

ФОТОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И ОКСИДА ЦЕРИЯ(IV)

© 2022 г. Е. И. Исаева^{а,*}, Н. В. Гурьев^а, Т. Б. Бойцова^а, В. П. Пронин^а,
М. В. Старицын^б, М. Л. Федосеев^б

^а Российский государственный педагогический университет имени А. И. Герцена,
наб. р. Мойки 48, Санкт-Петербург, 191186 Россия

^б Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей»
имени И. В. Горынина, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
Санкт-Петербург, 191015 Россия
*e-mail: katiavolkova@yandex.ru

Поступило в редакцию 1 июня 2022 г.

После доработки 4 июля 2022 г.

Принято к печати 10 июля 2022 г.

Фотохимическим восстановлением HAuCl_4 в водно-спиртовых растворах получены наночастицы золота на поверхности оксида церия(IV). Исследованы спектральные характеристики полученных наноконкомпозитов, их фазовый состав и морфология, а также кинетические закономерности формирования частиц золота в зависимости от природы одноатомного спирта и морфологии частиц оксида церия(IV). Изучена каталитическая активность оксида церия(IV) до и после модификации наночастицами золота в реакциях фотодеструкции метилоранжа и фенола. Наибольшей фотокаталитической активностью обладают частицы CeO_2 , модифицированные наночастицами золота при облучении УФ светом.

Ключевые слова: фотолиз, катализ, фотокатализ, наночастицы оксида церия(IV), наночастицы золота

DOI: 10.31857/S0044460X22100110, **EDN:** JYIJFI

Наночастицы оксида церия(IV) и материалы на его основе широко применяются в различных областях науки, техники, промышленности и медицины. Оксид церия(IV) используется при производстве топливных элементов, сенсоров, трехмаршрутных катализаторов окисления топлива, для защиты от коррозии, в качестве неорганического антиоксиданта и компонента антимикробных препаратов [1, 2]. Наиболее широкое применение наноразмерного оксида церия(IV) связано с его каталитической активностью и возможностью использования в качестве носителя катализаторов вследствие проявления им уникальных кислотно-основных свойств и кислородной нестехиометрии [3–5]. Модификацией оксида церия(IV)

наночастицами переходных металлов получают гибридные материалы, обладающие новым набором каталитических свойств. Применение оксида церия(IV) в качестве активного компонента катализаторов на основе переходных металлов (Ag, Au, Pt, Pd) позволяет контролировать степень дисперсности осажденных металлических наночастиц и их размер, повышает селективность катализатора, его активность и термическую устойчивость.

Методы синтеза катализаторов на основе CeO_2 , модифицированного серебром, палладием, платиной, золотом, рутением, родием разрабатываются в ряде научных школ [6–12]. Материалы на основе модифицированного наночастицами золота оксида церия(IV) могут найти применение в качестве ка-

тализаторов низкотемпературного окисления СО [13–17], сажи [18], а также селективного окисления органических веществ, например, формальдегида [19, 20] и глицерина [21], в реакциях дегидрирования этанола [22], разложения пероксида водорода [23].

Изучена каталитическая активность наночастиц оксида церия(IV) в реакциях фотодеструкции различных органических красителей (метилового оранжевого, родамина 6G, метиленового синего) и поллютантов (фенола, бензилового спирта) под действием УФ и видимого света [24–29].

Ширина запрещенной зоны CeO_2 варьируется от 3.0 до 3.4 эВ в зависимости от метода синтеза, что ограничивает его применение в качестве эффективного фотокатализатора, использующего энергию солнечного света. Эффективность реакций фотокаталитического разложения органических поллютантов с участием оксида церия(IV) ограничено высокой скоростью рекомбинации фотоиндуцированных пар электрон–дырка. Повышение фотокаталитической и фотоэлектрокаталитической активности CeO_2 при очистке сточных вод может быть достигнуто нанесением на его поверхность наночастиц переходных металлов, которые могут снизить вероятность рекомбинации электрон–дырка, выступая в качестве разделителей заряда, в частности за счет возникновения в наночастицах металлов плазмонного резонанса, способствующего локальному усилению электрического поля [30, 31].

Существует ряд способов модификации оксида церия(IV) наночастицами золота. Наноконпозиты CeO_2 -ядро/Au-оболочка получают, восстанавливая соединения золота(III) цитратом натрия, гидразином, формальдегидом, тетрагидридоборатом натрия в растворах в присутствии синтезированного оксида церия(IV) [32–34], описана методика синтеза структуры Au-ядро/ CeO_2 -оболочка [35]; системы золото–церий можно получить также смешиванием отдельно полученных частиц оксида церия(IV) и наночастиц золота [36].

Нами исследованы состав, морфология, оптические характеристики наноконпозитов, полученных фотохимическим методом модификации поверхности оксида церия(IV) наночастицами золота, и их фотокаталитическая активность на

примере реакций фотодеструкции метилоранжа и фенола. Приведены сравнительные характеристики оптических свойств и размеров частиц золота в зависимости от используемого в фотохимической модификации оксида церия(IV) – коммерческого или волокнистого, полученного нами ранее [25].

При облучении 5×10^{-4} М. водно-спиртовых растворов HAuCl_4 и оксида церия(IV) в течение 25 мин формируются наночастицы золота, судя по изменению цвета раствора с желтого на темно-красный или фиолетовый и появлению в электронных спектрах полосы с характерным максимумом плазмонного поглощения, λ 530–600 нм. На рис. 1а представлена эволюция спектров поглощения 5×10^{-4} М. водно-этанольного раствора HAuCl_4 при облучении монохроматическим УФ светом ($\lambda_{\text{возб}}$ 254 нм) в присутствии коммерческого CeO_2 .

Через 5 мин облучения в спектрах появляется максимум плазмонного поглощения при 535 нм и слабовыраженное плечо при 620 нм. Дальнейшее облучение в течение 25 мин приводит к возрастанию оптической плотности до 1.3 отн. ед., к батохромному смещению полосы от 535 до 550 нм и к значительному увеличению оптической плотности в длинноволновой области. После центрифугирования образцов в течение 20 мин при 3000 об/мин получен надосадочный раствор, окрашенный в интенсивно розовый цвет и имеющий в спектре поглощения максимум при 530 нм, что свидетельствует о формировании наночастиц не только на поверхности CeO_2 , но и в объеме фотолита.

По результатам растровой электронной микроскопии (РЭМ), осадок, полученный после центрифугирования образцов, состоит из частиц оксида церия(IV) с размером от 300 до 900 нм (рис. 2а), поверхность которых покрыта наночастицами золота с размерами от 15 до 40 нм. Как следует из гистограмм (рис. 2б), образующиеся частицы золота неоднородны по размеру и форме и состоят из двух фракций со средними размерами 15 (40%) и 32 нм (16%), что согласуется со спектральными характеристиками образца. Заполнение поверхности оксида церия не превышает 22%.

