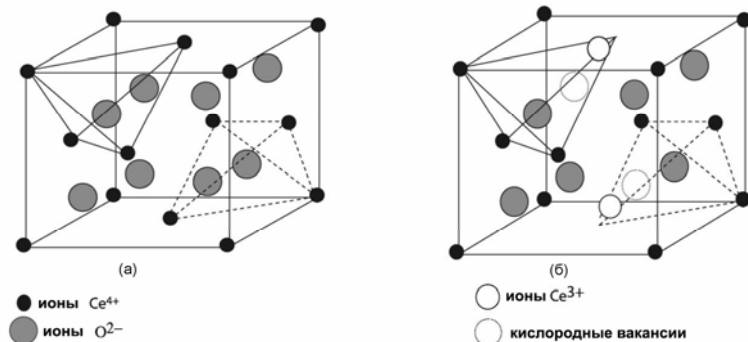
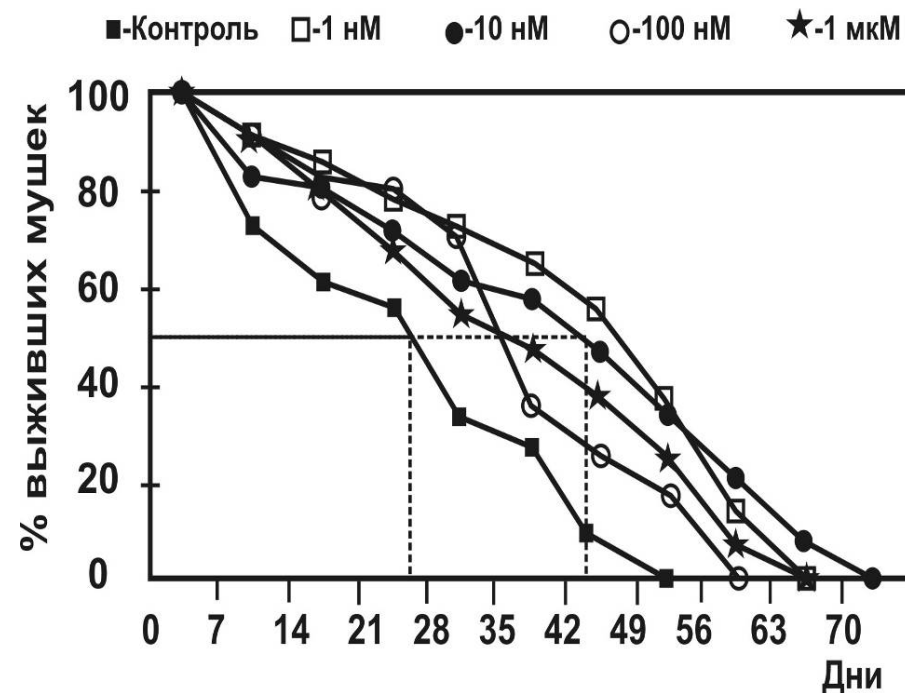

*Функциональные наноматериалы на
основе диоксида церия: механизмы
формирования, структура, свойства*

В.К. Иванов, А.Е. Баранчиков, О.С. Иванова, Г.П. Копица

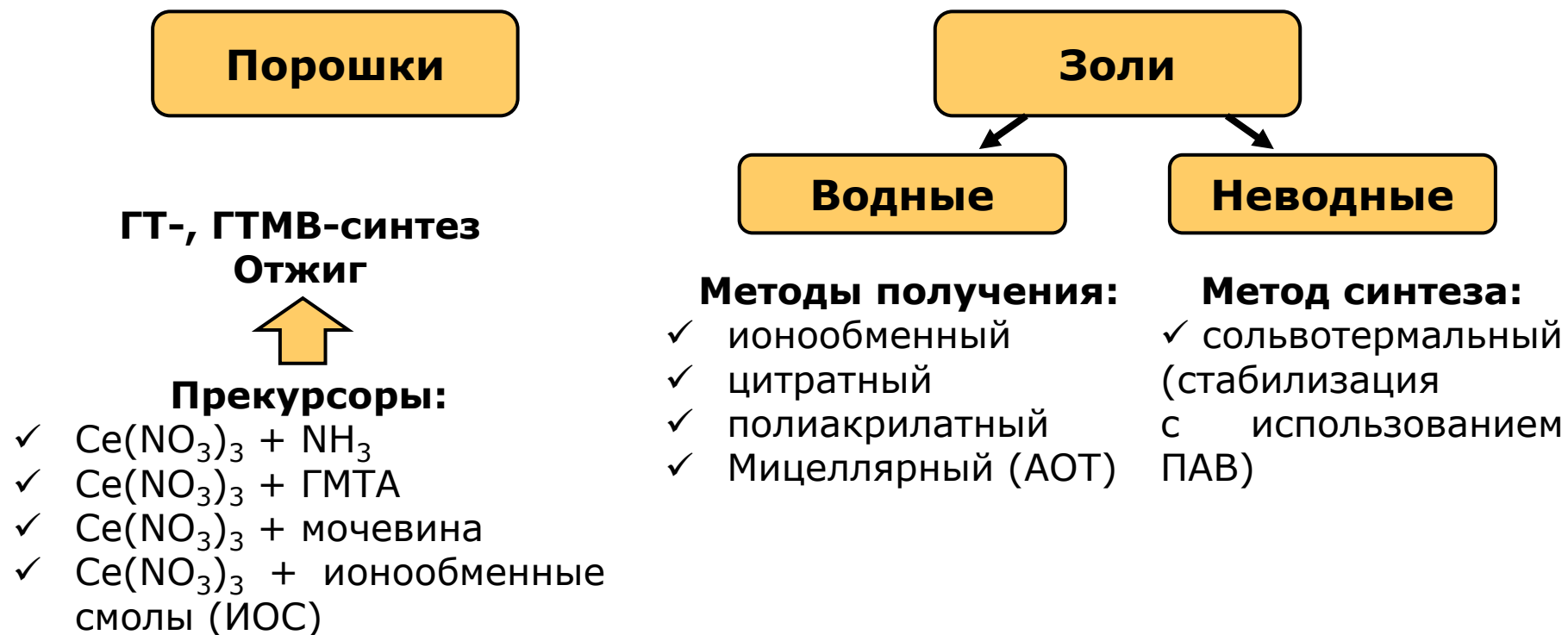


NB: нанокристаллическому диоксиду церия (CeO_2) присуща высокая кислородная нестехиометрия, обуславливающая его способность связывать активные формы кислорода (в т.ч. радикалы); способность многократно участвовать в редокс-процессах

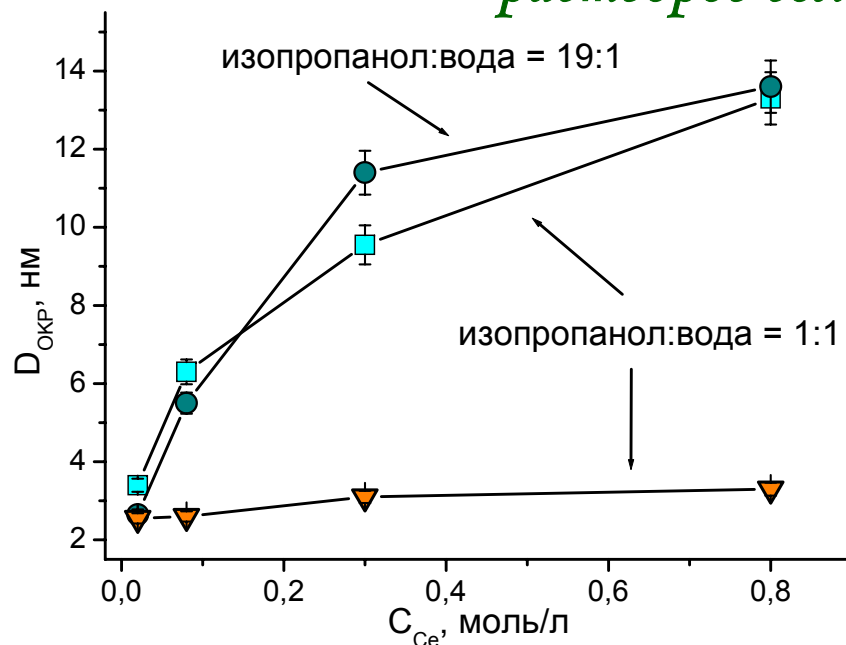
- ✓ защита от УФ-облучения;
- ✓ радиопротекторные применения;
- ✓ антиоксидантное действие, приводящее к увеличению продолжительности жизни микро- и макроорганизмов;
- ✓ защита от воздействия радикалов любого происхождения;
- ✓ применение в терапии злокачественных опухолей;
- ✓ противовирусная активность.



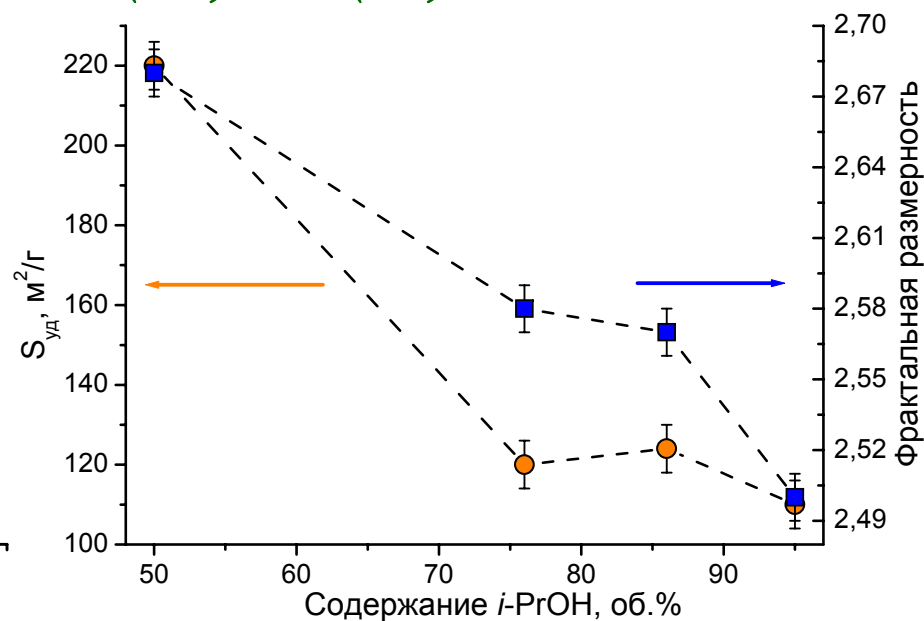
Разработанные методы синтеза диоксида церия



Синтез нанопорошков диоксида церия методом быстрого осаждения из водных и водно-спиртовых растворов солей Ce(III) и Ce(IV)



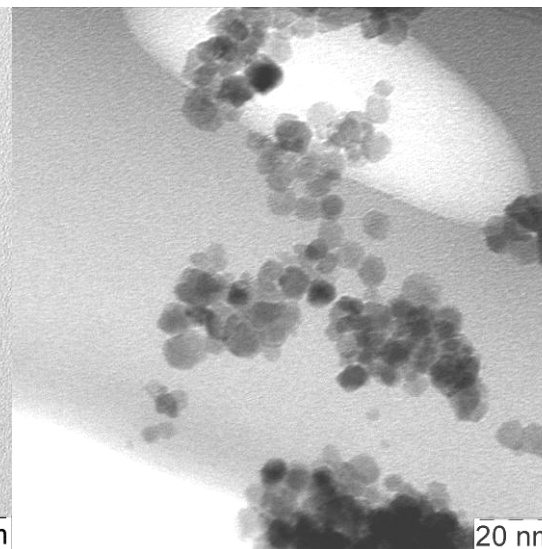
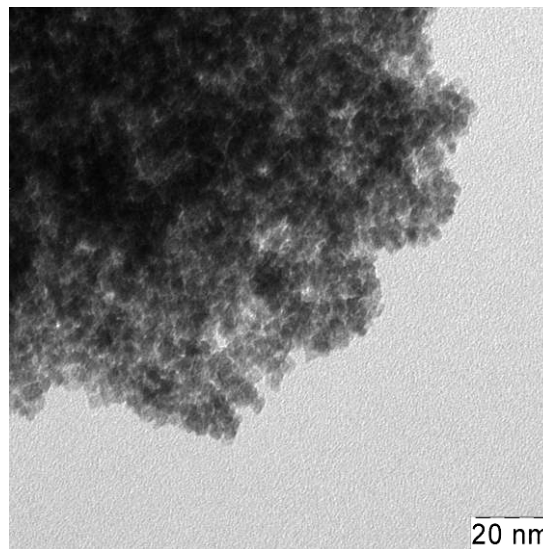
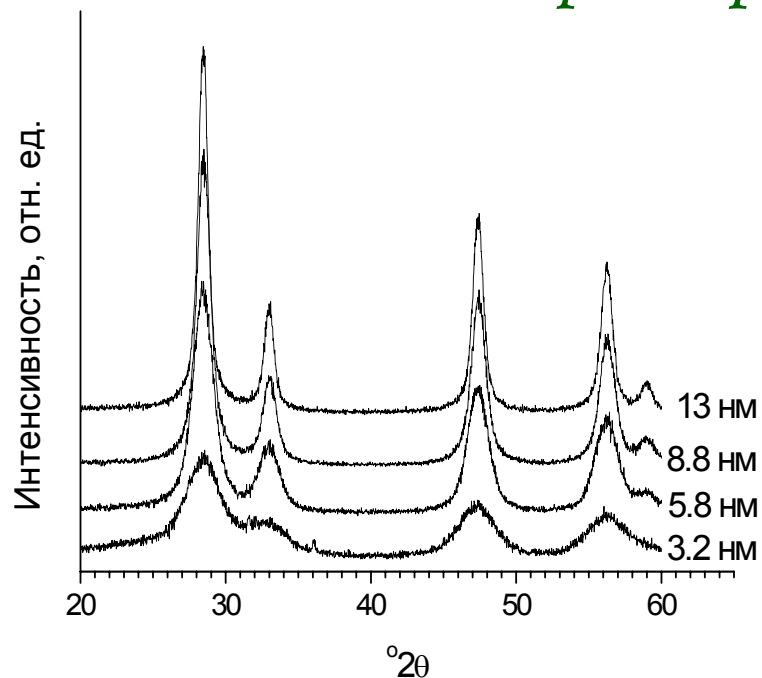
Зависимость величин $D_{\text{ОКР}}$ CeO_{2-x} от концентрации исходных растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$.



