



## Конкурс для школьников «Гениальные мысли» Автореферат проекта победителя I степени

**Название работы – Синтез и исследование многофункциональных фосфатов церия(IV).**

**Автор – Родина Любовь Сергеевна, 11 класс, ГБОУ Школа № 1568, г. Москва.**

**Соавтор – Двирняк Артём Владиславович, 11 класс, ГБОУ Школа № 1568, г. Москва.**

**Руководитель – Козлова Таисия Олеговна, к.х.н., н.с., Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова.**

### Основная идея работы, цели, задачи

Под термином «нанотехнологии» РОСНАНО понимает совокупность технологических методов и приемов, используемых при изучении, проектировании и производстве материалов, устройств и систем, включающих целенаправленный контроль и управление строением, химическим составом и взаимодействием составляющих их отдельных наномасштабных элементов (с размерами порядка 100 нм и меньше как минимум по одному из измерений), которые приводят к улучшению, либо появлению дополнительных эксплуатационных и/или потребительских характеристик и свойств получаемых продуктов [1]. Данная работа посвящена синтезу и исследованию свойств аморфных и кристаллических ортофосфатов церия(IV), о которых в литературе присутствует немного информации относительно ортофосфатов церия(III). В качестве прекурсора синтезировали церийсодержащий фосфорнокислый раствор, при помощи которого затем были получены гели, а из них – кристаллические продукты. Аморфные церийфосфатные гели являлись основным объектом исследования, поскольку сами по себе представляли интерес для изучения их практических приложений, а также были интересны как материал для получения из них кристаллических продуктов. Церийфосфатные гели характеризуются волокнистой структурой, с толщиной волокон около 30 нм. Сами гели были получены с использованием нанокристаллического диоксида церия. Таким образом, в работе представлены наноразмерные объекты и ее можно отнести к области нанотехнологий.

Фосфаты играют важную роль в природе, в том числе они являются главными источниками фосфора в земной коре, наиболее распространенными минералами являются апатиты: гидроксоapatит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  и фторапатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , а также фосфорит  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  [2]. Фосфаты также играют важную роль в биологических системах. Растворимые фосфаты (гидро- и дигидрофосфаты калия) формируют биологическую буферную систему, ответственную (вместе с белковыми буферными системами) за постоянство pH внутриклеточной жидкости. Труднорастворимые кальциевые соли: гидроксоapatит  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$  и карбонатапатит  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – составляют минеральную основу костной ткани [2].

В виде мелкодисперсного порошка гидрофосфат  $\text{CaHPO}_4$  используется как мягкий абразивный материал, входящий в состав зубных паст. Натриевые, кальциевые и аммонийные соли фосфорной кислоты являются высокоэффективными удобрениями, легко усваиваемыми растениями [2].

Для технологических применений особый интерес представляют ортофосфаты редкоземельных элементов – перспективные люминофоры и лазеры [3].

Среди редкоземельных элементов церий примечателен тем, что имеет 2 степени окисления: +3 и +4. Он имеет атомный номер 58, атомную массу 140.1, конфигурацию внешних

электронов  $4f15d16s2$ . Церий является первым представителем лантаноидов, поэтому его свойства несколько отличаются от других элементов. Водные растворы церия(IV) широко применяются в количественном анализе в качестве окислителя [4].

Ортофосфаты церия(III) – монацит  $\text{CePO}_4$  и рабдофан  $\text{CePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  существуют в виде природных минералов. Известны радиоактивные пляжи с чёрным песком, находящиеся в Бразилии, также на побережье Азовского моря. Они образованы монацитовым песком, который содержит в себе радиоактивный торий. Торий встраивается в структуру монацита и делает песок небезопасным [5].

Свойство матрицы монацита вмещать в себе посторонние элементы делает синтетический  $\text{CePO}_4$  перспективным сорбентом.

Синтетический и природный монацит, равно как и рабдофан подробно изучены с фундаментальной точки зрения и в плане практического применения. Согласно литературным данным, помимо использования в качестве эффективных сорбентов, они могут являться люминофорами, и даже компонентами солнцезащитных средств [6-8].

В свою очередь, ортофосфаты Ce(IV) практически не исследованы. Известно, что зачастую они формируются в аморфном виде, также существуют единичные представители кристаллических соединений. В основном ортофосфаты церия(IV) рассматривают в качестве ионообменных материалов.