На дифрактограммах высушенного на воздухе осадка присутствуют высокоинтенсивные дифракционные пики при 2θ 28.39 (111), 32.93 (200),

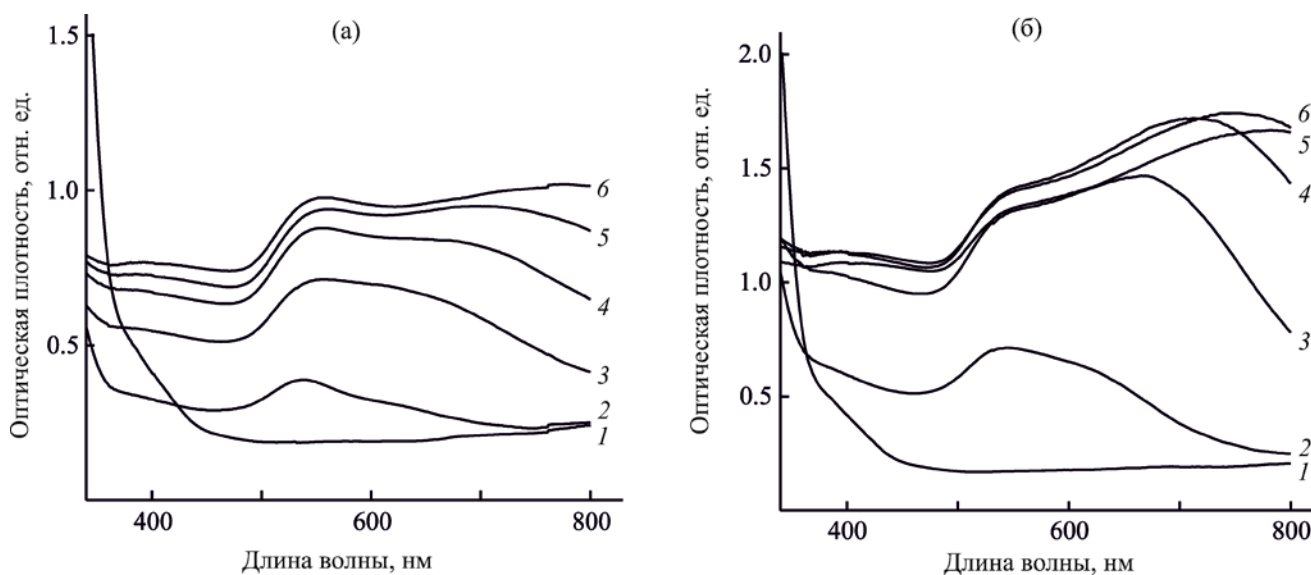


Рис. 1. Эволюция спектров поглощения 5×10^{-4} М. раствора HAuCl_4 в смесях растворителей вода–этанол (а) и вода–пропан-2-ол (б) в присутствии коммерческого SeO_2 при фотолизе монохроматическим УФ светом ($\lambda_{\text{возб}} 254$ нм) в зависимости от времени облучения, мин: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 15, 5 – 20, 6 – 25.

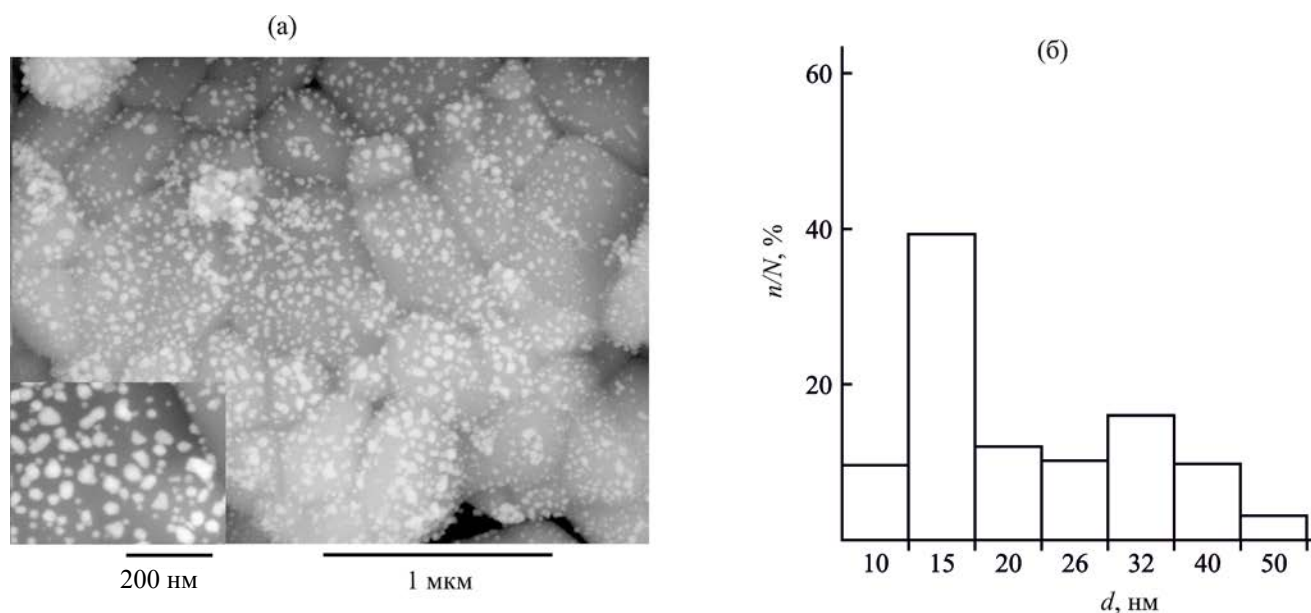


Рис. 2. РЭМ-Изображения (а) полученных фотолизом водно-этанольного раствора HAuCl_4 (25 мин) нанокomпозитов, состоящих из частиц коммерческого SeO_2 и наночастиц золота; гистограммы наночастиц золота (б).

47.36 (220), 56.25 (311), 59.04 (222), 76.73 (331) и 79.12° (420), подтверждающие кристаллическую структуру оксида церия(IV), и слабовыраженный пик 2θ 37.99°, соответствующий кубической кристаллической решетке золота. Средний размер

кристаллитов золота, рассчитанный по формуле Селякова–Шеррера [37], составляет 17 нм.