Зависимость удельной поверхности CeO_{2-x} от содержания *i*-PrOH в исходных растворах $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

NB: возможность направленного изменения размеров частиц и характера их агрегации.

Синтез нанопорошков диоксида церия методом быстрого осаждения из водных и водно-спиртовых растворов солей Ce(III) и Ce(IV)



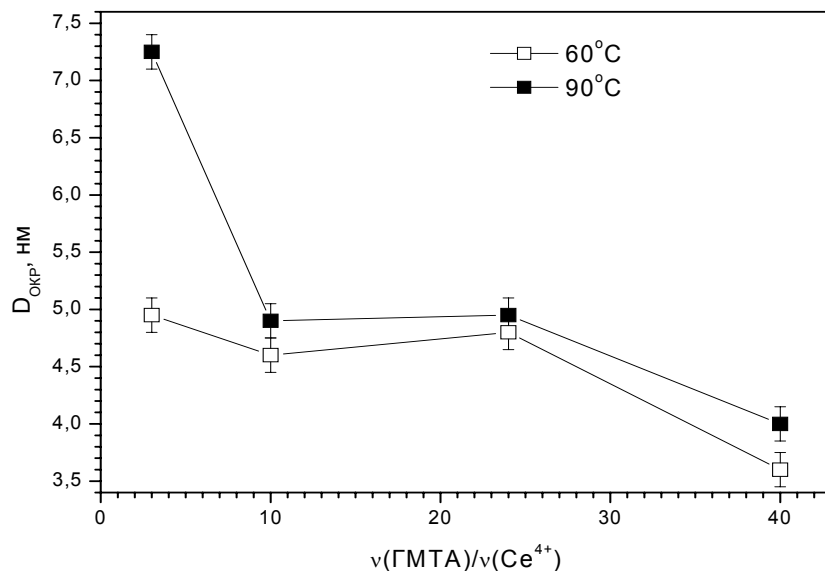
Дифрактограммы образцов CeO_{2-x} с различными размерами частиц, полученных осаждением из 0.02, 0.08, 0.3 и 0.8 М растворов Ce(NO₃)₃.

Микрофотографии нанопорошков CeO_{2-x}, полученных осаждением из 0.08 М (а) и 0.8 М (б) растворов Ce(NO₃)₃ в водно-изопропанольной смеси (1:1).

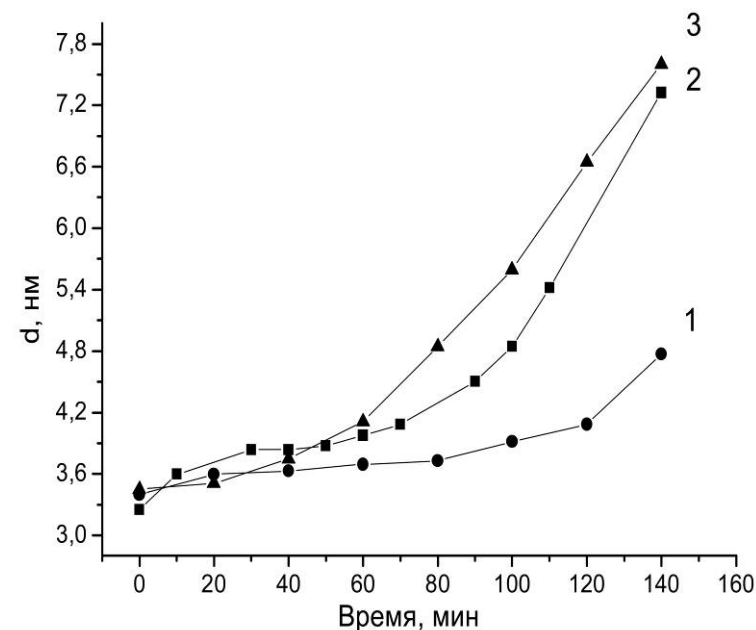
Синтез нанопорошков диоксида церия методом гомогенного осаждения из водных растворов солей Ce(III) и Ce(IV)

**Основные параметры, влияющие на размер
частиц CeO_{2-x} при синтезе методом
гомогенного осаждения:**

- ✓ температура синтеза
- ✓ продолжительность синтеза
- ✓ концентрация и мольное соотношение Ce/ГМТА

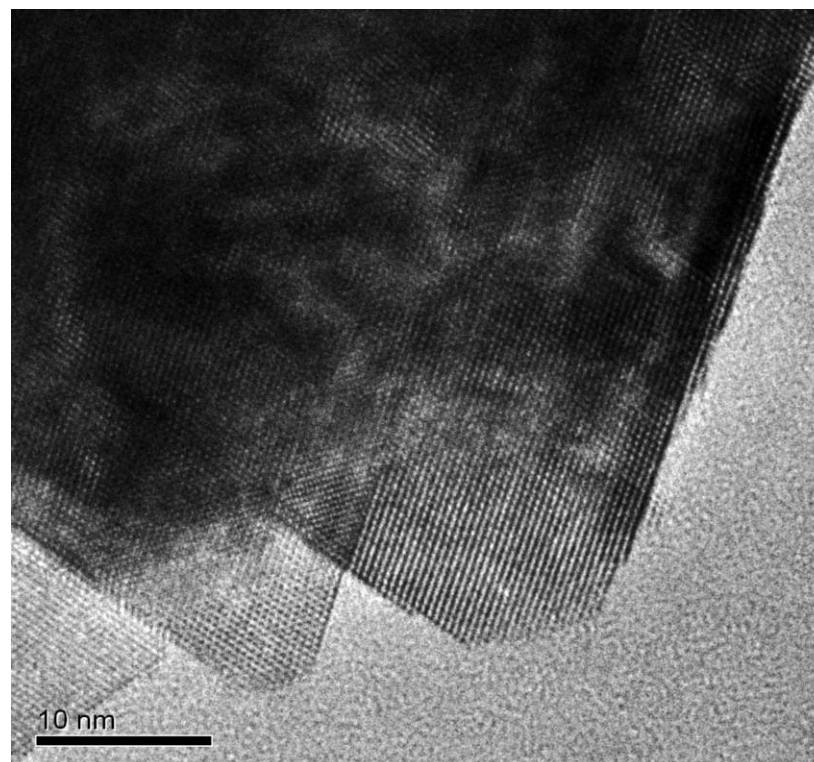
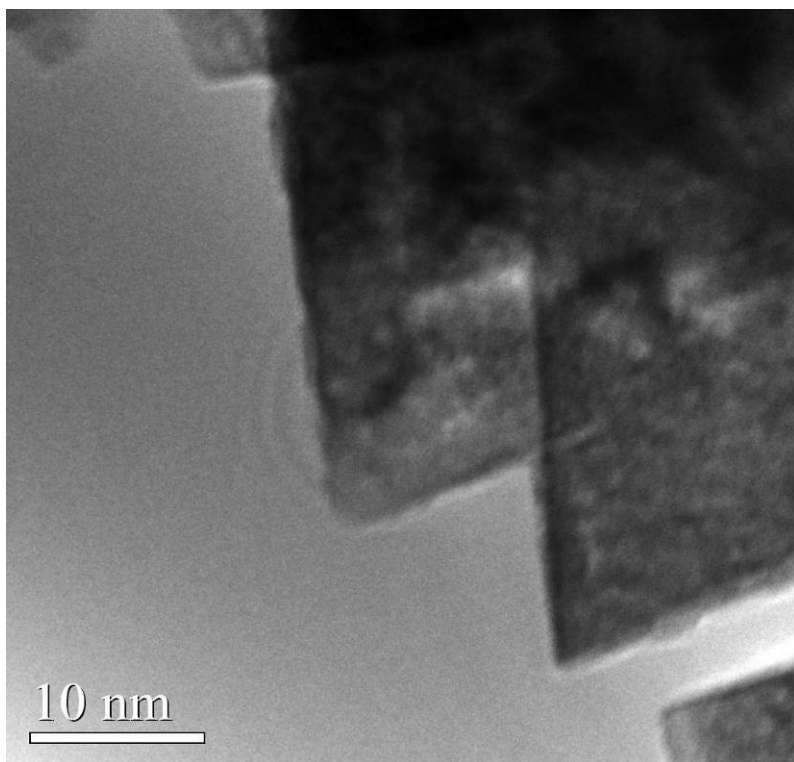


Зависимость размеров ОКР CeO_{2-x} от мольного соотношения Ce(IV)/ГМТА при 60°C (□) и 90°C (■).



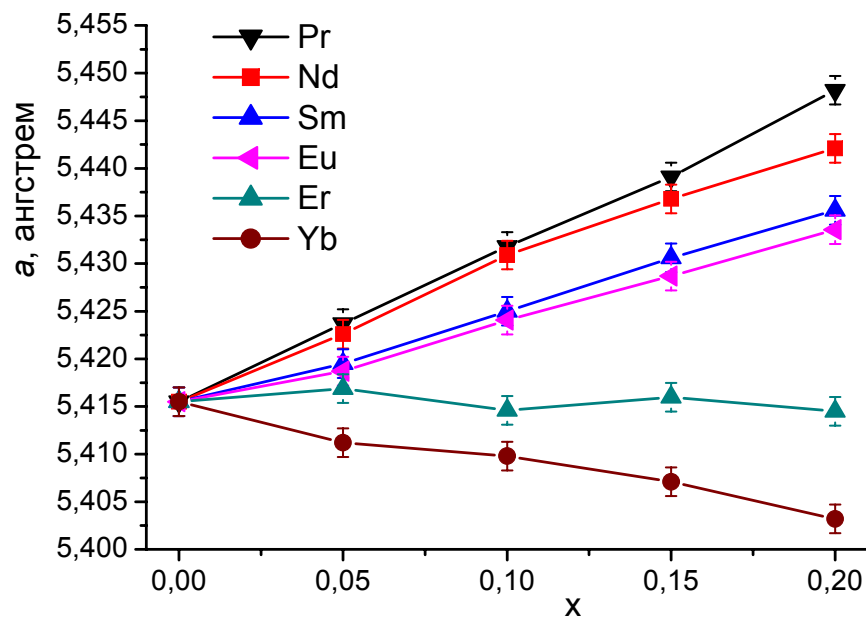
Зависимость диаметра частиц CeO_{2-x} от продолжительности синтеза при 60°C для растворов с разной концентрацией нитрата церия(III) (1 - 0.1, 2 - 0.08, 3 - 0.06М).

*Синтез нанопорошков диоксида церия методом
гомогенного осаждения из водных растворов солей Ce(III) и Ce(IV)*

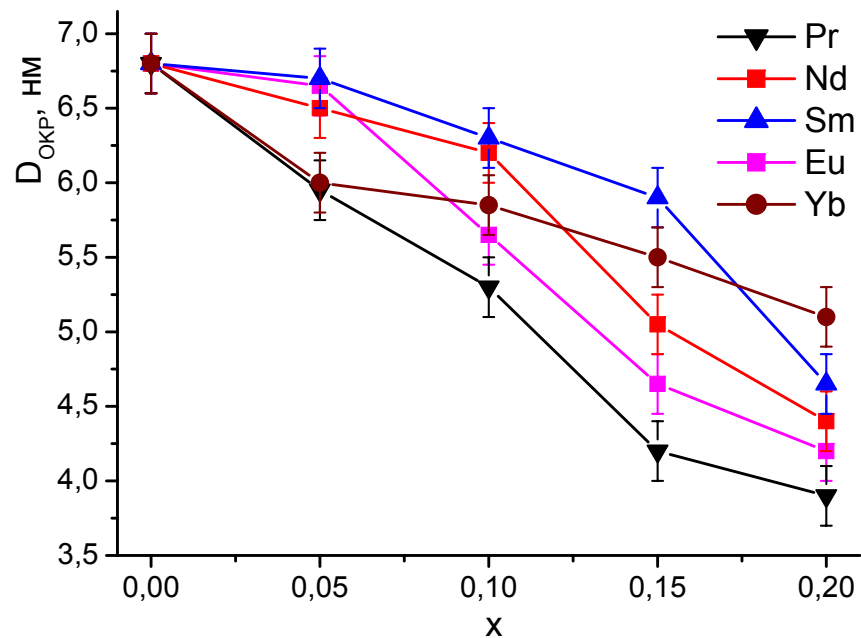


Взаимно ориентированные ультратонкие нанопластины CeO_{2-x} .

Синтез нанопорошков твердых растворов на основе диоксида церия методом гомогенного осаждения

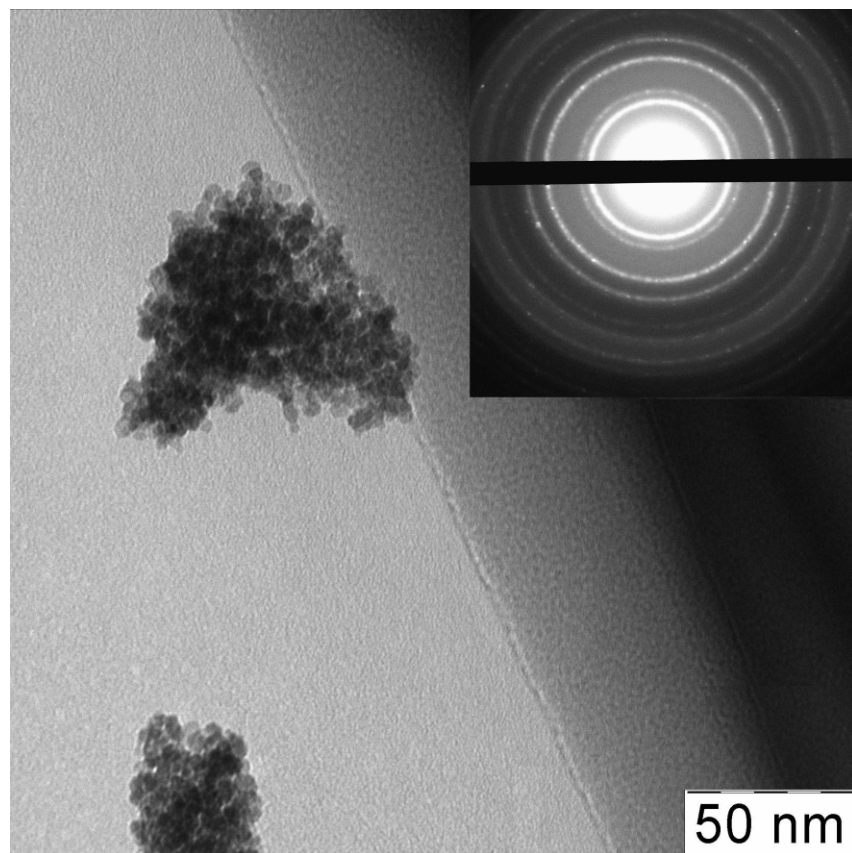


Зависимости параметров элементарных ячеек твердых растворов $Ce_{1-y}R_yO_{2-x}$ от содержания допантов.

