

# СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВОЛОКНИСТЫХ НАНОСТРУКТУР ОКСИДА ЦЕРИЯ(IV)

© 2020 г. А. А. Волков, Т. Б. Бойцова, В. М. Стожаров, Е. И. Исаева\*

*Российский государственный педагогический университет имени А. И. Герцена,  
наб. р. Мойки 48, Санкт-Петербург, 191186 Россия  
\*e-mail: katiavolkova@yandex.ru*

Поступило в Редакцию 19 июля 2019 г.

После доработки 19 июля 2019 г.

Принято к печати 25 июля 2019 г.

В работе предложен метод синтеза волокнистых структур, состоящих из наноразмерных частиц оксида церия(IV) с использованием целлюлозы в качестве темплата. Методами рентгенодифракционного анализа, ИК спектроскопии, растровой электронной микроскопии изучены состав и морфология образцов в зависимости от температуры отжига. Показано, что наибольшей фотокаталитической активностью при фотодеструкции метилового оранжевого (рН = 3.5, ацетатный буферный раствор) и фенола, обладают частицы  $\text{CeO}_2$ , полученные при прокаливании  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  с использованием целлюлозы в качестве темплата при  $800^\circ\text{C}$ . Выявлено, что в гидротартратном буферном растворе метилового оранжевого частицы  $\text{CeO}_2$  проявляют фотопротекторные свойства.

**Ключевые слова:** фотолиз, фотокатализ, наночастицы оксида церия(IV), темплатный синтез

**DOI:** 10.31857/S0044460X20020183

В последнее время наблюдается стремительный рост интереса к синтезу и исследованию свойств полупроводниковых наночастиц ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  и др.) в связи с их широким применением в катализе и электронике. Наиболее широкое применение в фотокатализе находит нанодисперсный диоксид титана в связи с высокой фотокаталитической активностью, низкой стоимостью и малой токсичностью [1–3]. Также наночастицы  $\text{TiO}_2$  применяют в качестве УФ фильтров в солнцезащитной косметике [4, 5]. Однако было установлено, что диоксид титана фотокаталитически разрушает не только органические компоненты солнцезащитных кремов, но и молекулы ДНК. Так, в работе [6] было показано, что диоксид титана является фотоцитотоксичным веществом по отношению к фибробластам кожи. В связи с этим эффективность существующих ультрафиолетовых фильтров вызывает обоснованные сомнения. Поэтому вследствие фотоцитотоксичности  $\text{TiO}_2$  ведется активный поиск альтернативных материалов, не генерирующих активные формы кислорода под

действием света. В работах [7, 8] предложено использовать в качестве основного компонента ультрафиолетовых фильтров нанодисперсные порошки оксида церия(IV). Оксид церия(IV) относится к перспективным полупроводниковым материалам, находящим применение в катализе, оптике, нанoeлектронике и медицине [9]. Преимуществом наноструктур диоксида церия по сравнению с другими полупроводниковыми частицами для применения в качестве УФ фильтров, является его низкая токсичность, долгосрочная стабильность, кислородная нестехиометрия, биологическая инертность и низкая фотокаталитическая активность.

Описано множество способов получения наноразмерного оксида церия(IV) как из жидкой, так и газообразной и твердой фаз [10–15]. Основными являются методики, рассматривающие получение наночастиц оксида церия(IV) из водных или спиртовых растворов солей церия(III) и (IV) при добавлении основных компонентов, таких как аммиак, карбамид, гексаметиленetetрамин. Также в синтезе наночастиц оксида церия(IV) зачастую ис-

пользуется действие сильных окислителей на соли церия(III).

Влияние температуры отжига при термическом синтезе наночастиц оксида церия(IV) подробно описано авторами статьи [16]. Информация о темплатном методе синтезе наночастиц оксида церия(IV) практически отсутствует в литературе. Однако данный метод с использованием целлюлозы в качестве темплата успешно себя зарекомендовал при синтезе мезопористых структур диоксида титана [17].

В данной работе приведены результаты исследования состава и морфологии структур оксида церия(IV), полученных темплатным синтезом с использованием волокнистой целлюлозы и их фотокаталитической активности на примере модельных реакций фотодеструкции метилового оранжевого и фенола.