Замена этанола на пропан-2-ол через 5 мин фотолиза 5×10^{-4} М. раствора HAuCl_4 также приводит к появлению максимума плазмонного поглощения

Таблица 1. Влияние состава фотолита на положение максимума полосы плазмонного поглощения (λ_{\max}), начальную скорость формирования наночастиц золота, размер кристаллитов (по Селякову–Шерреру) и на средний размер наночастиц золота, полученных при фотолизе 5×10^{-4} М. растворов HAuCl_4 после 25 мин облучения, а также на соотношение элементов в образцах, по результатам рентгеноспектрального микроанализа

Параметр	к- CeO_2/Au ^a		в- CeO_2/Au ^b				
	$\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$	$\text{H}_2\text{O}-i\text{-PrOH}$	$\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$	$\text{H}_2\text{O}-i\text{-PrOH}$			
λ_{\max} , нм	535, 620	545, 640	550	590			
$\nu_{\text{нач}}^5$, мин ⁻¹	0.044	0.128	0.026	0.069			
D , нм (РДА)	15	31	7	8			
$D_{\text{ср}}$, нм (РЭМ)	15–40	–	15–20	30–100			
Заполнение поверхности CeO_2 частицами золота, %	22	–	40	5			
Состав, ат% (РСМА)	O K	53.15	–	O K	64.60	C K	18.01
	Al K	13.49	–	Si K	9.10	O K	53.48
	Ce L	31.48	–	Ce L	24.16	Ce L	28.31
	Au M	1.88	–	Au M	2.14	Au M	0.20

^a Коммерческий к- CeO_2 .

^b Волокнистый в- CeO_2 .

λ 540 нм и плеча при 640 нм (рис. 2б). Дальнейшее облучение сопровождается батохромным смещением полосы поглощения до 750 нм и увеличением оптической плотности до 1.65 отн. ед. (через 25 мин облучения), что свидетельствует об увеличении количества частиц в фотолите и их размеров. Фотолиз в изопропиловом спирте приводит к увеличению размеров кристаллитов золота до 36 нм, по данным рентгенодифракционного анализа (табл. 1).

В результате фотолиза водно-спиртового раствора HAuCl_4 в присутствии волокнистого оксида церия(IV), полученного темплатным синтезом при 700°C с использованием целлюлозы [25], наночастицы золота формируются преимущественно на поверхности волокнистого CeO_2 , выступающего в роли стабилизатора образующихся наночастиц. После облучения водно-этанольного раствора HAuCl_4 в течение 25 мин оптическая плотность на длине волны 550 нм возрастает от 0.4 до 1.0 отн. ед. без батохромного смещения полосы плазмонного поглощения (рис. 3а). В спектрах поглощения надосадочного раствора, полученного после центрифугирования фотолита, полосы плазмонного поглощения нанодисперсного золота отсутствуют.

Аналогичные изменения в спектре поглощения наблюдались и при облучении раствора HAuCl_4 в смеси вода–изопропиловый спирт в присутствии волокнистого оксида церия(IV) (рис. 3б). Однако полоса плазмонного поглощения смещена в длинноволновую область спектра, что свидетельствует о формировании частиц большего размера. Исследование оптических свойств структур, полученных осаждением наночастиц золота на волокнистый CeO_2 , затруднено из-за оптической непрозрачности образцов.

Согласно данным РЭМ, на волокнистом оксиде церия(IV) формируются изолированные наночастицы золота сферической формы, равномерно распределенные на поверхности волокон CeO_2 , повторяющих структуру темплата – целлюлозы (рис. 4а). В водно-этанольном растворе формируются наночастицы золота со средним размером 15–18 нм с более узким распределением частиц по размерам (рис. 4б) и с большей заполняемостью поверхности оксида церия по сравнению с раствором вода–пропан-2-ол (облучение последнего приводит к образованию полидисперсных частиц с размерами от 30 до 100 нм), а также по сравнению с использованием коммерческого CeO_2 (табл. 1).

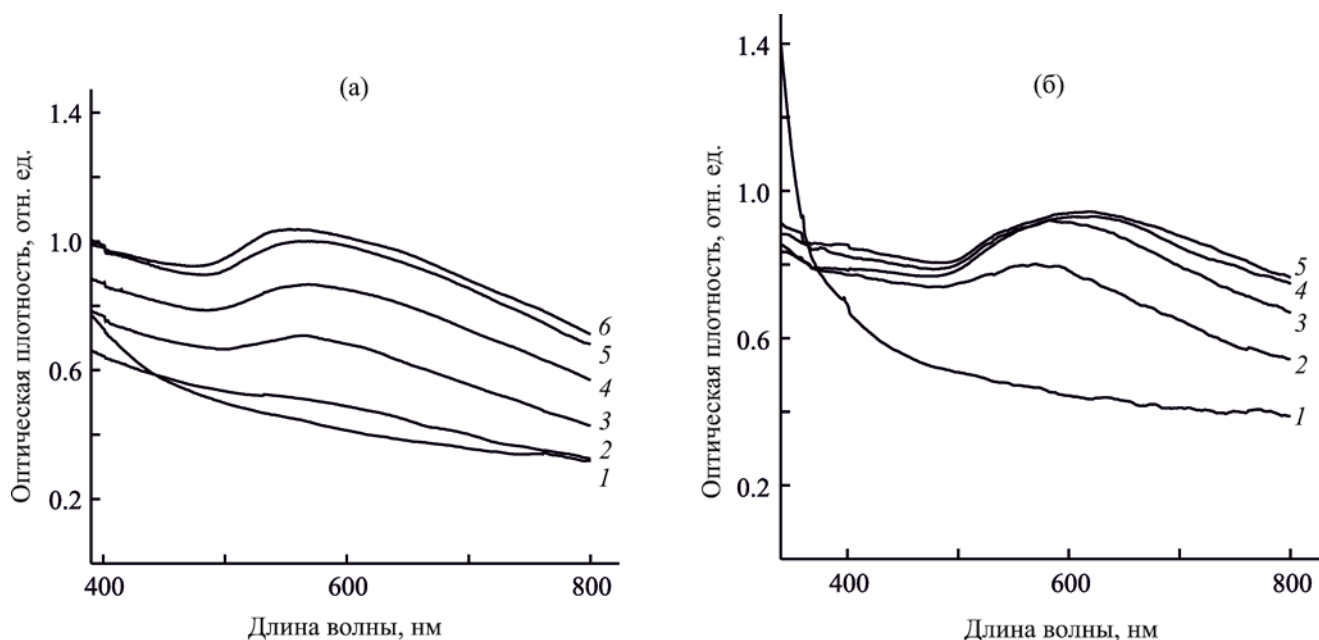


Рис. 3. Эволюция спектров поглощения 5×10^{-4} М. растворов HAuCl_4 в смеси растворителей вода–этанол (а) и вода–пропан-2-ол (б) в присутствии волокнистого CeO_2 при фотолизе монохроматическим УФ светом ($\lambda_{\text{возб}}$ 254 нм) в зависимости от времени облучения, мин: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 15, 5 – 20, 6 – 25.

