

Фотохимический синтез наночастиц диоксида церия

Бутуева Анна Антоновна

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена

Аннотация: В данной работе рассматривается возможность применения фотохимического метода синтеза нанодисперсного диоксида церия на основе осаждения из спиртовых и водно-спиртовых растворов. Изучены и проанализированы оптические свойства полученных наночастиц, приведены кинетические закономерности их образования.

Введение

Ни для кого не секрет, что нанотехнология является одним из самых перспективных направлений в современной науке и технике. Всё это может стать ответом не только на многие вопросы современной экологии, но и медицины. Особый интерес представляет изучение различных полупроводниковых частиц (TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , Cu_2O и др.) в связи с их широким применением в фотокатализе и электронике. Диоксид церия используется также в химической и нефтяной промышленности, как катализатор, который хорошо ускоряет практически важную реакцию между водородом и окисью углерода.

По сравнению с крупнодисперсным диоксидом церия наноразмерный CeO_2 является перспективным материалом за счёт своих уникальных физико-химических свойств и фотокаталитической активности. Помимо этого он обладает низкой токсичностью и долгосрочной стабильностью, способен легко вступать в окислительно-восстановительные реакции, пригоден для экологических целей. Немалый интерес представляет использование наночастиц CeO_2 в качестве профилактического средства при радиотерапии раковых заболеваний.

В связи с тем, что нанодисперсный диоксид церия весьма полезный материал с различными вариациями применения во многих областях, от

техники до медицины, возникает потребность в новых разработках быстрых и качественных методов его синтеза. Для синтеза нанодисперсного диоксида церия наиболее часто используют гидротермальный синтез [1-3]. Также в литературе описаны электрохимический [4] и золь-гель методы, химическое окисление соединений церия (III) [5], а также метод «сгорания» [6]. Все перечисленные методы требуют использования дополнительных стабилизаторов при синтезе наночастиц или дорогостоящего оборудования. Нами предлагается использование фотохимического метода, отличительными особенностями которого являются простота аппаратного оборудования, чистота эксперимента, экологичность и возможность регулирования размером частиц в ходе синтеза.

Методика эксперимента и оборудование

Для получения наночастиц диоксида церия в качестве источника ионов металла использовали гексагидрат нитрата церия (III) (х.ч.).

В качестве растворителей использовали одноатомные спирты: метанол, этанол, изопропанол, бутанол. Концентрацию $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ в спирте варьировали в пределах от 0,0001 до 0,01М. Были исследованы не только спиртовые, но и водно-спиртовые растворы.

Для получения наночастиц диоксида церия использовали кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1 см. Кварцевые кюветы предварительно обезжиривали в растворе хромовой смеси, кипятили в течение 10 мин в концентрированном растворе перекиси водорода, тщательно промывали дистиллированной водой и сушили.

Приготовленные образцы облучали монохроматическим УФ светом с длиной волны возбуждения 254 нм ртутной лампы Philips TUV 4W/G4 05, регистрируя на каждом этапе облучения спектры поглощения. Интенсивность падающего света составляла $4,8 \times 10^{16}$ квант \times см⁻² \times с⁻¹.

Образование наноструктур в объеме фотолита фиксировали спектрофотометрически по появлению характерного поглощения в диапазоне длин волн 200 - 800 нм (СФ-2000).

Коллоидные формы диоксида церия характеризуются интенсивными полосами поглощения в УФ-области спектра (300-310 нм). Положение максимума, интенсивность и форма полос являются удобными качественными критериями коллоидных частиц и нанофазных материалов.

