

РОЗКЛАДАННЯ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ НАНОКОМПОЗИТАМИ КАОЛІН - НАНОРОЗМІРНИЙ ОКСИД ЦЕРІЮ

А.М. Гринько, А.В. Бричка, О.М. Бакалінська, С.Я. Бричка, М.Т. Картель

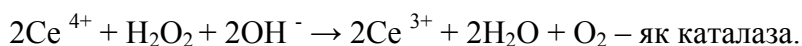
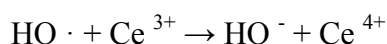
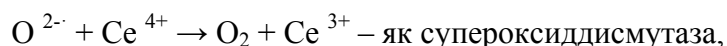
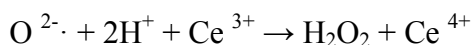
*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна, e-mail: bakalin2008@ukr.net*

Ряд наноккомпозитів каолін – нанорозмірний оксид церію було синтезовано осадженням нітрату церію у водному середовищі без стабілізаторів при кімнатній температурі. Кількість нанесеного оксиду церію в наноматеріалі варіюється у межах 2,76–7,37 %, розмір частинок 5,6–10,4 нм. Співвідношення $I_{UVSCe4+}/I_{UVSCe3+}$ у наноккомпозитах було оцінено за допомогою УФ-спектроскопії дифузного відбиття. Каталітична активність наноккомпозитів, каоліну, чистого нанооксиду церію досліджували в реакції розкладання H_2O_2 в діапазоні рН 8,5–10,5 і в порівнянні з активністю ферменту каталаза. Було показано, що активність каталізаторів, які містять нанооксид церію, корелює із вмістом модифікатора, дисперсністю частинок CeO_2 та кількістю поверхневих дефектів, що оцінюється як співвідношення $I_{UVSCe4+}/I_{UVSCe3+}$. Залежність активності зразків від рН екстремальна з максимумом при рН 9,5–10.

Вступ

Нанотехнології – одна з найперспективніших галузей в сучасній науці та техніці. Наномедицина застосовує можливості та об'єкти нанотехнологій з метою діагностики та лікування захворювань або для покращення біологічних функцій організму. В наномедичній біотехнології базовими є нанокристалічні матеріали, до яких відносять і наноматеріали на основі діоксиду церію. Нанорозмірні частинки CeO_2 є потенціальними антиоксидантами (захищають від активних форм кисню, таких як іони кисню, вільні радикали, пероксиди органічного та неорганічного походження) у моделях клітинних культур [1]. Вони використовуються для лікування важких опіків шкіри [2], як потенційні терапевтичні засоби при глаукомі і сліпоті [3], для захисту здорових тканин від радіаційних ушкоджень [4], перспективні для профілактики та лікування хвороб Альцгеймера, Паркінсона, Хантінгтона, окисно-відновної терапії злоякісних пухлин [5]; для проліферації та вирощування стовбурових клітин. Дослідження показали, що нано- CeO_2 можуть виявляти активність ферментів супероксиддисмутаза або каталаза [6-8].

Нанорозмірний оксид церію – перший серед наноматеріалів, в яких було виявлено активність ензиму супероксиддисмутаза - здатність перетворювати супероксид-аніон у пероксид водню. Ця каталітична активність є менш ефективною в частинках з більш високим зарядом Ce^{4+} . Нещодавні дослідження показали, що CeO_2 , як і каталаза, має здатність перетворювати пероксид водню на воду і молекулярний кисень. Ця активність виражена в нанооксиді церію, якщо той має більш низькі ступені окиснення Ce^{3+} :



Таким чином, окиснювально-відновний стан атомів церію на поверхні наночастинок може моделювати реакційну здатність цих наноматеріалів до відповідних біологічно активних форм кисню [3].

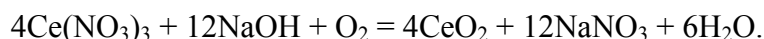
Причиною інтенсивного дослідження та використання нано- CeO_2 є його унікальна окиснювально-відновна поведінка. Це пов'язано з тим, що наночастинки діоксиду церію, на відміну від частинок оксиду великого розміру, мають значно більшу кількість поверхневих дефектів [9], які переважно є поверхневими кисневими вакансіями, спричиняють зміну у локальному електронному та валентному оточенні, яка стабілізує ступінь окиснення Ce^{3+} . Ця властивість надає оксиду церію здатність накопичувати та вивільняти кисень зі своєї кристалічної ґратки залежно від умов оточення. У нанорозмірного оксиду церію внаслідок збільшення площі поверхні кристаліту і, відповідно, кількості дефектів у ній як інтенсивність $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ окиснювально-відновного циклу, так і обмін киснем різко зростають.

Обговорюються і інші механізми взаємодії пероксидних сполук, зокрема пероксиду водню із оксидом церію. Відповідно, молекула H_2O_2 взаємодіє з кисневою вакансією, після виділення двох протонів і переходу двох електронів до двох іонів церію виділяється кисень, а киснева вакансія повністю відновлюється. Після цього відбувається приєднання пероксиду до відновленої вакансії, поглинання двох протонів і гомолітичне розкладання зв'язку $\text{O}-\text{O}$ з переходом двох електронів до іонів Ce^{3+} , виділення води повертає нанооксид церію у початковий стан [10].

Метою даної роботи є модифікування каоліну діоксидом церію для одержання нових нанокompatитів каолін/оксид церію, дослідження їхніх фізико-хімічних властивостей, експериментального визначення та порівняння каталітичної активності синтезованих матеріалів у модельній реакції розкладання пероксиду водню із активністю ферменту каталаза, вихідного каоліну та комерційного чистого нанооксиду церію за різних рН реакційного середовища.