*Целью* данной работы стало предложить потенциальные области применения аморфных и кристаллических ортофосфатов церия(IV).

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- Синтез аморфных церийсодержащих фосфорнокислых гелей, в том числе допированных тербием.
- Получение кристаллических ортофосфатов церия(IV) с использованием гелей в качестве прекурсоров.
- Анализ продуктов комплексом методов физико-химического анализа.
- Выявление у синтезированных продуктов ценных с точки зрения практического применения свойств.

### **Актуальность и новизна работы**

Информации в литературе об ортофосфатах церия(IV) по сравнению с ортофосфатами церия(III), особенно в области практических применений, относительно немного, при этом они также могут быть представлять интерес для промышленности. В ходе выполнения работы были проведены исследования, направленные на оценку перспективности применения полученных продуктов в составе солнцезащитной косметики – для этого впервые был выполнен анализ токсичности синтезированных материалов. Также было обнаружено, что допированные тербием ортофосфаты церия(IV) способны люминесцировать вследствие термического отжига. Таким образом, проведенное исследование позволяет предложить недопированные ортофосфаты церия(IV) для применения в качестве компонентов солнцезащитной косметики, а допированные – в термодатчиках.

## Основные результаты

В первую очередь готовили нанокристаллический  $\text{CeO}_2$  в качестве исходного реагента. Мы получали диоксид церия по следующей методике: гексагидрат нитрата церия (III) массой 6 г растворяли в 180 мл смеси изопропанол/вода в соотношении 1:1 по 90 мл каждого растворителя. Затем готовили 3 М раствор аммиака. Для этого к ~180 мл концентрированного аммиака добавляли воду до метки 900 мл. Затем раствор нитрата церия(III) в смеси изопропанол/вода добавляли с помощью капельной воронки в 3М раствор аммиака при перемешивании. По прошествии часа цвет поменялся с фиолетового на жёлтый.

Суспензию промывали 6 раз водой с использованием центрифугирования (15000 оборотов, 3 минуты) (рис. 1). Проверяли индикаторной бумагой pH раствора. Он был нейтральный, следовательно, аммиака не осталось в образце. Затем осадок высушивали при температуре 50 °С в течение суток. Высушенный порошок перетирали (рис. 1).



Рис.1. Промывка и сушка  $\text{CeO}_2$

Согласно данным рентгенофазового анализа дифрактограмма полученного порошка соответствует  $\text{CeO}_2$  (рис. 2) (PDF № 32-199).