Прокаливание нитрата церия(III) на воздухе при 600°C приводит к образованию частиц оксида церия(IV) бежевого цвета, состав которых подтвержден методом рентгенодифракционного анализа по наличию дифракционных пиков при 2θ, равных 28.65 (111), 33.18 (200), 47.57 (220), 56.42 (311), 69.52 (400), 76.73° (331) и соответствующих граням гранецентрированной кубической кристаллической структуры церианита (JCPDS № 04-0593) [18].



Отжиг образцов полученных пропиткой целлюлозы 0.2 М. спиртовым раствором Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> при температурах 600–800°C приводит к формированию волокнистых структур, повторяющих форму исходного темплата. Согласно данным растровой электронной микроскопии, диаметр волокон об-

Зависимость среднего размера кристаллитов CeO<sub>2</sub> и средней скорости фотодеструкции метилоранжа (рН = 3.5, ацетатный буферный раствор) и фенола от температуры отжига

Температура отжига, °С	Волокнистые структуры CeO <sub>2</sub>			CeO <sub>2</sub>	
	600	700	800	600	800
D, нм	17.90	24.60	30.20	20.30	26.60
a, Å	5.39	5.43	5.44	5.39	5.38
v <sub>ср</sub> × 10 <sup>-3</sup> , мин <sup>-1</sup> (метилоранж)	0.61	1,32	3.11	1.63	2.21
v <sub>ср</sub> × 10 <sup>-3</sup> , мин <sup>-1</sup> (фенол)	0.65	1,41	3.22	2.21	2.40

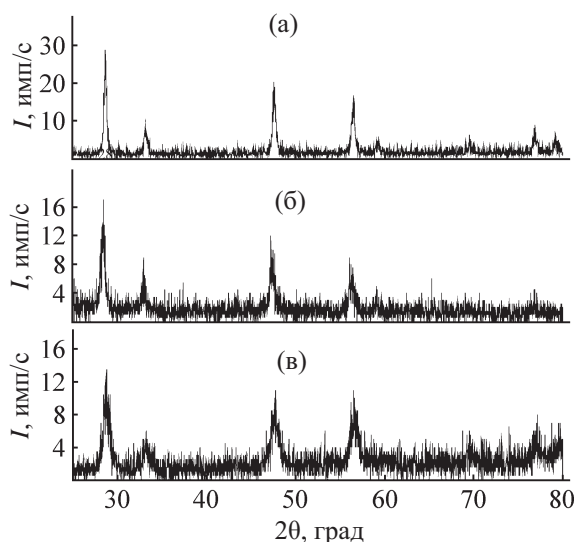
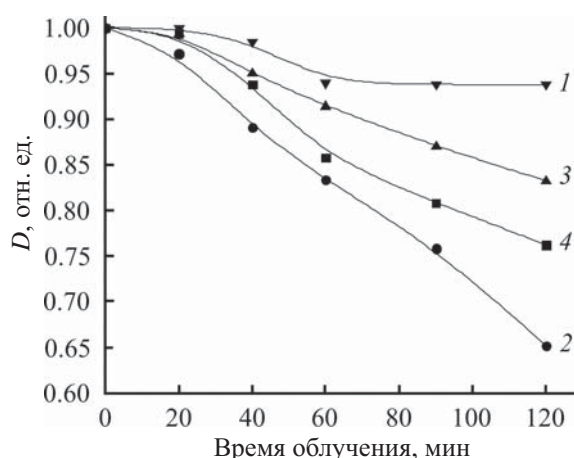


Рис. 1. Рентгенограммы порошков оксида церия(IV), полученных после отжига целлюлозного темплата, пропитанного раствором нитрата церия(III) в этаноле, при 800 (а), 700 (б) и 600°C (в).

разца, полученного прокаливанием модифицированной Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> целлюлозы при 800°C варьируется от 9 до 5 мкм, а длина волокон достигает 1000 мкм. По результатам энергодисперсионного анализа данного образца показано наличие линий K<sub>α</sub> кислорода (66.14 ат%), кремния (13.10 ат%) и L<sub>α</sub> церия (20.76 ат%). На основе значений атомных концентраций элементов, используя допущение, что кислород входит в состав кварцевой подложки, можно сделать вывод о формировании частиц оксида церия(IV). Отсутствие линий K<sub>α</sub> углерода свидетельствует о полном разложении целлюлозы до углекислого газа и отсутствии его в образцах. По результатам рентгенодифракционного анализа, образцы содержат дифракционные пики при 2θ = 28.63 (111), 33.07 (200), 47.51 (220), 56.48 (311), 59.24 (222), 69.50 (400), 76.80 (331), 79.04° (420),



**Рис. 2.** Кинетические кривые фотодеструкции метилоранжа (рН = 3.5, ацетатный буферный раствор) в присутствии частиц оксида церия(IV), полученных темплатным методом, при температуре отжига 600 (1), 800°C (2), и без темплата при 600 (3) и 800°C (4).