Матеріали та методи

Синтез нанокompatитів проводили у водному середовищі без стабілізаторів при кімнатній температурі:



Використовували каолін марки P-2 виробника «Dysten Limited». Суспензію нанокompatиту відфільтровували, промивали та висушували за температури 383°C . Зразки каолін/ CeO_2 синтезували з розрахунку масового вмісту оксиду церію в нанокompatитах 3 (Ce-3K), 5 (Ce-5K), 7 (Ce-7K) і 9 % (Ce-9K). Вміст оксиду церію у нанокompatиті визначали за допомогою атомної емісійної спектроскопії на спектрометрі (ICPE-9000, Shimadzu). Нанокompatити на основі каоліну характеризували за результатами досліджень на трансмісійному електронному мікроскопі Hitachi H-800 з використанням методу електронної дифракції у вибраній області. Розмір частинок визначали на зображеннях у темному полі з використанням програми лінійних вимірів з вибіркою більше 40 об'єктів для кожного зразка. Нанокompatити характеризували також скануючою електронною мікроскопією (прилад MIRA3 LMU, TESCAN) з системою енергодисперсійного спектроскопічного хімічного аналізу Oxford X-MAX 80 mm^2 з невизначеністю приладу $\pm 1\%$. ІЧ спектри каолінів реєстрували при кімнатній температурі на спектрометрі Thermo Nicolet Nexus FT-IR в області $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ у режимі дифузного відбиття з невизначеністю виміру $\pm 1,8\text{ cm}^{-1}$. УФ спектри каолінів реєстрували на UV-VIS-NIR спектрофотометрі UV-3600, Shimadzu також у режимі дифузного відбиття в діапазоні $220\text{--}330\text{ nm}$ з невизначеністю приладу $\pm 1\text{ nm}$. Електронографічне дослідження нанокompatитів проводили за допомогою трансмісійного електронного мікроскопу Transmission Electron Microscope Hitachi H-800, рентгенофазний аналіз здійснювали на дифрактометрі ДРОН-4-07.

Каталазоподібну активність досліджуваних матеріалів визначали у модельній реакції розкладання пероксиду водню (ПВ). Використовували волюмометричний метод для дослідження кінетики розкладання ПВ [11]. Чисельне визначення та порівняння каталазоподібної активності наноматеріалів та ензиму каталаза було зроблено у відповідності до уявлень щодо перебігу ензимних реакцій, а саме використано константу Міхаеліса (K_m , мМ). Максимальну швидкість реакції розраховували із кінетичних даних розкладання розчинів субстрату (пероксид водню) різної концентрації. Із графіка залежності максимальної швидкості реакції від концентрації у подвійних обернених координатах Лайнуівера–Берка визначали константу Міхаеліса. Задля легкості інтерпретації одержаних експериментальних даних застосовували константу афінності (K_{af} , мМ⁻¹, обернену до константи Міхаеліса).

Експеримент проводили при значеннях концентрації пероксиду водню від 1 до 11 % (розчини готували з 50 % водного розчину H₂O₂) при кімнатній температурі в діапазоні значень рН середовища від 8,5 до 10,5 (боратний буфер). Температуру реакційної суміші визначали з точністю ± 0.5 °С, температуру навколишнього середовища – з точністю ± 1 °С, об'єм кисню, що виділяється в реакції, з точністю 0.01 мл. Вихідну концентрацію пероксиду водню у розчині визначали методом перманганатометричного титрування. Кожен експеримент проводили впродовж 30 хв при постійному перемішуванні реакційної суміші загальним об'ємом 25 мл.

Результати та їх обговорення

Зазвичай для одержання нанорозмірних неорганічних частинок необхідно ретельно підбирати умови синтезу – концентрації реагентів, швидкості додавання і перемішування компонентів, рН середовища, температуру синтезу, застосування темплати та ін. Наш досвід свідчить, що нанорозмірні частинки діоксиду церію можна одержувати в широкому діапазоні вмісту (до 20 %) з розведених розчинів без істотного впливу інших факторів [12–15]. Вміст оксиду церію в зразках за даними атомно-емісійної спектроскопії наведено у табл. 1. Результати хімічного аналізу вказують, що кількість оксиду церію у зразках порівняно з розрахованим нижча, імовірно, через вимивання CeO₂ на стадії фільтрування реакційної суспензії.

Таблиця 1. Вміст CeO₂ та розмір його частинок, співвідношення $I_{UVS Ce^{4+}}/I_{UVS Ce^{3+}}$ в нанокompозиті

Матеріал	Вміст CeO ₂ , %	Середній діаметр частинок, нм	Співвідношення $I_{UVS Ce^{4+}}/I_{UVS Ce^{3+}}$ у УФ спектрах нанокompозитів
Ce-3К	2,76 \pm 0,01	5,6	0,98
Ce-5К	4,55 \pm 0,02	6,9	1,33
Ce-7К	6,16 \pm 0,02	8,6	2,11
Ce-9К	7,37 \pm 0,04	10,4	2,88
CeO ₂ nano	100,00	31,0	–

Відомо, що дисперсність нанокompозиту та розподіл частинок оксиду церію у ньому впливає на його біологічну активність. Із СЕМ зображень видно, що розмір частинок каоліну у зразках варіюється від сотень нанометрів до десятків мікрометрів (рис. 1, а-г). Після модифікування на зображеннях нанокompозитів спостерігаються нанорозмірні частинки. Аналіз СЕМ і ТЕМ зображень ідентичних зразків дає можливість стверджувати, що це частинки діоксиду церію. Наночастинки діоксиду церію рівномірно зі зростаючим вмістом розподіляються в масиві модифікованих каолінів. ТЕМ зображення країв частинок модифікованих каолінів (рис. 1, д, е) представлені у світлому і темному полях. На великих частинках спостерігаються об'єкти значно менші за розмірами і іншої морфології, що особливо помітно на ТЕМ зображеннях у темному полі.

