

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТА CeO_2/Au

© 2023 г. Е. И. Исаева^{1,*}, А. А. Сизова¹, Т. Б. Бойцова¹, М. В. Старицын², М. Л. Федосеев²

¹ Российский государственный педагогический университет имени А. И. Герцена,
наб. р. Мойки 48, Санкт-Петербург, 191186 Россия

² Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей»,
Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Санкт-Петербург, 191015 Россия
*e-mail: katiavolkova@yandex.ru

Поступило в редакцию 16 августа 2023 г.

После доработки 9 октября 2023 г.

Принято к печати 12 октября 2023 г.

Сопоставлены два способа получения мезопористых наноконпозитов CeO_2/Au : темплатный синтез и фотохимическая модификация волокнистого оксида церия(IV) наночастицами золота. Состав, структура, морфология полученных наноконпозитов, а также удельная поверхность и распределение пор по размерам исследованы комплексом физико-химических методов: рентгенофазового анализа, рентгено-спектрального микроанализа, растровой электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, электронной спектроскопии. Каталитические свойства полученных наноконпозитов изучены в реакциях фотодеструкции метилоранжа. Показано, что катализатор CeO_2/Au , полученный фотохимическим способом модификации обладает наибольшей фотокаталитической активностью как под действием УФ, так и видимого света.

Ключевые слова: наноконпозиционные материалы, оксид церия(IV), наночастицы золота, темплатный синтез, фотолиз, фотокатализ

DOI: 10.31857/S0044460X23110124, **EDN:** PCUCPK

Наноразмерный оксид церия(IV), обладая уникальными окислительно-восстановительными свойствами и кислородной нестехиометрией, используется при производстве трехмаршрутных катализаторов окисления топлива, дожига сажи и CO, окисления толуола [1–4]. Целый ряд исследований посвящен возможности применения наночастиц CeO_2 в фотокатализе. Как фотокатализатор оксид церия(IV) характеризуется достаточно большой шириной запрещенной зоны, вследствие чего его каталитическая активность проявляется только при облучении УФ светом. Исследования [5–8] показывают, что осаждение на поверхность CeO_2 металлических наночастиц (Au, Ag, Pd, Pt) позволяет создавать наноконпозиты с улучшенными

ми каталитическими свойствами. Наноконпозиты на основе оксида церия(IV) и наночастиц золота и серебра проявляют каталитическую активность в реакциях фотодеструкции бензилового спирта [9], пропилена [10], родамина Б, метилоранжа, метиленового синего [11–13] не только под действием УФ света, но при облучении видимым светом.

Существуют различные способы получения наноконпозитов CeO_2/Au , характеризующиеся повышенной каталитической активностью по сравнению с немодифицированным оксидом церия(IV). В большинстве исследований сначала проводят синтез частиц CeO_2 , затем осаждают на их поверхность наноразмерное золото, получая структуры CeO_2 -ядро/Au-оболочка. Например, полученный

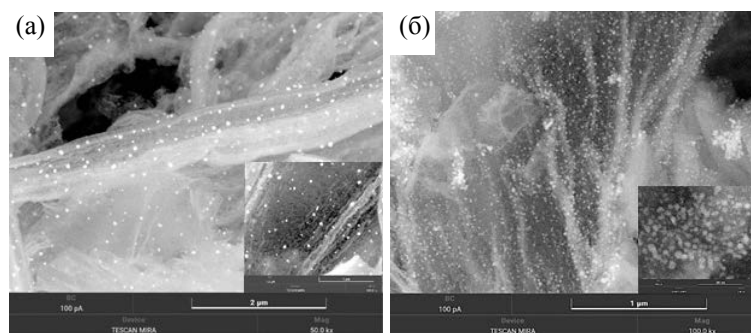


Рис. 1. РЭМ-Изображения образцов CeO_2/Au , полученных термолизом целлюлозы, обработанной растворами $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и HAuCl_4 (а), фотохимическим восстановлением золота в присутствии волокнистого оксида церия(IV) из водно-этанольного раствора HAuCl_4 (б).

гидротермальным способом CeO_2 модифицируют наночастицами золота методом химического восстановления в присутствии восстановителей [14], методом осаждения [15] или фотохимическим способом [10]. Авторы [16] синтезировали CeO_2 -подложку темплатным способом: мезопористый SiO_2 пропитывали солью церия и прокаливали, затем матрицу удаляли обработкой NaOH и полученный мезопористый CeO_2 пропитывали коллоидным раствором золота. В работе [17] нанокмозиты получали введением частиц CeO_2 к заранее полученным наночастицам золота. В исследовании [18] структуры Au/CeO_2 являются продуктом окислительно-восстановительного процесса, протекающего между $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и HAuCl_4 в щелочной среде при комнатной температуре. В работе [19] нанокмозиты $\text{Au}-\text{CeO}_2$ получены методом импульсной лазерной абляции.

Ранее нами была разработана методика синтеза волокнистого оксида церия(IV) темплатным методом [20] и осуществлена его модификация наночастицами золота фотолизом спиртовых растворов HAuCl_4 [21]. Данная работа является продолжением исследований по способам модификации оксида церия(IV) наночастицами золота и его влиянию на структуру, состав и свойства полученных нанокмозитов.

