

ФІЗИЧНАЯ ХІМІЯ
PHYSICAL CHEMISTRY

УДК 544.774.4+546.655+577.152.193

Поступила в редакцию 28.10.2016

Receiver 28.10.2016

А. В. Абакшонок, А. А. Квасюк, А. Н. Еремин, В. Е. Агабеков*Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

**ПОЛУЧЕНИЕ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ
И ИХ АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ**

Аннотация: В водно-аммиачной среде, в том числе содержащей пероксид водорода или цитрат натрия, синтезированы частицы диоксида церия. Полученные золи выдерживали 6 ч при комнатной температуре, обрабатывали ультразвуком (УЗ) или кипятили под давлением (~80 кПа). После УЗ обработки интенсивность поглощения частиц увеличилась в 3,4–3,7 раза по сравнению с выдержанными при комнатной температуре или подвергнутые термообработке под давлением. Добавка H_2O_2 или $Na_3C_6H_5O_7$ в среду синтеза уменьшает средний гидродинамический диаметр частиц (116–216 нм) и индекс полидисперсности золя (0,18–0,27) в водной среде. Полученные оксидные цериевые частицы окисляют 2,2'-азино-бис(3-этил-бензотиазолин-6-сульфоновую кислоту) и разлагают H_2O_2 . Наибольшую «оксидазную» активность проявили частицы, обработанные УЗ. Их «каталазная» активность снижается с увеличением концентрации H_2O_2 .

Ключевые слова: наночастицы, диоксид церия, синтез, антиоксидантная активность

Для цитирования: Получение частиц диоксида церия и их антиоксидантная активность / А. В. Абакшонок [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 3. – С. 7–16.

A. V. Abakshonok, A. A. Kvasyuk, A. N. Eryomin, V. E. Agabekov*Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

PREPARATION OF CERIA PARTICLES AND THEIR ANTIOXIDANT ACTIVITY

Abstract: Ceria particles were synthesized in the aqueous ammonia solution in presence of hydrogen peroxide or sodium citrate. The obtained sols were exposed at room temperature for 6 hours, then treated with ultrasound or heated under pressure (~80 kPa). After sonication the absorption intensity of the particles increased by 3.4–3.7 times, as compared to the particles aged at room temperature or heated under pressure. Addition of H_2O_2 or $Na_3C_6H_5O_7$ in the synthesis medium leads to the reduction of hydrodynamic diameter of particles (116–216 nm) and polydispersity index of the sol (0,18–0,27). The resulting ceria particles are able to oxidize 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid) and decompose H_2O_2 . The highest «oxidase» activity showed the particles treated with ultrasound. Their «catalase» activity decreases with the increase of H_2O_2 concentration.

Keywords: nanoparticles, cerium dioxide, synthesis methods, antioxidant activity

For citation: Abakshonok A. V., Kvasyuk A. A., Eryomin A. N., Agabekov V. E. Preparation of ceria particles and their antioxidant activity. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk*. [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series], 2017, no. 3, pp. 7–16 (In Russian).

Введение. Наночастицы (НЧ) диоксида церия применяются в сенсорах, электрохромных и противокоррозионных покрытиях, входят в состав катализаторов селективного окисления и дегидрогенизации, а также используются в биологических и медицинских приложениях, так как отличаются низкой токсичностью [1–6].

Подготовке цериевых частиц методом осаждения уделяется значительное внимание, так как это простой подход, перспективный для крупномасштабного производства [6–9]. Синтез сферического наноразмерного оксида церия в водном растворе $Ce(NO_3)_3$ путем гомогенного аммиачного осаждения отличается низкой стоимостью и безопасностью для окружающей среды [8, 9]. Формировать $Ce(O)_x(OOH)_{4-x}$ можно как в присутствии одного минерализатора [8, 9], когда синтез обусловлен только -ОН лигандами, так и в смеси минерализатора и окислителя, в качестве

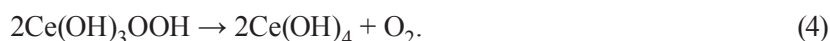
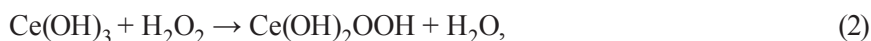
которого используется H_2O_2 [10, 11]. В работе [9] путем гомогенного осаждения с применением аммиака получены 4–5 нм сферические нанокристаллы преимущественно четырехвалентного оксида церия, содержащего также Ce_2O_3 и кислородные вакансии. Этим же методом при 35–80 °С синтезированы цериевые нанокристаллы, размер которых линейно увеличивался от 4,8 до 8,5 нм с ростом температуры среды синтеза [8]. В работе [10] исследована подготовка CeO_2 из раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, смешанного с H_2O_2 при 5 °С, к которому затем добавлен NH_4OH для увеличения pH и полного осаждения частиц. В этом случае образование цериевых частиц находится под влиянием двух лигандов -OOH и -OH. После сушки частиц при 80–85 °С получены слабоагломерированные порошки с размером кристаллитов < 5 нм. В той же самой системе после гидротермальной обработки золя размер кристаллитов был в пределах 6–12 нм и зависел от концентрации H_2O_2 [11].

Биологическое применение нанокристаллического диоксида церия, кроме низкой токсичности, определяется его кислородной нестехиометрией, которая является основой участия частиц в инактивации активных форм кислорода [1–6]. Окислительно-восстановительный цикл между состояниями окисления Ce(III) и Ce(IV) позволяет цериевым частицам каталитически реагировать с супероксидом и пероксидом водорода, имитируя два ключевых антиоксидантных фермента – супероксиддисмутазу и каталазу. Эти частицы после участия в окислительно-восстановительном процессе постепенно возвращаются к исходному состоянию кислородной нестехиометрии [2, 4].