Результаты и обсуждение

Результаты спектрофотометрических исследований показали, что наиболее подходящим для изучения оптических характеристик наночастиц диоксида церия является 0.0005М раствор нитрата церия (III). Использование больших концентраций $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ приводит к фотохимическому формированию наночастиц CeO_2 , однако их концентрация в растворе настолько велика, что значения оптической плотности превышают 2 отн.ед. и изучение оптических свойств наночастиц затруднено. При использовании малых концентраций $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (менее 0,0005М) очень мала скорость формирования частиц и их концентрация в растворе. При облучении 0.0005 М спиртовых растворов нитрата церия (III) в течение 3 минут появляется плечо ~305 нм (рис.1), свидетельствующие о формировании наноразмерного диоксида церия. По мере облучения происходит увеличение оптической плотности, а положение максимума практически не меняется, что говорит об увеличении концентрации наночастиц CeO_2 в растворе.

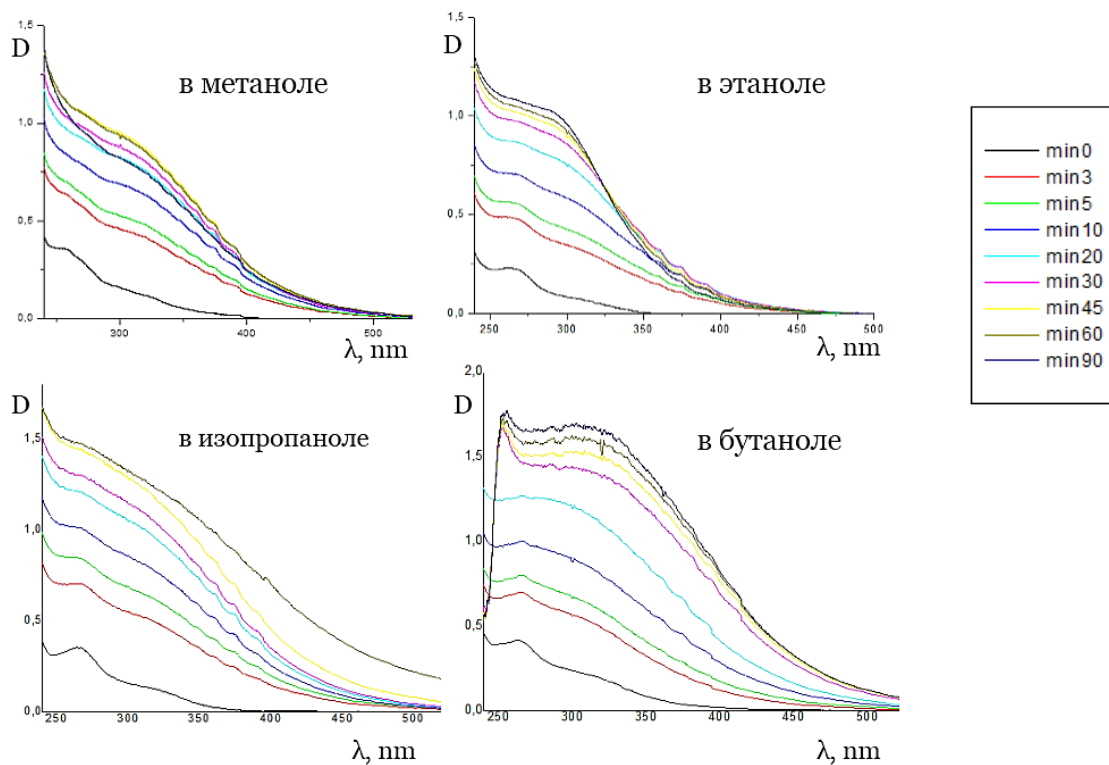


Рис.1. УФ/видимые спектры растворов CeO_2 с концентрацией 0,0005 моль/л в различных спиртах.

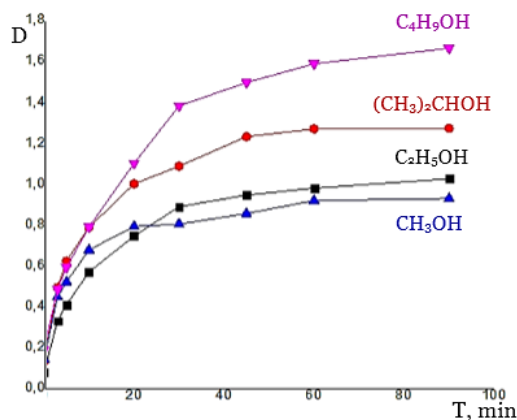


Рис.2. Кинетические кривые фотохимического формирования наночастиц CeO_2 из 0,0005М раствора нитрата церия (III) в различных спиртах.