Модификацию оксида церия(IV) наночастицами золота проводили двумя способами: темплатным способом – термолизом целлюлозы, обработанной растворами нитрата церия(III) и тетрахлороаурата (III) водорода и фотохимическим

восстановлением золота в присутствии волокнистого оксида церия(IV) из водно-этанольного раствора HAuCl_4 .

Кальцинация целлюлозы, пропитанной растворами $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и HAuCl_4 в течение 2 ч при 750°C приводит к формированию нанокмозитов сиреневого цвета, повторяющих волокнистую структуру темплата. На рис. 1 представлена микрофотография полученного нанокмозита. Как видно из рисунка наночастицы золота со средним размером 40 нм равномерно распределены между волокнистыми частицами оксида церия(IV). По данным РФА, полученный образец характеризуется наличием дифракционных пиков при углах 2θ , равных 28.64° (111), 33.01° (200), 47.50° (220), 56.42° (311), 58.92° (222), 76.94° (331) и 79.22° (420), соответствующих флюоритоподобной кубической кристаллической структуре CeO_2 (DB card № 00-065-2975) и рефлексов при 38.19° , 44.4° и 64.92° (DB card № 00-065-2870), подтверждающих наличие золота (рис. 2). Кроме того, в рентгенограммах образцов, присутствуют низкоинтенсивные рефлексы при углах 2θ , равных 32.15° , 37.35° , 53.82° , 64.10° , 67.33° , принадлежащие примеси, предположительно, оксида кальция (DB card 00-0371497), образующегося в результате термического разложения гипохлорита кальция, который используется для отбеливания целлюлозы. Результаты энергодисперсионного анализа также подтверждают присутствие примеси по наличию линий К-альфа кальция (не более 0.3 мас%). Средний размер области когерентного рассеивания (ОКР) золота,

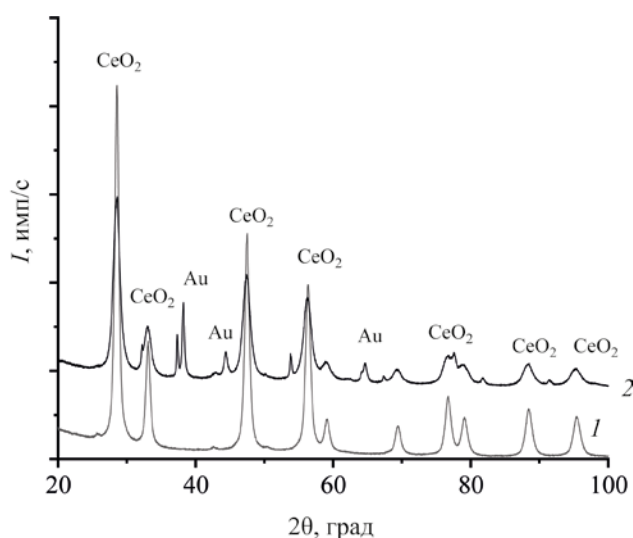


Рис. 2. Рентгенограммы образцов CeO_2 (1) и CeO_2/Au (2), полученных после отжига целлюлозного темплата при 750°C в течение 120 мин.

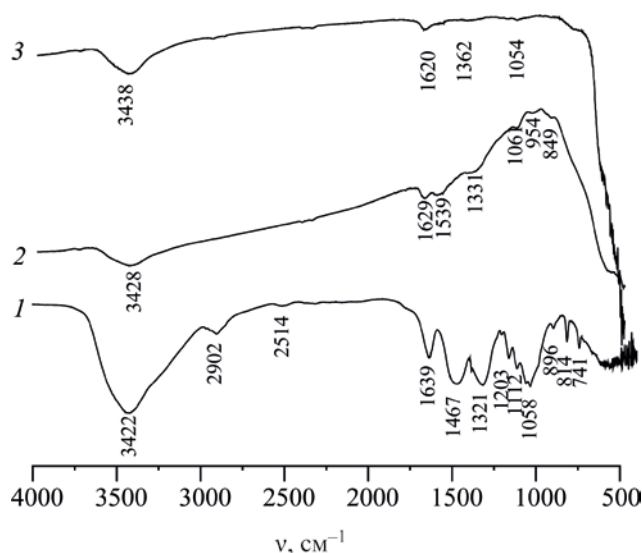


Рис. 3. ИК спектры целлюлозы (1) и образцов CeO_2/Au , полученных после отжига целлюлозного темплата при 600°C (2) и 750°C (3) в течение 120 мин.

рассчитанный по формуле Шеррера составляет $170 \text{ \AA}$ (табл. 1). При этом добавление золота при темплатном синтезе нанокompозита CeO_2/Au по сравнению с немодифицированным CeO_2 приводит к уменьшению среднего размера ОКР CeO_2 от 85 до $55 \text{ \AA}$. Данные расчета параметра кристаллической решетки CeO_2 свидетельствуют о незначительном его увеличении на при модификации оксида церия(IV) золотом, что, вероятно, связано как размерным эффектом [22], так и с расширением кристаллической решетки в процессе термолиза в присутствии атомов золота, которые, предположительно, могут встраиваться в междоузлия решетки вследствие одновременно протекающих процессов формирования их структур.