подтверждающие структуру церианита (рис. 1). Из полученных данных следует, что степень кристалличности образцов и размер кристаллитов увеличивается с повышением температуры прокаливания. Образцы  $\text{CeO}_2$ , полученные прокаливанием при 600°C, имеют малоинтенсивные и широкие характеристические пики, что свидетельствует о значительной степени аморфности их структуры и малом размере кристаллитов. Образцы отожженные при 800°C характеризуются большей степенью кристалличности, о чем свидетельствуют высокие интенсивности пиков и их малая ширина. Расчет отношения доли кристаллической фазы к аморфной показал увеличение ее от 0.58 до 0.67 единиц при повышении температуры отжига образцов от 600 до 800°C. Увеличение температуры отжига от 600 до 800°C также приводит к увеличению размеров кристаллитов от 18 до 30 нм и увеличению параметра кристаллической решетки  $a$  (см. таблицу).

Результаты исследования образцов оксида церия(IV), полученных темплатным методом синтеза, методом ИК спектроскопии показали, что термическая обработка при 800°C приводит к исчезновению полос при 814 и 896 (C–O), 1068 (C–C), 1203 и 1467  $\text{см}^{-1}$  (C–H), что объясняется полным сгоранием целлюлозы при прокаливании. При 600 и 700°C наблюдаются полосы поглощения с пониженной интенсивностью при 849, 954, 1539  $\text{см}^{-1}$ ,

что может свидетельствовать о неполном сгорании целлюлозы. Также независимо от температуры отжига происходит уменьшение интенсивности полос при 1629–1639  $\text{см}^{-1}$ , относимых к деформационным колебаниям связанной  $\text{H}_2\text{O}$ , и полос при 3422–3428  $\text{см}^{-1}$ , соответствующих колебаниям адсорбированной воды и валентным колебаниям связанных ОН-групп, и полное исчезновение полос в диапазоне 2500–2900  $\text{см}^{-1}$ , относимых к валентным колебаниями СН-групп.

Согласно литературным данным, наноразмерный оксид церия(IV) проявляет фотокаталитическую активность в реакциях разложения различных органических соединений под действием УФ света [12, 14, 15]. Исследование фотокаталитической активности наночастиц диоксида церия проводили на примере фотокаталитического разложения красителя метилоранжа (рН = 3.5, ацетатный буферный раствор) под действием УФ света с  $\lambda_{\text{возб}} = 254$  нм и фенола (рН = 7) под действием УФ света с  $\lambda_{\text{возб}} = 365$  нм. Выбор длины волны возбуждения обусловлен отсутствием собственного поглощения красителя и фенола в данной области спектра, а использование электронной спектроскопии для анализа кинетики фотодеструкции метилоранжа и фотоокисления фенола целесообразно, поскольку изменение оптической плотности может служить оценкой скорости данных процессов.

По мере облучения метилоранжа УФ светом с  $\lambda_{\text{возб}} = 254$  нм в присутствии волокнистых структур оксида церия(IV) в течение 100 мин в электронных спектрах наблюдается спад оптической плотности при  $\lambda = 493$  нм и обесцвечивание раствора. Показано, что средняя скорость фотодеструкции метилоранжа в присутствии образцов  $\text{CeO}_2$ , синтезированных темплатным методом при температуре отжига 800°C, в 2.4 и 5 раз больше таковой для образцов, полученных при 700 и 600°C соответственно (рис. 2). Уменьшение фотокаталитической активности образцов, полученных при более низких температурах отжига, предположительно связано с большей степенью нестехиометричности структуры  $\text{CeO}_{2-x}$  вследствие возможного присутствия в образце оксида церия(III), а также возможным наличием примесей вследствие неполного сгорания целлюлозы при 600 и 700°C. Доказательство присутствия оксида церия(III) в образце методом