Аналіз зображень нанокompозитів із різним вмістом оксиду церію свідчить про збільшення частинок модифікатора із збільшенням його вмісту. Показано, що збільшення концентрації модифікатора в процесі синтезу нанокompозиту приводить до формування частинок більшого розміру. Залежність середнього значення діаметрів частинок діоксиду церію від його вмісту має лінійний характер (рис. 2).

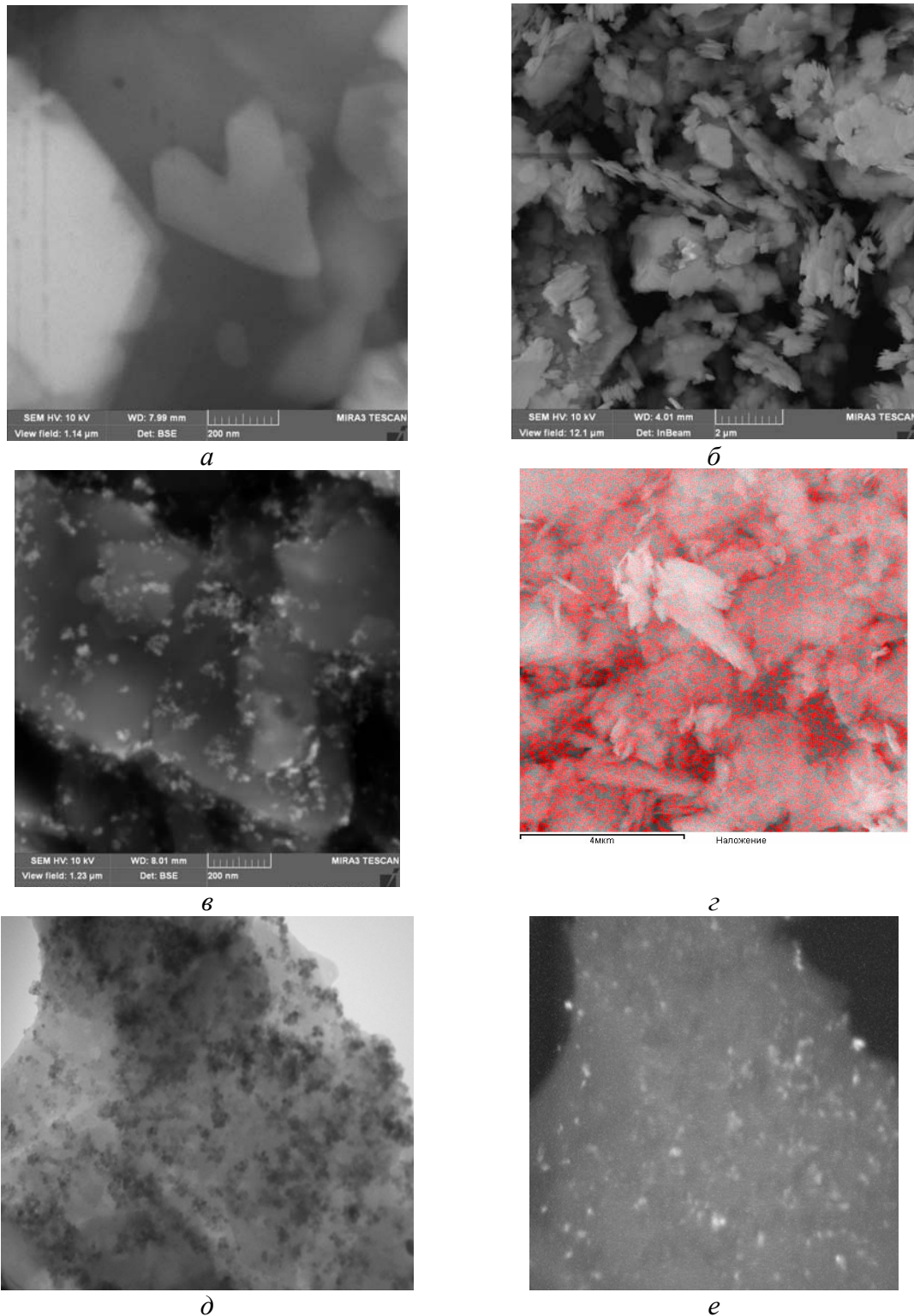


Рис. 1. СЕМ (а, б, в, г) та ТЕМ (д, е) зображення каоліну (а, б) та Се-9К нанокompозиту, г – розподіл CeO_2 у матеріалі.