Наличие золота в образце также подтверждается результатами рентгеноспектрального микроа-

нализа. На всех участках нанокompозита CeO_2/Au , нанесенного на никелевую подложку, обнаружены линии К-альфа кислорода, L-альфа церия и M-альфа золота.

Выбор темплата для получения волокнистого оксида церия(IV) и нанокompозитов CeO_2/Au обусловлен легкостью его удаления при кальцинации и особенностью морфологии, позволяющей получать меропористые наночастицы с развитой поверхностью. Температура отжига определялась данными термогравиметрии и ИК спектроскопии по полноте сгорания целлюлозы. По результатам ИК спектроскопии выявлено, что при прокаливании целлюлозы (обеззоленных фильтров), пропитанной растворами $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и HAuCl_4 при температуре 600°C в течение 2 ч, исчезают полосы при $740\text{--}900 \text{ см}^{-1}$, соответствующие деформационным

Таблица 1. Результаты РЭМ и РФА образцов CeO_2/Au , полученных различными способами: средний размер наночастиц золота (D_{cp}), размер ОКР по Шерреру (D) и параметр кристаллической решетки (a)

Параметр	CeO_2/Au (фотолиз)	CeO_2/Au (термолиз)
$D_{\text{cp}}(\text{Au})$, $\text{\AA}$ (РЭМ)	150–180	300–400
$D(\text{Au})$, $\text{\AA}$ (РФА)	70	170
$a(\text{Au})$, $\text{\AA}$ (РФА)	4.08	4.08
$D(\text{CeO}_2)$, $\text{\AA}$ (РФА)	100	55
$a(\text{CeO}_2)$, $\text{\AA}$ (РФА)	5.412	5.420
Заполнение поверхности CeO_2 частицами золота, %	40	15

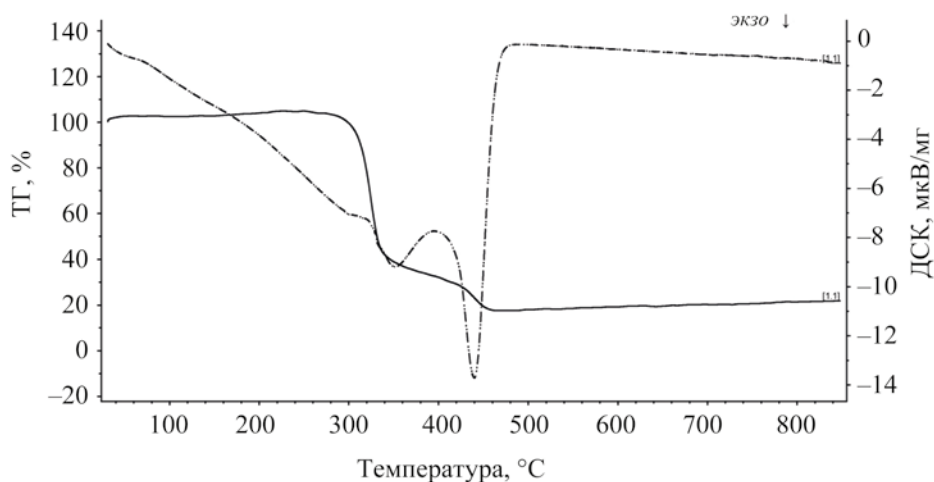


Рис. 4. Термограмма ТГА/ДСК целлюлозы, обработанной растворами $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и HAuCl_4 .

колебаниям связи С–О; при 1060 см^{-1} – деформационным колебаниям связи С–С и при 1470 см^{-1} – деформационным колебаниям связей С–Н целлюлозы. Однако полного удаления органической составляющей при данной температуре не происходит, что подтверждается наличием слабовыраженных полос при 1629 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$, и 1331 см^{-1} , отнесенных к деформационным колебаниям связей С–Н. Кальцинация при 750°C и выше приводит к полному удалению органического темплата (рис. 3).

По результатам термогравиметрического анализа в атмосфере синтетического воздуха показано, что окисление целлюлозы протекает в два этапа и сопровождается появлением на термограммах двух экзотермических пиков в интервалах температур $320\text{--}340$ и $460\text{--}500^\circ\text{C}$. На первом этапе убыль массы образца происходит в диапазоне температур $290\text{--}350^\circ\text{C}$, что соответствует реакциям дегидратации и декарбоксилирования целлюлозы, на втором этапе от 350 до 500°C потеря массы связана с окислительной деструкцией продуктов неполного сгорания, образованных на первом этапе, что согласуется с литературными данными [23].

Разложение нитрата церия(III) в атмосфере воздуха без темплата начинается с удаления кристаллизационной воды в диапазоне температур от 100 до 205°C и характеризуется уменьшением массы

образца на 25%, затем с 205 до 294°C происходит разложение нитрата церия(III), сопровождающееся формированием оксида церия(IV). Убыль массы на данном этапе составляет 46%. На термограмме регистрируется наличие двух эндотермических пиков в интервалах температур $140\text{--}200$ и $240\text{--}310^\circ\text{C}$. Незначительное уменьшение массы (2.4%) происходит с 294 до 583°C . При дальнейшем нагревании до 850°C изменения массы образца не происходит.