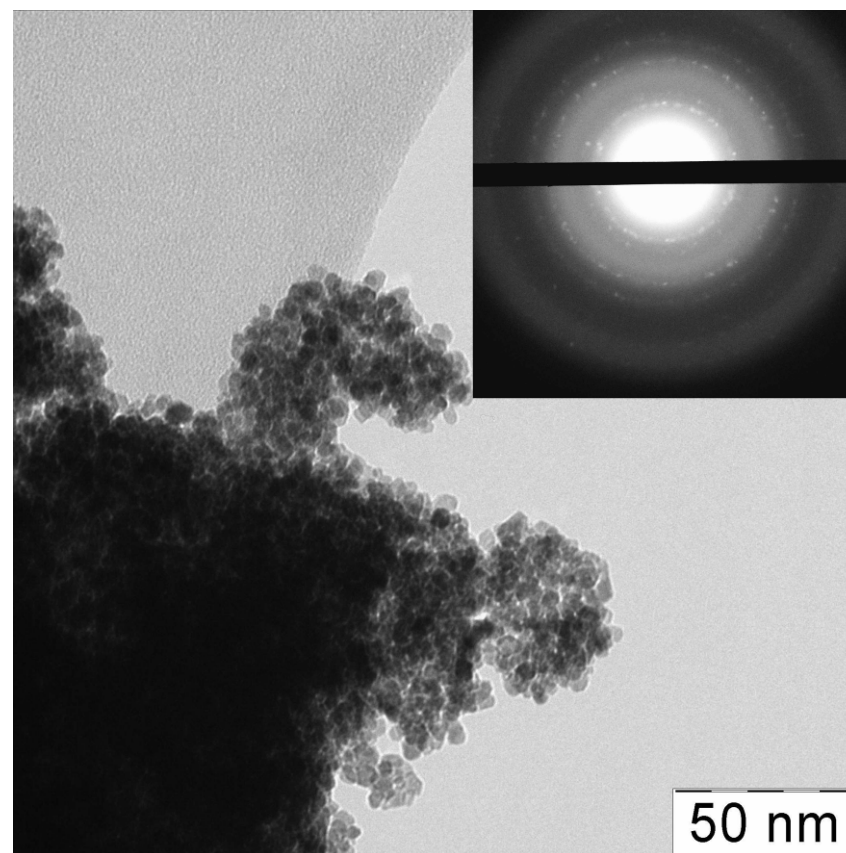


Зависимости размеров наночастиц твердых растворов $Ce_{1-y}R_yO_{2-x}$ от содержания допантов.

*Синтез нанопорошков твердых растворов на основе диоксида церия
методом гомогенного осаждения*



(a)



(б)

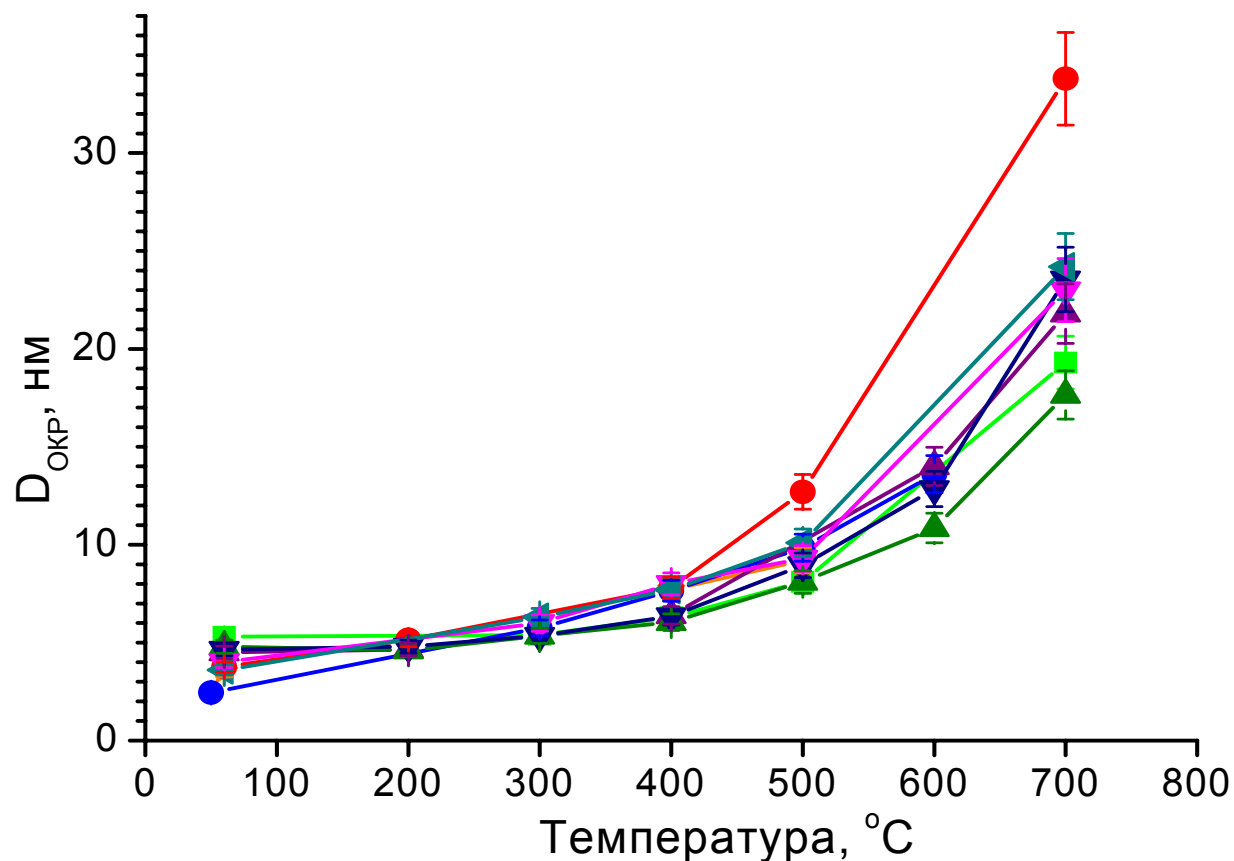
Микрофотографии образцов $\text{Ce}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ (a), $\text{Ce}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ (б).

*Синтез нанопорошков твердых растворов на основе диоксида церия
методом гомогенного осаждения*

Допант	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Er	Yb
Содержание допанта (номинальное/ по данным РСМА/ по данным лазерной масс- спектрометрии*)	0,05/ 0,05/ 0,05	0,05/ -/ 0,04	0,05/ -/ 0,04	0,05/ 0,04/ 0,05	0,05/ 0,05/ 0,05	0,05/ 0,04/ 0,05	0,05/ 0,04/ 0,06
	0,10/ 0,10/ 0,09	0,10/ -/ 0,09	0,10/ -/ 0,10	0,10/ 0,08/ 0,09	0,10/ 0,09/ 0,10	0,10/ 0,08/ 0,10	0,10/ 0,09/ 0,10
	0,15/ 0,14/ 0,15	0,15/ -/ 0,14	0,15/ -/ 0,14	0,15/ 0,14/ 0,15	0,15/ 0,15/ 0,15	0,15/ 0,13/ 0,14	0,15/ 0,14/ -
	0,20/ 0,18/ 0,19	0,20/ -/ 0,20	0,20/ -/ 0,19	0,20/ 0,18/ 0,19	0,20/ 0,18/ 0,20	0,20/ 0,18/ 0,20	0,20/ 0,18/ 0,19

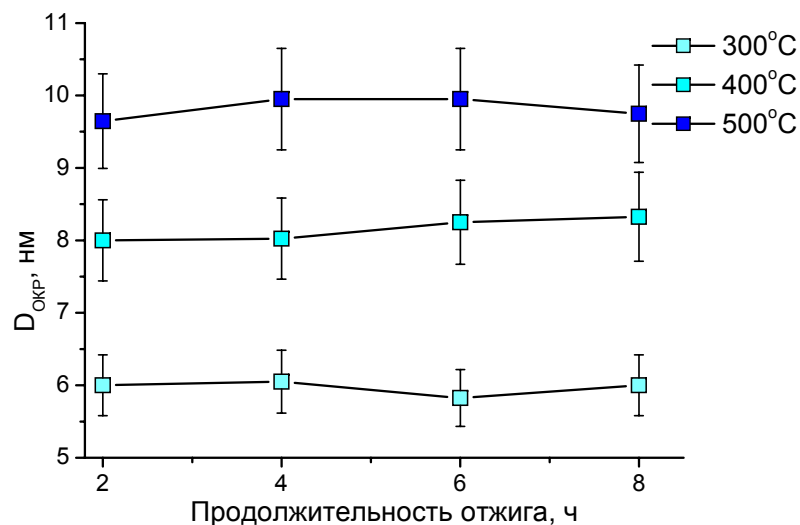
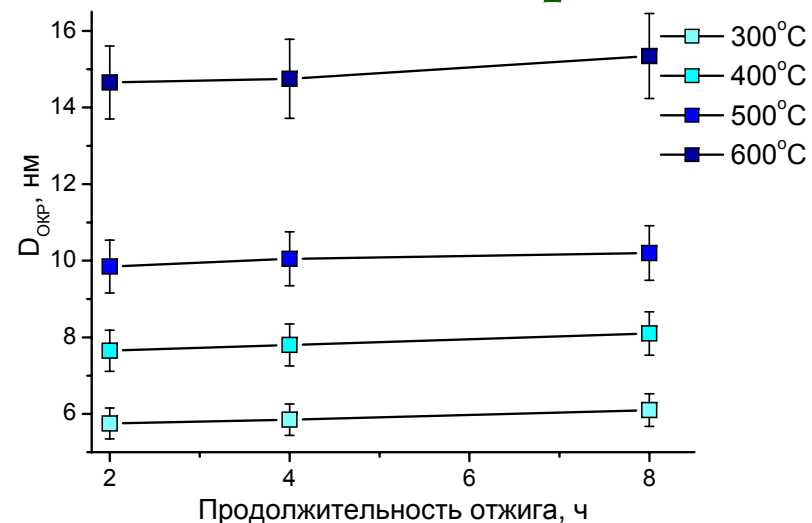
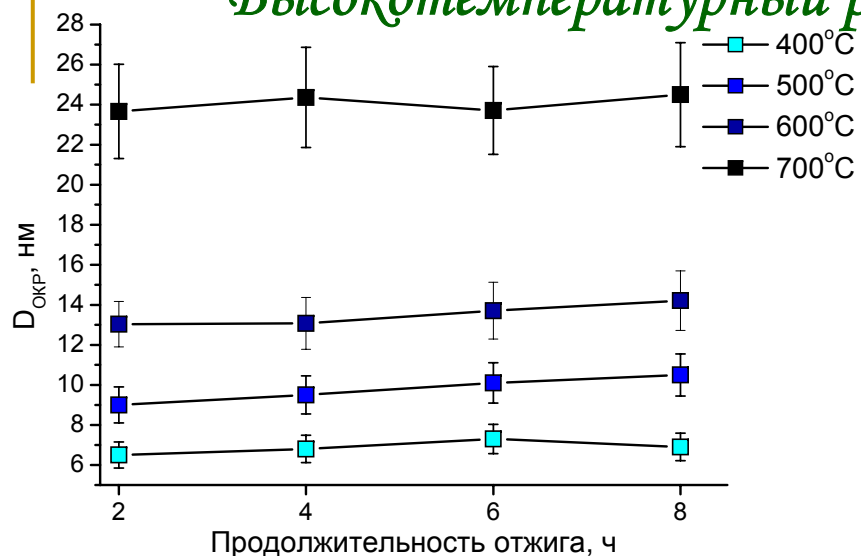
NB: аналогичным методом были получены соединения более сложного состава (например, $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Eu}_y\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Eu}_y\text{O}_{2-\delta}$).