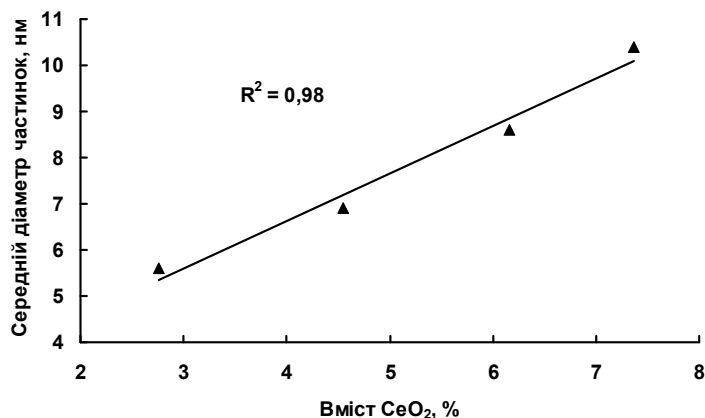


Рис. 2. Залежність розміру частинок оксиду церію від його вмісту в наноккомпозиті за даними електронної мікроскопії.

Електроннографічні дослідження частинок виявили рефлекси з $d(hkl) = 3.12$ (111), 2.7 (200), 1.89 (220) і 1.64 Å (311), які вказують на кубічну структуру діоксиду церію. Значну розмитість сигналів модифікатора можна пояснити впливом нанорозміру кристалітів і низьким ступенем кристалічності діоксиду церію [12].

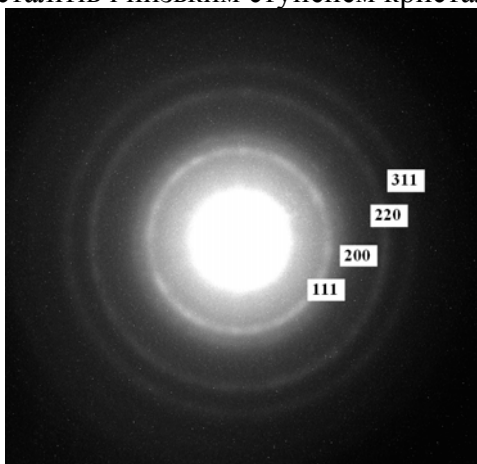


Рис. 3. Електроннограма частинок у наноккомпозиті – $d(hkl) = 3,12$ (111), 2,7 (200), 1,89 (220) і 1,64 Å (311).

ІЧ спектри наноккомпозитів не мають істотних відмінностей від спектру каоліну (рис. 4). На спектрах спостерігаються смуги поглинання гідроксильних груп при 3750–3600 cm^{-1} , адсорбованої води при 3550–3400 cm^{-1} , нижче 1200 cm^{-1} смуги зв'язків Al–O і Si–O каркаса каоліну. Очевидно, що між модифікатором і матрицею відсутня хімічна взаємодія, яка впливала б на коливальні спектри модифікованих каолінів.

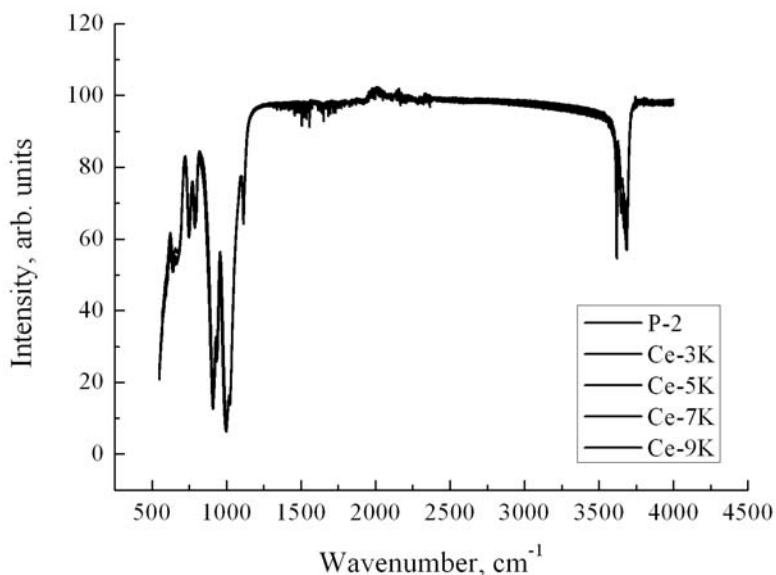


Рис. 4. ІЧ спектри наноккомпозитів та вихідного каоліну.

Каталітична, біологічна, включно із фізіологічною, активність оксиду церію визначається як розміром кристаліту, так і співвідношенням $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Для церію характерні три типи електронних переходів: міжконфігураційні $f \leftarrow d$, внутрішньоконфігураційні $f \leftarrow f$ та переходи із переносом заряду. Питання про внесок різновалентних (трьох- та чотирьохвалентного) атомів церію у загальну широку смугу УФ спектра оксиду церію є дискусійним. У літературі описано два можливих варіанти: за першим – довгохвильовий пік відносять до Ce^{3+} , короткохвильовий пік – до Ce^{4+} . В [16] описано спектр із смугами поглинання Ce^{3+} і Ce^{4+} при 330 і 240 нм відповідно. Ці смуги обумовлені $4f-5d$ переходами [17]. У спектрі випромінення спостерігаються подібні залежності [18]. В УФ спектрі зразків скла із оксидом церію максимуми полос поглинання спостерігаються при 4,48 eV (277 нм) для Ce^{3+} та при 5,15 eV (241 нм) для Ce^{4+} [19]. За другим варіантом – довгохвильовий пік відносять до Ce^{4+} , короткохвильовий до Ce^{3+} [20, 21]. Ці дані підтверджуються результатами дослідження РФЕС [22]. Три- та чотирьохвалентні іони церію мають різні спектральні характеристики [18]. Подальші додаткові дослідження, імовірно, допоможуть встановити внесок різновалентних атомів церію у спектр. Чотирьохвалентний церій в УФ області дає сигнал близько 400 нм для великих частинок, що відповідає переносу заряду $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Ce}^{4+}(4f)$. Сигнал перекривається з електронним переходом $5d^1 \rightarrow 4f^1$ іонів Ce^{3+} . Зазвичай в структурі діоксиду церію фіксуються дефекти у вигляді трьохвалентного церію, поява якого обумовлена низькою енергією переходу $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$. Імовірно, що під час синтезу нанокompозиту окиснення гідроксиду церію (III) відбувається не повністю. Іони Ce^{3+} вбудовуються в кристалічну структуру діоксиду церію замість Ce^{4+} як дефекти і спектрально перехід $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Ce}^{3+}(4f)$ спостерігається близько 250 нм для великих частинок [21]. Нами досліджено УФ спектри дифузного відбиття каоліну та синтезованих на його основі церійвмісних нанокompозитів (рис. 5). В спектрі немодифікованого каоліну виявлений ряд максимумів (найінтенсивніший при 251.5 нм), які відносяться до домішок заліза, титану і інших в алюмосилкаті. Модифікування каоліну привносить у спектри сигнал від діоксиду церію. Максимуми інтенсивного сигналу при 284.5 (Ce-3K), 290 (Ce-5K), 290.5 (Ce-7K) і 292.5 (Ce-9K) 284,5 нм зсуваються в довгохвильову сторону із зростанням вмісту церію (рис. 5), підтверджуючи спостереження авторів [21].