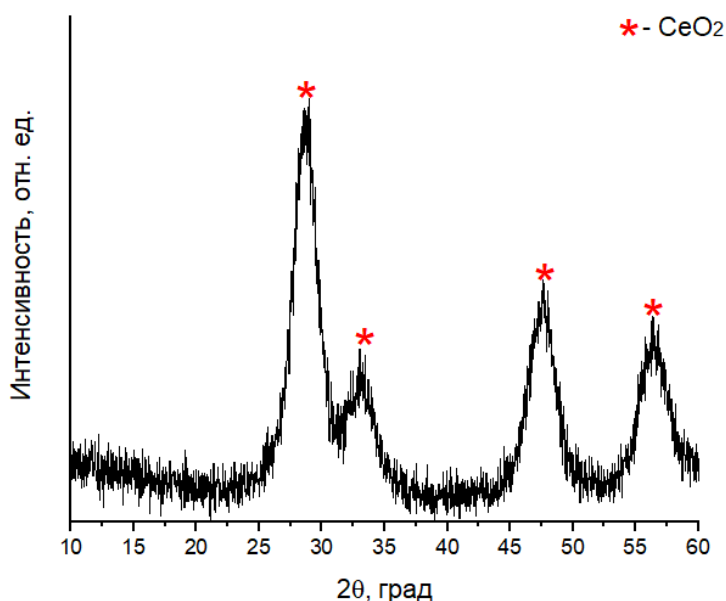


Рис.2. Дифрактограмма полученного диоксида церия

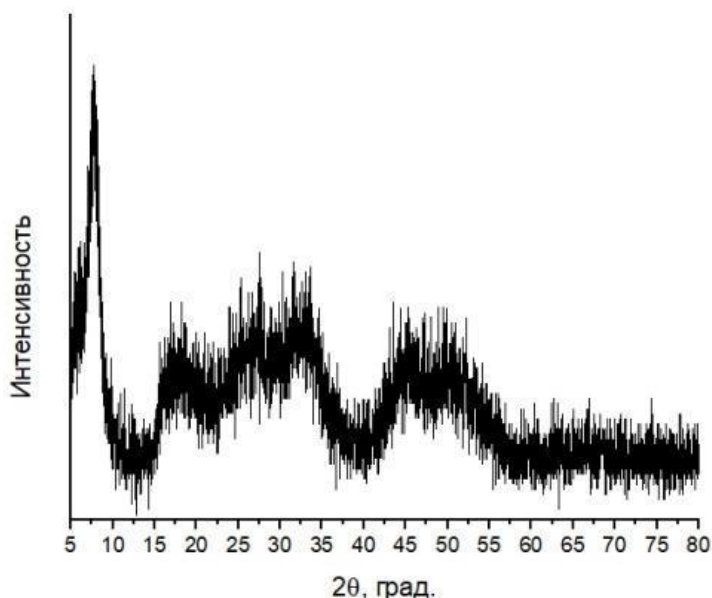
### **Аморфные ортофосфаты церия(IV)**

Для получения гелей ортофосфатов церия(IV) взвесили 0.172 г порошка  $\text{CeO}_2$  и растворили в 5 мл ортофосфорной кислоты. Раствор спустя ~1 ч почти обесцветился и стал слегка желтоватым. Раствор остудили и затем залили 35 мл воды при перемешивании, после чего он сразу загустел в виде геля. Для очистки геля от избытка ортофосфорной кислоты его поместили в диализную мембрану и меняли воду ежедневно в течение недели (рис. 3). Полученный промытый гель высушивали при  $60^\circ\text{C}$  в течение суток.



*Рис.3. Внешний вид полученного геля и его промывка диализом*

Согласно данным рентгенофазового анализа гель является преимущественно рентгеоаморфным (рис. 4).



*Рис.4. Дифрактограмма геля после диализа*

Высушенный гель исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Carl Zeiss Nvision 40. Электронный микроскоп предназначен для получения изображения поверхности объекта с высоким (до 0.4 нанометра) пространственным разрешением, также информации о составе, строении и некоторых других свойствах приповерхностных слоёв. Основан на принципе взаимодействия электронного пучка с исследуемым объектом [8]. Согласно данным растровой электронной микроскопии полученный гель имеет волокнистую микроструктуру (рис. 5).



Рис.5. Микроструктура геля

### **Кристаллические ортофосфаты церия(IV)**

Для получения кристаллического ортофосфата Ce(IV) исходный непромытый гель подвергли гидротермальной обработке. Для этого гель поместили в автоклав и поставили его в сушильный шкаф при 180°C на сутки. В результате гель превратился в мелкокристаллический осадок. Избыток кислоты удаляли из полученной суспензии декантацией. Потом высушили при 60°C, часть образца отожгли при 1150°C.

Согласно данным рентгенофазового анализа продукт гидротермальной обработки представляет собой гидроортофосфат церия(IV)  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ , а продукт отжига – монацит  $\text{CePO}_4$  (рис. 6).

