

ФОТОПРОТЕКТОРНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

Д. О. Гиль¹, Е. А. Долгополова¹, Т. О. Шекунова¹, А. А. Садовников²,
О. С. Иванова³, В. К. Иванов^{1,3}, Ю. Д. Третьяков^{1,2}

¹Факультет наук о материалах, ²Химический факультет,

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

gildima2@gmail.com, dolgopolova.e.a@gmail.com, tasiok@mail.ru,
trinki13@gmail.com, runetta05@mail.ru, van@igic.ras.ru

Сведения о фотокаталитической активности нанодисперсного диоксида церия и материалов на его основе являются крайне фрагментарными и зачастую противоречат друг другу, при этом фотокаталитические свойства нанодисперсных твердых растворов на основе диоксида церия до сих пор остаются неизученными. В настоящей работе выполнен синтез и впервые изучены фотокаталитическая активность нанодисперсных образцов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-z}$ ($x = 0, 1; 0, 15; 0, 2$) в модельной реакции фоторазложения красителя кристаллического фиолетового.

Ключевые слова: нанокристаллический диоксид церия, твердые растворы, фотокаталитическая активность, фотопротекторные свойства.

1. Введение

Фотокаталитическое окисление является одним из наиболее перспективных методов удаления органических и биологических загрязнений. Наиболее часто в качестве фотокатализаторов используют диоксид титана и материалы на его основе, что обусловлено их уникальными свойствами, в частности, высокой фотоактивностью, химической устойчивостью, сравнительно низкой стоимостью и т.д. [1]. Эти материалы применяют также для фоторазложения воды, конверсии диоксида углерода, они входят в состав самоочищающихся покрытий и т.д.

Использование материалов на основе TiO_2 в качестве УФ-фильтров в составе солнцезащитной косметики в силу их высокой фотокаталитической активности (ФКА) имеет целый ряд ограничений. В частности, известно, что диоксид титана является фототоксичным вследствие образования активных форм кислорода при его облучении солнечным светом [2]. В связи с этим, в последние годы ведется активный поиск альтернативных широкозонных полупроводниковых материалов, которые могут быть использованы в качестве УФ-защитных компонентов в солнцезащитной косметике. Подобные материалы должны обладать определенным комплексом характеристик, включая низкую фотокаталитическую активность, высокую химическую устойчивость, биологическую инертность и т.д. [3]

Твердые растворы на основе диоксида церия являются перспективными материалами для использования в качестве УФ-фильтров [4]. Зонные структуры этих соединений и диоксида титана достаточно схожи, в связи с чем они могут эффективно поглощать ультрафиолетовую часть солнечного спектра. В то же время, характерная для таких твердых растворов высокая кислородная нестехиометрия, дополнительно увеличивающаяся при переходе в нанокристаллическое состояние, позволяет предположить существенно меньшую

ТАБЛИЦА 1. Обозначения исследуемых образцов

Название образца	Продолжительность ГТМВ обработки, мин	Номинальная степень замещения, (x)
Gd0.1-15	15	0,1
Gd0.1-30	30	0,1
Gd0.1-45	45	0,1
Gd0.1-60	60	0,1
Gd0.15-15	15	0,15
Gd0.15-30	30	0,15
Gd0.15-45	45	0,15
Gd0.15-60	60	0,15
Gd0.2-15	15	0,2
Gd0.2-30	30	0,2
Gd0.2-45	45	0,2
Gd0.2-60	60	0,2

по сравнению с TiO_2 подвижность свободных носителей зарядов и время их жизни. Следовательно фотокаталитическая активность указанных материалов должна быть также существенно снижена [4]. Тем не менее, к настоящему времени данные о ФКА CeO_2 являются крайне фрагментарными и зачастую противоречат друг другу; более того фотокаталитические свойства твердых растворов на основе диоксида церия до сих пор не были изучены.

В связи с этим, целью данной работы явилось исследование фотокаталитической активности нанокристаллического диоксида церия и гадолиний-содержащих твердых растворов на его основе ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-z}$).

2. Экспериментальная часть

Синтез твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 10; 0, 15; 0, 20$) проводили из смешанных водных растворов, содержащих гексанитроцерат (IV) аммония, нитрат гадолиния и гексаметиленetetрамин (ГМТА), при этом мольное соотношение реагентов составляло $\text{Ce}:\text{Gd}:\text{ГМТА} = (1 - x) : x : 2, 5$. Концентрация ГМТА составляла 0,0151–0,0153 М. Растворы помещали в тефлоновые автоклавы объемом 100 мл и подвергали гидротермально-микроволновой (ГТМВ) обработке при 180 °С в течение 15, 30, 45 и 60 мин. После завершения синтеза автоклавы охлаждали на воздухе, полученные осадки отделяли центрифугированием, многократно промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе в течение 8 ч при 60 °С. Согласно полученным литературным данным, использованный нами метод позволяет получать нанодисперсные материалы, характеризующихся различным размером частиц. Обозначения образцов, полученных в ходе выполнения работы, приведены в табл. 1.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) при скорости вращения гониометра 1–2 град/мин. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JCPDS. Рентгенографический метод (РГА) использовали для определения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР). Вклад микронапряжений в уширение дифракционных максимумов не учитывали. Уточнение параметров элементарной ячейки исследуемых образцов по методу Ритвельда проводили с использованием программного обеспечения JANA2000. Профиль рентгеновских пиков описывали псевдо-функцией Фойгта в интервале 10–120 °2 θ с учетом немонахроматичности рентгеновского излучения.