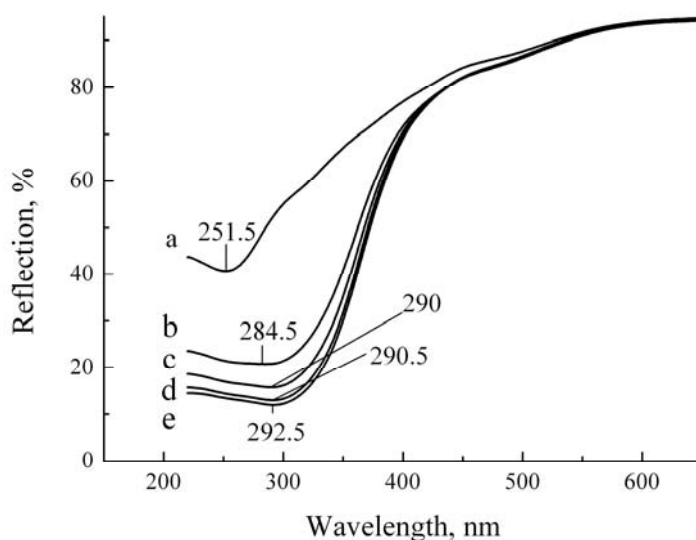


Рис. 5. UV спектри каоліна (а) та нанокompозитів Ce-3K (б), Ce-5K (в), Ce-7K (г), Ce-9K (д).

Профілі модифікатора (оксиду церію) визначали як різницю між УФ спектрами нанокompозитів та каоліну. Спектри модифікатора розкладали за Гаусом на дві

складові чотирьох- і трьохвалентного церію. Співвідношення $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ обчислювали як співвідношення інтегральних інтенсивностей сигналів (табл. 1).

Ці дані необхідні для встановлення кореляції між структурними параметрами нанокompatитів та їхньою каталітичною (біологічною) активністю. Очевидно, що кількість іонів Ce^{3+} зменшується зі збільшенням об'ємної фази частинок. Можна припустити, що трьохвалентний церій є поверхневим дефектом, збільшення розміру нанокристалітів у складі нанокompatитів призводить до зменшення поверхні нанокристалітів та кількості поверхневих дефектів.

Літературні дані свідчать, що препарати церію виявляють ензимоподібну (супероксиддисмутазу та каталазу) активність [6–8]. В представленій роботі автори чисельно визначали та порівнювали каталітичну активність наноматеріалі із каталітичною здатністю ензиму каталаза з позицій формальної кінетики ферментативних реакцій – за розрахунком константи Міхаеліса за кінетичними даними розкладання розчинів субстрата (пероксиду водню) різної концентрації. Каталазоподібну активність каоліну, нанокompatитів із різним вмістом CeO_2 (зразки Ce–3К, Ce–5К, Ce–7К, Ce–9К), комерційного препарату чистого наноксиду церію (нано- CeO_2) та ензиму каталаза досліджено в модельній реакції розкладання пероксиду водню.

Оскільки неможливо заздалегідь передбачити наважку каталізатора, що забезпечує максимальну швидкість реакції, ми встановили її експериментально за кінетичними даними розкладання пероксиду водню різними наважками каталізатора. Було визначено лінійний інтервал залежності максимальної швидкості розкладання пероксиду водню від наважки каталізатору у межах 0–0,035 г. Для подальшого експериментального визначення констант Міхаеліса з кінетичних даних, обрали наважку каталізатору із лінійного інтервалу 0,025 г. Аналогічні визначення було зроблено для нанорозмірного оксиду церію та ферменту каталаза.

Константи Міхаеліса розраховували з кінетичних даних розкладання розчинів пероксиду водню концентрацій 1 %; 3 %; 5 %; 7 %; 9 %; 11 %. Істинну концентрацію вихідних розчинів встановлювали титрометричним методом. Оптимальну наважку каталізатора додавали до 25 мл розчину пероксиду водню. Зміну концентрації пероксиду водню у часі визначали періодичним фіксуванням об'єму виділеного кисню з реакційного середовища розчину пероксиду волюмометричним методом. Залежність активності досліджених каталізаторів (Км) від рН та достовірність апроксимації визначення величини R^2 наведено у табл. 2, залежність K_{af} – рН на рис. 6.