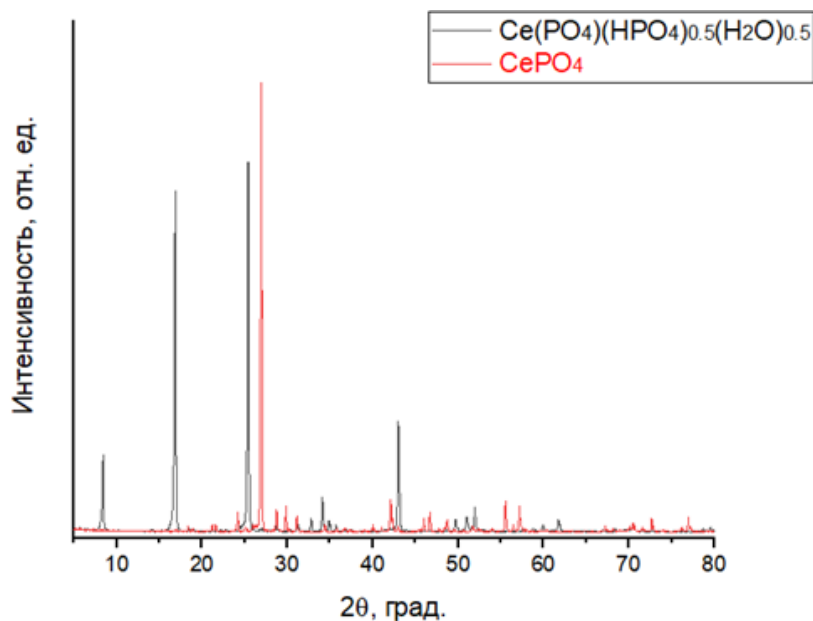


Рис.6. Рентгенофазовый анализ продуктов гидротермальной обработки и отжига

Согласно данным растровой электронной микроскопии гидроортофосфат Ce(IV) имеет пластинчатую микроструктуру, в результате отжига и превращения в монацит пластинчатый мотив сохраняется, но пластины состоят из ажурных агрегатов (рис. 7).

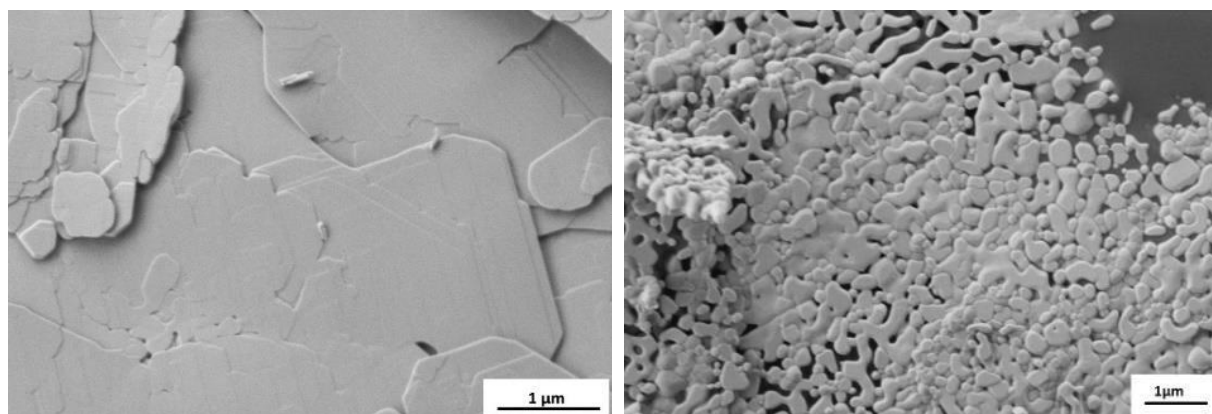


Рис.7. Микроструктура продукта гидротермальной обработки и отжига (слева направо)

### Перспективы применения в солнцезащитной косметике

Поскольку в литературе отмечается, что ортофосфаты церия(IV) обладают хорошими солнцезащитными характеристиками [10-11], мы решили изучить токсичность полученных продуктов (промытый высушенный гель, продукт гидротермальной обработки, монацит), поскольку такие данные в статьях не приводились. В то же время этот параметр является очень важным при оценке возможности применения веществ в косметике. Для определения токсичности мы использовали мезенхимальные стволовые клетки пульпы зуба. В первую очередь мы рассадили клетки по лункам планшета и оценили их количество. Затем при помощи сотрудников Института теоретической и экспериментальной биофизики РАН была подсчитана степень угнетения культуры после добавления наших образцов в различной концентрации. Результаты представлены на рис. 8. Ниже красной линии – токсичные концентрации, выше – действуют на клетки положительно.