С уменьшением размера цериевых частиц увеличивается относительное содержание Ce(III) и наблюдается значительная кислородная нестехиометрия вследствие потери кислородных атомов [2, 4, 5]. Концентрация как Ce(III), так и кислородных вакансий на поверхности частиц увеличивается, когда оксид церия подвергается воздействию воды [5]. Кислородная нестехиометрия диоксида церия коррелирует с его каталитической активностью. Уменьшение размера цериевых частиц сопровождается ростом их способности разлагать H_2O_2 [2]. «Каталазная» активность цериевых частиц обусловлена наличием на их поверхности Ce^{4+} ионов [4, 5], которые проявляют сильную тенденцию формировать комплексы. «Каталазная» активность цериевых частиц зависит как от содержания на их поверхности Ce(IV), так и pH раствора, увеличиваясь при $\text{pH} > 7$, но практически не проявляясь в подкисленной среде [2, 4]:



Чувствительность к изменению pH возрастает с уменьшением размера цериевых частиц [4], которые могут быть обратимо окислены в устойчивую Ce(IV) форму пероксидами и супероксидами [1, 4]. В водной среде образующийся Ce(III) окисляется H_2O_2 [4, 5, 10]. Однако это медленный процесс, протекающий через образование на поверхности частиц моноперокситригидроксида церия [4]:

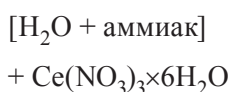


В водной среде в присутствии H_2O_2 цериевые частицы проявляют Фентон-подобную активность [12] и катализируют деградацию кислого оранжевого 7, метилового оранжевого, метилового красного, салициловой кислоты [13]. В системах с $\text{pH} < 6$ цериевые частицы проявляют «оксидазную» активность и окисляют пероксидазные субстраты [2, 5, 14], в частности 2,2-азинобис(3-этил-бензотиазолин-6-сульфоновую кислоту) (АБТС) до метастабильного катион-радикала АБТС $^{\bullet+}$ [2]. Кроме того, у цериевых частиц обнаружена способность инактивировать супероксид-анион и гидроксил-радикал [2, 4, 6].

Цель настоящей работы – синтез цериевых частиц в водно-аммиачной среде и установление влияния способов обработки полученного золя на его антиоксидантную активность.

Экспериментальная часть. В работе использовали гексагидрат нитрата церия фирмы «Fluka» (Франция), 2,2-азино-бис(3-этилбензоил-6-сульфоновую кислоту) («Sigma», США), реактивы производства «Реахим» (Россия), ультразвуковую ванну Elmasonic S 30 H (Германия), характеризующуюся частотой 37 кГц, эффективной мощностью 60 Вт и максимальной пиковой мощностью 240 Вт. Спектры поглощения регистрировали на спектрофлуориметре СМ 2203 («SOLAR», Беларусь). Дзета-потенциал и гидродинамический диаметр частиц определяли с помощью Zetasizer Nano («Malvern Instruments», Великобритания). Размер и форму цериевых частиц оценивали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) («JIM/100SX», Япония).

Синтез цериевых частиц в водно-аммиачном растворе проводили по схеме:



↓ Способы последующей обработки $\text{Ce}(\text{OH})_3$ золя:

1. Магнитная мешалка, комнатная температура, 6 ч	2. УЗ обработка, 6 ч, 18–65 °С	3. Кипячение под давлением, 6 ч
---	-----------------------------------	------------------------------------

↓ Центрифугирование золь (15000 об/мин, 10 мин)

↓ Промывка осадка дистиллированной водой
и его диспергирование в 1,0 мМ цитрате натрия

↓

Цериевые частицы

Синтез цериевых частиц проводили в ледяной бане, последовательно смешивая аликвоты дистиллированной воды, аммиака и по каплям добавляя водный раствор азотнокислого церия. Концентрация $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ составляла 5,0 мМ, а NH_4OH – 2,0 М. Образовавшийся золь первые 10 мин перемешивали на магнитной мешалке на ледяной бане, а затем в течение 6 ч при комнатной температуре (способ 1), или же обрабатывали 6 ч ультразвуком (УЗ) при увеличении температуры от 18 до 65 °С (способ 2), или кипятили 6 ч под давлением ~80 кПа в бытовой скороварке (способ 3). Золи центрифугировали 10 мин при 15000 об/мин. Супернатант удаляли, а осадки промывали 3 раза дистиллированной водой и диспергировали в водном растворе 1,0 мМ цитрата натрия.

Получение цериевых частиц в среде, содержащей пероксид водорода или цитрат натрия, отличается от данной схемы только тем, что вначале готовили охлажденный водный раствор, содержащий $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и H_2O_2 (или цитрат натрия), и выдерживали его 20 мин на ледяной бане, а затем добавляли аликвоту аммиака. Концентрации компонентов при осаждении цериевых частиц были равны: 10 мМ H_2O_2 (или 1,0 мМ $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), 5,0 мМ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 2,0 М NH_4OH . Обработку полученного золя, очистку цериевых частиц и их диспергирование проводили по ранее приведенной схеме.