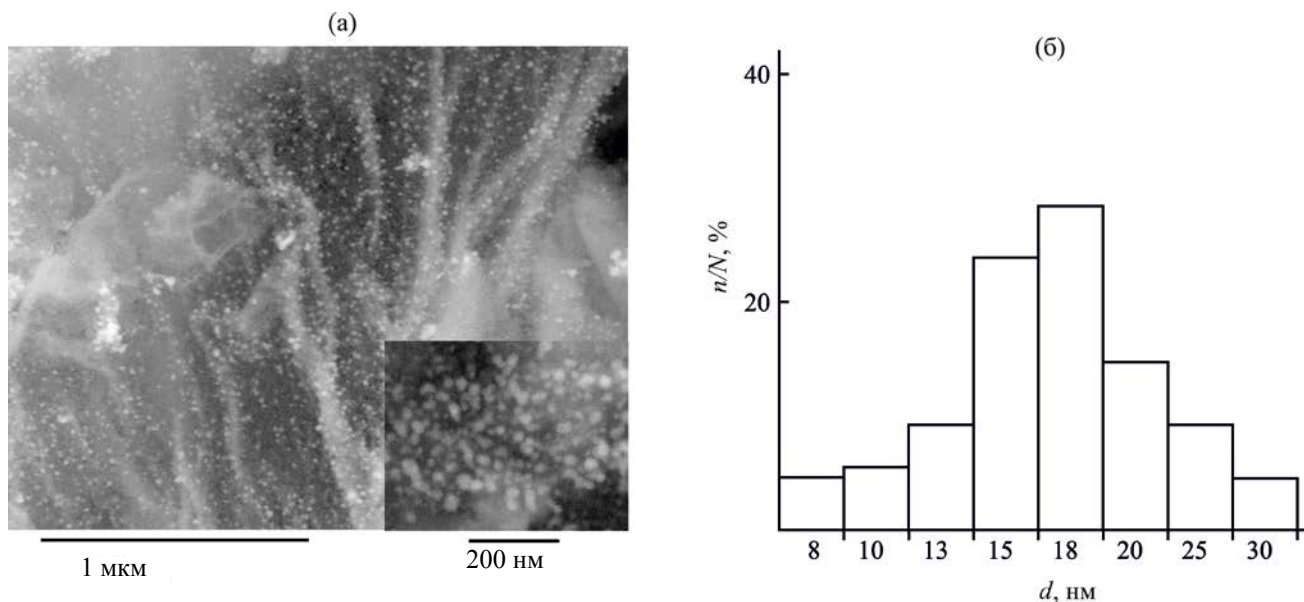


Рис. 4. РЭМ-Изображения (а) полученных фотолизом водно-этанольного раствора HAuCl_4 (25 мин) нанокomпозитов, состоящих из частиц волокнистого CeO_2 и наночастиц золота; гистограммы наночастиц золота (б).

Результаты рентгенодифракционного анализа порошков, полученных фотолизом водно-этанольного раствора HAuCl_4 в присутствии волокнистых частиц CeO_2 , подтверждают наличие кристаллической структуры оксида церия(IV) и золота с ку-

бической кристаллической решеткой (рис. 5). На рентгенограммах частиц CeO_2/Au (рис. 5б) наряду с дифракционными пиками фаз CeO_2 (DB card №00-065-2975) присутствуют пики, соответствующие кристаллической структуре золота, 2θ 38.3,

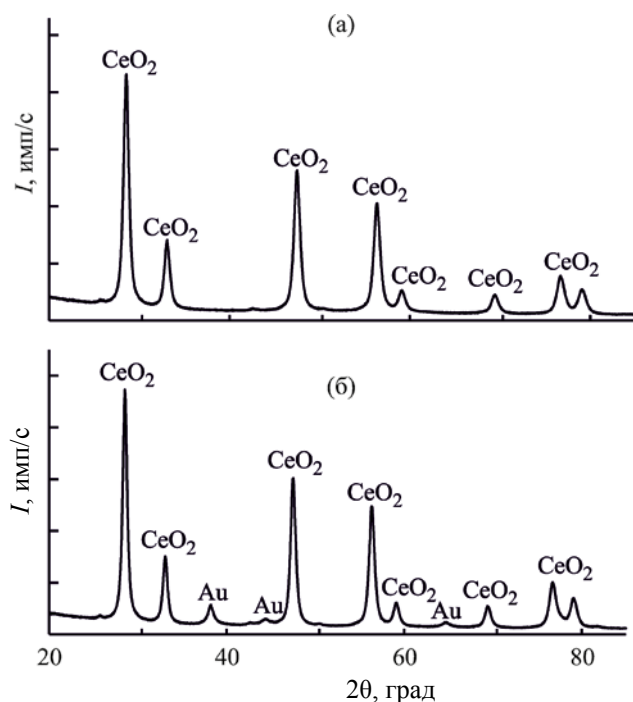


Рис. 5. Рентгенограммы порошка оксида церия(IV), полученного отжигом при 700°C целлюлозного темплата, пропитанного раствором нитрата церия(III) (а), и наномпозита CeO₂/Au, полученного фотолизом 10⁻⁴ М. раствора HAuCl₄ в смеси растворителей вода–этанол в присутствии волокнистых частиц CeO₂ в течение 25 мин (б).

44.4 и 64.8° (DB card №00-065-2870) Средний размер кристаллитов (ОКР) золота, осажденных на поверхность CeO₂, не превышает 8 нм (табл. 1).

По данным рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), на рентгенограммах наноконпозитов CeO₂/Au присутствуют линии K_{α} кислорода, L_{α} церия и M_{α} золота, подтверждающие наличие оксида церия(IV) и золота во всех образцах. Количество золота, определенное по его атомным концентрациям, зависит от состава фотолита (табл. 1). Наибольшее его количество осаждается на поверхность волокнистого оксида церия(IV) при фотолизе водно-этанольного раствора.

В водных растворах HAuCl₄ в отсутствие этанола в тех же условиях не происходит формирования наночастиц золота ни в объеме фотолита, ни на поверхности CeO₂. Цвет раствора не изменяется, и в видимом диапазоне спектра отсутствует характерная полоса плазмонного поглощения.

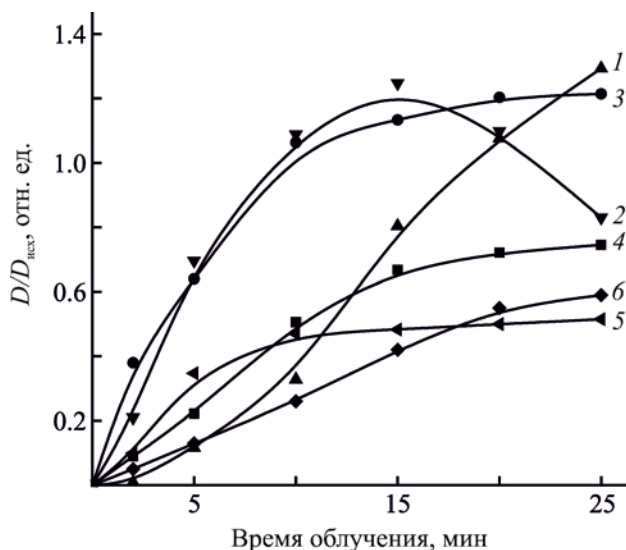


Рис. 6. Кинетические кривые формирования наночастиц золота при фотолизе 10⁻⁴ М. раствора HAuCl₄ в смеси растворителей вода–этанол (1), вода–пропан-2-ол (2), вода–пропан-2-ол в присутствии коммерческого CeO₂ (3), вода–этанол в присутствии коммерческого CeO₂ (4), вода–пропан-2-ол в присутствии волокнистого CeO₂ (5), вода–этанол в присутствии волокнистого CeO₂ (6).