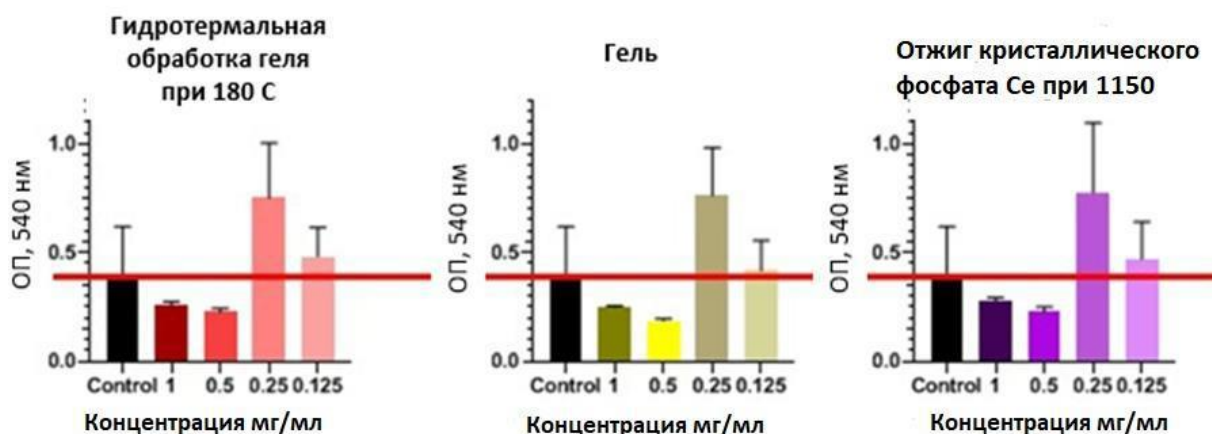


Рис.8. Результаты исследования токсичности

Можно видеть, что во всех случаях при малых концентрациях применение наших продуктов не вызывает токсичного эффекта на клетки, и даже оказывает положительное воздействие.

### Люминесцентные аморфные ортофосфаты церия (IV)

Взвесили 0.0108 г Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, предварительно рассчитав, что именно столько необходимо добавлять к 0.1 г CeO<sub>2</sub>, чтобы мольное содержание Tb составляло 10%. Получили гель по стандартной методике, затем промыли, высушили при 60°C.

Для выявления того, как будет меняться микроструктура в процессе отжига, мы отожгли

полученный гель при температурах 400, 600, 700, 800, 1000 °С. Оказалось, что после отжига все образцы не разрушились и сохранили свою форму. Образцы отожжённые при 400 и 600°С поменяли цвет на тёмно-бурый, а при 700°С и выше – на белый (рис. 9).

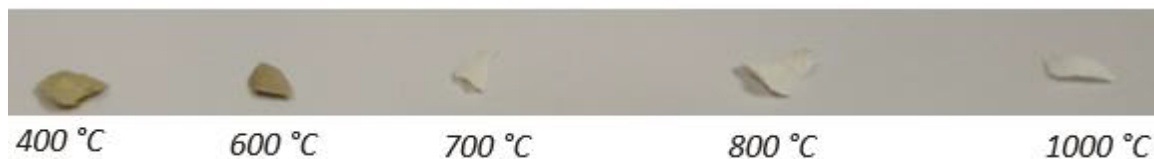


Рис.9. Гель с Tb, отожженный при различных температурах

Согласно данным растровой электронной микроскопии (рис. 10), образцы, отожжённые при 400°С и 600°С сохраняют свою волокнистую структуру. При 700°С начинают образовываться шарообразные комочки в узлах пересечений волокон. При 800-1000°С волокнистый мотив сохраняется, однако поверхность становится более пористой и состоит из «бусинок» вместо цельных волокон.