«Оксидазную» активность цериевых частиц определяли в 50 мМ цитрат-фосфатном буфере, рН 3,0, содержащем 0,01–0,07 мМ АБТС и цериевые частицы, которые разводили в 200 раз. В качестве контрольного использовали раствор, не содержащий частиц. Контрольный и опытный растворы выдерживали 60 мин при 40 °С, а затем регистрировали их спектры поглощения. Концентрацию катион-радикала АБТС рассчитывали, используя коэффициент молярной экстинкции, равный $3,6 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [15].

«Каталазную» активность цериевых частиц определяли в водном растворе, содержащем 3–20 мМ H_2O_2 и золь частиц в среде синтеза, разведенный в 500 раз. За расходом H_2O_2 следили по уменьшению поглощения при длине волны 240 нм.

Результаты и их обсуждение. Методы, основанные на осаждении цериевых частиц в гидратированной форме из растворов солей церия (III) при добавлении сильных оснований, являются наиболее распространенными [3, 4, 6]. Осаждение частиц протекает в неравновесных условиях по механизму автокатализа с самоускорением, так как произведения растворимости гидроксида церия (III) и диоксида церия крайне малы [2]. В кислородсодержащей среде при комнатной температуре образование цериевых частиц методом аммиачного осаждения описывается реакциями:



Осадок, образующийся в первые минуты после добавления аммиака, представляет собой гидратированный диоксид церия $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, содержащий смесь кристаллических фаз диоксида церия и гидроксида церия (III) [3, 10].

Цериевые частицы, сформированные по схеме. Эффективность образования цериевых частиц зависит от начальной концентрации $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Формирование золя при комнатной температуре и концентрациях $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} < 8$ мМ завершается в течение 1 ч, а при 15 мМ для этого необходимо около 2 ч. Сначала образуется светло-розовый золь, но к концу процесса цвет изменяется на светло-желтый, свидетельствуя о наличии в образце $\text{Ce}(\text{IV})$. В спектре поглощения золя, полученного в среде 15 мМ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, имеется ярко выраженное плато в области 500–650 нм, свидетельствующее о наличии агрегированных частиц. Выход цериевых частиц увеличивается при изменении отношения $[\text{NH}_4\text{OH}] / [\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ от 0,9 до 9,1, достигая максимальной величины при 30-кратном избытке NH_4OH . Если золь получен при отношении $[\text{NH}_4\text{OH}] / [\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, равном ~1, то он флуоресцирует с максимумом при 369 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм).

Для повышения кристалличности и снижения количества гидроксильных групп на поверхности цериевых частиц щелочные золи подвергали разным способам обработки. Способами 1 и 2 (схема) получены светло-желтые золи, а в случае способа 3 – бело-серый золь аморфных частиц. После УЗ обработки (способ 2) цериевые частицы отличаются в 3,4–3,7 раза большей интенсивностью поглощения, чем выдержанные при комнатной температуре (способ 1) или подвергнутые термообработке под давлением (способ 3) (табл. 1). Очистка УЗ обработанных образцов методом центрифугирования в условиях 15000 об/мин 10 мин сопровождается потерей мало-размерных частиц, что отражает уменьшение интенсивности поглощения частиц (табл. 1). Оптические спектры поглощения разных образцов цериевых частиц аналогичны по форме и отличаются лишь интенсивностью поглощения (рис. 1).

Таблица 1. Максимум и интенсивность поглощения цериевых частиц, разведенных в 10 раз, в среде синтеза (*) и очищенных в водном растворе 1,0 мМ цитрата натрия (**)

Table 1. Absorption maximum and absorption intensity of the 10 times diluted ceria particles in the synthesis medium (*) and purified in aqueous solution of 1.0 mM sodium citrate (**)

Способ обработки золя	λ_{max}^* , нм	D_{max}^*	$\lambda_{\text{max}}^{**}$, нм	D_{max}^{**}
<i>Синтез по схеме</i>				
1	284–288	0,56–0,57	292–294	0,61–0,64
2	288–290	1,80–2,00	287–291	1,10–1,15
3	284–285	0,50–0,54	291–294	0,41–0,50
<i>Синтез в среде с H_2O_2</i>				
1	284	1,33–1,34	283–284	1,48–1,50
2	291–293	1,62–2,08	284–291	1,76–1,85
3	290–297	1,93–2,16	294	1,08–1,59

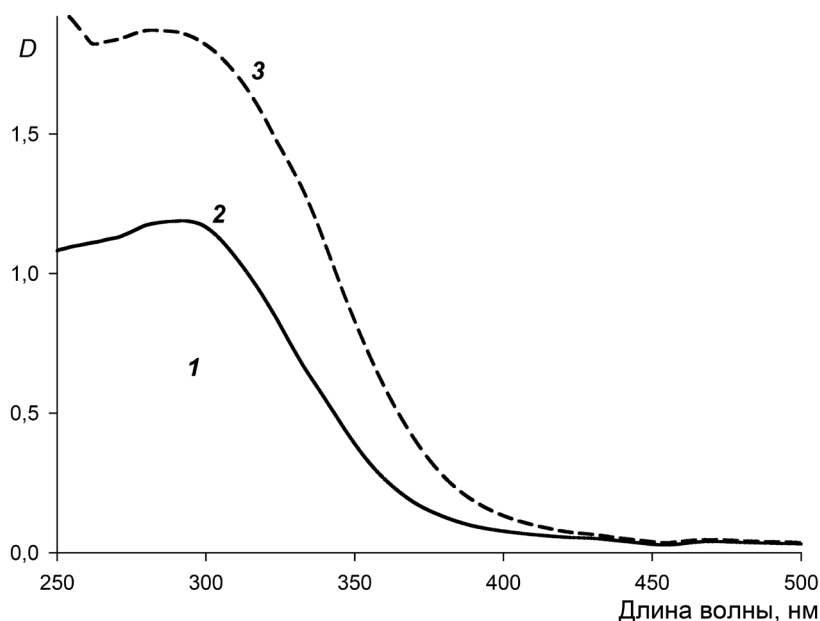


Рис. 1. Спектры поглощения цериевых частиц, полученных по схеме способами 1 (1), 2 (2) и в присутствии H_2O_2 способом 2 (3), диспергированных в водном растворе 1,0 мМ цитрата натрия