Исследование кинетических закономерностей фотохимического формирования наночастиц золота в присутствии оксида церия(IV) и различных спиртов показало, что образование наночастиц золота протекает без индукционного периода (рис. 6) с наибольшей начальной скоростью при фотолизе раствора HAuCl₄–вода–пропан-2-ол. Замена пропан-2-ола на этанол приводит к уменьшению начальной скорости формирования наночастиц золота в 2.6 раза на поверхности коммерческого CeO₂ и в 3 раза – на волокнистом оксиде церия, а также к гипсохромному смещению максимума плазмонного поглощения и к формированию наночастиц золота меньшего размера (табл. 1).

Для исследования механизма формирования наночастиц золота в водно-спиртовых растворах были проведены эксперименты по фотохимическому формированию наночастиц золота в отсутствие оксида церия(IV). В результате фотолиза

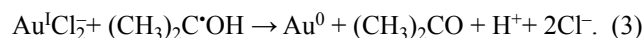
10^{-4} М. водно-спиртовых растворов HAuCl_4 возникает плазменная полоса поглощения λ 530 нм в присутствии этанола и λ 543 нм в присутствии изопропилового спирта уже через 2 мин облучения. Более однородные дисперсные частицы формируются при облучении водно-этанольного раствора HAuCl_4 , степень монодисперсности частиц, определяемая как отношение полувысоты полосы к ее полуширине, составила 0.8 ед., что на 0.3 ед. больше, чем при фотолизе системы HAuCl_4 –вода–пропан-2-ол.

Начальная скорость формирования наночастиц золота в растворах с пропан-2-олом в присутствии CeO_2 в 2.5–3 раза больше, чем в водно-этанольном растворе. По-видимому, при фотолизе пропан-2-ола возникают гидроксизопропильные радикалы $(\text{CH}_3)_2\text{C}^*\text{OH}$, выступающие в качестве более активных восстановителей ионов Au(III) и Au(I) по сравнению с радикалами $\text{CH}_3\text{CH}^*\text{OH}$, образующимися при фотолизе этанола [26]. Кроме того, через 15 мин облучения в отсутствие CeO_2 в смеси растворителей вода–изопропиловый спирт происходит коагуляция частиц золота и их седиментация, сопровождающаяся уменьшением оптической плотности плазменной полосы поглощения.

В присутствии частиц CeO_2 в водно-спиртовых растворах HAuCl_4 увеличивается начальная скорость формирования частиц 1.2–2 раза в зависимости от состава фотолита, что, вероятно, связано с фотокаталитической активностью CeO_2 под действием УФ света (рис. 6, табл. 1). Поверхность CeO_2 действует как стабилизатор образующихся наночастиц золота. При поглощении квантов света в объеме частицы CeO_2 возникают свободный электрон (e^-) и электронная вакансия – дырка (h^+), которые способны мигрировать в полупроводнике, частично локализуясь на структурных дефектах его кристаллической решетки. В результате взаимодействия дырки с молекулами воды возникают сильные окислители – гидроксильные OH^* и супероксидные $\text{O}_2^{\cdot-}$ радикалы, которые могут взаимодействовать с молекулами изопропилового спирта, приводя к образованию гидроксизопропильных радикалов, а при взаимодействии с молекулами этанола – радикалов $\text{CH}_3\text{CH}^*\text{OH}$.

Окисление пропан-2-ола и этанола протекает в дефектах кристаллической решетки CeO_2 , что в

дальнейшем способствует восстановлению ионов AuCl_4^- до наночастиц золота преимущественно на поверхности оксида церия(IV), а не в объеме фотолита, уравнения (1)–(3).



При применении нестехиометрических волокнистых структур CeO_{2-x} с более развитой поверхностью формирование наночастиц золота происходит только на их поверхности, а не в объеме фотолита.

Согласно ранее проведенным исследованиям [25], волокнистый наноразмерный оксид церия(IV) проявляет фотокаталитическую активность в модельных реакциях разложения метилоранжа и фенола под действием УФ света.

Оценку каталитической активности волокнистого наноразмерного оксида церия(IV) и нанокмполитов CeO_2/Au , полученных фотолизом водно-этанольных растворов, проводили под действием ультрафиолетового ($\lambda_{\text{возб}}$ 254 нм) и полихроматического света в реакциях фотодеструкции метилоранжа в водных растворах. Через 120 мин облучения снижается интенсивность полосы поглощения λ 465 нм, и раствор обесцвечивается. Скорость фотодеградациии красителя зависит от морфологии CeO_2 , присутствия частиц золота в образцах фотокатализатора и длины волны облучения.

На рис. 7 представлены кинетические кривые фотодеструкции метилоранжа под действием ультрафиолетового и полихроматического света в присутствии волокнистого CeO_2 до и после модификации наночастицами золота. Начальная скорость фотодеструкции метилоранжа в присутствии волокнистого CeO_2 при облучении УФ светом в 1.5 раза выше, чем при действии полихроматического света. Модификация CeO_2 наночастицами золота приводит к увеличению начальной скорости разложения метилоранжа в 4 раза по сравнению с немодифицированными образцами (табл. 2). Наибольшая начальная скорость наблюдается при использовании катализатора CeO_2/Au в ультрафиолете. Полученные результаты согласуются с данными работы [26].

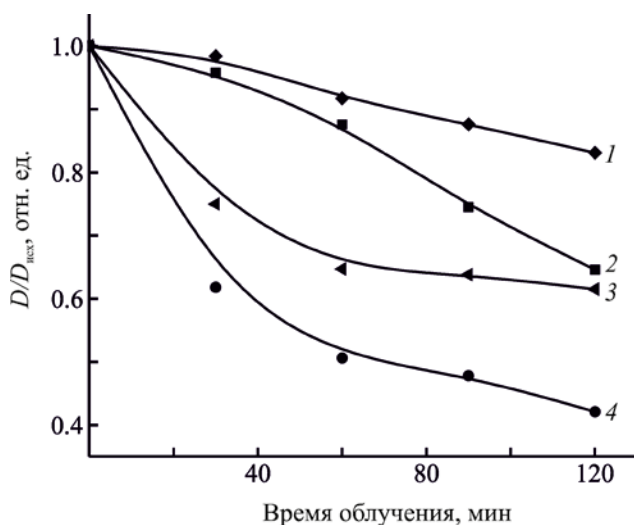


Рис. 7. Кинетические кривые фотодеструкции метилоранжа в присутствии волокнистых частиц оксида церия(IV) при облучении полихроматическим светом (1), УФ светом ($\lambda_{\text{возб}}$ 254 нм) (2), в присутствии волокнистых частиц оксида церия(IV), модифицированного наночастицами золота, при облучении полихроматическим светом (3), УФ светом ($\lambda_{\text{возб}}$ 254 нм) (4).