Высокотемпературный рост наночастиц диоксида церия



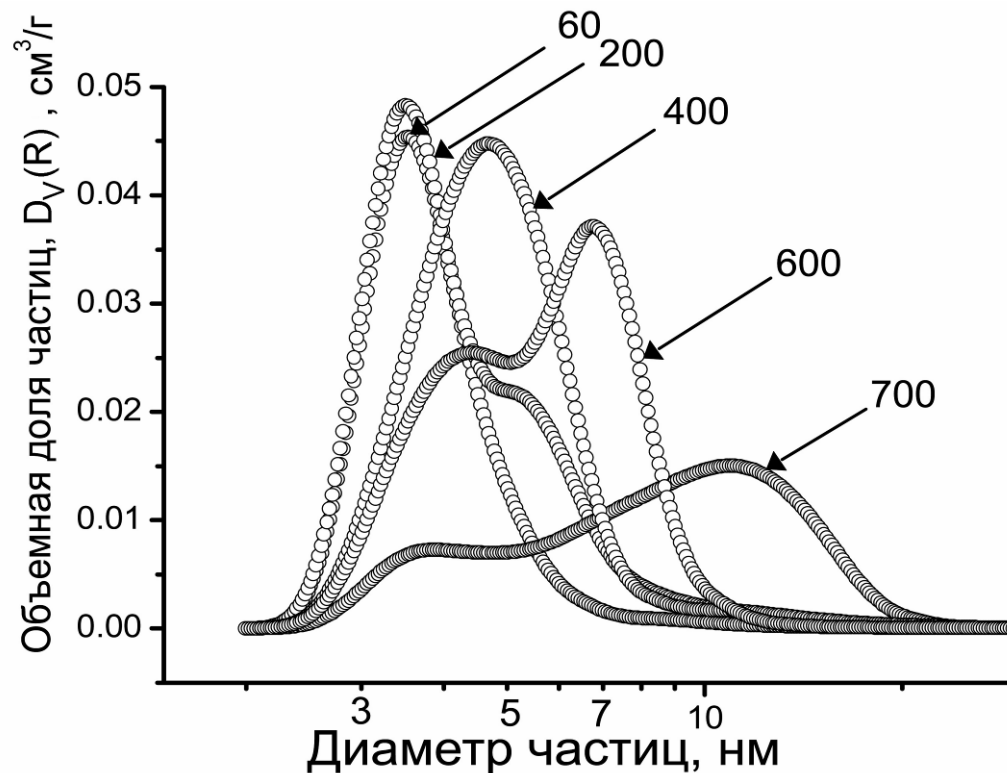
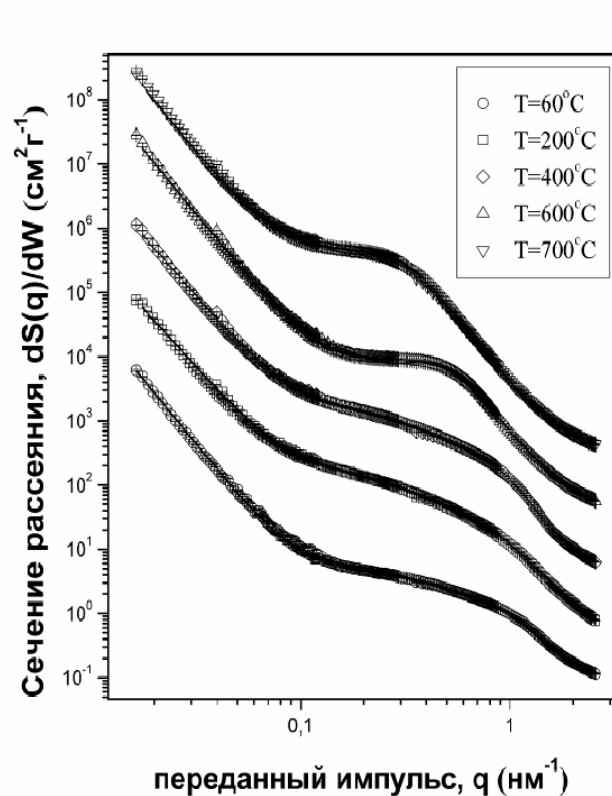
Зависимости размеров ОКР CeO_{2-x} от температуры отжига для образцов, синтезированных с применением различных методов быстрого и гомогенного осаждения.

Высокотемпературный рост наночастиц диоксида церия



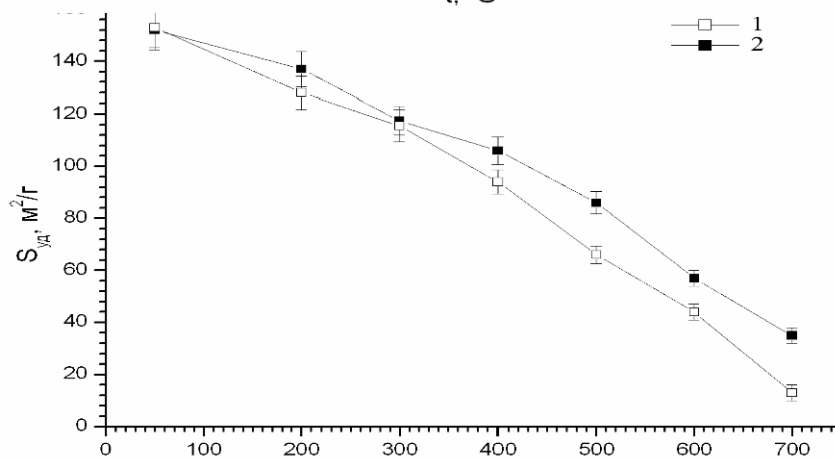
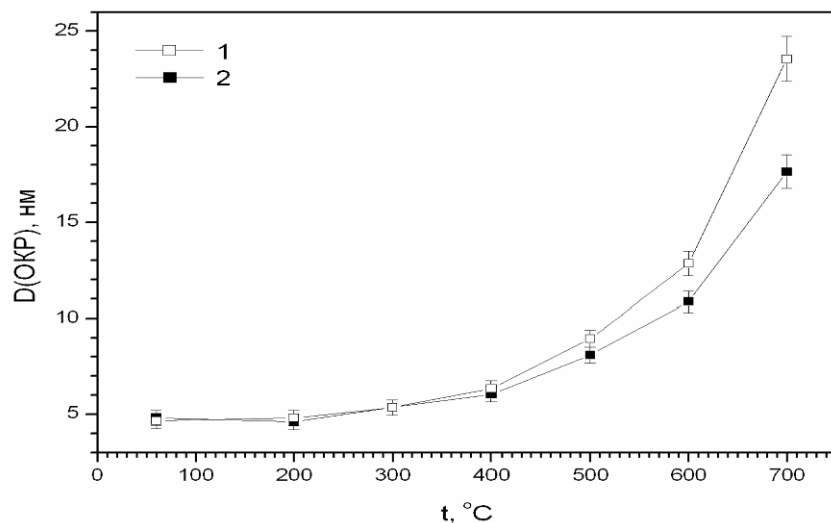
Зависимости размеров ОКР CeO_{2-x} от температуры и продолжительности отжига для образцов с различной предысторией.

Высокотемпературный рост наночастиц диоксида церия

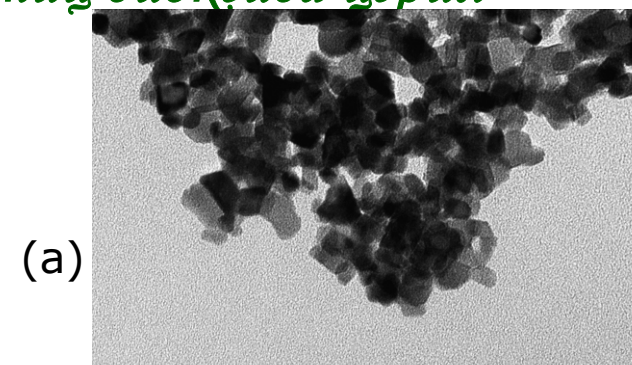


Распределения частиц по размерам для образцов CeO_{2-x} , синтезированных быстрым осаждением из раствора нитрата церия(III) и отожженных при различных температурах.

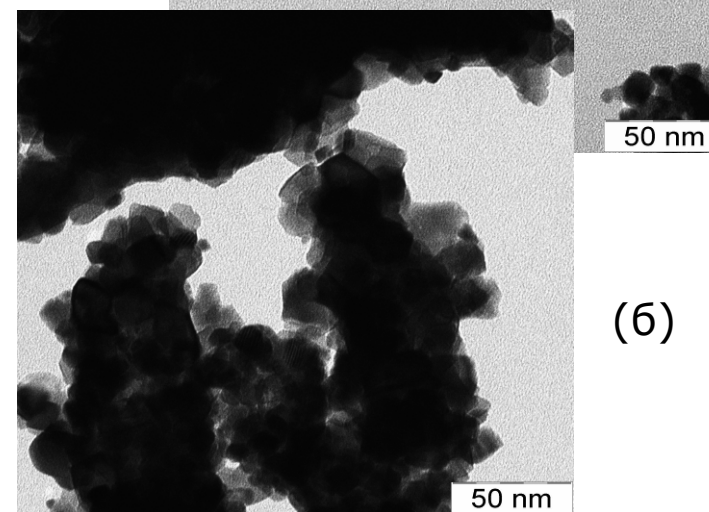
Высокотемпературный рост наночастиц диоксида церия



Зависимости $D_{\text{ОКР}}$ (а) и $S_{\text{уд}}$ (б) от температуры отжига для контрольных (1) и криохимических (2) образцов



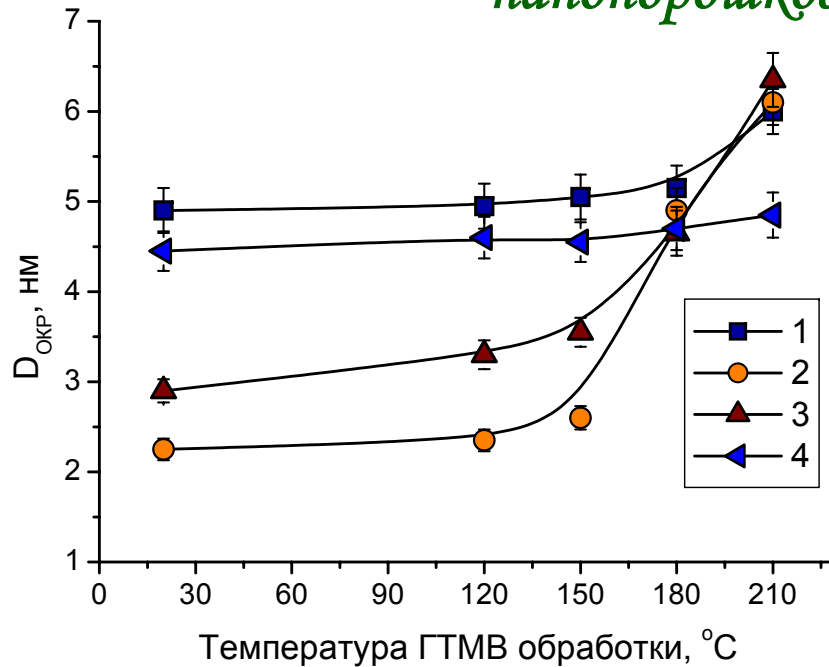
(а)



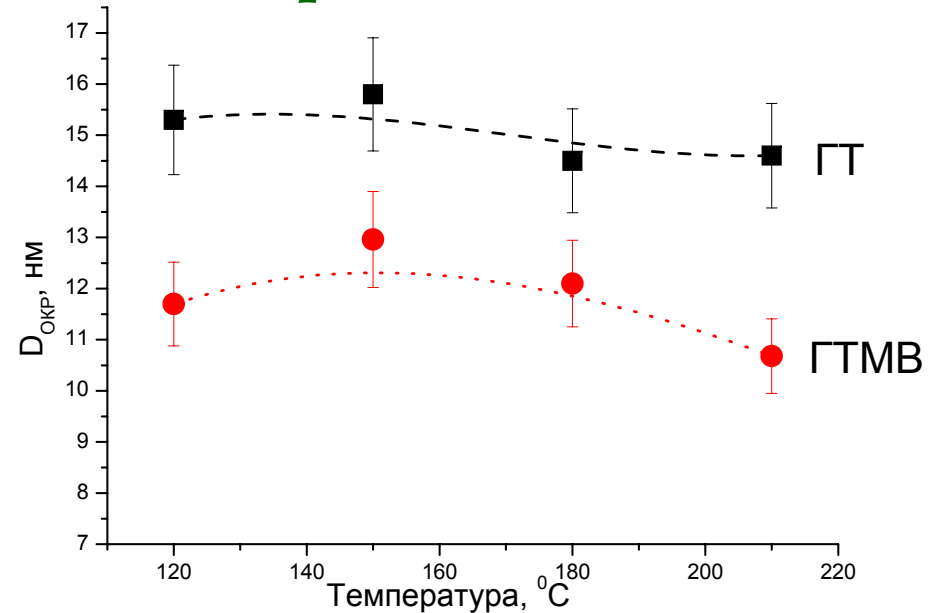
(б)

Образцы CeO_{2-x} , полученные отжигом при 700°C (а – криохимический, б – контрольный).