Fig. 1. Absorption spectra of ceria particles obtained according to the Scheme by the methods of 1 (1) and 2 (2) and in the presence of H_2O_2 by method 2 (3), dispersed in an aqueous solution of 1.0 mM sodium citrate

Полученный золь содержит цериевые частицы размером 2–3 нм (рис. 2), которые агломерируют как на медной подложке (рис. 2, а), так и в водной среде (рис. 2, б). Молекулярно-массовое распределение (полидисперсность) указывает на то, что способы 1 и 3 приводят к агломерированным частицам: их индекс полидисперсности равен 0,40 и 0,72 соответственно (табл. 2). Соотношение количества частиц различной массы в золе, выдержанном при комнатной температуре, увеличивается в 1,6 раза при его 100-кратном разведении дистиллированной водой, а величина дзета-потенциала, наоборот, уменьшается до $-30,8$ мВ (табл. 2). Это, по-видимому, связано с внедрением противоионов в адсорбционный слой и частичной компенсацией заряда потенциалопределяющих ионов. В этих условиях (способ 1) средний гидродинамический диаметр цериевых частиц увеличивается в два раза (табл. 2). В золе, сформированном способом 3, обнаруживаются три фракции частиц, которые отличаются диаметром: 30–150 нм, 400–450 нм и >3000 нм. Большее количество частиц содержится в первой фракции (рис. 2, б, кривая 3). Агломераты цериевых частиц наиболее эффективно разрушаются при УЗ обработке золя (способ 2) – средний гидродинамический диаметр этих частиц наименьший (табл. 1). Следовательно, УЗ обработка является более эффективной, так как обеспечивает разрушение большеразмерных агломератов цериевых частиц. В результате образуются светло-желтые частицы с гидродинамическим диаметром в пределах 35–150 нм (рис. 2, б, кривая 2).

«Оксидазную» активность цериевых частиц определяли, используя АБТС. В его спектре поглощения в 50 мМ цитрат-фосфатном буфере, pH 3,0, имеется максимум при 341 нм. Выдерживание цериевых частиц, полученных по схеме, в среде с АБТС сопровождается увеличением поглощения при ~ 408 нм (рис. 3, а), что указывает на продукт его окисления – катион-радикал АБТС $^{\bullet+}$ [2]. Окислителем являются цериевые частицы, у которых поверхностные атомы Ce^{4+} восстанавливаются до Ce^{3+} . Эффективность окисления АБТС увеличивается прямо пропорционально температуре (рис. 3, б) и времени (рис. 3, в) выдерживания реакционного раствора. Частицы церия, полученные способом 1, через 11 сут хранения проявили наименьшую «оксидазную» активность, в то время как у частиц, сформированных способами 2 и 3, она выше в 1,4 и 2,0 раза соответственно.

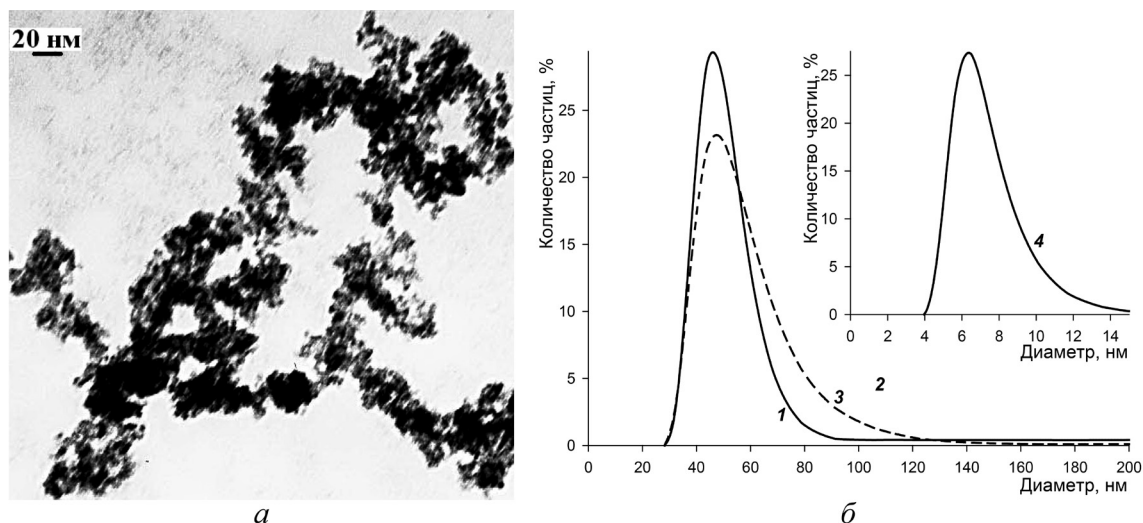


Рис. 2. ПЭМ изображение цериевых частиц, полученных по схеме способом 2 (а). Распределение количества цериевых частиц в зависимости от их гидродинамического диаметра в очищенных золях (б): схема, способы 1 (1 – без добавки и 4 – в присутствии H_2O_2), 2 (2) и 3 (3)