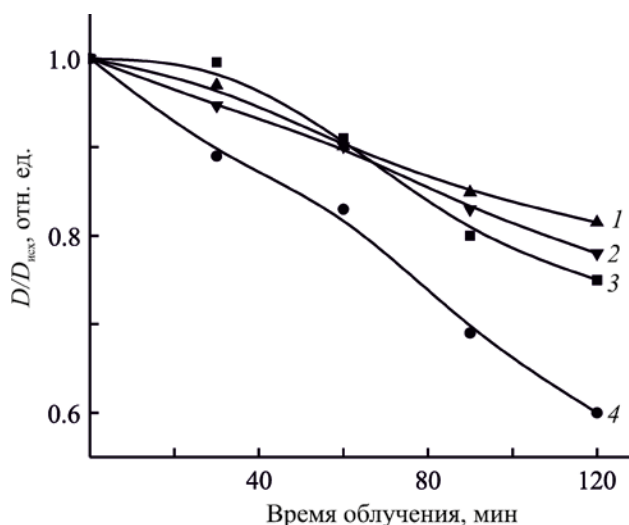


Рис. 8. Кинетические кривые фотодеструкции фенола при облучении УФ светом ($\lambda_{\text{возб}}$ 365 нм) в присутствии волокнистых частиц оксида церия(IV) (1), модифицированного наночастицами золота (2), в присутствии кристаллического оксида церия(IV) (3), модифицированного наночастицами золота (4).

Каталитическая активность частиц CeO_2/Au , полученных в водно-этанольных растворах, была изучена в реакции фотодеструкции фенола при облучении ультрафиолетовым ($\lambda_{\text{возб}}$ 365 нм) и полихроматическим светом. Выбор длины волны облучения обусловлен отсутствием собственного поглощения фенола в данной области спектра. После фотолиза водных растворов фенола в присутствии катализаторов CeO_2 и CeO_2/Au в спектрах поглощения уменьшается оптическая плотность на длине волны λ_{max} 269. Максимальное снижение оптической плотности происходит в растворах фенола в присутствии волокнистого CeO_2 , модифицированного наночастицами золота (рис. 8). Средняя скорость фотодеструкции фенола в присутствии частиц CeO_2/Au на основе волокнистого CeO_2 в 1.8 раз больше, чем при использовании коммерческого CeO_2 . Средняя скорость фотоокисления

фенола в 1.6 раз больше в присутствии структур CeO_2/Au на основе волокнистого CeO_2 и в 1.2 раза – при модификации золотом коммерческого оксида церия(IV) по сравнению с немодифицированными образцами.

Фотокаталитическая активность наноконструктов CeO_2/Au возрастает по сравнению с чистым оксидом церия(IV), по-видимому, вследствие эффективного подавления скорости рекомбинации пар электрон–дырка на границах между наночастицами золота и оксидом церия(IV). Являясь полупроводником *n*-типа с шириной запрещенной зоны 3.3 ± 0.05 эВ, CeO_2 имеет уровень энергии Ферми ниже зоны проводимости, а энергия Ферми наночастиц золота выше, чем у CeO_2 . Поэтому при контакте CeO_2 с наноразмерным золотом энергетические зоны CeO_2 изгибаются вниз к границе раздела. При освещении видимым светом электро-

Таблица 2. Зависимость начальной скорости фотодеструкции метилоранжа и фенола от природы катализатора

Параметр	в- CeO_2	в- CeO_2/Au	к- CeO_2	к- CeO_2/Au
$v_{\text{нач}} \times 10^{-3}$, мин ⁻¹ (метилоранж, $\lambda_{\text{возб}}$ 254 нм)	2.1	8.2	–	–
$v_{\text{нач}} \times 10^{-3}$, мин ⁻¹ (метилоранж, полихроматический свет)	1.4	5.9	–	–
$v_{\text{нач}} \times 10^{-3}$, мин ⁻¹ (фенол, $\lambda_{\text{возб}}$ 365 нм)	2.08	3.33	1.54	1.83

ны золота возбуждаются от *бсп* до более высоких энергетических состояний через внутризонные переходы. Электроны из наночастиц золота переходят в зону проводимости CeO_2 . Эти электроны захватываются приповерхностными кислородными вакансиями вблизи границы раздела Au/CeO_2 , а затем запускается реакция фотоокисления. При возбуждении УФ светом фотогенерированные электроны в CeO_2 быстро переходят на наночастицы золота до захвата кислородными вакансиями и вместе с дырками инициируют фотокаталитическую реакцию. В этом случае наночастицы золота служат электронными ловушками и способствуют разделению зарядов. Кроме того, возникают межзональные переходы с *5d* на *бсп* энергетические состояния в наночастицах золота, появляются дырки в полосе *5d* с относительно более низкой энергией, но с более высокой окислительной способностью, чем у состояний *бсп*, индуцированных видимым светом. Соответственно, большая фотокаталитическая активность достигается в УФ диапазоне по сравнению с видимым светом.

Таким образом, фотохимический метод можно использовать для модификации оксида церия(IV) наночастицами золота в водно-спиртовых растворах без использования дополнительных стабилизаторов. Размер частиц золота, степень их монодисперсность и характер распределения по поверхности полупроводника определяется составом фотолита. Использование этанола в синтезе нанокompозитов CeO_2/Au предпочтительнее, чем пропан-2-ола, вследствие формирования наночастиц золота меньшего размера с большей степенью монодисперсности преимущественно на поверхности оксида церия(IV). Более развитая поверхность волокнистых структур способствует увеличению количества осаждаемых частиц золота. Скорость фотодеструкции метилоранжа и фенола зависит от присутствия золота в составе фотокатализатора и от его морфологии. Волокнистый оксид церия(IV), модифицированный наночастицами золота, вызывает более эффективную фотодеструкцию красителя и фенола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез волокнистых структур оксида церия (IV) проводили темплатным способом при 700°C [25], используя в качестве прекурсора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.

$6\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА, ООО «НеваРеактив»), в качестве темплата – обеззоленные фильтры, «зеленая лента».

Оксид церия(IV) модифицировали наночастицами золота путем фотолиза водно-спиртовых 5×10^{-4} М. растворов HAuCl_4 (ХЧ, ОАО Аурат). Для этого комплексное соединение золота(III) растворяли в дистиллированной воде, после чего смешивали с равным объемом воды, этанола или пропан-2-ола (1:1), а затем прибавляли расчетное количество оксида церия(IV), мольное соотношение $n(\text{Au}):n(\text{CeO}_2) = 1:10$ из расчета, что HAuCl_4 фотохимически полностью разлагается с образованием золота. Часть эксперимента проводили с использованием коммерческого оксида церия(IV) (ЧДА). Полученную суспензию перемешивали 20 мин, а затем 20 мин облучали монохроматическим УФ светом лампы Philips TUV 4W/G4 T5 ($\lambda_{\text{возб}}$ 254 нм), регистрируя каждые 5 мин спектры поглощения на спектрофотометре UV-Vis T80+, затем центрифугировали и промывали 2 раза водой и один раз спиртом.