Гидротермальный и гидротермально-микроволновой синтез нанопорошков диоксида церия



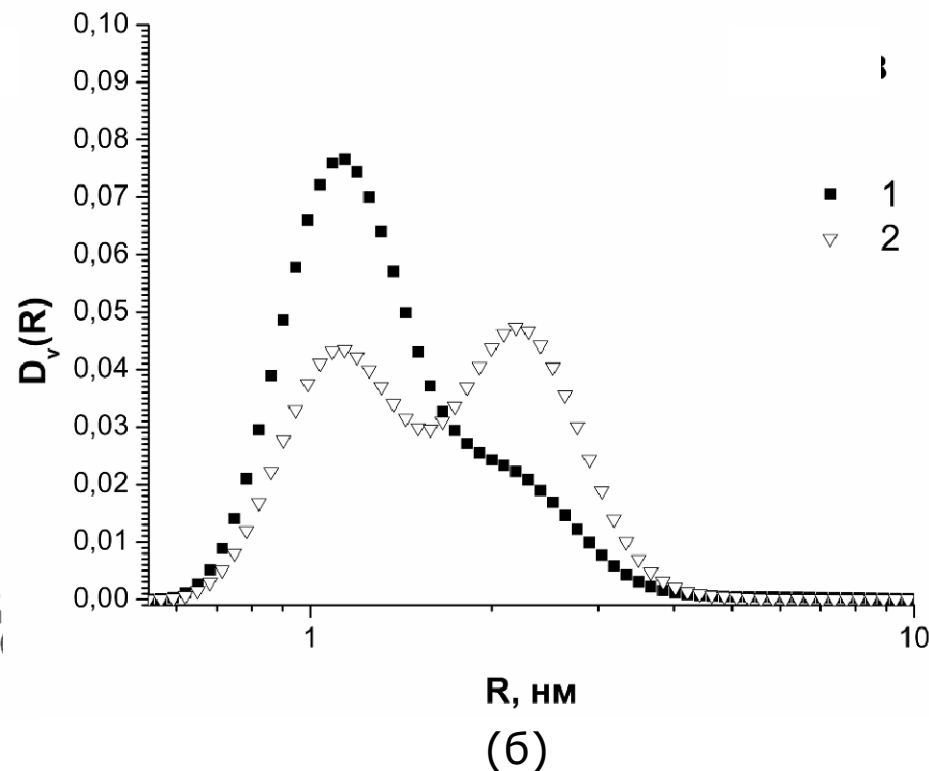
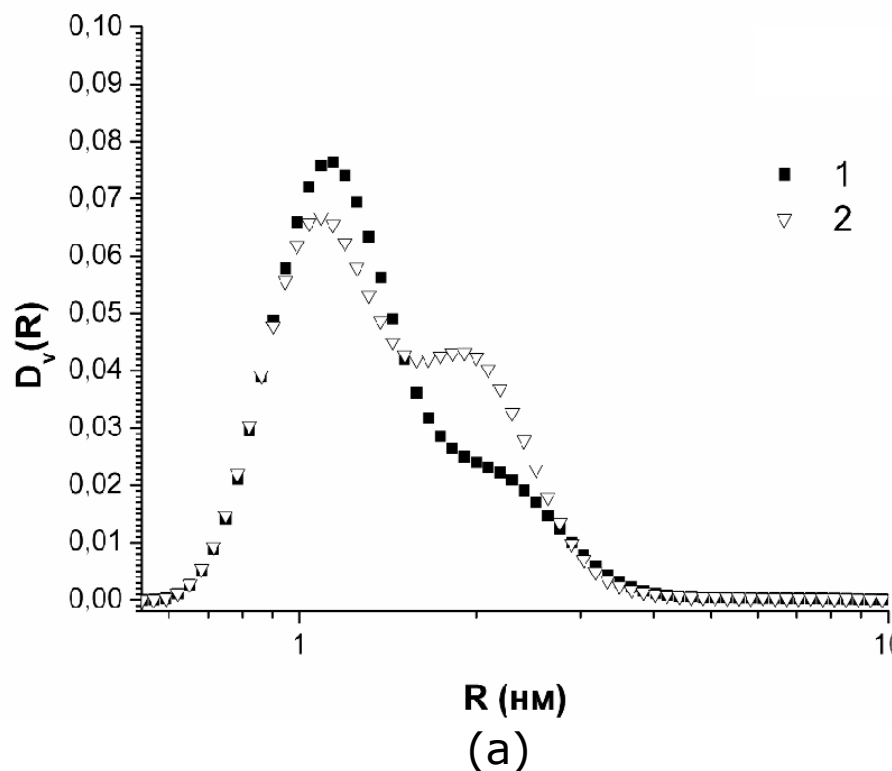
Зависимости размеров ОКР CeO_{2-x} от температуры ГТМВ обработки образцов, синтезированных из растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2), $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ (3), $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (4).



Размеры ОКР образцов CeO_{2-x} , синтезированных в ГТ и ГТМВ условиях

NB: Размеры частиц CeO_{2-x} определяются (а) способом нагрева (микроволновой, конвективный), (б) предысторией (состав прекурсора, доп. термообработка)

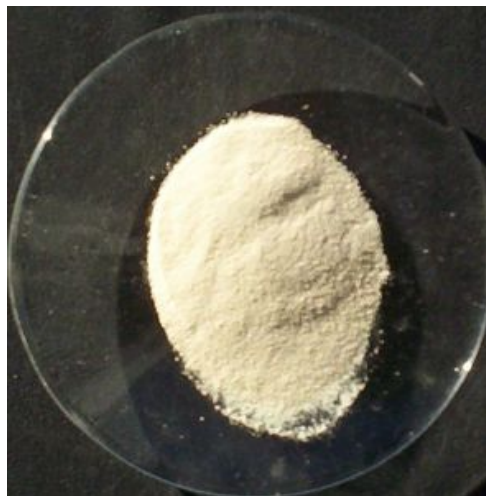
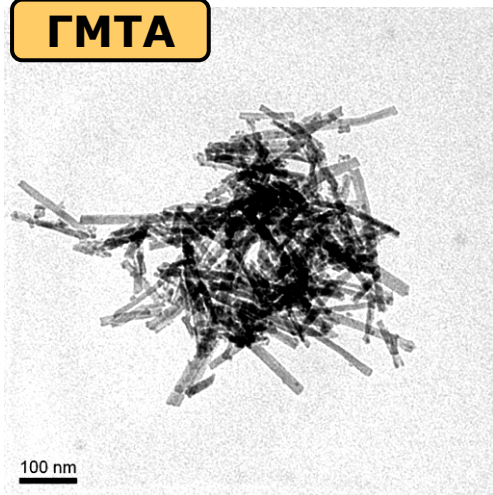
Механизм роста наночастиц диоксида церия в гидротермальных условиях



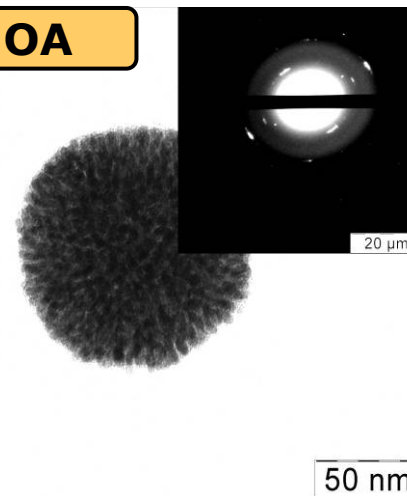
Функции распределения по размерам частиц $D_v(R)$ для образцов, синтезированных при различных температурах и продолжительностях ГТМВ обработки (а – образцы Ce-120°C-15мин (1) и Ce-210°C-15мин (2); б – образцы Ce-120°C-3ч (1) и Ce-210°C-3ч (2)).

Нанопорошки (в т.ч. наностержни и нанопластинки) диоксида церия

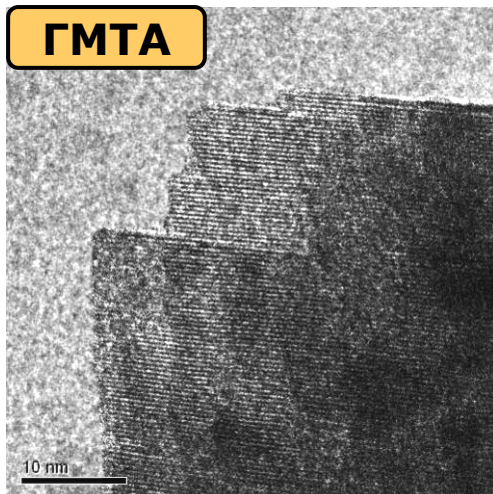
ГМТА



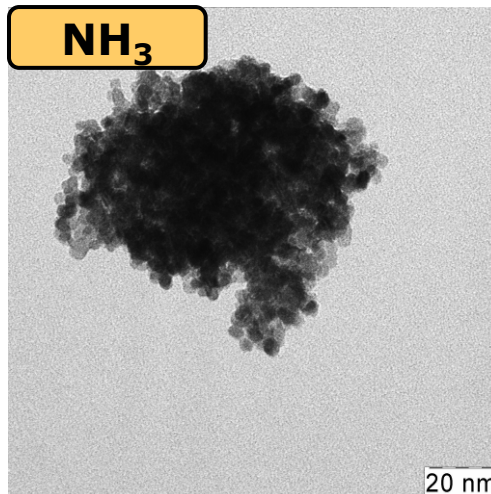
ОА



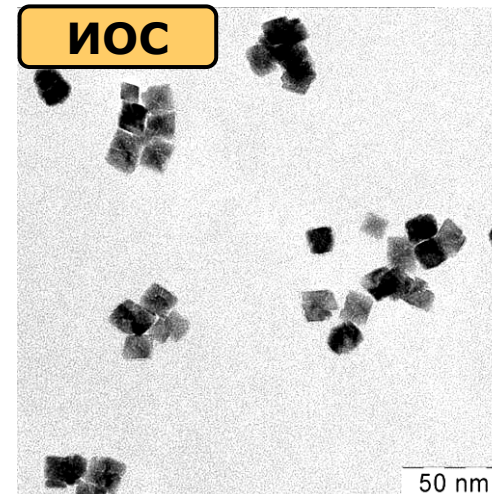
ГМТА



NH₃



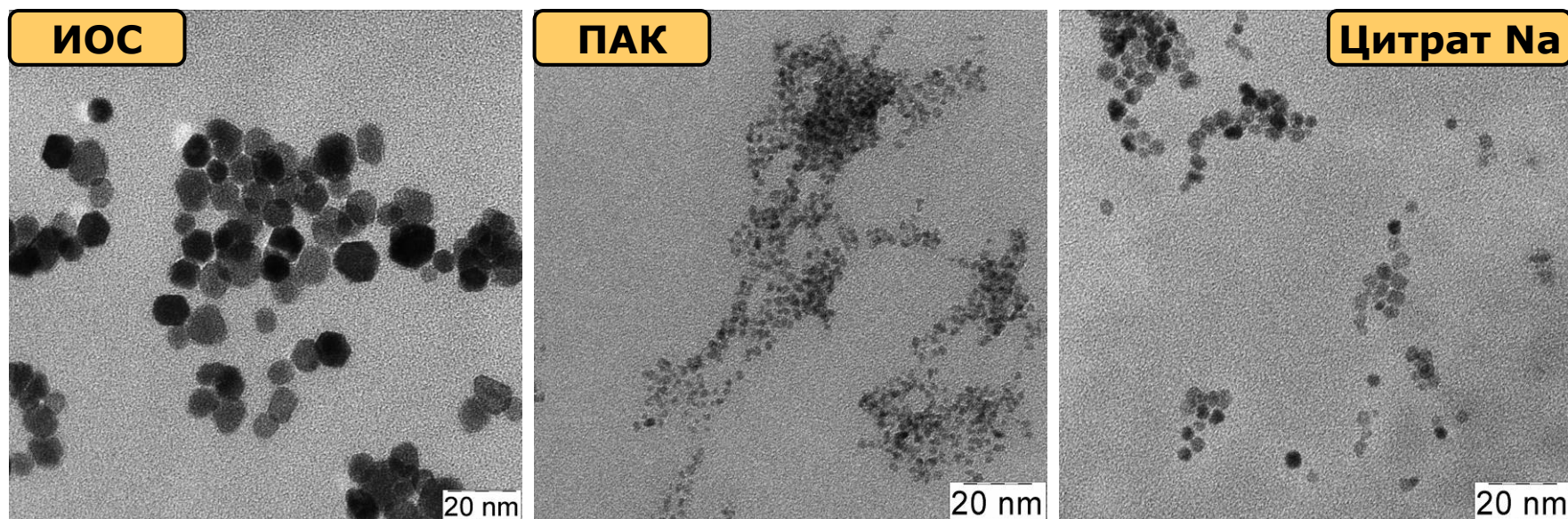
ИОС



NB: размер частиц в полученных порошках можно направленно варьировать от 2 до 100 нм

Стабильные водные золи диоксида церия

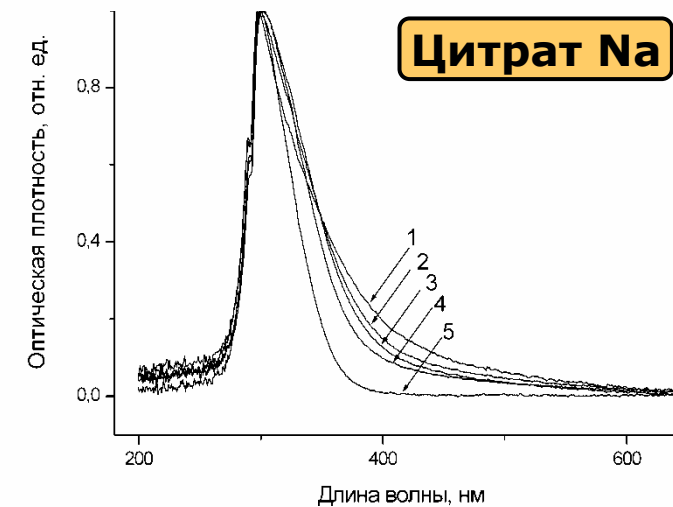
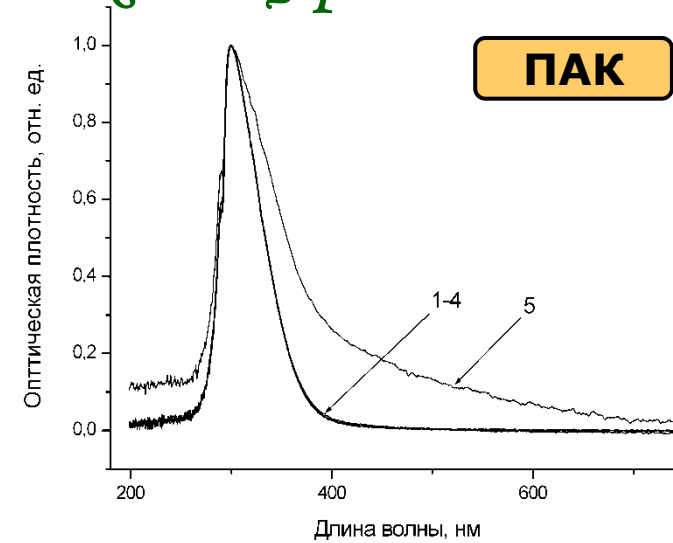
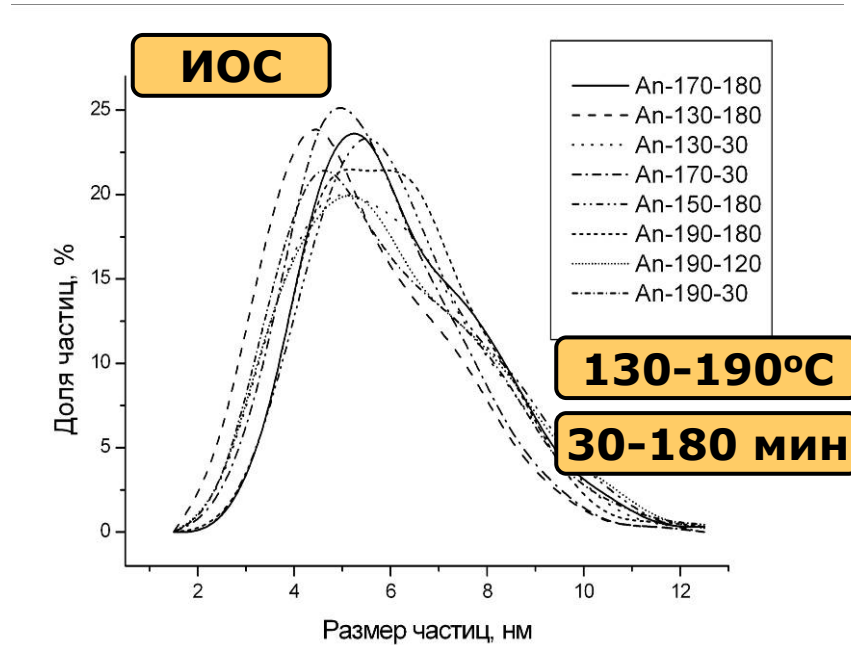
CeO_2 + полиакриловая кислота
 CeO_2 + ионообменные смолы
 CeO_2 + цитрат натрия и
+ т.д.