Fig. 2. TEM image of ceria particles obtained according to Scheme by the method 2 (a) and the particle hydrodynamic diameter in purified sols (b): Scheme, methods of 1 (1 – without additives and 4 – in presence of H_2O_2), 2 (2) and 3 (3)

Таблица 2. Дзета-потенциал и средний гидродинамический диаметр очищенных цериевых частиц

Table 2. Zeta potential and average hydrodynamic diameter of purified ceria particles

Способ	Разведение золя в разы	Дзета-потенциал, мВ	Диаметр частиц, нм	Индекс полидисперсности (PdI)
<i>Синтез по схеме</i>				
1	0	$-45,0 \pm 0,3$	223	0,402
	100	$-30,8 \pm 2,9$	446 ± 33	$0,64 \pm 0,04$
2	0	$-45,7 \pm 2,8$	151 ± 37	$0,29 \pm 0,09$
3	0	$-35,7 \pm 0,6$	297 ± 16	$0,72 \pm 0,01$
<i>Синтез в среде с H_2O_2</i>				
1	10	$-30,6 \pm 7,2$	216 ± 20	$0,27 \pm 0,09$
2	10	$-43,3 \pm 2,2$	116 ± 18	$0,21 \pm 0,02$
3	10	$-33,5 \pm 5,8$	135 ± 12	$0,18 \pm 0,01$

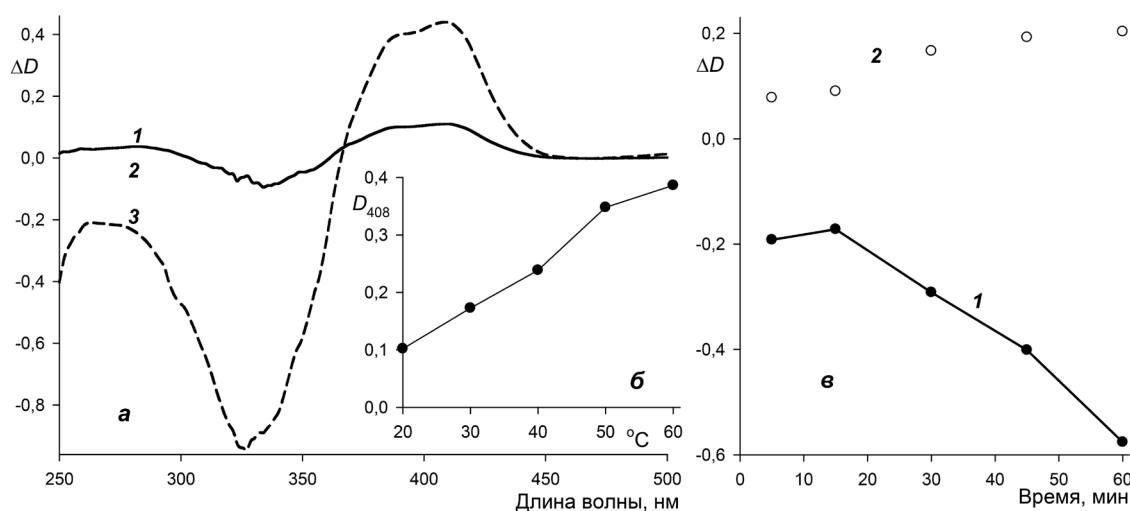


Рис. 3. Спектры поглощения (а) реакционных растворов после 60 мин выдерживания их при температуре 20 (1), 40 (2) и 60 °С (3) и их интенсивность поглощения при 408 нм в зависимости от температуры (б) и времени (в) выдерживания реакционного раствора при 40 °С: 1 – 321 и 2 – 408 нм

Fig. 3. Absorption spectra (a) of the reaction solutions after 60 min of incubation at 20 (1), 40 (2) and 60 °C (3) and the absorption intensity at 408 nm versus temperature (b) and time of reaction solution soaking at 40 °C (c): 1 – 321 and 2 – 408 nm

Цериевые частицы, полученные в среде с H_2O_2 или $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. На кислородную нестехиометрию цериевых частиц можно воздействовать, добавляя пероксид водорода в среду их синтеза [2, 10]. Пероксид водорода действует как окислитель Ce(III) , комплексообразующий и осаждающий лиганд, способный разлагаться без загрязнения среды. Однако при низкой температуре H_2O_2 не способен осадить все ионы церия из раствора [10]. Их полное осаждение с образованием оранжево-желтого осадка достигается, если использовать совместно H_2O_2 и NH_4OH . Аммиак также препятствует образованию плотных агломератов, формируемых при H_2O_2 осаждении цериевых частиц [10]. Золь цериевых частиц, полученный способом 2 в присутствии H_2O_2 , включает, по-видимому, $\text{Ce(OH)}_3\text{OOH}$ [10] и имеет яркий желто-оранжевый цвет, а в результате обработок способами 1 и 3 образуются светло-желтые золи Ce(IV) . Цериевые частицы, полученные в среде H_2O_2 способами 1 и 3, отличаются в 2,4 и 3,9 раза большей интенсивностью поглощения, чем аналогичные частицы, сформированные согласно схеме (табл. 1, рис. 1, спектры 2 и 3). Следовательно, добавка H_2O_2 позволяет увеличить выход цериевых частиц.

