абляцией / Д. А. Гончарова, Д. А. Свиницкий, О. А. Стонкус, В. А. Светличный, А. И. Боронин // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2020. – Т. 63, № 1. – С. 135–143. – DOI: 10.17223/00213411/63/1/135. – 0,8 / 0,3 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Goncharova D. A. Peculiarities of Structure and Morphology of Copper-Cerium Nanopowders Produced by Laser Ablation / D. A. Goncharova, D. A. Svintsitskiy, O. A. Stonkus, V. A. Svetlichnyi, A. I. Boronin // Russian

Physics Journal. – 2020. – Vol. 63, № 1. – P. 150–159. – DOI: 10.1007/s11182-020-02014-6.

3. Svetlichnyi V. A. Cu₂O Water Dispersions and Nano-Cu₂O/fabric Composite: Preparation by Pulsed Laser Ablation, Haracterization and Antibacterial Properties / V. A. Svetlichnyi, **D. A. Goncharova**, A. V. Shabalina, I. N. Lapin, A. L. Nemoykina // Nano Hybrids and Composites. – 2017. – Vol. 13. – P. 75–81. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/NHC.13.75. – 0,5 / 0,1 а.л. (*Web of Science*).

4. **Goncharova D. A.** Chemical and Morphological Evolution of Copper Nanoparticles Obtained by Pulsed Laser Ablation in Liquid / D. A. Goncharova, T. S. Kharlamova, I. N. Lapin, V. A. Svetlichnyi // Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – Vol. 123, № 35. – P. 21731–21742. – DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b03958. – 1,64 / 0,5 а.л. (*Web of Science*).

5. **Goncharova D. A.** Water-ethanol CuOx nanoparticle colloids prepared by laser ablation: Colloid stability and catalytic properties in nitrophenol hydrogenation [Electronic resource] / D. A. Goncharova, T. S. Kharlamova, O. A. Reutova, V. A. Svetlichnyi // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2021. – Vol. 613, № 20. – Article number 126115. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775720317088?via%3Dihub> (access date: 27.10.2021). – DOI 0.1016/j.colsurfa.2020.126115. – 1,64 / 0,5 а.л. (*Web of Science*).

Глава в коллективной монографии индексируемой Web of Science:

6. Svetlichnyi V. Metal Oxide Nanoparticle Preparation by Pulsed Laser Ablation of Metallic Targets in Liquid / V. Svetlichnyi, A. Shabalina, I. Lapin, **D. Goncharova** // Applications of Laser Ablation – Thin Film Deposition, Nanomaterial Synthesis and Surface Modification. –2016. – Chap. 11. – P. 245–263. – DOI: 10.5772/65430. – 1,2 / 0,3 а.л.

Публикации в прочих научных изданиях:

7. **Гончарова Д. А.** Синтез и свойства наночастиц полученных лазерной абляцией металлической меди в жидкости / Д. А. Гончарова, В. А. Светличный // Перспективы развития фундаментальных наук : сборник трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Томск, 26–29 апреля 2016 г. – Томск, 2016. – Т. 2 : Химия. – С. 106–108. – 0,19 / 0,08 а.л.

8. **Гончарова Д. А.** Свойства оксидных нанопорошков, синтезированных методом лазерной абляции в жидкости / Д. А. Гончарова, И. Н. Лапин, В. А. Светличный // Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии : тезисы докладов V Всероссийской молодежной научной школы-конференции. Омск, 12–15 мая 2016 г. – Омск, 2016. – С. 337–338. – 0,13 / 0,04 а.л.

9. **Гончарова Д. А.** Коллоидные CuO_x катализаторы, полученные ИЛА / Д. А. Гончарова, Т. С. Харламова, В. А. Светличный [Электронный ресурс] // Новые катализаторы и каталитические процессы для решения задач экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики : сборник тезисов докладов научной школы молодых ученых. Томск, 09–10 сентября 2021 г. – Томск, 2021. – С. 31. – URL: nccr.tsu.ru (дата обращения: 27.10.2021). – 0,08 / 0,03 а.л.

10. **Гончарова Д. А.** Влияние состава и морфологии НЧ CuO_x , полученных ИЛА в растворе H_2O_2 , на каталитическое и фотокаталитическое разложение органических загрязнителей [Электронный ресурс] / Д. А. Гончарова, Т. С. Харламова, В. А. Светличный // РОСКАТАЛИЗ : сборник тезисов докладов IV Российский конгресс по катализу. Казань, 20–25 сентября 2021 г. – Новосибирск, 2021. – URL: <http://conf.nsc.ru/RusCat-2021/ru> (дата обращения: 27.10.2021). – С. 430. – 0,05 / 0,02 а.л.

11. Svetlichnyi V. A. Colloidal and powder catalytic nanoparticles synthesis based on pulsed laser ablation / V. A. Svetlichnyi, I. N. Lapin, **D. A. Goncharova**, A. V. Shabalina // Catalysis: from science to industry : proceedings of the V International scientific school-conference for young scientists. Tomsk, September 25–29, 2018. – Tomsk, 2018. – P. 22. – 0,05 / 0,01 а.л.

12. **Goncharova D. A.** Alcohol effect on the catalytic properties of CuO_x water-ethanol colloids obtained by laser ablation in 4-nitrophenol hydrogenation / D. A. Goncharova, T. S. Kharlamova, O. A. Reutova, V. A. Svetlichnyi // Catalysis: from science to industry : proceedings of the VI International scientific school-conference for young scientists. Tomsk, October 06–10, 2020. – Tomsk, 2020. – P. 80. – 0,08 / 0,03 а.л.

13. Reutova O. A. Catalytic properties of CuO_x NPs obtained by pulsed laser ablation / O. A. Reutova, **D. A. Goncharova**, T. S. Kharlamova, O. V. Vodyankina, V. A. Svetlichnyi // Catalysis: from science to industry : proceedings of the VI International scientific school-conference for young scientists. Tomsk, October 06–10, 2020. – Tomsk, 2020. – P. 94. – 0,08 / 0,02 а.л.

14. **Goncharova D. A.** CuO NPs obtained by laser ablation for 4-nitrophenol hydrogenation and dye degradation [Electronic resource] / D. A. Goncharova, T. S. Kharlamova, V. A. Svetlichnyi // Catalyst design: from molecular to industrial level : abstracts of the 6th International school-conference on catalysis for young scientists. Novosibirsk, May 16–19, 2021. – Novosibirsk, 2021. – P. 261–262. – URL: <http://conf.nsc.ru/catdesign2021/en> (access date: 27.10.2021). – 0,07 / 0,03 а.л.

Издание подготовлено в авторской редакции.
Отпечатано на участке цифровой печати
Издательства Томского государственного университета
Заказ № 7364 от «25» ноября 2021 г. Тираж 100 экз.
г. Томск, Московский тр.8, тел. 53-15-28