При термоллизе целлюлозы, пропитанной растворами нитрата церия(III) и тетрахлороаурата(III) водорода наблюдается два этапа потери массы образца, аналогично процессам, протекающим при кальцинации немодифицированной целлюлозы (рис. 4). Однако происходит незначительное понижение температуры начала окисления образца до 285°C и понижение температуры окончания процесса потери массы до 460°C . Также на термограмме помимо двух экзотермических пиков в диапазонах $320\text{--}360$ и $400\text{--}460^\circ\text{C}$, соответствующих выделению энергии при окислении целлюлозы, наблюдается слабовыраженный эндотермический пик от 280 до 320°C , связанный с разложением нитрата церия(III). Необходимо отметить, что первоначально происходит процесс восстановления HAuCl_4 до коллоидного золота на целлюлозе еще до прокаливании, о чем свидетельствует изменение цвета целлюлозы с белого на розовый. Исходя

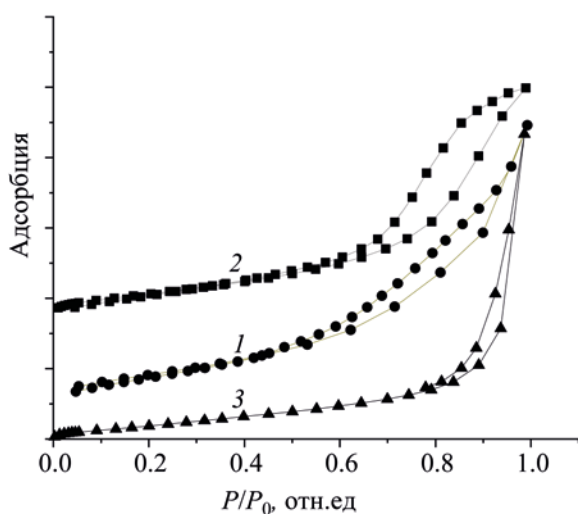


Рис. 5. Изотермы адсорбции–десорбции азота волокнистых частиц CeO_2 (1), CeO_2/Au , полученных термолизом целлюлозы, обработанной растворами $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и HAuCl_4 (2), CeO_2/Au , полученных фотохимическим восстановлением золота в присутствии волокнистого оксида церия(IV) из водно-этанольного раствора HAuCl_4 (3).

из литературных данных [24], процесс восстановления HAuCl_4 начинается при 75°C и заканчивается при 320°C . Параллельно с формированием наночастиц золота в диапазоне температур от 280 до 320°C происходит разложение нитрата церия(III) и начинается первая стадия окисления целлюлозы. В диапазоне температур 360 до 460°C наблюдается убыль массы, соответствующая второму этапу окислительной деструкции целлюлозы. При дальнейшем нагревании образца до 800°C изменения массы практически не происходит.

Результаты исследования образцов CeO_2 и CeO_2/Au методом низкотемпературной адсорбции азота приведены на рис. 5 и в табл. 2. Выявлено, что изотермы адсорбции порошков волокнистого CeO_2 и нанокмполитов CeO_2/Au (рис. 5.), согласно классификации Брунауэра соответствуют IV типу и характерны для мезопористых материалов, на что также указывает наличие петли гистерезиса в диапазоне относительных давлений (P/P^0) от 0.5 до 1 отн. ед. Образцы характеризуются удельной поверхностью от 32.9 до $48.6 \text{ м}^2/\text{г}$ и имеют средний диаметр пор в диапазоне 11 – 17 нм . Выявлено, что термолиз нитрата церия(III) на целлюлозе в присутствии тетрахлороаурата(III) водорода приводит к формированию порошков, характеризующихся меньшей удельной поверхностью и большим диаметром пор по сравнению с немодифицированным CeO_2 . Наблюдаемые закономерности, вероятно, связаны с выделением дополнительного количества газообразных продуктов за счет разложения HAuCl_4 . Увеличение содержания золота в образце CeO_2/Au в 2 раза сопровождается уменьшением площади удельной поверхности на $6.6 \text{ м}^2/\text{г}$ (табл. 2).

Модификация волокнистого оксида церия(IV) наночастицами золота фотолизом водно-этанольного раствора HAuCl_4 приводит к формированию монодисперсных наночастиц золота сферической формы с размерами в 2 раза меньше, чем при термическом синтезе (табл. 1). Процент заполнения поверхности CeO_2 наночастицами золота достигает 40%, что на 25% выше, чем при термическом методе модификации. Фотохимический способ модификации оксида церия(IV) наночастицами

Таблица 2. Результаты низкотемпературной адсорбции азота порошками CeO_2 до и после модификации наночастицами золота^a

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_t, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_m, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_p, \text{ нм}$
CeO_2	47.5	0.13	0.13	11.0
CeO_2/Au^b	48.6	0.16	0.17	13.6
$\text{CeO}_2/\text{Au}-1^b$	32.9	0.14	0.14	16.6
$\text{CeO}_2/\text{Au}-2^r$	39.5	0.11	0.11	10.9

^a $S_{\text{ВЕТ}}$ – площадь поверхности, рассчитанная методом Брунауэра–Эммета–Теллера; V_t – общий объем пор; V_m – объем микропор, рассчитанный с использованием метода Баррета–Джойнера–Халенды, D_p – средний диаметр пор.

^b Нанокмполит CeO_2/Au , полученный фотохимическим методом модификации.