Индекс полидисперсности (PdI) цериевых частиц, полученных с H_2O_2 , в целом ниже, чем синтезированных согласно схеме (табл. 2). Особенно существенной является разница PdI в случае способа 3. Обработка золя УЗ нивелирует различия между цериевыми частицами, сформированными по схемам 1 и в присутствии H_2O_2 , но все же лиганды -OOH в среде синтеза обеспечивают образование частиц с меньшим средним гидродинамическим диаметром (табл. 2).

«Оксидазную» активность цериевых частиц (разведение 200 раз), полученных в среде с H_2O_2 , характеризовали при 30 °С в 50 мМ цитрат-фосфатном буфере, pH 3,0, содержащем 0,05 мМ АБТС. Спектр поглощения опытного раствора, включающего цериевые частицы, против контрольного, не содержащего их, регистрировали через 15 мин. В результате окисления АБТС уменьшается интенсивность поглощения при 333–336 нм, но проявляется максимум поглощения катиона-радикала АБТС^{•+} при 415 нм (рис. 4, а). «Оксидазная» активность цериевых частиц, полученных способом 1, уменьшается во времени, а в случае частиц, сформированных способом 3, возрастает (рис. 3, б). Однако наибольшую «оксидазную» активность проявили цериевые частицы, обработанные УЗ (способ 2). Следовательно, этот способ, независимо от схемы получения, приводит к цериевым частицам, отличающимся стабильной «оксидазной» активностью, в то время как частицы способа 1 теряют оксидазную активность при хранении.

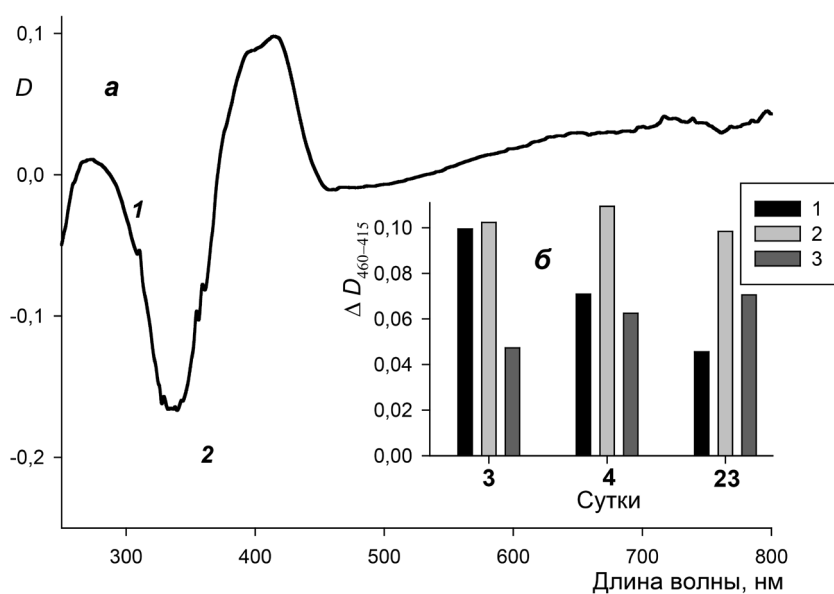


Рис. 4. Спектры поглощения (а) реакционных растворов, содержащих цериевые частицы, обработанные УЗ, и зависимость интенсивности поглощения продукта оксидазной реакции от времени хранения частиц (б), полученных способами 1–3

Fig. 4. The absorption spectra (а) of the reaction solutions containing ceria particles treated with ultrasound and the dependence of the oxidase reaction products absorption intensity versus the storage time (б) for the particles obtained by methods 1–3

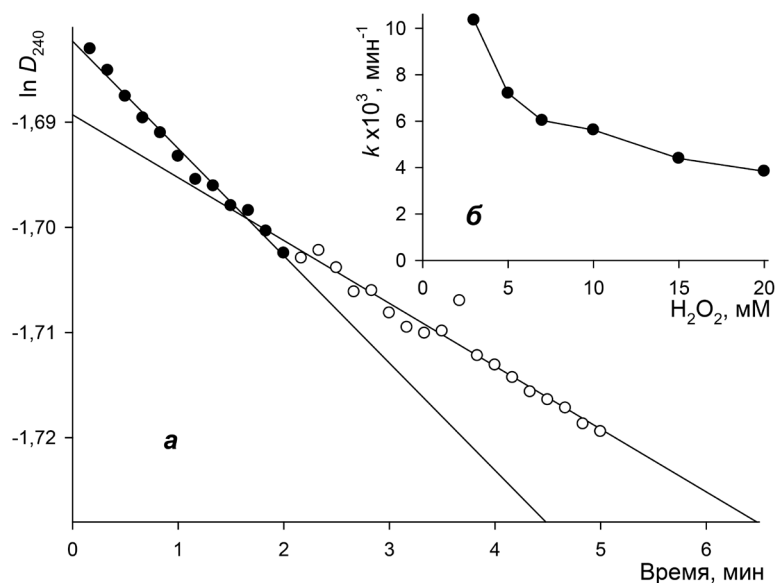


Рис. 5. Полулогарифмическая анаморфоза (а) кинетической кривой разложения 3,0 мМ H_2O_2 и зависимость эффективной константы скорости реакции (б) от концентрации H_2O_2

Fig. 5. The semilogarithmic anamorphosis of the kinetic curve of decomposition of 3,0 mM H_2O_2 (а) and the dependence of the effective constant of reaction rate versus the H_2O_2 concentration (б)