Таблиця 2. Константи Міхаеліса (мМ) та достовірність апроксимації визначення величини R^2

Каталізатор	K_M , мМ; (R^2)				
	pH = 8,5	pH = 9,0	pH = 9,5	pH = 10,0	pH = 10,5
Catalase	476 (0,99)	480 (0,99)	526 (0,99)	520 (0,98)	645 (0,99)
нано- CeO_2	70 (0,98)	60 (0,98)	20 (0,98)	119 (0,95)	45 (0,99)
Каолин	520 (0,97)	410 (0,98)	482 (0,90)	918 (0,99)	1738 (0,99)
Ce–3К	202 (0,97)	194 (0,99)	193 (0,98)	189 (0,95)	219 (0,94)
Ce–5К	164 (0,92)	152 (0,99)	135 (0,99)	144 (0,85)	188 (0,93)
Ce–7К	160 (0,98)	143 (0,97)	108 (0,98)	98 (0,99)	133 (0,92)
Ce–9К	158 (0,99)	127 (0,99)	78 (0,98)	55 (0,96)	87 (0,99)

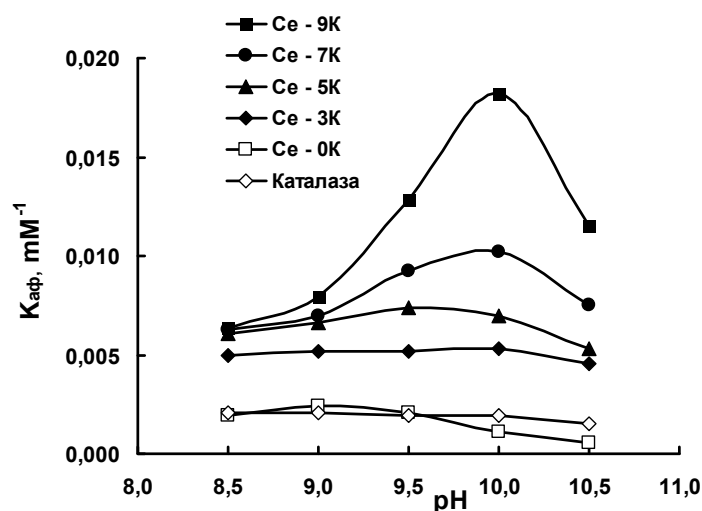


Рис. 6. Залежність активності матеріалів від pH.

Серед досліджуваних каталізаторів найбільшу активність виявляє нанорозмірний CeO_2 . Його константа афінності для pH 9,5 складає $0,120 \text{ мМ}^{-1}$, що майже у 26 разів перевищує цю величину для ферменту каталаза. Активність церійвмісних нанесених на каолін наноматеріалів перевищує активність ферменту та пропорційна вмісту оксиду церію. Залежність активності зразків Ce-5K, Ce-7K, Ce-9K від pH екстремальна із максимумом при pH 9,5–10. Аналіз величин констант афінності підтвердив лінійну залежність активності наноматеріалу від вмісту нанорозмірного оксиду церію в ньому (рис. 6).

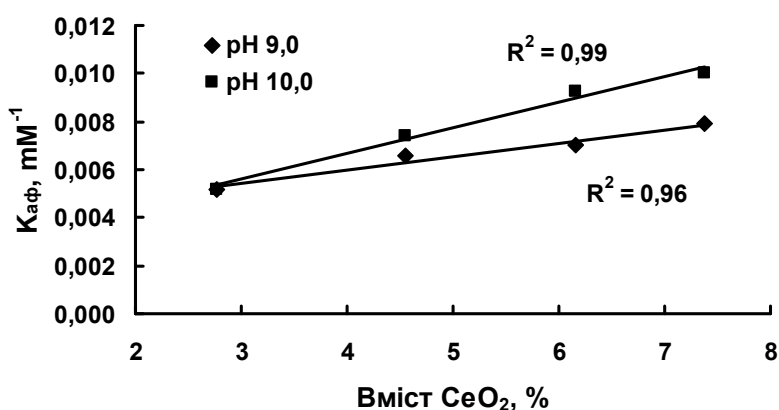


Рис. 7. Лінійна залежність активності наноматеріалу від вмісту CeO_2 .

Важливо встановити яка характеристика модифікатора (CeO_2) в нанокompозиті корелює з його каталітичною активністю. З цією метою ми перерахували активність досліджених матеріалів на 100 % вміст оксиду церію. Показано, що найбільш активним є матеріал Ce-3K із вмістом модифікатора 2,8 %. Його активність у 1,45 рази вища за чистий наноксид церію. Це можна пов'язати із розміром (діаметром) нанокристалітів оксиду церію у нанесених матеріалах, який для матеріалу Ce-3K є найменшим серед усіх зразків і складає 5,6 нм, тоді як для комерційного препарату нано- CeO_2 діаметр частинок складає 31 нм (рис. 8). Менші нанокристаліти характеризуються більшою дисперсністю та меншим співвідношенням $I_{\text{UVSce}^{4+}}/I_{\text{UVSce}^{3+}}$ (табл. 1).