^r Нанокмполит CeO_2/Au (10:1), полученный термическим методом модификации.

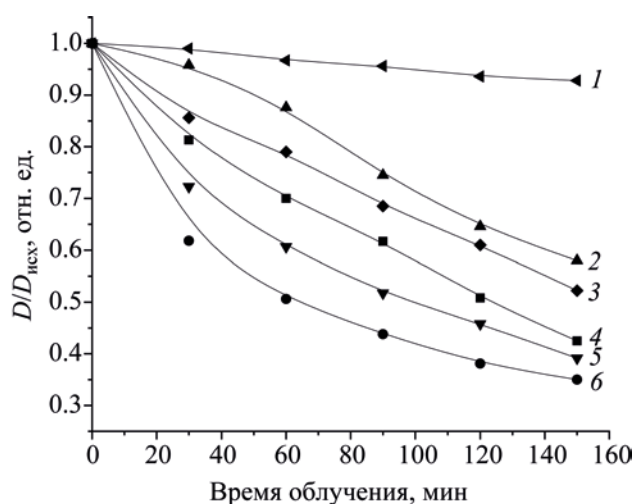


Рис. 6. Кинетические кривые фотодеструкции метилоранжа в отсутствие (1) и в присутствии катализаторов: CeO_2 (2), CeO_2/Au [$n(\text{CeO}_2):n(\text{Au}) = 20:1$], полученных термолизом (3), CeO_2/Au [$n(\text{CeO}_2):n(\text{Au}) = 10:1$], полученных термолизом (4), CeO_2/Au [$n(\text{CeO}_2):n(\text{Au}) = 20:1$], полученных фотолизом (5), CeO_2/Au [$n(\text{CeO}_2):n(\text{Au}) = 10:1$], полученных фотолизом под действием УФ света с $\lambda_{\text{возб}} 254 \text{ нм}$ (6).

золота позволяет получать порошки с большей удельной поверхностью ($48.6 \text{ м}^2/\text{г}$) по сравнению с термическим методом ($32.9 \text{ м}^2/\text{г}$) и меньшим диаметром пор. Как было выяснено ранее [21] поверхность оксида церия(IV) выступает стабилизатором образующихся наночастиц золота, а также катализатором их фотохимического формирования.

Волокнистые структуры CeO_2/Au , полученные термолизом целлюлозы, содержащей $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и HAuCl_4 характеризуются меньшей степенью монодисперсности наночастиц золота, большим размером и невысоким процентом заполнения

поверхности оксида церия по сравнению с фотохимическим методом модификации. Данный факт связан с плохо контролируемым формированием наночастиц золота вследствие одновременно протекающих процессов разложения HAuCl_4 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и окислительной деструкции целлюлозы.

Каталитическую активность волокнистых частиц CeO_2 и нанокмпозитов CeO_2/Au , полученных разными способами изучали на примере модельной реакции фотодеградации метилоранжа под действием ультрафиолетового света с $\lambda_{\text{возб}} 254 \text{ нм}$ и видимого света. Проведение контрольного эксперимента по фотолизу водного раствора метилоранжа в течение 150 мин без катализатора свидетельствует о его низкой светочувствительности к УФ и видимому свету (изменение оптической плотности при $\lambda 465 \text{ нм}$ за данный период времени составляет 0.072 отн. ед.), что позволяет использовать метилоранж в модельном эксперименте по исследованию влияния природы катализатора на скорость фотодеструкции азокрасителей. Облучение водных растворов метилоранжа в присутствии полученных катализаторов CeO_2 и CeO_2/Au сопровождается понижением оптической плотности при длине волны 465 нм и постепенным обесцвечиваем раствора. На рис. 6 приведены кинетические кривые фотодеградации метилоранжа в присутствии катализаторов под действием УФ света, на основании которых производились расчеты средней скорости разложения метилоранжа на начальном этапе облучения в течение 60 мин (табл. 3). Выявлено, что средняя скорость фотодеградации метилоранжа зависит от способа модификации CeO_2 , количества золота в образце и длины волны облучения. Модификация катализатора CeO_2 наночастицами золота повышает фо-

Таблица 3. Зависимость средней скорости ($v^{60} \times 10^{-3}, \text{ мин}^{-1}$) фотодеструкции метилоранжа от природы катализатора

Образец	$\lambda_{\text{возб}} 254 \text{ нм}$	Видимый свет
CeO_2	2.1	1.4
Фотохимическая модификация CeO_2 наночастицами золота		
$n(\text{CeO}_2):n(\text{Au}) = 10:1$	8.2	5.9
$n(\text{CeO}_2):n(\text{Au}) = 20:1$	6.6	2.5
Термическая модификация CeO_2 наночастицами золота		
$n(\text{CeO}_2):n(\text{Au}) = 10:1$	5.1	—
$n(\text{CeO}_2):n(\text{Au}) = 20:1$	3.5	—

токаталитическую активность как под действием УФ света, так и видимого. Наличие катализатора CeO_2/Au , полученного фотохимическим методом, приводит к увеличению средней скорости фотодегградации метилоранжа под действием УФ света в 4 раза, полученного термическим методом – в 3.14 раза по сравнению немодифицированными образцами CeO_2 . Таким образом, средняя скорость фотохимически модифицированного катализатора в 1,6 раза выше по сравнению с термически модифицированным. Облучение раствора метилоранжа в присутствии катализатора CeO_2/Au УФ светом приводит к фотоиндуцированному переходу электронов оксида церия(IV) из валентной зоны в зону проводимости и их миграции к наночастицам золота вследствие чего подавляется рекомбинация пар электрон–дырка в CeO_2 . Повышение каталитической активности образца, модифицированного фотохимическим методом, связано с его большей удельной поверхностью, меньшим размером наночастиц золота и преимущественным расположением частиц на поверхности волокон CeO_2 .