Исследование кристаллической структуры и фазового состава полученных образцов проводили на многофункциональном рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV. Дифрактометр снабжен комплексом управляющих программ и обрабатывающим комплексом PDXL (X-ray Powder Diffraction Software) с базами порошковых дифракционных стандартов COD (Crystallography open database) и PDF-2 (Powder diffraction file). Рентгенограммы образцов получали в фильтрованном $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучении. Использовали геометрию $\theta/2\theta$ с применением параллельного пучка и оптики СВО+СВО-f. Регистрацию спектров проводили с помощью детектора D/teX Ultra, скорость движения которого 0.5 град/мин. Использовали щели Соллера, расходимость 5° на дифрагированном пучке. Режим работы рентгеновской трубки – 40 кВ/40мА.

Расчет размера областей когерентного рассеяния ($D_{\text{ОКР}}$, Å) проводили по предельной формуле Селякова–Шеррера (4), справедливой для случая, когда уширение дифракционного максимума вызвано только измельчением ОКР.

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (4)$$

где β – истинное физическое уширение дифракционного максимума образца, λ – длина волны рентгеновского излучения $\text{CuK}_{\alpha 1}$, θ – угол дифракции Брэгга.

Морфологию и размер частиц CeO_2 и нанокм-позитов CeO_2/Au оценивали с помощью с помощью растровых электронных микроскопов Zeiss EVO 40 и Tescan Mira. Состав образцов определяли с помощью энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализатора при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Исследование каталитических свойств наночастиц оксида церия(IV) и структуры CeO_2/Au проводили на модельных реакциях фотокаталитического разложения метилоранжа и фенола в водном растворе. Навеску катализатора (1.5 мг) добавляли в чашку Петри диаметром 5 см, в которой находилось 5 мл 2.5×10^{-5} М. водного раствора метилоранжа (рН 6) или 1×10^{-3} М. водного раствора фенола. Растворы облучали 120 мин монохроматическим УФ светом лампы Philips TUV 4W/G4 T5 ($\lambda_{\text{возб}}$ 254 нм для растворов метилоранжа и 365 нм для растворов фенола). Перед началом экспонирования образцы выдерживали 30 мин. в темноте в водном растворе метилоранжа (фенола) для установления равновесия адсорбции–десорбции в системе метилоранж (фенол)– CeO_2 . В процессе эксперимента через определенные промежутки времени после облучения отбирали раствор метилоранжа (фенола) из чашки Петри, центрифугировали 2 мин (2000 об/мин) для осаждения катализатора, фильтрат помещали в кварцевую кювету с толщиной оптического пути 1 см и регистрировали спектры поглощения (UV-Vis T80+).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Исаева Екатерина Игоревна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8258-5628>

Бойцова Татьяна Борисовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6797-4147>

Пронин Владимир Петрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9335-9781>

Старицын Михаил Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0088-4577>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Физико-химические исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования факультета химии Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена, а также оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» Центрального научно-исследовательского института конструкционных материалов «Прометей» им. И.В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования [соглашение № 13.ЦКП.21.0014 (075-11-2021-068), уникальный идентификационный номер RF 2296.61321X0014].

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.К., Щербаков А.Б., Баранчиков А.Е., Козик В.В. Нанокристаллический диоксид церия: свойства, получение, применение. Томск: Изд. Томского университета, 2013. 284 с.
2. Montini T., Melchionna M., Monai M., Fornasiero P. // Chem. Rev. 2016. Vol. 116. N 10. P. 5987. doi 10.1021/acs.chemrev.5b00603
3. Zhang M., Li J., Li H., Li Y., Shen W // Catal. Today. 2009. Vol. 148. N 1–2. P. 179. doi 10.1016/j.cattod.2009.02.016
4. Trovarelli A. // Catal. Rev. 1996. Vol. 38. N. 4. P. 439. doi 10.1080/01614949608006464
5. Терещенко А.А., Поляков В.А., Гуда А.А., Булгаков А.Н., Тарасов А.Л., Кустов Л.М., Солдатов А.В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2020. № 5. С. 17. doi 10.31857/S1028096020050180
6. Грабченко М.В., Мамонтов Г.В., Зайковский В.И., Водянкина О.В. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 5. С. 654; Grabchenko M.V., Mamontov G.V., Vodyankina O.V., Zaikovskii V.I. // Kinetics and Catalysis. 2017. Vol. 58. N 5. P. 642. doi 10.7868/S0453881117050069