Рамановские спектры регистрировали с использованием спектрофотометра Renishaw inVia Reflex при длине волны возбуждения — 514 нм.

Микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе Leo912 AB Omega при ускоряющем напряжении 100 кВ. Изображения в просвечивающем режиме получали при увеличениях до 500000×, при получении изображений электронной дифракции (ЭД) применяли ограничивающую диафрагму диаметром 0,4 мкм.

Для определения фотокаталитической активности полученных образцов твердых растворов на основе диоксида церия была использована модельная реакция фотодегградации кристаллического фиолетового в водной среде. Выбор этого красителя обусловлен, прежде всего, его интенсивной окраской, а также низкой химической стабильностью при облучении светом. С целью корректного учета стадии адсорбции красителя исследование ФКА образцов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-z}$ проводили в три этапа:

1. Подготовка суспензии. К навеске исследуемого образца добавляли 2 мл воды, после чего проводили перемешивание полученной смеси в течение 45 мин для образования однородной суспензии.
2. Адсорбция красителя на поверхности фотокатализатора. К полученной суспензии добавляли водный раствор красителя кристаллический фиолетовый. Суспензию интенсивно перемешивали в темноте в течение 45 мин для предотвращения возможности протекания реакции фотокаталитического разложения красителя на свету и для установления равновесия адсорбции–десорбции.
3. Измерение фотокаталитической активности. После установления равновесия адсорбции–десорбции проводили облучение суспензии диоксида церия с помощью дейтерий-галогеновой лампы Ocean Optics НРХ-2000. Спектрофотометрический анализ суспензии проводили с использованием спектрофотометра Ocean Optics QE65000. Концентрацию красителя рассчитывали по значению оптической плотности в максимуме поглощения ($\lambda=598$ нм) с вычетом фонового поглощения ($\lambda=710$ нм). В качестве базовой линии использовали спектр суспензии диоксида церия без красителя.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Физико-химические свойства исследуемых образцов

Согласно данным РФА, все образцы, полученные в гидротермально-микроволновых условиях в соответствии с вышеуказанной методикой, являются однофазными и обладают структурой флюорита. Следует отметить, что однофазные образцы $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-z}$ образуются уже при пятнадцатиминутной выдержке исходных реакционных смесей в гидротермально-микроволновых условиях. Размеры частиц $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-z}$, определенные на основании анализа уширений дифракционных максимумов (111) и (200), составляют 3,0–4,1 нм. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, полученными методом ПЭМ.

Анализ рентгенограмм методом Ритвельда показал, что значение параметра ячейки для твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2$ в пределах погрешности не зависит от содержания гадолиния (см табл. 2). Некоторое увеличение параметра кристаллической ячейки твердых растворов относительно индивидуального диоксида церия может быть обусловлено как входением атомов гадолиния в элементарную ячейку CeO_2 , так и размерным фактором, поскольку параметр ячейки диоксида церия сильно зависит от размеров частиц.

ТАБЛИЦА 2. Параметры ячеек исследуемых образцов

Образец	Параметр ячейки, E
Gd0.1-30	5,4296
Gd0.1-45	5,4288
Gd0.1-60	5,4225
Gd0.15-30	5,4218
Gd0.15-45	5,4209
Gd0.15-60	5,4269
Gd0.2-30	5,4287
Gd0.2-45	5,4273
Gd0.2-60	5,4223

Прямое подтверждение факта образования твердых растворов было получено на основании данных рамановской спектроскопии. На спектрах, помимо основного пика ($452-456 \text{ см}^{-1}$), соответствующего симметричным колебаниям Ce-O_8 , наблюдаются также уширенные пики в области 550 и 610 см^{-1} . Появление первого максимума принято связывать с наличием кислородных вакансий в диоксиде церия при допировании элементами другой валентности; второй максимум возникает вследствие присущей нанодисперсному CeO_2 кислородной нестехиометрии.