Количество золота в составе катализатора в рамках проведенного эксперимента оказывает незначительное влияние на каталитическую активность. Независимо от способа модификации уменьшение количества золота в составе катализатора в 2 раза приводит к незначительному уменьшению его фотокаталитической активности под действием УФ света: для фотохимически модифицированных катализаторов в 1.25 раза, и для термически модифицированных – в 1.46 раза.

Содержание золота в составе катализатора оказывает большее влияние на эффективность фотодеструкции метилоранжа под действием видимого света. Так, скорость фотодеструкции метилоранжа в присутствии катализатора, содержащего в 2 раза больше золота, возрастает в 2.36 раза. При облучении видимым светом электроны нового уровня Ферми переходят в зону проводимости CeO_2 благодаря явлению поверхностного плазмонного резонанса золота и возбуждению валентных электронов золота до более высокоэнергетический состояний. Образованные в зоне проводимости электроны могут реагировать с молекулами кислорода, адсорбированными на поверхности катализатора, с образованием свободных радикалов ($\cdot\text{O}_2^-$, $\text{HO}\cdot$), которые выступают окислителями по отношению

к метилоранжу. За счет этого CeO_2 , модифицированный наночастицами золота, проявляет большую каталитическую активность по сравнению с чистым оксидом церия(IV), а фотокаталитическая активность прямо пропорционально зависит от процентного содержания золота на поверхности CeO_2 .

Известно, что нанокристаллический оксид церия(IV) обладает фотопротекторными свойствами, например, в реакциях фотодеструкции кристаллического фиолетового [25] или метилоранжа в присутствии солей винной и лимонной кислот [20] за счет высокой скорости рекомбинации электрон-дырочных пар и способности CeO_2 к инаktivации гидроксильного радикала [2]. При этом уменьшение размера наночастиц CeO_2 способствует проявлению именно фотопротекторных свойств, а не фотокаталитических. В данной работе показано, что волокнистый CeO_2 , полученный темплатным способом катализирует процесс фотодеструкции метилоранжа в водном растворе и его фотокаталитическая активность возрастает при модификации поверхности наночастицами золота.

Таким образом, полученные разными способами модификации наноконпозиты CeO_2/Au проявляют фотокаталитическую активность в реакциях фотодегградации метилоража как под действием УФ света, так и видимого. Показано, что фотокаталитическая активность полученных наноконпозитов зависит от способа модификации оксида церия(IV), количества золота в образце и длины волны облучения. Катализаторы CeO_2/Au , полученные фотохимической модификацией имеют большую удельную поверхность, меньший размер наночастиц золота, не содержат примесей в составе и проявляют более высокую фотокаталитическую активность. Увеличение содержания золота в наноконпозите приводит к увеличению фотокаталитической активности, особенно под действием видимого света.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза частиц CeO_2 и наноконпозитов CeO_2/Au использовали следующие коммерчески доступные реактивы без дополнительной очистки: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА, ЛенРеактив), HAuCl_4 (ХЧ, Аурат), метиловый оранжевый (ЧДА, ЛенРеак-

тив). В качестве темплата применяли обеззоленные фильтры «желтая лента» (Вектон).

Синтез частиц оксида церия (IV) осуществляли по методике, описанной в работе [20]. Модификацию оксида церия(IV) наночастицами золота проводили двумя способами. Первый способ заключался в термолизе целлюлозы, обработанной растворами нитрата церия(III) и тетрахлороаурата(III) водорода. Перед отжигом в муфельной печи обеззоленные фильтры пропитывали водными растворами $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и HAuCl_4 , таким образом, чтобы молярные соотношения CeO_2 и золота по окончании реакции разложения прекурсоров составляли 10:1 или 20:1. Для получения нанокомпозитов CeO_2/Au с соотношением 10:1 к 4 мл 1×10^{-3} М. раствора HAuCl_4 (или 5×10^{-4} М. для соотношения 20:1) добавляли 4 мл 1×10^{-2} М. раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, перемешивали раствор и пропитывали им фильтры массой 4 г в течение 20 мин в темновых условиях. Затем фильтры сушили при 50°C и прокаливали в муфельной печи при 750°C в течение 2 ч.

Согласно второй методике к полученному темплатным способом волокнистому CeO_2 (6.9 мг, 0.04 ммоль) добавляли 8 мл водно-спиртового раствора HAuCl_4 с концентрациями 5×10^{-4} (0.004 ммоль) или 2.5×10^{-4} М. (0.002 ммоль) и облучали УФ светом лампы Philips TUV 4W/G4 T5 с длиной волны возбуждения 254 нм при постоянном перемешивании на магнитной мешалке в течение 25 мин, затем полученную суспензию центрифугировали и промывали несколько раз водой и спиртом.