7. Wang Z., Huang Z., Brosnahan J. T., Zhang S., Guo Y., Guo Y., Zhan W. // *Environ. Sci. Technol.* 2019. Vol. 53. N. 9. P. 5349. doi 10.1021/acs.est.9b01929
8. Tan H., Wang J., Yu S., Zhou K. // *Environ. Sci. Technol.* 2015. Vol. 49. N 14. P. 8675. doi 10.1021/acs.est.5b01264
9. Исаева Е.И., Горбунова В.В., Назарова А.М. // *ЖОХ.* 2020. Т. 90. Вып. 12. С. 1893; Isaeva E.I., Gorbunova V.V., Nazarova A.M. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. Vol. 90. N 12. P. 2296. doi 10.31857/S0044460X20120124
10. Asadullah M., Fujimoto K., Tomishige K. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. Vol. 40. N 25. P. 5894. doi 10.1021/ie010160z
11. Satsuma A., Yanagihara M., Ohyama J., Shimizu K. // *Catal. Today.* 2013. Vol. 201. P. 62. doi 10.1016/j.cattod.2012.03.048
12. Peng R., Li S., Sun X., Ren Q., Chen L., Fu M., Wu J., Ye D. // *Applied Catal. (B).* 2018. Vol. 220. P. 462. doi 10.1016/j.apcatb.2017.07.048
13. Потемкин Д.И., Снытников П.В., Семитут Е.Ю., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В., Собянин В.А. // *Катализ в промышленности.* 2014. № 5. P. 45; Potemkin D.I., Snytnikov P. V., Semitut E.Y., Plyusnin P.E., Shubin Y.V., Sobyenin V.A. // *Catalysis in Industry.* 2014. Vol. 6. N 1. P. 36. doi 10.1134/S2070050414010073
14. Moreno I., Navascues N., Irusta S., Santamaria J. // *J. Catal.* 2015. Vol. 329. P. 479. doi 10.1016/j.jcat.2015.06.011
15. Abdel-Mageed A.M., Kučerová G., El-Moemen A.A., Bansmann J., Widmann D., Behm R.J. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2016. Vol. 712. N 1. P. 012044. doi 10.1088/1742-6596/712/1/012044
16. Ren Y., Tang K., Wei J., Yang H., Wei H., Yang Y. 2018. // *Energy Technol.* Vol. 6. N 2. P. 379. doi 10.1002/ente.201700511
17. Centeno M.A., Ramirez Reina T., Ivanov S., Laguna O.H., Odriozola J.A. // *Catalysts.* 2016. Vol. 6. N. 10. P. 158
18. Wei Y., Zhang Y., Zhang P., Xiong J., Mei X., Yu Q., Liu J. // *Environ. Sci. Technol.* 2019. Vol. 54. N 3. P. 2002. doi 10.1021/acs.est.9b07013
19. Li H.F., Zhang N., Chen P., Luo M.F., Lu J.Q. // *Appl. Catal. (B).* 2011. Vol. 110. P. 279. doi 10.1016/j.apcatb.2011.09.013
20. Bu Y., Chen Y., Jianga G., Hou X., Li S., Zhang Z. // *Catal. (B).* 2020. Vol. 260. P. 118. doi 10.1016/j.apcatb.2019.118138
21. Lakshmanan P., Upare P.P., Le N.T., Hwang Y.K., Hwang D.W., Lee U.H., Chang J.S. // *Appl. Catal. (A).* 2013. Vol. 468. P. 260. doi 10.1016/j.apcata.2013.08.048
22. Sheng P.Y., Bowmaker G.A., Idriss H. // *Appl. Catal. (A).* 2004. Vol. 261. N 2. P. 171. doi 10.1016/j.apcata.2003.10.046
23. Еремин А.Н., Абакионок А.В., Агабеков В.Е., Квасюк А.А. // *ЖОХ.* 2017. Т. 87. Вып. 10. С. 1701; Eryomin A.N., Abakshonok A.V., Agabekov V.E., Kvasyuk A.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. N 10. P. 2358. doi 10.1134/S1070363217100176
24. Zholobak N.M., Ivanov V.K., Shcherbakov A.B., Shaporev A.S., Polezhaeva O.S., Baranchikov A.Ye., Spivak N.Ya., Tretyakov Yu.D. // *J. Photochem. Photobiol. (B).* 2011. Vol. 102. P. 32. doi 10.1016/j.jphotobiol.2010.09.002
25. Волков А.А., Бойцова Т.Б., Стожаров В.М., Исаева Е.И. // *ЖОХ.* 2020. Т. 90. Вып. 2. С. 308; Volkov A.A., Boitsova T.B., Stozharov V.M., Isaeva E.I. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. Vol. 90. N 2. P. 277. doi 10.31857/S0044460X20020183
26. Li B., Zhang B., Nie S., Shao L., Hu L. // *J. Catal.* 2017. Vol. 348. P. 256.
27. García-López E. I., Abbasi Z., Parrino F., La Parola V., Liotta L. F., Marci G. // *Catalysts.* 2021. Vol. 11. N 12. P. 1467. doi 10.3390/catal11121467
28. Zhou J., Xu L., Sun J., He D., Jiao H. // *Surf. Coat. Technol.* 2015. Vol. 271. P. 119. doi 10.1016/j.surfcoat.2014.12.069
29. Sudarsanam P., Mallesham B., Durgasri D.N., Reddy B.M. // *J. Ind. Eng. Chem.* 2014. Vol. 20. N 5. P. 3115. doi 10.1016/j.jiec.2013.11.053
30. Lei W., Zhang T., Gu L., Liu P., Rodriguez J. A., Liu G., Liu M. // *ACS Catal.* 2015. Vol. 5. N 7. P. 4385. doi 10.1021/acscatal.5b00620
31. Вахрушев А.Ю., Крайнов Д.С., Бойцова Т.Б., Горбунова В.В., Пак В.Н. // *ЖПХ.* 2020. Т. 93. Вып. 2. С. 282; Vakhrushev A.Y., Krainov D.S., Boitsova T.B., Gorbunova V.V., Pak V.N. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. Vol. 93. N 2. P. 274. doi 10.31857/S0044461820020176
32. Saoud K.M., El-Shall M.S. // *Catalysts.* 2020. Vol. 10. N 11. P. 1351. doi 10.3390/catal10111351
33. Eaimsumang S., Wongkasemjit S., Pongstabodee S., Smith S. M., Ratanawilai S., Chollacoop N., Luengnaruemitchai A. // *J. Rare Earths.* 2019. Vol. 37. N 8. P. 819. doi 10.1016/j.jre.2018.11.010
34. Huang P.X., Wu F., Zhu B.L., Gao X.P., Zhu H.Y., Yan T.Y., Huang W.P., Wu S.H., Song D.Y. // *J. Phys. Chem. (B).* 2005. Vol. 109. N 41. P. 19169. doi 10.1021/jp052978u
35. Qi J., Chen J., Li G., Li S., Gao Y., Tang Z. // *Energy Environ. Sci.* 2012. Vol. 5. N 10. P. 8937. doi 10.1039/C2EE22600F
36. Abdelrahim M.Y.M., Benjamin S.R., Cubillana-Aguilera L.M., Naranjo-Rodríguez, Hidalgo-Hidalgo de Cisneros J.L., Delgado J.J., Palacios-Santander J.M. // *Sensors.* 2013. Vol. 13. N 4. P. 4979. doi 10.3390/s130404979
37. Langford J.I., Wilson A.J.C. // *J. Appl. Cryst.* 1978. Vol. 11. P. 102. doi 10.1107/S0021889878012844

Photochemical Synthesis and Catalytic Properties of Materials Containing Cerium(IV) Oxide and Gold Nanoparticles

E. I. Isaeva^{a,*}, N. V. Guriev^a, T. B. Boitsova^a, V. P. Pronin^a, M. V. Staritsyn^b, and M. L. Fedoseev^b

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

^b *I.V. Gorynin Central Research Institute of Structural Materials "Prometheus", National Research Center «Kurchatov Institute», St. Petersburg, 191015 Russia*

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

Received June 1, 2022; revised July 4, 2022; accepted July 10, 2022

Gold nanoparticles on the surface of cerium(IV) oxide were obtained by photochemical reduction of HAuCl_4 in water-alcohol solutions. The spectral characteristics of the nanocomposites, their phase composition and morphology, the kinetic of the gold particles formation, depending on the nature of the monohydric alcohol and the morphology of cerium(IV) oxide particles, were studied. The catalytic activity of cerium (IV) oxide before and after modification with gold nanoparticles in the reactions of photodegradation of methyl orange and phenol was studied. It was shown that CeO_2 particles modified with gold nanoparticles upon irradiation with UV light have the highest photocatalytic activity.

Keywords: photolysis, catalysis, photocatalysis, cerium(IV) oxide particles, gold nanoparticles