NB: Систематически исследованы механизмы фазообразования и роста частиц CeO_2 в золях при гидротермальном и сольвотермальном синтезе

NB: Показано, что золи стабильны при различных pH, а также в различных буферных растворах и ростовых средах

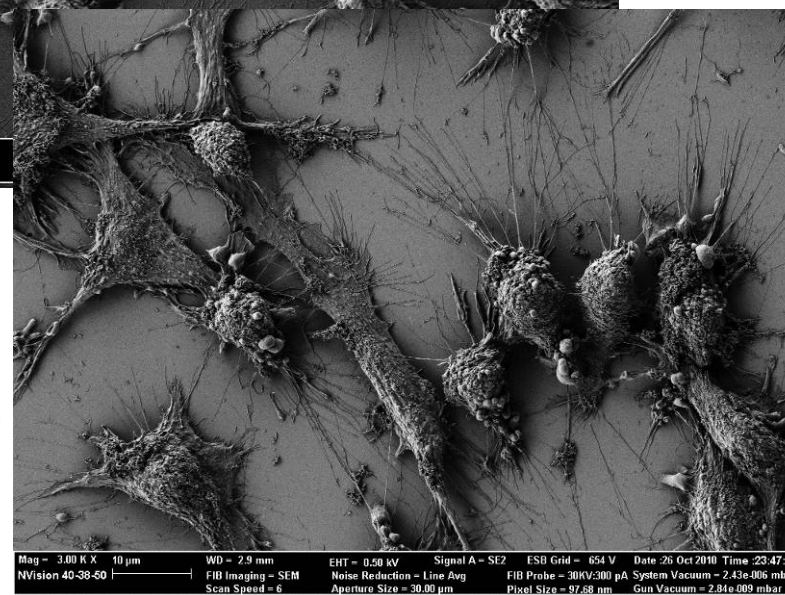
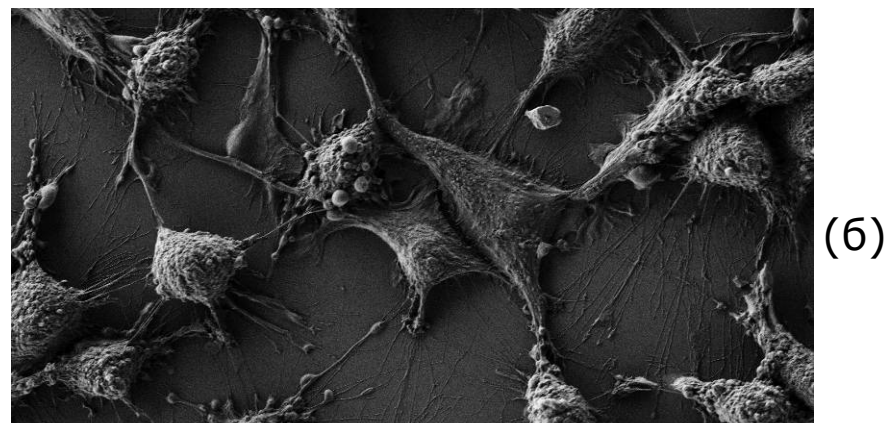
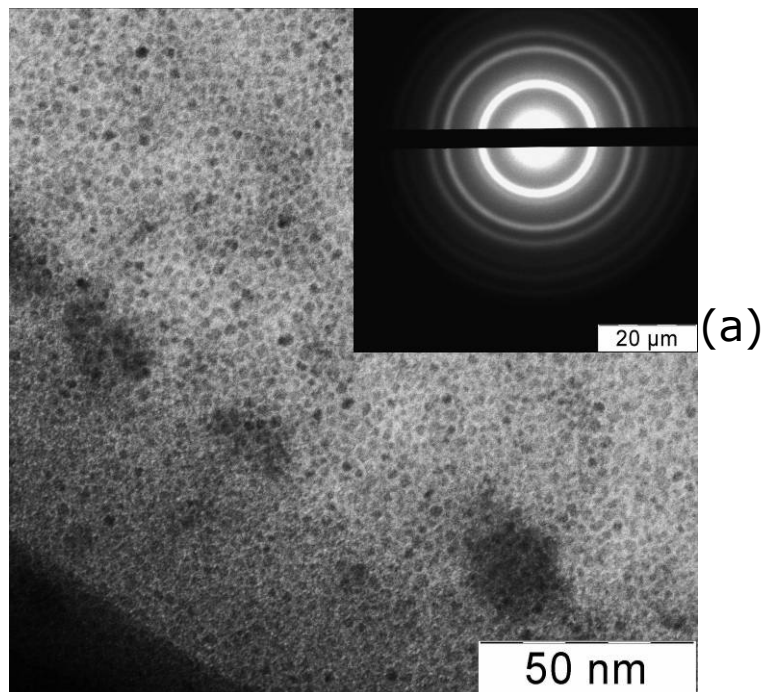
Стабильные водные золи диоксида церия



NB: Получены стабильные автоклавируемые до 210°C золи диоксида церия.

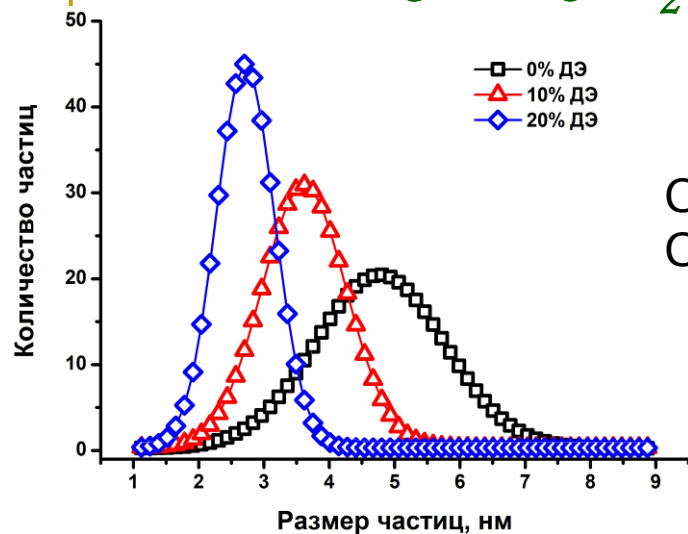
NB: Предложен метод синтеза зольей, не стабилизированных ПАВ и пригодных для дополнительной модификации различными органическими молекулами

Получение золей диоксида церия, стабилизированных цитратом и полиакрилатом натрия

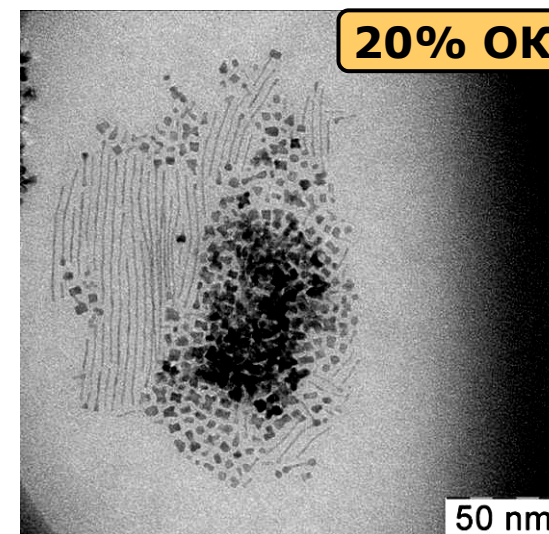
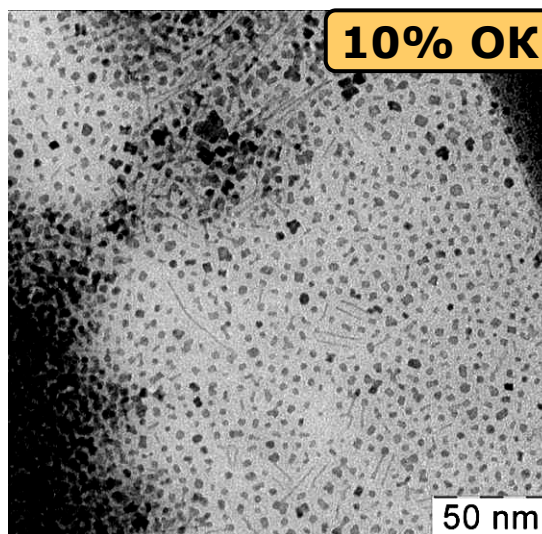
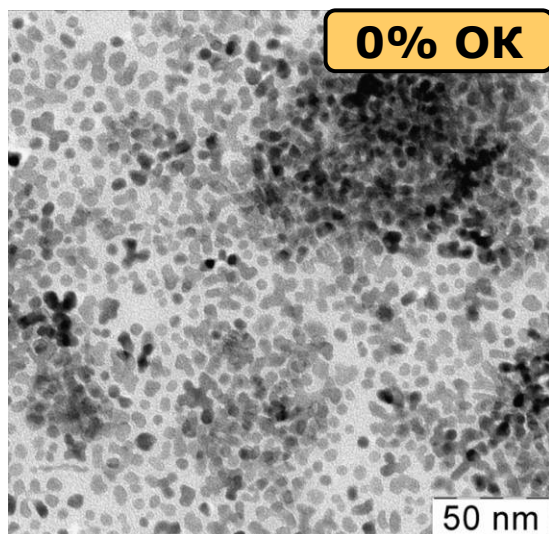


Микрофотография частиц CeO_{2-x} в цитратном золе (а);
микрофотографии клеток L929 (б – контроль; в – обработка водным золем CeO_{2-x})

Золи CeO_2 в неполярных растворителях

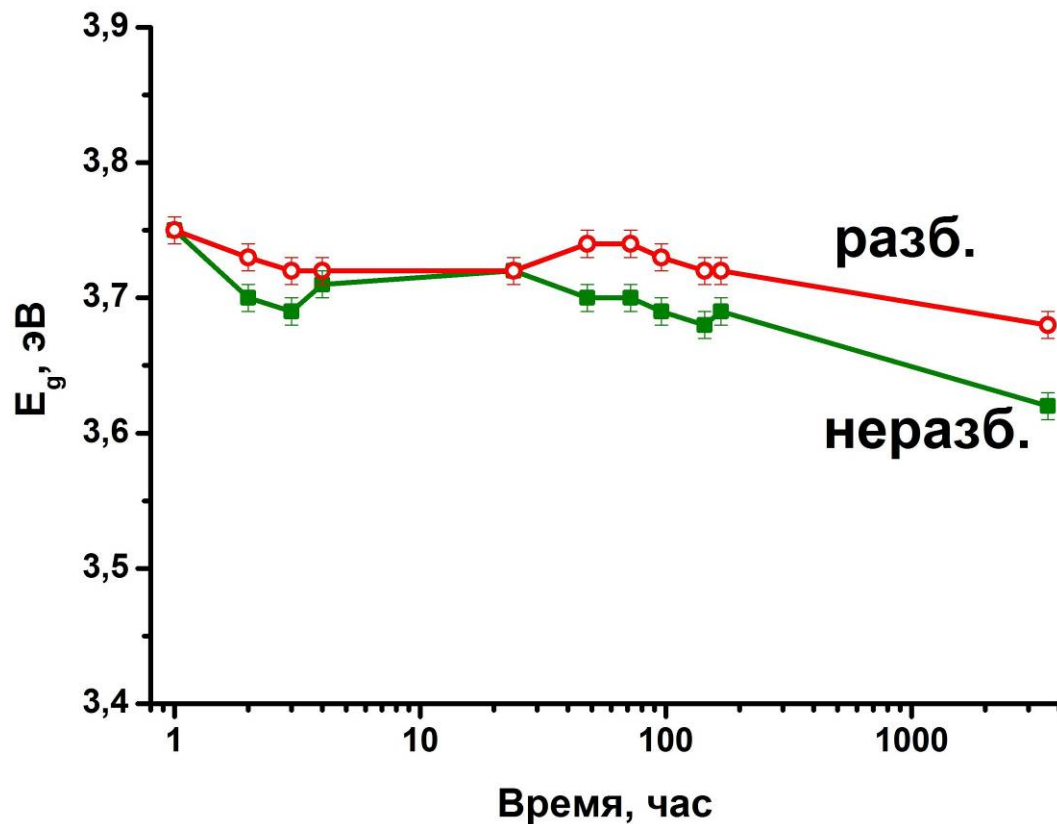


CeO_2 + олеиламин (ОА) + олеиновая кислота (ОК)
 CeO_2 + олеиламин (ОА)