Фазовый состав и кристаллическую структуру полученных порошков изучали на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV. Рентгеновское облучение образцов проводили с помощью фильтрованного $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучения. Режим работы рентгеновской трубки составлял 40 кВ/40 мА. Оценку размеров областей когерентного рассеяния ($D_{\text{ОКР}}$, Å) производили по формуле Шеррера:

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta},$$

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 изучали с помощью растровой электронной микроскопии на микроскопе Tescan Mira. Элементный состав образцов подтверждали методом энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (ускоряющее напряжение 20 кВ).

Термические характеристики модифицированной целлюлозы изучали на приборе NETZSCH STA 449F3A-1172-M, позволяющем одновременно проводить два метода анализа – термогравиметрический (ТГА) и дифференциально-сканирующий (ДСК). Образцы навеской не более 2 мг прокаливали в атмосфере синтетического воздуха со скоростью потока газа 60 мл/мин в динамическом режиме. Скорость нагревания составляла 10 К/мин. Оценку полноты сгорания органического темплата контролировали с помощью метода ИК спектроскопии (IR-21 Prestige Shimadzu).

Пористость катализаторов и их удельную поверхность определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (анализатор Quantachrome NOVA 1200e). Для расчетов удельной поверхности использовали метод Брунауэра–Эммета–Теллера. Диаметр и объем пор измеряли в атмосфере азота при одинаковой температуре со временем сорбции/десорбции 200/240 с соответственно, расчеты производили с использованием программного обеспечения NOVA Win v.11/03.

Фотокаталитическую активность полученных частиц оценивали на примере модельной реакции фотодеструкции метилоранжа в водном растворе с концентрацией 2.5×10^{-5} М. Навеску катализатора массой 1.5 мг добавляли в чашку Петри диаметром 5 см, содержащей 5 мл водного раствора метилоранжа, выдерживали 30 мин в темновых условиях и облучали УФ светом лампы Philips TUV 4W/G4 T5 с $\lambda_{\text{возб}}$ 254 нм или видимым светом газоразрядной лампы Philips PL-S 11W при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. Оценку эффективности фотодеградациии красителя проводили спектрофотометрически по спаду характерного для метилоранжа поглощения при длине волны 465 нм. Для этого каждые 30 мин отбирали раствор из чашки Петри, центрифугировали в течение 2 мин (2000 об/мин), затем надосадочный раствор помещали в кювету с толщиной слоя 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>

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

Федосеев Михаил Леонидович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7286-9547>

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» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт». Авторы выражают благодарность Ю.Е. Бразовской (Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН) за помощь в определении удельной поверхности и пористости образцов методом низкотемпературной адсорбции азота.

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. Завьялова У.Ф., Барбашова П.С., Лермонтов А.С., Шитова Н.Б., Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Лунин В.В., Дроздов В.А., Яшник С.А., Исмагилов З.Р., Цырульников П.Г. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. Вып. 1. С. 171; Zav'yalova U.F., Lermontov A.S., Tret'yakov V.F., Burdeinaya T.N., Lunin V.V., Barbashova P.S., Shitova N.B., Drozdov V.A., Tsyru'nikov P.G., Yashnik S.A., Ismagilov Z.R. // Kinetics Catal. 2007. Vol. 48. N 1. P. 162. doi 10.1134/S0023158407010211
2. 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.
3. Pong W.Y., Chang H.Y., Liang C.H., Chen H.I. // Adv. Mater. Res. 2007. Vol. 15. P. 553. doi 10.4028/www.scientific.net/AMR.15-17.553
4. Mi R., Li D., Hu Z., Yang R.T. // ACS Catal. 2021. Vol. 11. N 13. P. 7876. doi 10.1021/acscatal.1c01981
5. Tang H., Zhang W., Meng Y., Xie B., Ni Z., Xia S. // Mater. Res. Bull. 2021. Vol. 144. P. 111497. doi 10.1016/j.materresbull.2021.111497
6. Kravtsov A.A., Blinov A.V., Nagdalian A.A., Grozdenko A.A., Golik A.B., Pirogov M.A., Kolodkin M.A., Alharbi N.S., Kadaikunnan S., Thiruvengadam M., Shariati M.A. // Micromachines. 2023. Vol. 14. N 3. P. 694. doi 10.3390/mi14030694
7. Fandi Z., Ameer N., Brahimi F.T., Bedrane S., Bachir R. // J. Environ. Chem. Eng. 2020. Vol. 8. N 5. P. 104346. doi 10.1016/j.jece.2020.104346
8. Pu X., Wang C., Chen X., Jin J., Li W., Chen F. // Front. Mater. 2021. Vol. 8. P. 776817. doi 10.3389/fmats.2021.776817
9. Dong Y., Luo J., Li S., Liang C. // Catal. Commun. 2020. Vol. 133. P. 105843. doi 10.1016/j.catcom.2019.105843
10. Jiang D., Wang W., Sun S., Zhang L., Zheng Y. // ACS Catal. 2015. Vol. 5. N 2. P. 613. doi 10.1021/cs501633q
11. Khan M.M., Ansari S.A., Ansari M.O., Min B.K., Lee J., Cho M.H. // J. Phys. Chem. (C). 2014. Vol. 118. N 18. P. 9477. doi 10.1021/jp500933t
12. Nath M.P., Biswas S., Nath P., Choudhury B. // Langmuir. 2022. Vol. 38. N 24. P. 7628. doi 10.1021/acs.langmuir.2c01056
13. Liu J., Zhang L., Sun Y., Luo Y. // Nanomaterials. 2021. Vol. 11. P. 1104. doi 10.3390/nano11051104
14. 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
15. García-López El., Abbasi Z., Parrino F., La Parola V., Liotta L.F., Marci G. // Catalysts. 2021. Vol. 11. N 12. P. 1467. doi 10.3390/catal11121467
16. Lolli A., Amadori R., Lucarelli C., Cutrufello M.G., Rombi E., Cavani F., Albonetti S. // Micropor. Mesopor. Mater. 2016. Vol. 226. P. 466. doi 10.1016/j.micromeso.2016.02.014
17. Kunming J.A., Zhang H., Wencui L. // Chin. J. Catal. 2008. Vol. 29. N 11. P. 1089. doi 10.1016/S1872-2067(09)60006-1