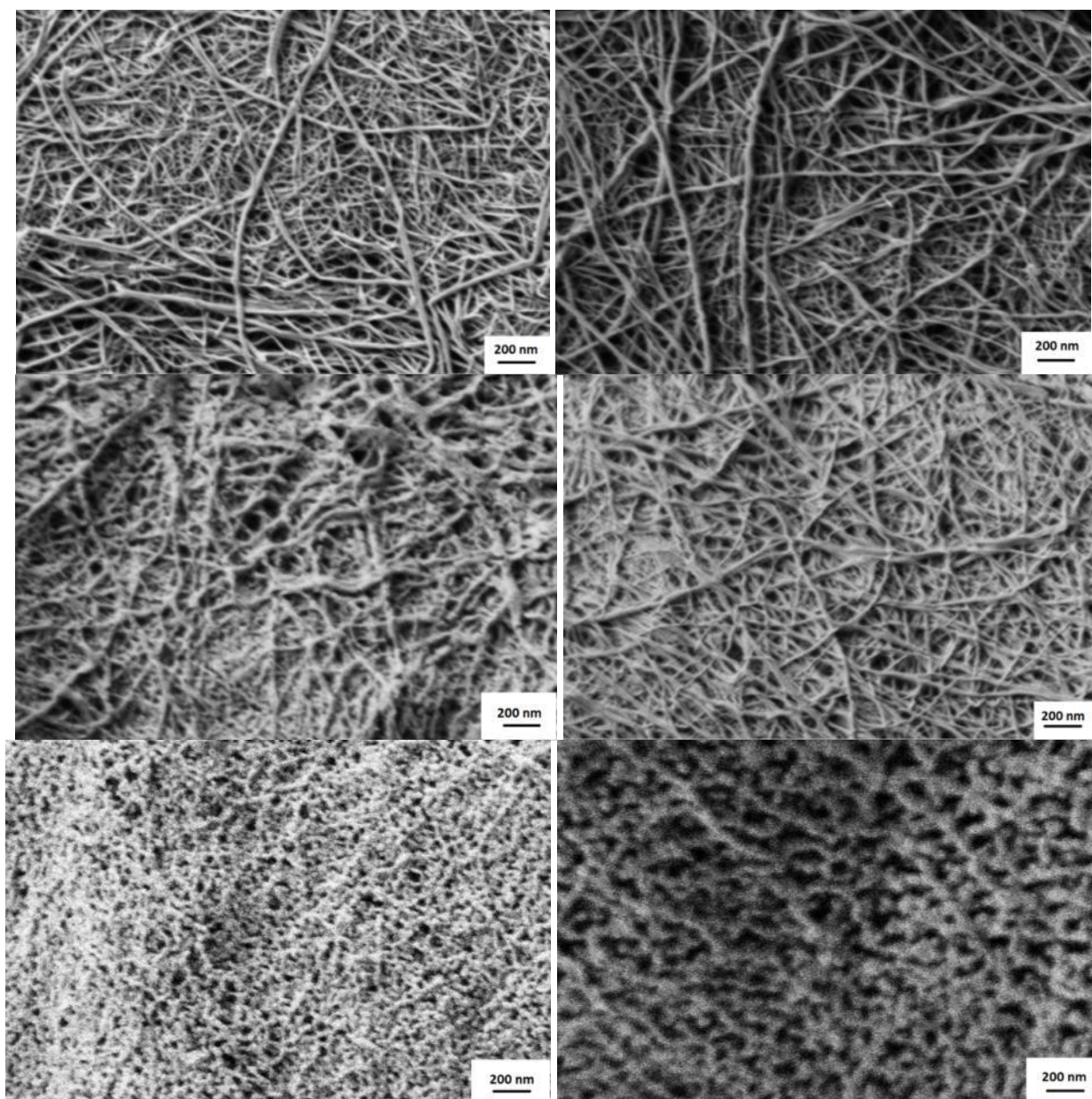
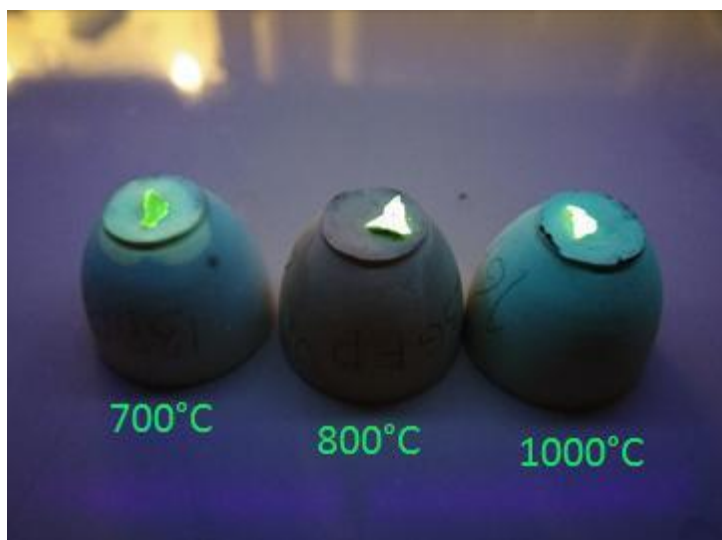


Рис.10. Микроструктура гелей (слева направо): до отжига, 400°С, 600°С, 700°С, 800°С, 1000°С

Облучили полученные образцы длинами волн 365 нм и 254 нм. Ни один образец не люминесцировал при 365 нм. При 254 нм люминесцировали образцы, отожжённые при 700°C и выше, причём, чем выше была температура отжига – тем сильнее яркость свечения при облучении (рис. 11).



*Рис.11. Образцы, отожжённые при 700°C и выше, люминесцируют при облучении длиной волны 254 нм*

Поскольку микроструктура гелей представлялась устойчивой как к механическим, так и температурным воздействиям, мы решили получить с помощью такого материала люминесцентную бумагу. Для этого приготовили ещё образец геля, допированного тербием, взболтали гель и поместили его в фильтр Шотта на установку, показанную на рис. 12.