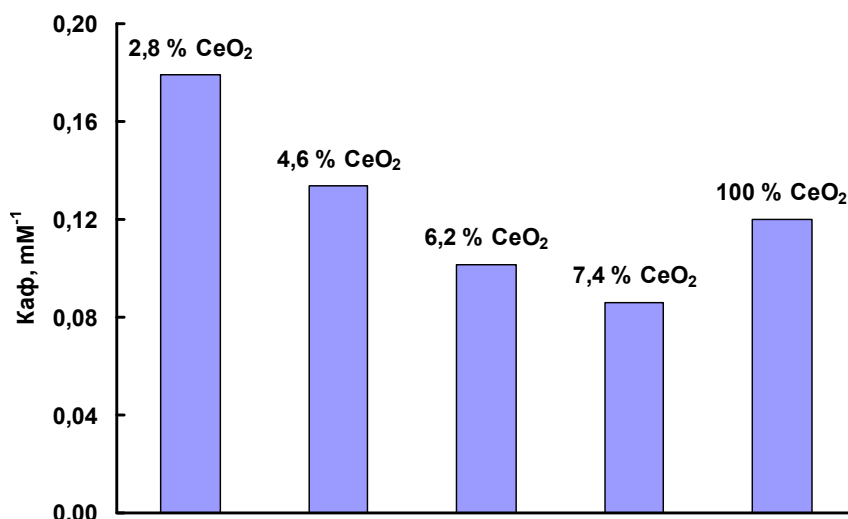


Рис. 8. Каталітична активність наноматеріалів у перерахунку на 100 % вміст нанорозмірного CeO₂.

Висновки

Ряд нанокompatитів каолін – нанорозмірний оксид церію було синтезовано осадженням нітрату церію у водному середовищі без стабілізаторів при кімнатній температурі. Кількість нанесеного оксиду церію в наноматеріалі варіюється у межах 2,76–7,37 %, розмір частинок 5,6–10,4 нм. Рентгенофазовий аналіз зразків показав, що нанесений оксид церію має кубічну структуру. Співвідношення $I_{UVSCe^{4+}}/I_{UVSCe^{3+}}$ у нанокompatитах було оцінено за допомогою УФ-спектроскопії дифузного відбиття. Каталітичну активність синтезованих нанокompatитів, каоліну, чистого нанооксиду церію досліджували в реакції розкладання H₂O₂ в діапазоні pH 8,5–10,5 і порівнювали з активністю ферменту каталаза. Показано, що активність каталізаторів що містять нанооксид церію корелює із вмістом модифікатора, дисперсністю частинок CeO₂ та кількістю поверхневих дефектів, яка оцінюється як співвідношення $I_{UVSCe^{4+}}/I_{UVSCe^{3+}}$. Залежність активності зразків від pH екстремальна з максимумом при pH 9,5-10. Таким чином, синтезовані нанокompatити є ефективними каталізаторами та можуть бути використані у біотехнології і медицині для розкладання пероксидних сполук.

Література

1. Wu B., Zhang D., Wang D., Qi C., Li Z. The potential toxic effects of cerium on organism: cerium prolonged the developmental time and induced the expression of Hsp70 and apoptosis in *Drosophila melanogaster* // *Ecotoxicology*. – 2012. – Vol. 21. – P. 2068–2077.
2. Kuchma M. H., Colon J., Teblum A. Phosphate ester hydrolysis of biologically relevant molecules by cerium oxide nanoparticles // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*. – 2010. – Vol. 6. – P. 738–744.
3. Bakht M., Sadeghi M. C., Tenreiro C. A novel technique for simultaneous diagnosis and radioprotection by radioactive cerium oxide nanoparticles: study of cyclotron production of ^{137m}Ce // *J. Radioanal Nucl Chem*. – 2012. – Vol. 292. – P. 53–59.
4. Chen H.-I., Chang H.-Y. Synthesis of nanocrystalline cerium oxide particles by the precipitation method // *Ceramics International* – 2005. – Vol. 31, № 6. – P. 795–802.
5. Wondrak G. T. Redox-directed cancer therapeutics: Molecular mechanisms and opportunities // *Antioxid. Redox Signal*. – 2009. – Vol. 11, Is. 12. – P. 3015–3055.
6. Tschipe A., Ying J., Tuller C. M. Catalytic redox activity and electrical conductivity of nanocrystalline non-stoichiometric cerium oxide // *Sensors and Actuators*. – 1996. – Vol. 31. – P. 111–114.