рентгендифракционного анализа затруднено вследствие наложения основных дифракционных рефлексов кубической кристаллической структуры церианита и гексагональной структуры  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  [19] при  $2\theta = 28.6^\circ$  и  $56.4^\circ$ . Однако на его присутствие может указывать увеличение интенсивности дифракционных рефлексов при  $28.6^\circ$  на 40% для образца, полученного при прокаливании нитрата церия(III) при  $600^\circ\text{C}$ , по сравнению с образцом, отожженным при  $800^\circ\text{C}$ . При этом отношение интенсивности дифракционных рефлексов при  $28^\circ$ , характеризующих присутствие обеих фаз, к интенсивности рефлекса при  $33^\circ$ , отвечающего только структуре церианита, в 1.4 раза больше для образца, отожженного при  $600^\circ\text{C}$ . При переходе в нанодисперсное состояние, с уменьшением размера частиц, параметр элементарной ячейки большинства веществ уменьшается из-за увеличения поверхностного натяжения. Однако, согласно литературным данным [9, 20], параметр элементарной ячейки  $\text{CeO}_2$  увеличивается, что, вероятнее всего, обусловлено уменьшением доли поверхностных атомов кислорода. В работе [20] показано, что частицы с размерами от 3 до 12 нм обладают меньшей фотокаталитической активностью вследствие большой нестехиометрии и наличия существенных примесей  $\text{Ce}^{3+}$ . Частицы с размерами больше 50 нм обладают меньшей нестехиометрией и практически не проявляют фотокаталитическую активность. Частицы оксида церия(IV) в диапазоне 12–30 нм проявляют наилучшую фотокаталитическую активность по причине оптимального соотношения  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  в составе  $\text{CeO}_{2-x}$ .

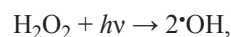
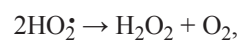
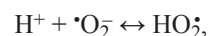
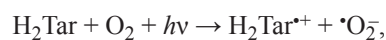
Также выявлено, что использование целлюлозы в качестве темплата при синтезе наночастиц  $\text{CeO}_2$  при температуре отжига  $800^\circ\text{C}$  позволяет повысить фотокаталитическую активность частиц оксида церия(IV), увеличивая скорость фотодеструкции метилоранжа в 1.4 раза по сравнению с образцами  $\text{CeO}_2$ , полученными без использования темплата (см. таблицу). Наличие продуктов неполного сгорания темплата при  $600^\circ\text{C}$  в образцах  $\text{CeO}_2$  приводит к уменьшению его фотокаталитической активности.

Исследование фотокаталитической активности образцов  $\text{CeO}_2$  также проводили в реакциях

фотоокисления фенола. Показано, что по мере облучения фенола в течение 100 мин под действием монохроматического света с длиной волны 365 нм происходит спад оптической плотности при  $\lambda_{\text{max}} = 269$  нм от 0.55 до 0.33 отн. ед., что, вероятно, связано с его окислением до пирокатехина, гидрохинона и *n*-бензохинона [21]. При сравнении фотокаталитических свойств образцов  $\text{CeO}_2$ , синтезированных темплатным методом, в реакциях фотоокисления фенола было установлено, что образцы, полученные при отжиге раствора нитрата церия(III) на целлюлозе при  $800^\circ\text{C}$ , обладают большей фотокаталитической активностью, чем образцы, прокаленные при  $600$  и  $700^\circ\text{C}$  (см. таблицу). Также показано, что скорость фотоокисления фенола в присутствии волокнистых частиц  $\text{CeO}_2$ , полученных при  $800^\circ\text{C}$ , больше в 1.5 раза, чем в случае частиц  $\text{CeO}_2$ , полученных без использования темплата (рис. 3).

Облучение метилоранжа в гидротартратном буферном растворе УФ светом с  $\lambda_{\text{возб}} = 254$  нм в течение 100 мин приводит к снижению оптической плотности при 493 нм от 1 до 0.1 отн. ед. и полному его обесцвечиванию по сравнению с использованием ацетатного буферного раствора, облучение которого не приводит к спаду оптической плотности раствора метилоранжа в отсутствие фотокатализатора (рис. 4).

Согласно литературным данным [22, 23], в водных растворах лимонной и винной кислот под действием УФ света происходит формирование супероксидного радикала и ион-радикала (лимонной) винной кислоты.



Образующиеся гидроксильные и супероксидные радикалы впоследствии приводят к фотодеструкции красителей.