*Рис.12. Получение плоского слоя геля – прототип бумаги*

При фильтрации промывали большим количеством воды, чтобы в образце не осталось лишней кислоты. Далее поставили фильтр с гелем в сушильный шкаф при 60°C на сутки. Получили тонкую плёнку высушенного геля. При отжиге при 700 °C плёнка не разрушилась (рис. 13) и светилась зеленым светом при облучении  $\lambda = 254$  нм (рис. 14).





Рис.13. Церийфосфатная бумага после сушки и после отжига при 700°C (слева направо)

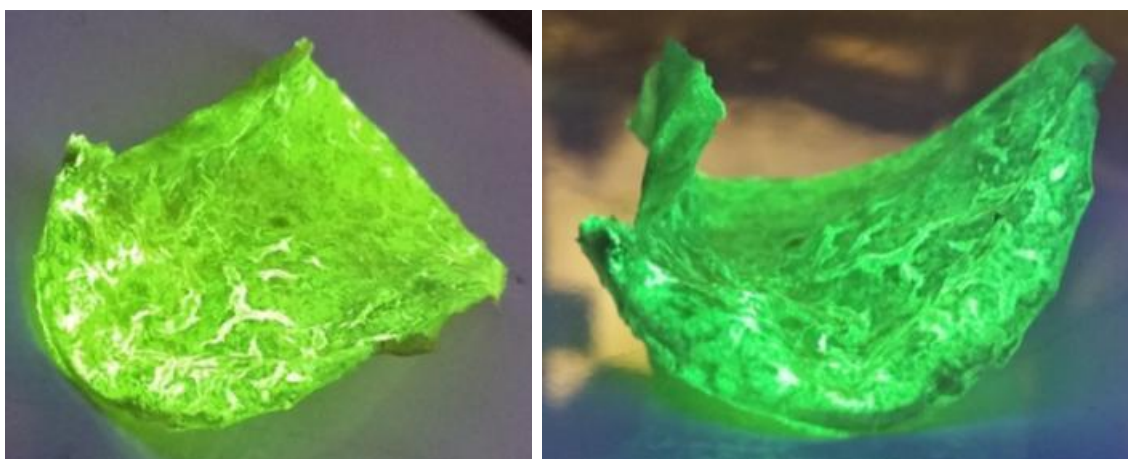


Рис.14. Люминесценция церийфосфатной бумаги, отожженной при 700°C, при облучении

#### **Люминесцентные кристаллические ортофосфаты церия (IV)**

Синтез геля проводили аналогичным образом, как описано в предыдущем разделе. Затем гель с тербием подвергали гидротермальной обработке при 180°C в течение суток. Полученную суспензию промывали и высушивали при 60°C. Часть образца отжигали при 700°C. Согласно данным растровой электронной микроскопии, микроструктура допированного кристаллического ортофосфата церия(IV) до и после отжига является неоднородной и состоит из пластин и круглых агрегатов, образованных вытянутыми частицами (рис. 15). Вероятно, такая микроструктура обусловлена неоднородностью продукта.

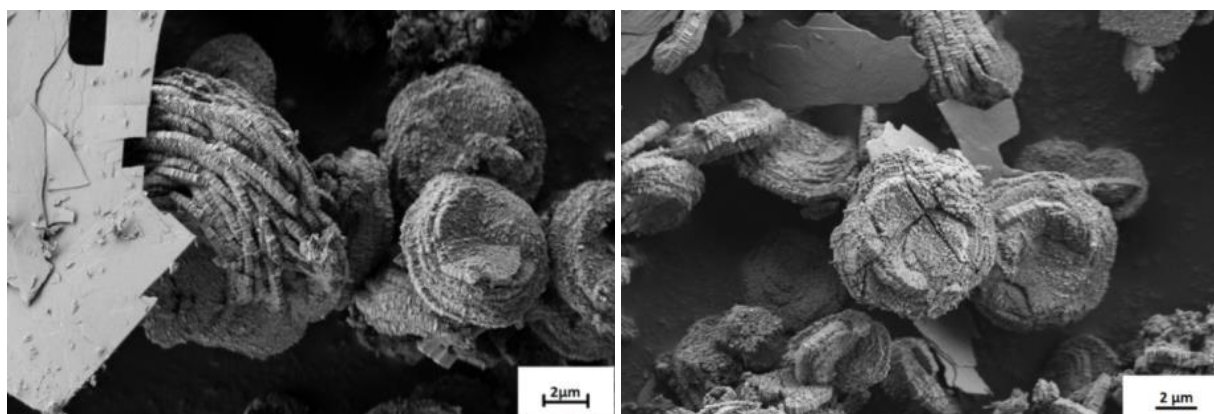


Рис.15. Микроструктура допированного кристаллического ортофосфата церия (IV) до и после отжига при 700°C (слева направо)