Осаждение цериевых частиц в присутствии 1,0 мМ цитрата натрия и их последующее выдерживание при комнатной температуре и перемешивании на магнитной мешалке заканчивается золем, имеющим слабый желтый цвет и поглощающим при 284 нм. Цитрат натрия эффективно препятствует агрегации цериевых частиц (рис. 2, б, кривая 4). Цитратные ионы, адсорбируясь на поверхности цериевых частиц, образуют двойной электрический слой, который обеспечивает агрегативную устойчивость золь [2]. Дзета-потенциал полученных цериевых частиц равен $-31,1$ мВ. Наибольшее число частиц содержится во фракции с гидродинамическим диаметром ~ 6 нм (рис. 2, б, кривая 4). Ранее [2] ультрамалые НЧ CeO_2 (1–3 нм) синтезированы, используя многоосновные кислоты – лимонную или полиакриловую [2], которые адсорбируются на поверхности цериевых частиц и препятствуют их агрегации в процессе синтеза.

«Каталазную» активность цериевых частиц, полученных в среде с цитратом натрия, определяли спектрофотометрически по уменьшению поглощения при 240 нм. Скорость разложения H_2O_2 изменяется во времени (рис. 5, а). Значения начальной эффективной константы скорости уменьшаются с ростом концентрации H_2O_2 в реакционной среде (рис. 5, б), отражая быстрое отравление катализатора вследствие хелатирования пероксида водорода Ce(III) и формирования стабильных поверхностных пероксидов, которые экранируют и дезактивируют кислородные вакансии [2, 10, 13].

Таким образом, добавка H_2O_2 или $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ в среду синтеза увеличивает выход цериевых частиц, уменьшает их гидродинамический диаметр и индекс полидисперсности золь. По-видимому, эффективность формирования цериевых частиц можно увеличить при одновременном присутствии в среде H_2O_2 и $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Наиболее эффективно золь Ce(OH)_3 окисляется (реакция б) при его обработке УЗ в условиях постепенного роста температуры среды. Независимо от способа обработки золь, цериевые частицы окисляют 2,2-азино-бис(3-этилбензотиазолин-6-сульфоную кислоту) и разлагают H_2O_2 . Их «каталазная» активность уменьшается во времени и с ростом концентрации H_2O_2 вследствие медленного окисления Ce(III) до Ce(IV) , который обуславливает «каталазный» процесс (реакция 1). Наибольшую «оксидазную» активность проявляют цериевые частицы, обработанные УЗ. Эта активность увеличивается с ростом температуры и медленно развивается во времени. По-видимому, «оксидазный» процесс лимитирует переход катиона-радикала АБТС $^{\bullet+}$ с каталитических сайтов на поверхности цериевых частиц в дисперсионную среду.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Nanoceria as Antioxidant: Synthesis and Biomedical Applications / A.S. Karakoti [et al.] // JOM (1989). – 2008. – Vol. 60, № 3. – P. 33–37.
2. Наноматериалы на основе диоксида церия: свойства и перспективы использования в биологии и медицине / А.Б. Щербakov [и др.] // Биотехнология. – 2011. – Т. 4, № 1. – С. 9–28.
3. Иванов, В. К. Нанокристаллический диоксид церия: синтез, структурно-чувствительные свойства и перспективные области применения / В. К. Иванов, О. С. Полежаева, Ю. Д. Третьяков // Рос. хим. журн. – 2009. – Т. LIII, № 2. – С. 56–67.
4. Иванов, В. К. Структурно-чувствительные свойства и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия / В. К. Иванов, А. Б. Щербakov, А. В. Усатенко // Успехи химии. – 2009. – Т. 78, № 9. – С. 924–941.
5. Pharmacological potential of cerium oxide nanoparticles / I. Celardo [et al.] // Nanoscale. – 2011, № 3. – P. 1411–1420.
6. Nanoceria: Synthesis and Biomedical Applications / T. Sahu [et al.] // Current Nanoscience. – 2013. – Vol. 9, № 3. – P. 1–6.
7. Influence of Hydrogen Peroxide in the Preparation of Nanocrystalline Ceria / F. H. Scholes [et al.] // Chem. Mater. – 2007. – Vol. 19. – P. 2321–2328.
8. Growth of monodisperse nanocrystals of cerium oxide during synthesis and annealing / S. Ghosh [et al.] // J. Nanopart. Res. – 2010. – Vol. 12. – P. 1905–1911.
9. Renuka, N. K. Structural characteristics of quantum-size ceria nano particles synthesized via simple ammonia precipitation / N.K. Renuka // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – Vol. 513. – P. 230–235.
10. Djuricic, B. Nanostructured Cerium Oxide: Preparation and Properties of Weakly-agglomerated Powders / B. Djuricic, S. Pickering // Journal of the European Ceramic Society. – 1999. – Vol. 19. – P. 1925–1934.
11. Lee, J.-S. Crystallization behavior of nano-ceria powders by hydrothermal synthesis using a mixture of H₂O₂ and NH₄OH / J.-S. Lee, S.-C. Choi // Materials Letters. – 2004. – Vol. 58. – P. 390–393.
12. Heckert, E. G. Fenton-Like Reaction Catalyzed by the Rare Earth Inner Transition Metal Cerium / E. G. Heckert, S. Seal, W.T. Self // Environ. Sci. Technol. – 2008. – Vol. 42, № 13. – P. 5014–5019.
13. Ji, P. Ce³⁺-Centric Organic Pollutant Elimination by CeO₂ in the Presence of H₂O₂ / P. Ji, L. Wang, F. Chen, J. Zhang // Chem.Cat.Chem. – 2010. – Vol. 2. – P. 1552–1554.
14. Oxidase-Like Activity of Polymer-Coated Cerium Oxide Nanoparticles / A. Asati [et al.] // Angew. Chem. Int. Ed. – 2009. – Vol. 48, № 13. – P. 2308–2312.
15. Shin, K.-S. Purification and Characterization of a New Member of the Laccase Family from the White-Rot Basidiomycete *Coriolus hirsutus* / K.-S. Shin, Y.-J. Lee // Archives of Biochemistry and Biophysics. – 2000. – Vol. 384, № 1. – P. 109–115.