Добавление волокнистых структур оксида церия(IV) в раствор метилоранжа, содержащий гидротартрат калия, оказывает фотопротекторное действие: облучение раствора не приводит к обесцвечиванию красителя, что подтверждается

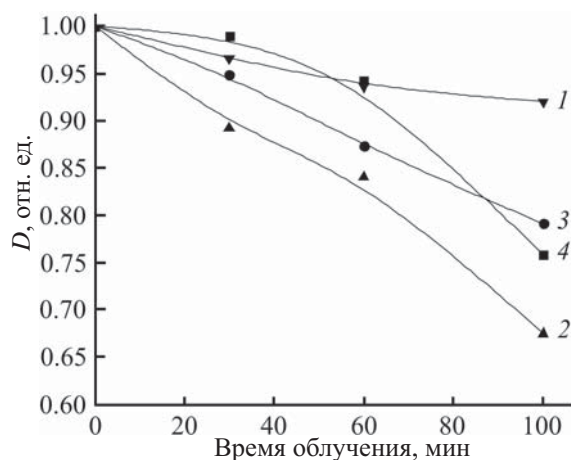


Рис. 3. Кинетические кривые фотодеструкции фенола в присутствии частиц оксида церия(IV), полученного с использованием целлюлозы в качестве темплата при температуре отжига 600 (1), 800°C (2) и без темплата при 600 (3) и 800°C (4).

сохранением окраски на протяжении 120 мин фотолитиза и практически неизменным значением оптической плотности (рис. 4). Данный факт может быть обусловлен с одной стороны собственным поглощением частицами  $\text{CeO}_2$  квантов света, являясь УФ фильтром, с другой нестехиометричностью его состава. Частицы  $\text{CeO}_{2-x}$ , взаимодействуя с гидроксильными и супероксидными радикалами, способны окисляться до  $\text{CeO}_2$ , препятствуя тем самым протеканию процесса фотоокисления гидротартрат-ионов.

Таким образом, показано, что наибольшей фотокаталитической активностью в реакциях фотодеструкции метилового оранжевого (рН = 3.5, ацетатный буферный раствор) и фотоокисления фенола обладают частицы оксида церия(IV), полученные темплатным методом синтеза на целлюлозе при температуре отжига 800°C. С другой стороны, в целом, обладая слабой фотокаталитической активностью, частицы оксида церия(IV) в гидротартратном буферном растворе метилового оранжевого оказывают фотопротекторное действие, препятствуя его фотоокислению.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения волокнистых структур оксида церия(IV) в качестве прекурсора использовали  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ЧДА, ООО «НеваРеактив»), в качестве темплата – беленую сульфатную хвойную

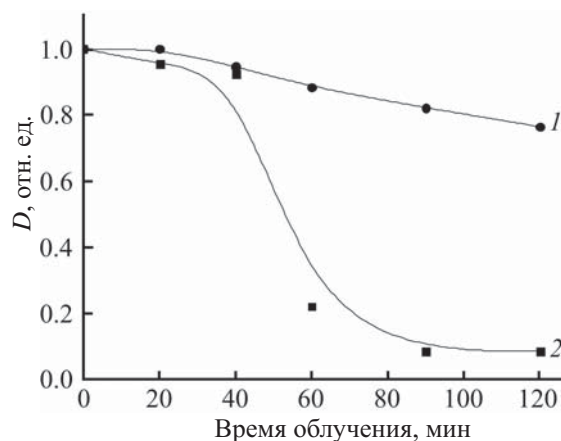


Рис. 4. Кинетические кривые фотодеструкции метилового оранжевого (рН = 3.5, гидротартратный буферный раствор) в присутствии частиц  $\text{CeO}_2$ , полученных темплатным синтезом при 800°C (1) и без частиц  $\text{CeO}_2$  (2).

целлюлозу (Илим, Санкт-Петербург). Навеску целлюлозы помещали в 0.2 М. раствор  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  в этаноле, перемешивали в течение 30 мин, после чего сушили в предварительно нагретом до 80°C сушильном шкафу. Модифицированную нитратом церия(III) целлюлозу отжигали в муфельной печи на воздухе в течение 120 мин. Температуру отжига варьировали от 600 до 800°C.