7. Дробот Д. В. Получение наночастиц диоксида церия / Д. В. Дробот, А. В. Чуб, В. В. Воронов // Неорганические материалы. – 2008. – Вып. 8. – С. 966-968.
8. Tsunekawa S. Surface structures of cerium oxide nanocrystalline particles from the size dependence of the lattice parameters / S. Tsunekawa, S. Ito, and Y. Kawazoe // Applied Physics Letters. – 2004. – Vol. 17. – P. 1063-1071.
9. Cassee F. R., van Balen E. C., Singh C., Green D., Muijsers H., Weinstein J., Dreher K. Exposure, health and ecological effects review of engineered nanoscale cerium and cerium oxide associated with its use as a fuel additive // Crit. Rev. Toxicol. – 2011. – Vol. 41. – P. 213–229.
10. Celardo I., Pedersen J. Z., Traversa E., Ghibelli L. Pharmacological potential of cerium oxide nanoparticles // Nanoscale. – 2011. – Vol. 3. – P. 1411 – 1420.
11. Дмитренко Т. Ю., Кулик К. С., Войтко К. В., Бакалінська О. М., Борисенко М. В., Картель М. Т. Каталітична активність церійвмісних матеріалів у реакції розкладання пероксиду водню // Хімія, фізика та технологія поверхні. 2014. – Т. 5, № 3. – С. 317–324.
12. Brichka S. Ya., Yanchuk I. B., Konchits A. A., Kolesnik S. P., Yefanov A. V., Brichka A. V., Kartel N. T. Decoration of carbon nanotubes with cerium (IV) oxide // XFTP. – 2011. – Т. 2, № 1. – С. 34–40.
13. Ковальская Е. А., Бричка С. Я., Картель Н. Т., Янчук И. Б., Матолин В., Ворохта М. Влияние нековалентного модифицирования на структурные характеристики многослойных углеродных нанотрубок // Поверхность. – 2010. – Т. 2, № 17. – С. 205–213.
14. Бричка А. В., Янчук И. Б., Котел Л. Ю., Чернявская Т. В., Бричка С. Я. Формирование наночастиц оксида церия (IV) на поверхности углеродных нанотрубок // Украинский химический журнал. – 2011 – Т. 77, № 3. – С. 17–20.
15. Бричка С. Я., Котел Л. Ю., Оранская Е. И., Бричка А. В., Чернявская Т. В. Модифицирование алюмосиликатных нанотрубок диоксидом церия // Украинский химический журнал. – 2013. – Т. 79, № 6. – С. 97–100.
16. Maeng J.-H., Choi S.-Ch. The Effect of Cerium Reduction on Light Emission in Cerium-containing 20Y2O3–25Al2O3–55SiO2 Glass // Journal of the Optical Society of Korea. – 2012. – Vol. 16, № 4. – P. 414–417.
17. Стоянов А. О., Стоянова И. В., Чивирева Н. А., Антонович В. П. Методы определения разновалентных форм церия и европия (Обзор) // Методы и объекты химического анализа. – 2013. – Т. 8, № 3. – С. 104–118.
18. Takahashi H., Yonezawa S., Kawai M., Takashima M. Preparation and optical properties of CeF₃-containing oxide fluoride glasses // Journal of Fluorine Chemistry. – 2008. – Vol. 129, № 11. – P. 1114–1118.
19. Арбузов В. И. Основы радиационного оптического материаловедения. Учебное пособие. СПб: СПбГУИТМО. – 2008. – 284 с.
20. Максимчук П. О. Формирование люминесцентных центров в нанокристаллах CeO_{2-x} // Дисс. канд. физ.-мат. наук, 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков. Харьков. – 2015. – 133 с.
21. Lin K. Chowdhury S. Synthesis, characterization, and application of 1-D cerium oxide nanomaterials: a review // Int. J. Mol. Sci. – 2010. – № 1. – P. 3226–3251.
22. Tsunekawa S., Fukuda T., Kasuya A. X-ray photoelectron spectroscopy of monodisperse CeO_{2-x} nanoparticles // Surface Science. – 2000. – Vol. 457, Is. 3. – P. L437–L440.

РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА НАНОКОМПОЗИТАМИ КАОЛИН – НАНООКСИД ЦЕРИЯ

А.Н. Гринько, А.В. Брычка, О.Н. Бакалинская, С.Я. Брычка, Н.Т. Картель

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины, ул. Генерала Наумова 17, Киев, 03164, Украина, e-mail: bakalin2008@ukr.net

Ряд нанокмозитов каолин – нанорозмерный оксид церия синтезован осадждением нитрата церия в водных растворах без стабилизаторов при комнатной температуре. Количество нанесенного оксида церия в наноматериале изменяется в интервале 2,76–7,37 %, размер нанокристаллитов 5,6–10,4 нм. Соотношение $I_{UVSCe^{4+}}/I_{UVSCe^{3+}}$ в нанокмозитах было оценено при помощи УФ-спектроскопии диффузного отражения. Каталитическую активность нанокмозитов, каолина, чистого наноксида церия исследовали в реакции разложения H_2O_2 в диапазоне pH 8,5–10 сравнивали с активностью фермента каталаза. Показано, что активность катализаторов, которые содержат наноксид церия коррелирует с содержанием модификатора, дисперсностью частиц CeO_2 и количеством поверхностных дефектов, которое оценивалось как соотношение $I_{UVSCe^{4+}}/I_{UVSCe^{3+}}$. Зависимость активности образцов от pH экстремальная с максимумом при pH 9,5–10.

HYDROGEN PEROXIDE DECOMPOSITION BY NANOCOMPOSITES KAOLIN CLAY - NANOCERIA

A.M. Grinko, A.V. Brichka, O.M. Bakalinska, S.Ya. Brichka, M.T. Kartel

Chuiko Institute of Surface Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: bakalin2008@ukr.net

A series of kaolin nanomaterials decorated with CeO_2 was synthesized by reaction of cerium nitrate deposition in an aqueous medium without stabilizers at room temperature. Amount of deposited cerium oxide in nanomaterial vary from 2,76 till 7,37 %. The size of CeO_2 nanocrystals vary from 5,6 till 10,4 nm. $I_{UVSCe^{4+}}/I_{UVSCe^{3+}}$ ratio in nanocomposites were evaluated by UV diffuse reflection spectroscopy. The catalytic activity of the synthesized materials, kaolin, and pure cerium nanooxide was investigated in a reaction of H_2O_2 decomposition in pH range 8.5 – 10.5 and compared with the enzyme catalase activity. It was shown that the activity of ceria oxide decorated catalysts correlates with modifier content, nanooxide particle dispersion and ceria surface defects, evaluated as $I_{UVSCe^{4+}}/I_{UVSCe^{3+}}$ ratio. The dependence of the samples activity on pH is extreme with maximum at pH 9,5–10.