Как видно из кинетических кривых (рис. 2) образование частиц диоксида церия происходит без индукционного периода не зависимо от природы спирта – растворителя. Однако скорость формирования наночастиц в зависимости от природы спирта разная. Наибольшей скоростью характеризуется процесс фотохимического образования частиц CeO_2 в

присутствии бутилового спирта, соответственно и образующиеся частицы имеют наибольшие значения максимума полосы поглощения (310 нм) и наибольший размер. Фотохимическое формирование частиц CeO_2 в метаноле и этаноле происходит с меньшей скоростью и соответственно образующиеся частицы имеют меньший размер. В ходе эксперимента показано, что с увеличением длины углеводородного радикала увеличивается скорость образования частиц. Данный факт может быть связан с повышенной устойчивостью образующихся на первой стадии синтеза изопропилата и бутилата Ce(IV) .

В ходе работы был проведён ряд экспериментов по варьированию соотношения спирт/вода. На рис.3 представлены спектры поглощения наночастиц диоксида церия, полученных при облучении этанольного раствора $\text{Ce(NO}_3)_3$ и водно-этанольных растворов в соотношении спирт : вода = 1:1 и 1:9. На спектрах поглощения облучённых растворов нитрата церия (III) в смеси этанол:вода прослеживается ярко выраженный максимум поглощения при 300 нм и минимум при 275 нм. Степень монодисперности таких частиц гораздо выше, чем наночастиц полученных из чисто спиртового раствора. Использование более разбавленных водно-спиртовых растворов (спирт:вода=1:9), нецелесообразно из-за малой концентрации образующихся частиц и низкой скорости их образования.

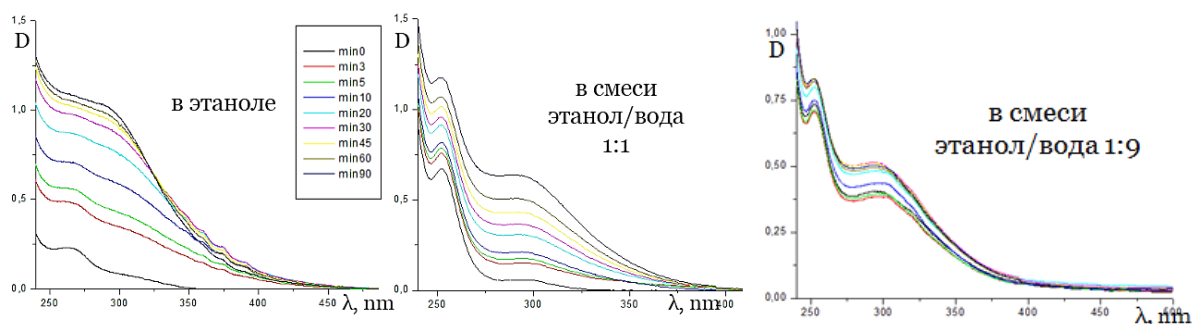


Рис.3. УФ/видимые спектры поглощения наночастиц CeO_2 , полученных при фотолизе 0,0005М растворов $\text{Ce(NO}_3)_3$ в этаноле и водно-спиртовых растворах.