Морфологию и размер частиц  $\text{CeO}_2$  оценивали с помощью растровых электронных микроскопов Zeiss EVO 40 и Zeiss Merlin 42-37 при ускоряющем напряжении 5–24 кВ и токе зонда 175 пА. Для исключения накопления отрицательного заряда на поверхность образца наносили слой золота или углерода толщиной 5 нм с помощью установки SC7620 Mini Sputter Coater. Состав образцов определяли с помощью рентгеноструктурного спектрального микроанализа, оснащенного энергодисперсионным рентгеноспектральным детектором. Определение состава образцов до и после отжига определяли с помощью спектрометра Shimadzu IR Prestige-21. Исследование кристаллической структуры и фазового состава синтезированных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7. Для анализа использовали характеристическое излучение медного анода  $\text{CuK}_\alpha$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ . Оценку размеров кристаллитов  $\text{CeO}_2$  проводили по формуле Селякова–Шерерра (1).

$$d = k\lambda/\beta\cos\theta. \quad (1)$$

Здесь  $k$  – постоянная величина ( $k = 1.0747$ ),  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ,  $\beta$  – полуширина пика рентгеновской дифракции (рад),  $\theta$  – угол дифракции Брэгга.

Исследование каталитических свойств наночастиц диоксида церия проводили на примере реакции фотокаталитического разложения красителя метилоранжа при  $\text{pH} = 3.5$  и фенола в водном растворе. Для этого навеску катализатора (3 мг) добавляли в бюкс с 10 мл  $2.5 \times 10^{-5}$  М. раствора метилового оранжевого с заданным  $\text{pH}$ , значение которого поддерживали использованием ацетатного или гидротартратного буферных растворов. Облучение растворов проводили в течение 120 мин монохроматическим УФ светом лампы Philips TUV 4W/G4 T5 (длина волны возбуждения – 254 нм или 365 нм, интенсивность света –  $3.0 \times 10^{16}$  квант·см $^{-2}$ ·с $^{-1}$ , толщина слоя фотолита – 15 мм). Перед началом экспонирования образцы выдерживали 30 мин в темновых условиях в водном растворе метилоранжа (фенола) для установления равновесия адсорбции-десорбции в системе метилоранж (фенол) –  $\text{CeO}_2$ . В процессе эксперимента через определенные промежутки времени после облучения отбирали раствор метилоранжа (фенола) из бюкса, центрифугировали в течение 2 мин (2000 об/мин) для осаждения катализатора, фильтрат помещали в кварцевую кювету с толщиной оптического пути 1 см и регистрировали спектры поглощения (СФ-2000).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шаповалов В.И. // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36. № 2. С. 145; *Shapovalov V.I.* // *Glass Phys. Chem.* 2010. Vol. 36. N 2. P. 121. doi 10.1134/S108765961002001X
2. *Linsebigler A.L.* // *Chem. Rev.* 1995. Vol. 95. N 3. P. 735. doi 10.1021/cr00035a013
3. *Пугачевский М.А.* // *Рос. нанотехнол.* 2013. Т. 8. № 7–8. С. 18; *Pugachevskii M.A.* // *Nanotechnologies in Russia.* 2013. Vol. 8. N 7–8. P. 432. doi 10.1134/S1995078013040125
4. *Аляхнович Н.С., Новиков Д.К.* // *Иммунопатология, аллергология, инфектология.* 2015. № 1. С. 71. doi 10.14427/jipai.2015.1.71
5. *Jaroenworoluck A., Sunsaneeyametha W., Kosachan N., Stevens R.* // *Surface and Interface Analysis.* 2006. Vol. 38. N 4. P. 473. doi 10.1002/sia.2313
6. *Wamer W.G., Yin J.J., Wei R.R.* // *Free Rad. Biol. Med.* 1997. Vol 23. N 6. P. 851. doi 10.1016/S0891-5849(97)00068-3
7. *Li R., Yabe S., Yamashita M., Momose S, Yoshida S., Yin Shu, Sato T.* // *Mat. Chem. Phys.* 2002. Vol. 75. P. 39. doi 10.1016/S0254-0584(02)00027-5
8. *Li R., Yabe S., Yamashita M, Momose S, Yoshida S., Yin Shu, Sato T.* // *Solid State Ionics.* 2002. Vol. 151. P. 235. doi 10.1016/S0167-2738(02)00715-4
9. *Иванов В.К., Щербаков А.Б., Баранчиков А.Е., Козик В.В.* *Нанокристаллический диоксид церия: свойства, получение, применение.* Томск: Изд. Томск. унив., 2013. 284 с.
10. *Zhong L., Xiangdong F.* // *J. Phys. Chem.* 2003. P. 13563. doi 10.1021/jp036815m
11. *Иванов В.К., Полежаева О.С., Гиль Д. О., Копица Г.П., Третьяков Ю.Д.* // *Докл. АН.* 2009. Т. 426. № 5. С. 632; *Ivanov V.K., Polezhaeva O.S., Gil' D.O., Tretyakov Y.D., Kopitsa G.P.* // *Doklady Chem.* 2009. Vol. 426. N 2. P. 131. doi 10.1134/S0012500809060056
12. *Zhijian L., Shuyu G., Chenggong, H., Zhengbing X.* // *J. Mater. Sci.* 2016. P. 2146. doi 10.1007/s10854-015-4004-1
13. *Полежаева О.С., Ярошинская Н.В., Иванов В.К.* // *ЖНХ.* 2007. Т. 52. № 8. С. 1266; *Polezhaeva O.S., Yaroshinskaya N.V., Ivanov V.K.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2007. Vol. 52. N 8. P. 1184. doi 10.1134/S0036023607080049
14. *Tuyen L.T.T., Khieu D.Q., Long H.T., Quang D.T.* // *J. Nanomater.* 2016. Vol. 2016. doi 10.1155/2016/8682747
15. *Ravishankar T.N., Ramakrishnappa T., Nagaraju G., Rajanaika H.* // *Chem. Open.* 2015. Vol. 4. P. 146. doi 10.1002/open.201402046
16. *Liu I.T., Hon M.H., Teoh L. G.* // *J. Electr. Mater.* 2013. Vol. 42. N 8. P. 2537. doi 10.1007/s11664-013-2617-9
17. *Вахрушев А.Ю., Горбунова В.В., Бойцова Т.Б., Стожаров В.М., Луканина Т.Л.* // *Неорг. матер.* 2013. Т. 49. № 12. С. 1311; *Vakhrushev A.Y., Gorbunova V.V., Boitsova T.B., Stozharov V.M., Lukanina T.L.* // *Inorg. Mater.* 2013. Vol. 49. N 12. P. 1209. doi 10.7868/S0002337X13120142
18. *Chen L., Fleming P., Morris V., Holmes J.D., Morris M.A.* // *J. Phys. Chem. (C).* 2010. Vol. 114. P. 12909. doi 10.1021/jp1031465
19. *Ma R., Islam M.J., Reddy D.A., Kim K.T.* // *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. N 16. P. 18495. doi 10.1016/j.ceramint.2016.08.186