Как и аморфный ортофосфат церия(IV), кристаллический продукт отжига люминесцировал при облучении  $\lambda = 254$  нм (рис. 16).



*Рис.16. Люминесценция отожженного кристаллического ортофосфата церия (IV)*

Таким образом, показано, что добавление  $Tb_4O_7$  на стадии приготовления церийсодержащего фосфорнокислого раствора не влияет на последующий процесс гелирования, а получаемые аморфный и кристаллический продукты не обладают люминесцентными свойствами. Однако их отжиг при температурах свыше  $700^\circ C$  приводит к формированию продуктов, люминесцирующих зеленым светом при облучении длиной волны 254 нм. По всей видимости, это связано с тем, что при таких температурах начинает образовываться Ce(III). Возникновение люминесцентных свойств у допированных фосфатов церия(IV) при изменении температуры окружающей среды позволяет рассматривать полученные продукты в качестве перспективных термодатчиков.

#### **Выводы, заключение, перспективы**

Проведена оценка токсичности синтезированных аморфного церийсодержащего фосфорнокислого геля, кристаллического гидроортофосфата церия(IV) и монацита  $CePO_4$ . Показано, что при малых концентрациях продукты синтеза не вызывают токсичного эффекта на клетки пульпы зуба.

Показано, что синтезированные аморфный и кристаллический ортофосфаты церия(IV), допированные тербием, обладают люминесцентными свойствами. Выявлено, что микроструктура допированных волокнистых аморфных церийсодержащих фосфорнокислых гелей стабильна до  $800^\circ C$ . Разработан способ получения люминесцентной церийфосфатной бумаги.

Предложены потенциальные области применения аморфных и кристаллических ортофосфатов церия(IV) – солнцезащитная косметика и люминесцентные термодатчики на высокие температуры.

## Список цитированных источников

1. Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов // <https://thesaurus.rusnano.com/wiki/article1377>
2. Ю.Д.Третьяков, Л.И.Мартыненко, А.Н.Григорьев, А.Ю.Цивадзе Неорганическая химия, Том 2 для химических факультетов государственных университетов // М.: "Химия" – 2001 – С. 208-213.
3. Осипов Александр Владимирович. Синтез и физико-химические свойства наноразмерных ортофосфатов РЗЭ // Санкт-Петербург – 2015 – С. 11.
4. Гринвуд Н.Н., Эрншо А. Химия элементов. Том 1 // Бином, Москва - 2008 – С. 546-562
5. Livejournal [электронный ресурс]. – режим доступа: <https://gadgethackwrnch.livejournal.com/1875.html>, свободный. 10
6. W. Di, X. Wang, and X. Ren. Nanocrystalline CePO<sub>4</sub>:Tb as a novel oxygen sensing material on the basis of its redox responsive reversible luminescence // Nanotechnology – 2010 – V. 21 – № 7.
7. J. F. De Lima and O. A. Serra. Cerium phosphate nanoparticles with low photocatalytic activity for UV light absorption application in photoprotection // Dye. Pigment., –2013– V. 97 – № 2 – P. 291–296.
8. J. F. Lima, P. C. De Sousa Filho, and O. A. Serra. Single crystalline rhabdophane-type CePO<sub>4</sub> nanoparticles as efficient UV filters // Ceram. Int., – 2016 – V. 42 – № 6 – P. 7422–7431.
9. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Ф. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ // М.: Мир, – 1984 – 303 с.
10. T. Sato, C. Sato, and S. Yin. Optimization of Hydrothermal Synthesis of Plate-Like Hydrated Cerium Phosphates and Their Photochemical Properties // Phosphorus Res. Bull., – 2008 – V. 22 – P. 17–21.
11. T. Sato and S. Yin. Morphology Control of Cerium Phosphates for UV-Shielding Application // Phosphorus Res. Bull., – 2010 – V. 24 – P. 43–48.