References

1. Karakoti A. S., Monteiro-Riviere N. A., Aggarwal R., Davis J. P., Narayan R. J., Self W. T., McGinnis J., Seal S., “Nanoceria as Antioxidant: Synthesis and Biomedical Applications”, *JOM: the Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 2008, vol. 60, no. 3, pp. 33–37.
2. Shcherbakov A. B., Zholobak N. M., Ivanov V. K., Tret'jakov Iu. D., Spivak N. Ia., “Nanomaterials based on cerium dioxide: properties and prospects of use in biology and medicine”, *Biotehnologija* [Biotechnology], 2011, vol. 4, no. 1, pp. 9–28.
3. Ivanov V. K., Polezhaeva O. S., Tret'jakov Iu. D., “Nanocrystalline cerium dioxide: synthesis, structurally sensitive properties and promising applications”, *Rossiiskii khimicheskii zhurnal* [Russian Chemical Journal], 2009, vol. LIII, no. 2, pp. 56–67.
4. Ivanov V. K., Shcherbakov A. B., Usatenko A. V., “Structural-sensitive properties and biomedical applications of nanodispersed cerium dioxide”, *Uspekhi khimii* [Russian Chemical Reviews], 2009, vol. 78, no. 9, pp. 924–941.
5. Celardo I., Pedersen J. Z., Traversa E., Ghibelli L., “Pharmacological potential of cerium oxide nanoparticles”, *Nanoscale*, 2011, no. 3, pp. 1411–1420.
6. Sahu T., Bisht S. S., Das K. R., Kerkar S., “Nanoceria: Synthesis and Biomedical Applications”, *Current Nanoscience*, 2013, vol. 9, no. 3, pp. 1–6.
7. Scholes F. H., Hughes A. E., Harding S. G., Lynch P., Miller P. R., “Influence of Hydrogen Peroxide in the Preparation of Nanocrystalline Ceria”, *Chemistry of Materials*, 2007, vol. 19, pp. 2321–2328.
8. Ghosh S., Divya D., Remani K. C., Sreeremya T. S., “Growth of monodisperse nanocrystals of cerium oxide during synthesis and annealing”, *Journal of Nanoparticle Research*, 2010, vol. 12, pp. 1905–1911.
9. Renuka N. K., “Structural characteristics of quantum-size ceria nano particles synthesized via simple ammonia precipitation”, *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, vol. 513, pp. 230–235.
10. Djuricic B., Pickering S., “Nanostructured Cerium Oxide: Preparation and Properties of Weakly-agglomerated Powders”, *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, vol. 19, pp. 1925–1934.
11. Lee J.-S., Choi S.-C., “Crystallization behavior of nano-ceria powders by hydrothermal synthesis using a mixture of H₂O₂ and NH₄OH”, *Materials Letters*, 2004, vol. 58, pp. 390–393.
12. Heckert E. G., Seal S., Self W. T., “Fenton-Like Reaction Catalyzed by the Rare Earth Inner Transition Metal Cerium”, *Environmental Science & Technology*, 2008, vol. 42, no. 13, pp. 5014–5019.
13. Ji P., Wang L., Chen F., Zhang J., “Ce³⁺-Centric Organic Pollutant Elimination by CeO₂ in the Presence of H₂O₂”, *ChemCatChem*, 2010, vol. 2, pp. 1552–1554.

14. Asati A., Santra S., Kaittanis C., Nath S., Perez J. M., “Oxidase-Like Activity of Polymer-Coated Cerium Oxide Nanoparticles”, *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, vol. 48, no. 13, pp. 2308–2312.

15. Shin K.-S., Lee Y.-J., “Purification and Characterization of a New Member of the Laccase Family from the White-Rot Basidiomycete *Coriolus hirsutus*”, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 2000, vol. 384, no. 1, pp. 109–115.

Информация об авторах

Абакишонок Анна Владимировна – магистр хим. наук, мл. науч. сотрудник, Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: nura2007@tut.by.

Квасюк Александра Анатольевна – мл. науч. сотрудник, Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: saja88@mail.ru.

Еремин Александр Николаевич – д-р хим. наук, гл. науч. сотрудник, Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yan47@mail.ru.

Агабеков Владимир Енокович – академик, д-р хим. наук, профессор, директор, Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ichnm@ichnm.basnet.by.

Information about the authors

Anna V. Abakshonok – M. Sc. (Chemistry), Junior Researcher, Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skaryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nura2007@tut.by.

Alexandra A. Kvasyuk – Junior Researcher, Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skaryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: saja88@mail.ru.

Alexander N. Eryomin – D. Sc. (Chemistry), Chief Researcher, Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skaryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yan47@mail.ru.

Vladimir E. Agabekov – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Director, Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skaryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ichnm@ichnm.basnet.by.