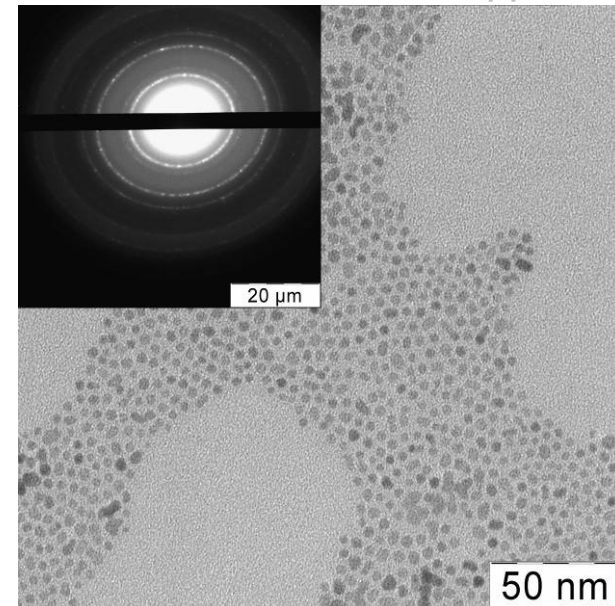


NB: возможность направленного варьирования размера (2-8 нм) и формы частиц

Стабильность золей CeO_2 в неполярных растворителях

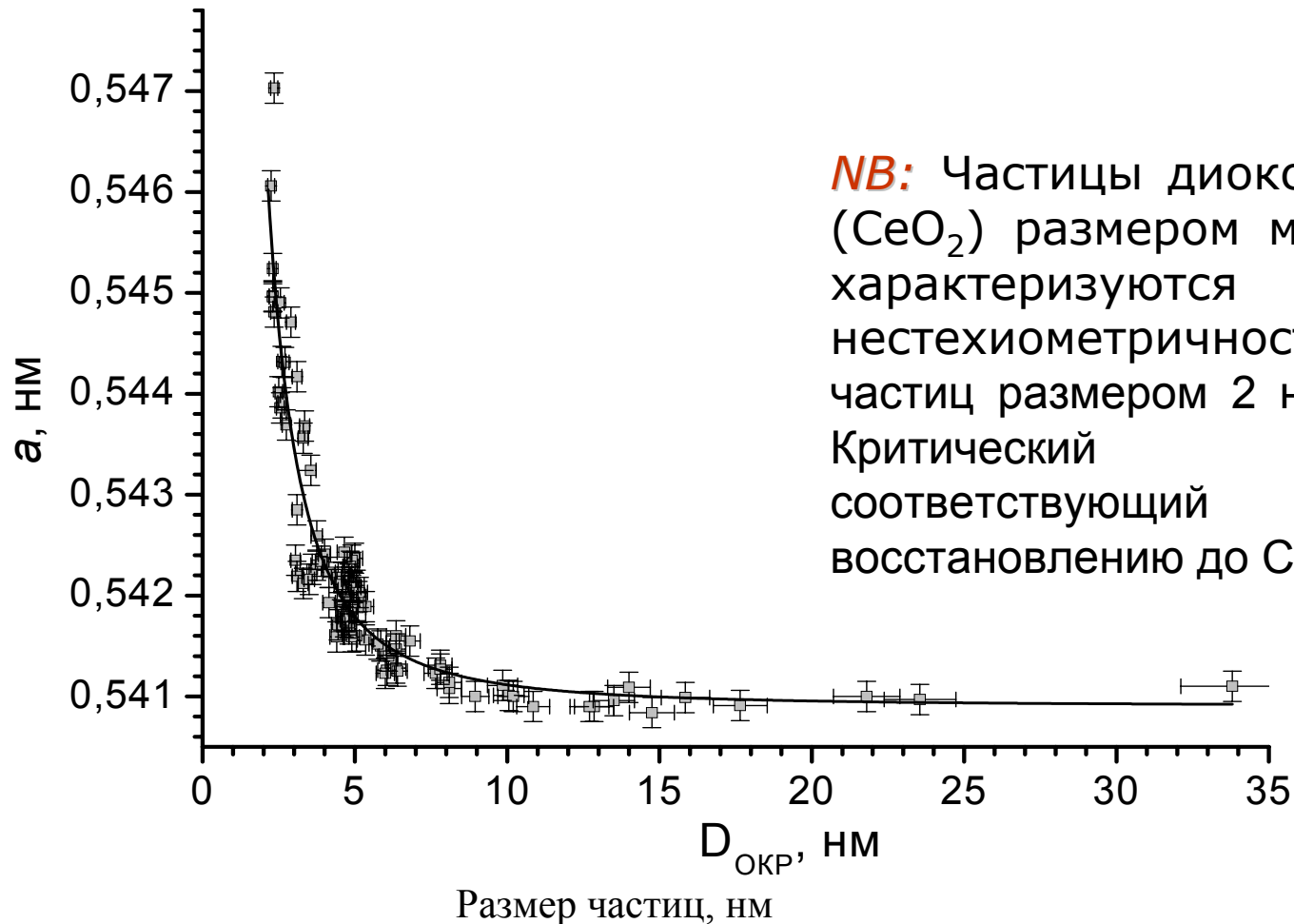


Раствор спустя
180 дней



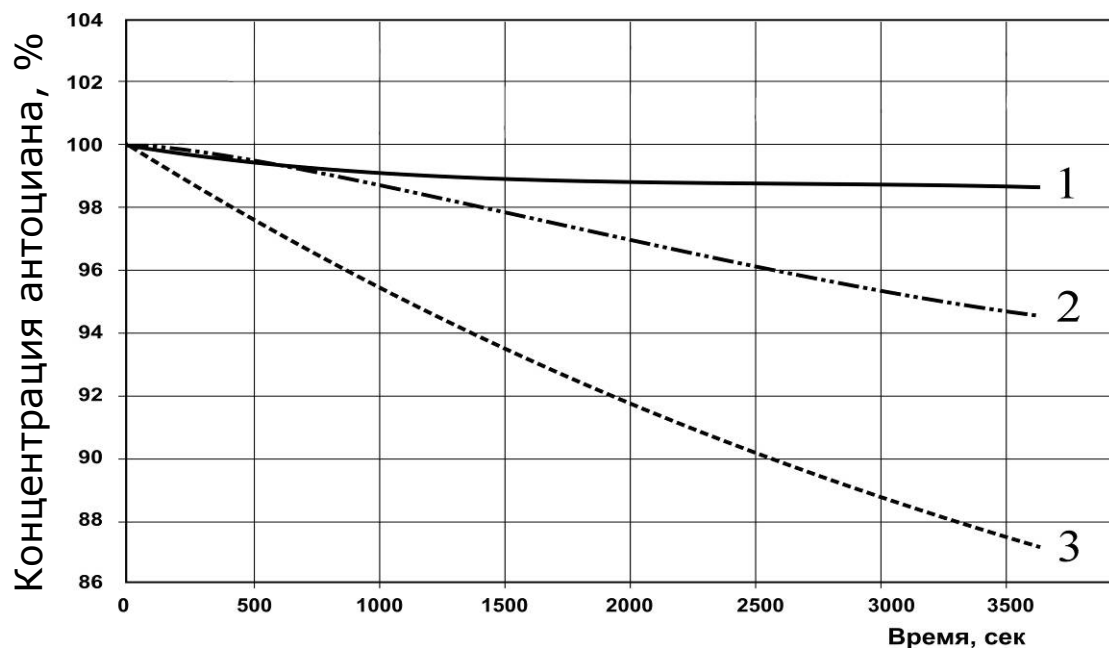
NB: синтезированные коллоидные растворы стабильны в течение длительного времени

Зависимость параметра кристаллической ячейки от размера частиц нанокристаллического диоксида церия



NB: Частицы диоксида церия (CeO_2) размером менее 5 нм характеризуются высокой нестехиометричностью; состав частиц размером 2 нм – $\text{CeO}_{1.9}$. Критический размер, соответствующий полному восстановлению до Ce^{3+} , – ~1 нм.

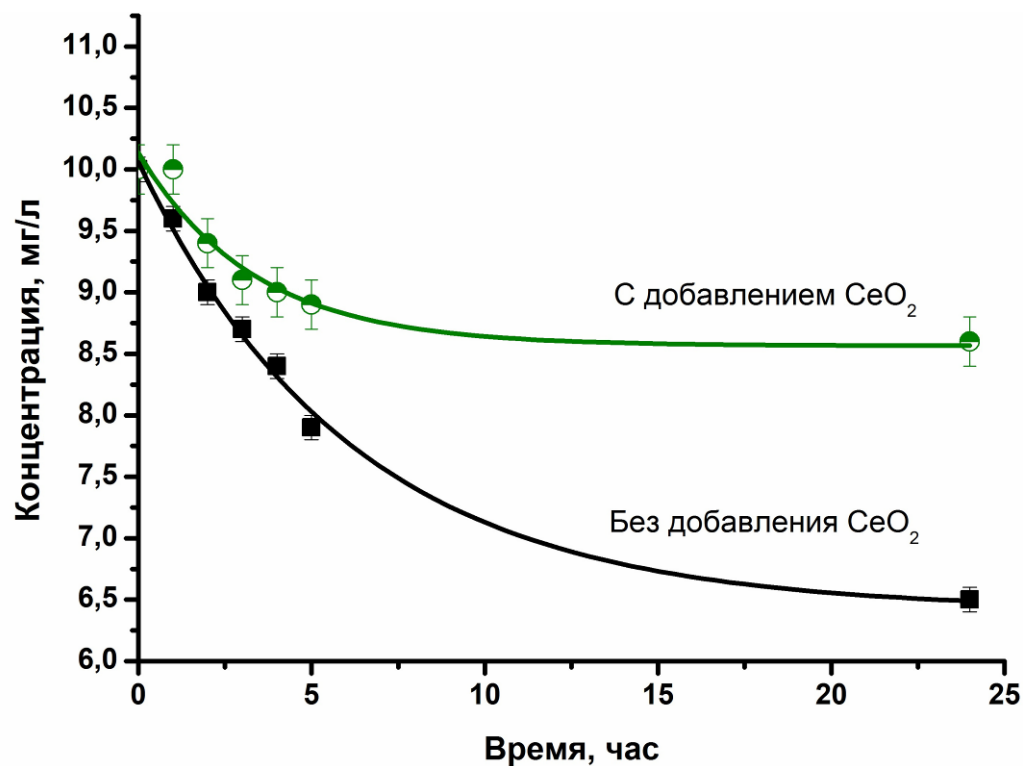
Исследование антиоксидантной активности нанокристаллического диоксида церия по отношению к антоцианам



NB: диоксид церия в значительной степени ингибирует окисление антоцианов под действием пероксида водорода

1 – раствор антоциана; **2** – раствор антоциана + 700 мкМ пероксида водорода + 70 мкМ наночастиц диоксида церия;
3 – раствор антоциана + 700 мкМ пероксида водорода + 140 мкМ наночастиц диоксида церия.

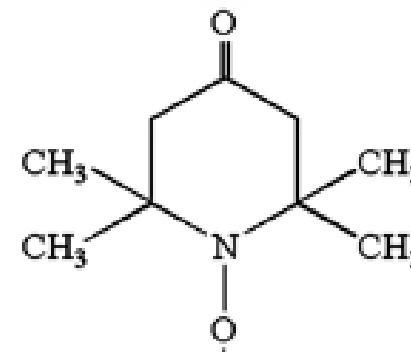
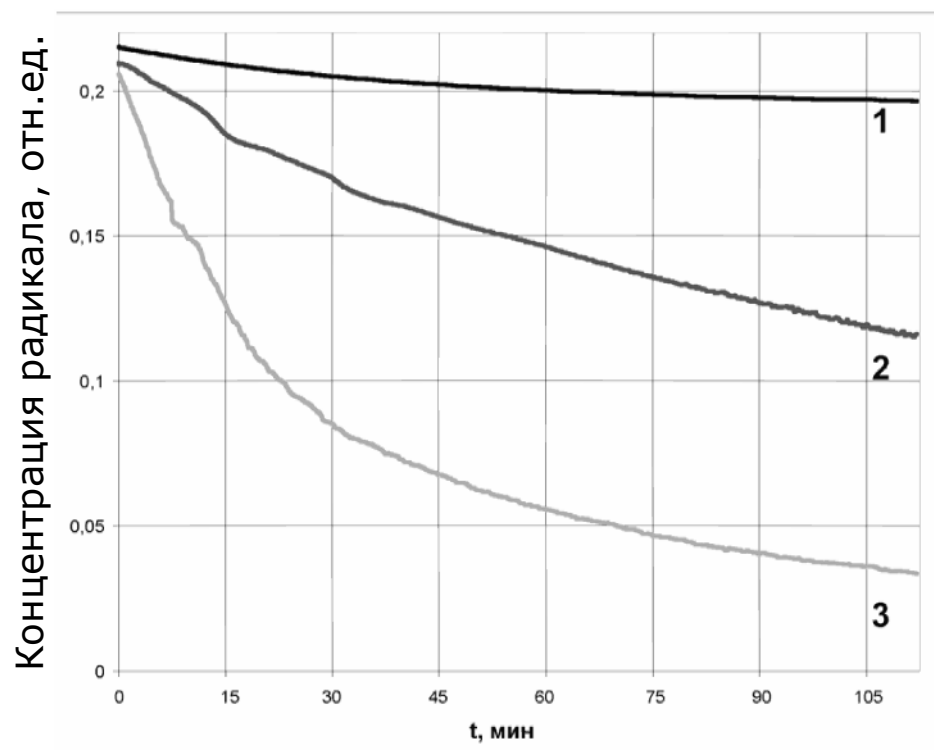
Исследование стабильности растворов β -каротина в присутствии нанокристаллического диоксида церия



NB: нанокристаллический диоксид церия существенно снижает окисление β -каротина на воздухе