При растворении нитрата церия (III) в воде с последующим добавлением спирта и облучением раствора не происходит образования нанодисперсного

диоксида церия. За полтора часа облучения практически никаких изменений не наблюдалось (рис.4)

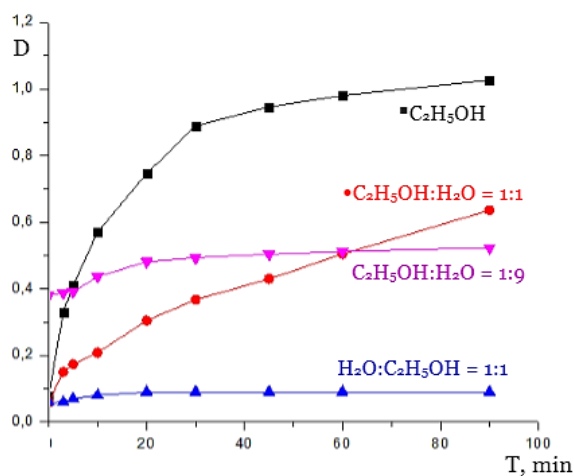
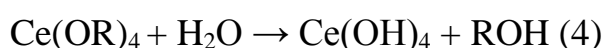
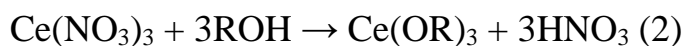
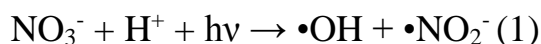


Рис.4. Кинетические кривые фотохимического формирования наночастиц CeO₂ в этаноле и водно-спиртовых растворах. с разным соотношением этанол:вода (концентрация Ce(NO₃)₃ 0,0005 моль/л).

Напротив, при растворении нитрата церия (III) в спирте с последующим добавлением воды эффективность формирования наночастиц возрастает (значения оптической плотности достигают 0,6 отн.ед. за 90 мин. облучения). Вероятно, данный факт обусловлен образованием алкоголятов церия (III) (2), которые, окисляясь •ОН радикалами в процессе фотолиза, образуют алкогольаты церия (IV) (3), а при добавлении воды происходит их гидролиз с формированием Ce(OH)₄ (4) и соответствующего ему CeO₂ (5).

Механизм образования может быть представлен следующим образом. NO₃⁻ поглощает энергию фотонов при длине волны около 298 нм. NO₃⁻ в водном растворе при воздействии УФ-облучения восстанавливается до NO₂⁻ (1). Процесс инициируется фотолизом NO₃⁻ в •NO₂⁻ и гидроксильных радикалов:





Таким образом, в работе показана возможность фотохимического синтеза наноразмерных частиц диоксида церия в спиртах; выявлено, что варьируя природу спирта и его концентрацию можно получать наночастицы CeO_2 с разными оптическими свойствами; предложен механизм фотохимического формирования частиц диоксида церия в одноатомных спиртах.

Список использованных источников

1. Zhong Lin Wang and Xiangdong Feng, J. Phys. Chem. B, 2003, Vol. 107, p. 13563-13566.
2. В.К. Иванов, О.С. Полежаева, Д.О. Гиль, Г.П. Копица, академик Ю.Д. Третьяков, гидротермально-микроволновый синтез нанокристаллического диоксида церия // Доклады Академии Наук, 2009, том 426, №5, с. 632-634
3. Иванов В.К., Полежаева О.С., Третьяков Ю.Д. // Рос. Хим. Журн. 2009. Т. 53. № 2. стр. 56-67.
4. Yanchun Zhou, Richard J. Philips, and Jay Switzer // Electrochemical Synthesis and Sintering of Nanocrystalline Cerium (IV) Oxide Powders. J. Am. Ceram. Soc., v.78, №4, p.981-85, 1995
5. A. S. Karakoti, Satyanarayana V. N. T. Kuchibhatla, K. Suresh Babu, and S. Seal, J. Phys. Chem. C № 46, 2007, Vol. 111, p. 17232-17240
6. Thammadihalli Nanjundaiah Ravishankar, Thippeswamy Ramakrishnappa, Ganganagappa Nagaraju and Hanumanaika Rajanaika, Synthesis and Characterization of CeO_2 Nanoparticles via Solution Combustion Method for Photocatalytic and Antibacterial Activity Studies // Chemistry Open, Vol. 4, Issue 2, p.p. 146–154.