20. Zholobak N.M., Ivanov V.K., Shcherbakov A.B., Shaporev A.S., Polezhaeva O.S., Baranchikov A.Y., Spivak N.Y., Tretyakov Y.D. // J. Photochem. Photobiol. (B). 2011. Vol. 102. P. 32. doi 10.1016/j.jphotobiol.2010.09.002
21. Sobczynski A., Duczmal L., Zmudzinski W. // J. Mol. Catal. (A). 2004. Vol. 213. N 2. P. 225. doi 10.1016/j.molcata.2003.12.006
22. Guo J., Chen X., Shi Y., Lan Y., Qin C. // PloS One. 2015. Vol. 10. N 8. C. 1. doi 10.1371/journal.pone.0134298
23. Guo J., Du Y., Lan Y., Mao J. // J. Hazard. Mater. 2011. Vol. 186. N 2–3. P. 2083-2088. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.12.112

## Synthesis and Photocatalytic Activity of Cerium(IV) Fibrous Nanostructures

A. A. Volkov, T. B. Boitsova, V. M. Stozharov, and E. I. Isaeva\*

*Herzen State Pedagogical University of Russia, St. Petersburg, 191186 Russia*

*\*e-mail: katiavolkova@yandex.ru*

Received July 19, 2019; revised July 19, 2019; accepted July 25, 2019

We report the results of a template synthesis of fibrous structures consisting of nano-sized particles of cerium(IV) oxide using cellulose as a template. The chemical composition and morphology of the samples as a function of the annealing temperature were studied by X-ray diffraction analysis, IR spectroscopy, and scanning electron microscopy. It was shown that CeO<sub>2</sub> particles obtained by template synthesis at 800°C have the highest photocatalytic activity during photodegradation of methyl orange (pH = 3.5, acetate buffer) and phenol. It was revealed that CeO<sub>2</sub> particles exhibit photoprotective properties in a hydrotartrate buffer solution of methyl orange.

**Keywords:** photolysis, photocatalysis, cerium(IV) oxide nanoparticles, template synthesis