Динамика изменения концентрации β -каротина

Инактивирование нитроксильного радикала наночастицами диоксида церия

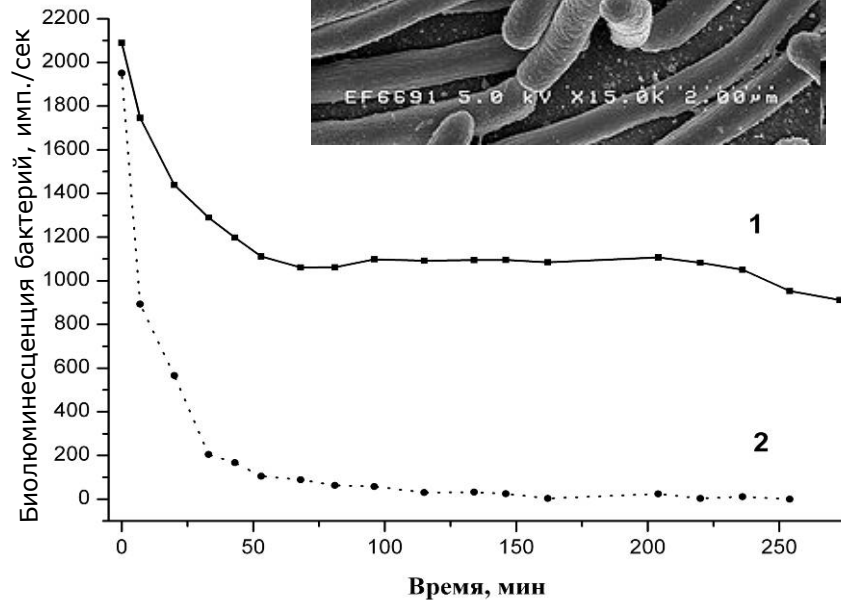
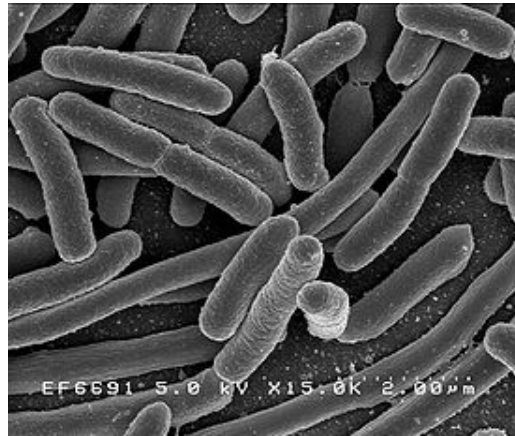


нитроксильный радикал

1 – контроль (без наночастиц CeO₂); **2** – наночастицы CeO₂ размером 3–5 нм; **3** – наночастицы CeO₂ размером 1–2 нм

NB: Наличие размерного эффекта

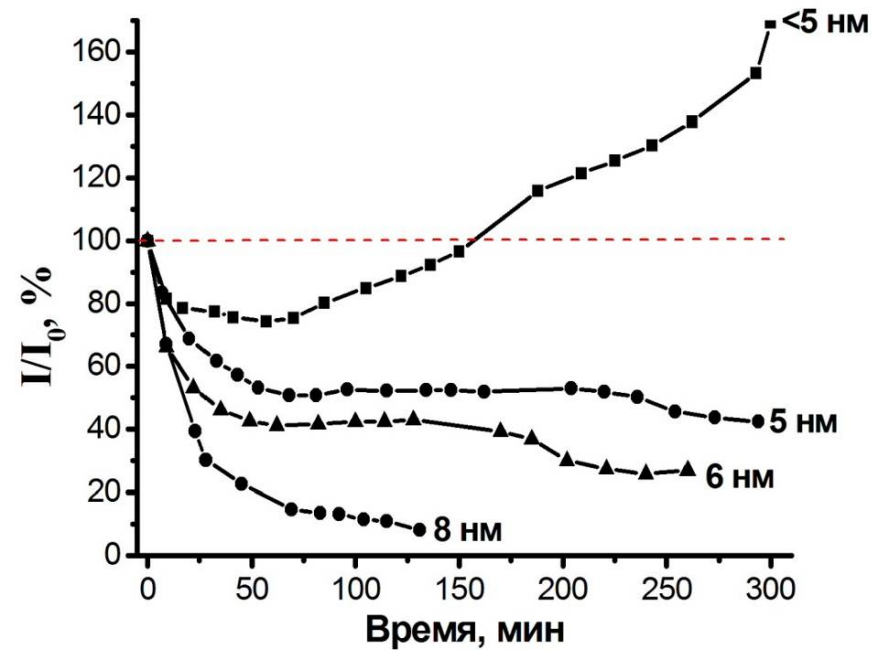
Воздействие нанокристаллического диоксида церия на бактерии *Escherichia coli* TG 1



1 - в присутствии диоксида церия;
2 - контроль.

NB: Уменьшение размера частиц диоксида церия → увеличение ферментативной активности бактерий кишечной палочки

NB: Другие культуры; H_2O_2 ; UV

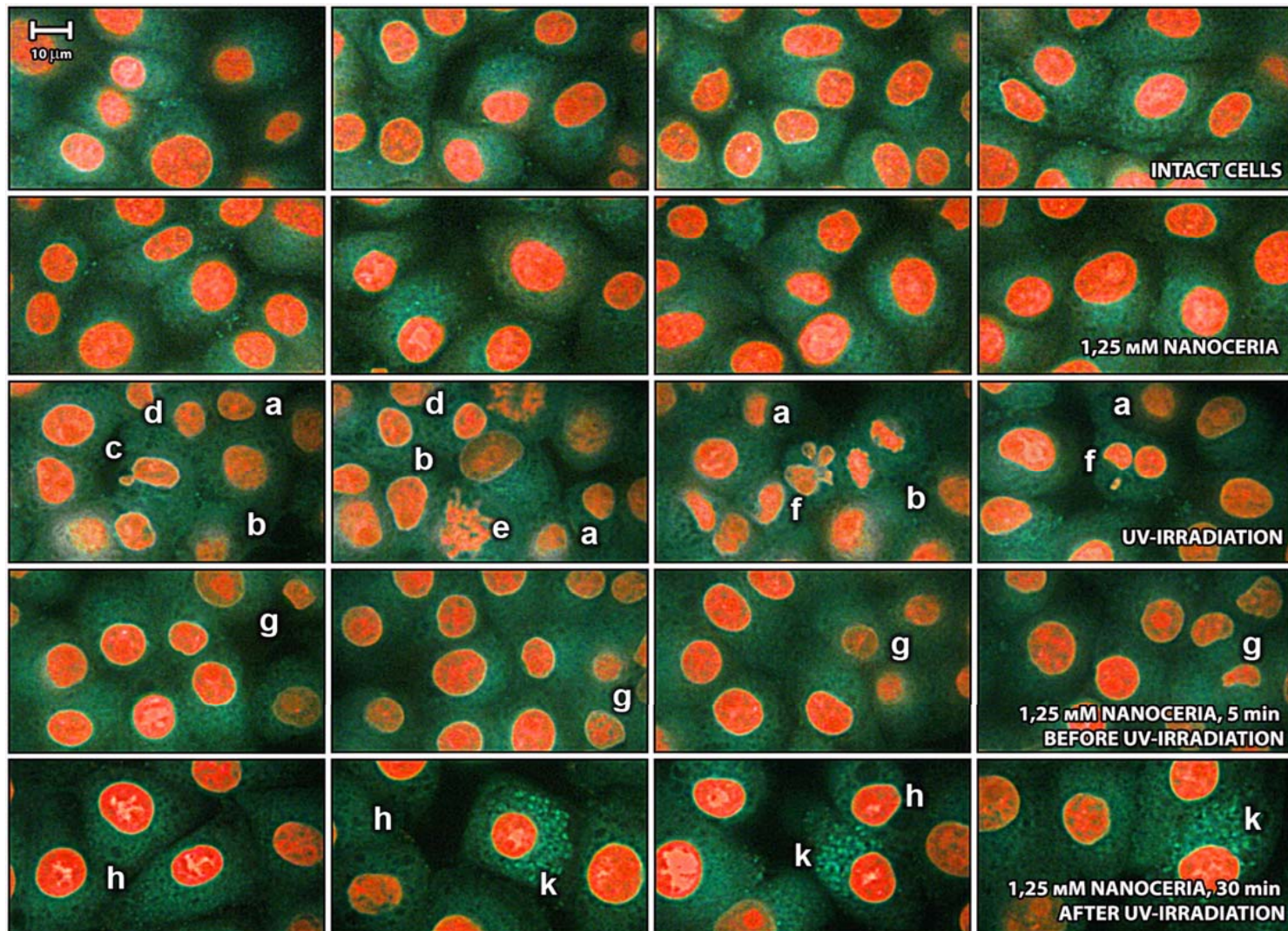


Цитотоксичность нанокристаллического диоксида церия

Водные дисперсии наночастиц CeO_2	Культура клеток								
	L929			EPT			VERO		
	CC ₀ , мкг/м л	CC ₅₀ , мкг/мл	CC ₁₀₀ , мкг/мл	CC ₀ , мкг/м л	CC ₅₀ , мкг/мл	CC ₁₀₀ , мкг/мл	CC ₀ , мкг/м л	CC ₅₀ , мкг/мл	CC ₁₀₀ , мкг/мл
A3	10	150	275	30	150	275	1000	н.у.	н.у.
A4	30	150	500	110	310	500	180	н.у.	н.у.
A5	5	45	100	15	50	200	175	н.у.	н.у.
A6	150	450	600	125	375	650	250	н.у.	н.у.
Б2	110	700	н.у.	100	н.у.	н.у.	180	н.у.	н.у.
Б3	125	н.у.	н.у.	100	н.у.	н.у.	180	н.у.	н.у.
Б4	250	550	1250	250	н.у.	н.у.	250	н.у.	н.у.
Полиакрилат	500	1125	2500	750	1000	2000	750	1000	н.у.

NB: Частицы диоксида церия (CeO_2) не являются цитотоксичными

Применение CeO_2 для защиты клеток от УФ-излучения



Размерные эффекты и структурно-чувствительные свойства нанокристаллического диоксида церия

Глубокая конверсия СО на индивидуальном нанокристаллическом диоксиде церия с различными размерами частиц

$S_{уд},$ м ² /г	$D_{ОКР},$ нм	Параметр ячейки, Å (по данным КР/РФА)	Т 99% конверсии при повышении/понижении температуры, °С
149	2.6	5.442/5.443	357/357
126	3.3	5.426/5.425	310/270
110	4.5	5.423/5.422	405/401
100	7	5.418/5.414	430/430

Глубокая конверсия СО на нанесенных катализаторах на основе диоксида церия

Катализатор	Т 99,5% конверсии, °С (4% СО, 2,05% O ₂ в He)	Т 99,998% конверсии, °С (0,2% СО/8% O ₂ в N ₂)
5%Cu/CeO ₂	67	130
5%Co/CeO ₂	180	260
5%Fe/CeO ₂	275	375
5%NiMg/CeO ₂	285	305
5%Ni/CeO ₂	160	220

Размерные эффекты и структурно-чувствительные свойства нанокристаллического диоксида церия

Физико-химические характеристики и фотокаталитическая активность ряда образцов CeO_{2-x}

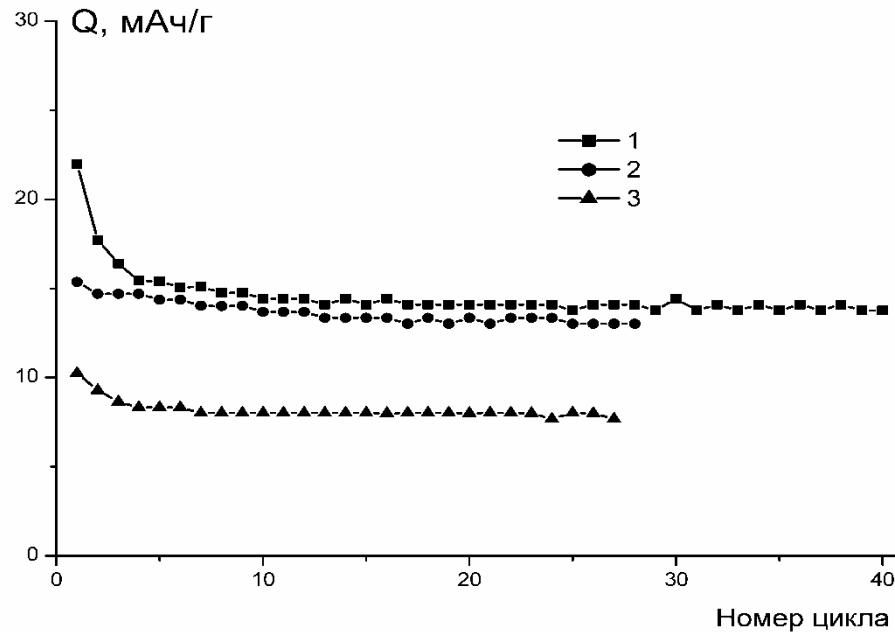
Образец	Температура отжига, °C	Удельная поверхность, м ² /г	Размеры ОКР, нм	Параметр ячейки, нм	Скорость фотодегradации метилового оранжевого (K_1), %/мин
CeO_2 -1	60	150	4.6	0.5420	0.012
CeO_2 -2	300	120	5.3	0.5418	0.056
CeO_2 -3	400	95	6.4	0.5413	0.064
CeO_2 -4	600	45	14.0	0.5411	0.164
TiO_2 (P25)	–	55	25	–	0.598

NB: Аномальная зависимость фотокаталитической активности CeO_{2-x} от размера частиц и удельной поверхности.

Электрохимические характеристики CeO_2

Образец	Размер частиц CeO_2 , нм	Параметр ячейки CeO_{2-x} , нм	Моль Li на моль CeO_2
Ce-1	5	0.5419	0.36
Ce-2	6	0.5413	0.27
Ce-3	8	0.5412	0.23
Ce-4	50	0.5410	0.18

Количество атомов лития, внедренного в структуру CeO_2 , в зависимости от размера частиц диоксида церия



Изменение разрядной емкости электродов на основе образцов нанокристаллического CeO_2 (1 - Ce-1; 2 - Ce-2; 3 - Ce-3).

Благодарности

Н.М. Жолобак (Институт микробиологии и вирусологии НАН Украины)

Филипп Клаус Пранзас (GKSS Research Center, Germany)

А.Б. Щербаков (НУПТ)

А.С. Лермонтов (ИОНХ РАН)

Т.Л. Кулова (ИФХЭ РАН)