3.2. Исследование фотокаталитических свойств $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2$

Анализ кинетических кривых реакции фотодеградации кристаллического фиолетового в присутствии образцов твердых растворов свидетельствует о том, что полученные данные в исследуемом временном интервале (60 минут) можно аппроксимировать линейной ($C = C_0 - Kt$) функцией, соответствующей нулевому порядку. Зависимость константы скорости реакции фотодеградации от степени замещения, а также от продолжительности ГТМВ синтеза приведена на рис. 1. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что константы скорости реакции фотодеградации кристаллического фиолетового в присутствии всех синтезированных образцов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-z}$ крайне малы. Особо стоит подчеркнуть тот факт, что столь же низкая фотокаталитическая активность была зафиксирована нами и при исследовании водного золя $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-z}$ ($x = 0, 2$), полученного по методике, описанной в [5]. Вследствие крайне низкой фотокаталитической активности различных образцов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-z}$ зависимость значений констант скорости фотодеструкции красителей от степени допирования и размеров частиц корректно установить невозможно. Важно подчеркнуть, что фотокаталитическая активность всех нанодисперсных твердых растворов, изученных в данной работе, на несколько порядков меньше ФКА образца сравнения TiO_2 (Evonik Aeroxide TiO_2 P25).

Из рис. 1 следует также, что скорость фотодеградации красителя в контрольном эксперименте (в отсутствие фотокатализатора) выше, чем в присутствии исследуемых образцов. Данный факт может свидетельствовать о способности данных материалов замедлять процессы фотодеструкции кристаллического фиолетового, преимущественно за счет протекания рекомбинационных процессов, а также экранирования молекул красителя наночастицами $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-z}$.

4. Выводы

В настоящей работе были впервые изучены фотокаталитические свойства твердых растворов на основе диоксида церия ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-z}$). Было показано, что скорость

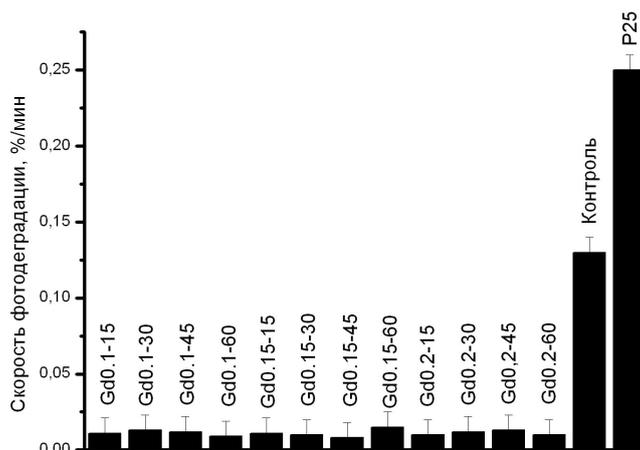


РИС. 1. Скорость фотодеградации красителя кристаллического фиолетового в суспензии, содержащей образцы $Ce_{1-x}Gd_xO_2$

фотодеградации красителя кристаллического фиолетового в присутствии нанодисперсных твердых растворов на основе диоксида церия на несколько порядков ниже, чем в присутствии диоксида титана, и значительно ниже, чем в контрольных экспериментах при УФ-облучении растворов красителя в отсутствие фотокатализаторов. Можно констатировать, что материалы на основе $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-z}$ обладают фотопротекторными свойствами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 11-03-00828) и программ фундаментальных исследований Президиума РАН.

Литература

- [1] Tsunekawa S., Sivamohan R., et al. Structural study on monosize CeO_{2-x} nano-particles // Nanostructured materials. — 1999. — V. 11. — P. 141–147.
- [2] Badu S., Velez A., et al. Electron paramagnetic study on radical scavenging properties of ceria nanoparticles // Chemical Physics letters. — 2007. — V. 442. — P. 405–408.
- [3] Иванов В.К., Щербаков А.Б., Усатенко А.В. Структурно-чувствительные свойства и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия // Успехи химии. — 2009. — Т. 78. — С. 924–937.
- [4] Zholobak N.M., Ivanov V.K., et al. UV-shielding property, photocatalytic activity and photocytotoxicity of ceria colloid solutions // J. of Photochemistry and Photobiology B: Biology. — 2011. — V. 102. — P. 32–38.
- [5] Иванова О.С., Шекунова Т.О., и др. Одностадийный синтез коллоидных растворов диоксида церия для биомедицинского применения // Доклады академии наук. — 2011. — Т. 437. — С. 638–641.

PHOTOPROTECTOR PROPERTIES OF CERIA-BASED SOLID SOLUTIONS

D. O. Gil¹, E. A. Dolgoplova¹, T. O. Shekunova¹, A. A. Sadovnikov², O. S. Ivanova³,
V. K. Ivanov^{1,3}, Yu. D. Tretyakov^{1,2}

¹Department of Materials Science, ²Chemistry Department,
M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

³N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAN, Moscow, Russia

The studies concerning photocatalytic properties of nanocrystalline ceria and ceria-based materials appear to be controversial. Moreover, photocatalytic properties of nanocrystalline ceria-based solid solutions still remain unstudied. In this paper, we have performed synthesis and detailed study of nanocrystalline $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-z}$ ($x = 0,1; 0,15; 0,2$) samples in a model reaction of crystal violet dye photodecomposition.

Keywords: nanocrystalline cerium dioxide, solid solutions, photocatalytic activity, photoprotector properties.