18. Cui Z., Wang W., Zhao C., Chen C., Han M., Wang G., Zhang Y., Zhang H., Zhao H. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. Vol. 10. N 37. P. 31394. doi 10.1021/acsami.8b10705
19. Стадниченко А.И., Славинская Е.М., Федорова Е.А., Гончарова Д.А., Зайковский В.И., Кардаш Т.Ю., Светличный В.А., Бронин А.И. // ЖСХ. 2021. Т. 62. № 12. С. 2039. doi 10.26902/JSC_id84790; Stadnichenko A.I., Slavinskaya E.M., Fedorova E.A., Zaikovskii V.I., Kardash T.Y., Boronin A.I., Goncharova D.A., Svetlichnyi V.A. // J. Struct. Chem. 2021. Vol. 62. N 12. P. 1918. doi 10.1134/S0022476621120118
20. Волков А.А., Бойцова Т.Б., Стожаров В.М., Исаева Е.И. // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 2. С. 308. doi 10.31857/S0044460X20020183; Volkov A.A., Boitsova T.B., Stozharov V.M., Isaeva E.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 2. P. 277. doi 10.1134/S1070363220020188
21. Исаева Е.И., Гурьев Н.В., Бойцова Т.Б., Пронин В.П., Старицын М.В., Федосеев М.Л. // ЖОХ. 2022. Т. 92. Вып. 10. С. 1603; Isaeva E.I., Gur'ev N.V., Boitsova T.B., Pronin V.P., Staritsyn M.V., Fedoseev M.L. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. Vol. 92. N 10. P. 1972. doi 10.1134/S1070363222100115
22. Plakhova T.V., Romanchuk A.Y., Butorin S.M., Konyukhova A.D., Egorov A.V., Shiryaev A.A., Baranchikov A.E., Dorovatovskii P.V., Huthwelker T., Gerber E., Bauters S., Sozarukova M.M., Scheinost A.C., Ivanov V.K., Kalmykov S.N., Kvashnina K.O. // Nanoscale. 2019. Vol. 11. N 39. P. 18142. doi 10.1039/C9NR06032D
23. Ceylan Ö., Van Landuyt L., Rahier H., De Clerck K. // J. Cellulose. 2013. Vol. 20. P. 1603. doi 10.1007/s10570-013-9936-0
24. Otto K., Oja Acik I., Krunks M., Tõnsuaadu K., Mere A. // J. Thermal Anal. Calorim. 2014. Vol. 118. P. 1065. doi 10.1007/s10973-014-3814-3
25. Гиль Д.О., Долгополова Е.А., Шекунова Т.О., Садовников А.А., Иванова О.С., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. // Наносистемы: физика, химия, математика. 2013. Т. 4. № 1. С. 78.

Influence of Production Method on the Structure and Photocatalytic Activity of CeO₂/Au Nanocomposite

E. I. Isaeva^{a,*}, A. A. Sizova^a, T. B. Boitsova^a, M. V. Staritsyn^b, and M. L. Fedoseev^b

^aHerzen State Pedagogical University of Russia, St. Petersburg, 191186 Russia

^bCentral Research Institute of Structural Materials "Prometheus", National Research Center "Kurchatov Institute", St. Petersburg, 191015 Russia

*e-mail: katiavolkova@yandex.ru

Received August 16, 2023; revised October 9, 2023; accepted October 12, 2023

Two methods for preparing mesoporous CeO₂/Au nanocomposites were compared: template synthesis and photochemical modification of fibrous cerium(IV) oxide with gold nanoparticles. The composition, structure, morphology of the obtained nanocomposites, as well as the specific surface area and pore size distribution were studied by a complex of physicochemical methods: X-ray phase analysis, X-ray spectral microanalysis, scanning electron microscopy, low-temperature nitrogen adsorption, and electron spectroscopy. The catalytic properties of the obtained nanocomposites were studied in methyl orange photodegradation reactions. It is shown that the CeO₂/Au catalyst obtained by the photochemical modification method has the highest photocatalytic activity both under the action of UV and visible light.

Keywords: nanocomposite materials, cerium(IV) oxide particles, gold nanoparticles, template synthesis, photolysis, photocatalysis