

ФІЗИЧНАЯ ХІМІЯ
PHYSICAL CHEMISTRY

УДК 54.052:544.478-03
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-4-351-359>

Поступила в редакцию 11.08.2022
Received 11.08.2022

**И. В. Мацукевич¹, Е. Д. Юндель², Н. В. Кулинич¹, Ю. А. Егорова³,
Л. В. Кульбицкая¹, Т. Ф. Кузнецова¹**

¹Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

²Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

³Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

**ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ
НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦЕРИЯ**

Аннотация. Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза синтезированы мезопористые порошки CeO₂, MgO и наноккомпозиты на их основе, исследовано взаимное влияние оксида магния и оксида церия на кристаллическую структуру, микроструктуру и морфологию полученных материалов. Установлено, что CeO₂ формируется на поверхности оксида магния, при этом сохраняется развитая поверхность материала. Установлено, что размеры кристаллитов CeO₂ в составе наноккомпозитов изменяются незначительно и составляют от 6,5 до 7,4 нм, а значения удельной поверхности и среднего диаметра пор исследованных образцов зависят от состава и изменяются в диапазонах 19–41 м²/г и 11,9–19 нм соответственно. Наибольшая эффективность фотодegradации красителей кислотного телона синего и прямого ярко-голубого наблюдается для образцов MgO–CeO₂ (30 мол.%) и MgO–CeO₂ (50 мол.%) – 98,5 и 92,5 % соответственно с учетом эффекта прямого фотолитического разложения под воздействием ультрафиолетового излучения.

Ключевые слова: оксид церия, оксид магния, фотокатализатор, микроструктура, адсорбционные свойства, мезопористый порошок

Для цитирования. Получение, структура и фотокаталитическая активность наноккомпозитов на основе оксида церия / И. В. Мацукевич [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 4. – С. 351–359. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-4-351-359>

**I. V. Matsukevich¹, E. D. Yundel², N. V. Kulinich¹, Y. A. Yahorava³,
L. V. Kulbitskaya¹, T. F. Kuznetsova¹**

¹Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

²Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

³Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**PREPARATION, STRUCTURE AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY
OF NANOCOMPOSITES BASED ON CERIUM OXIDE**

Abstract. Mesoporous CeO₂ and MgO powders and nanocomposites based on them were synthesized by the method of self-propagating high-temperature synthesis, and the mutual influence of magnesium oxide and cerium oxide on the crystal structure, microstructure, and morphology of the obtained materials was studied. It has been established that CeO₂ is formed on the surface of magnesium oxide, while the developed surface of the material is preserved. It has been established, that the sizes of CeO₂ crystallites in the composition of nanocomposites change insignificantly and range from 6.5 to 7.4 nm, while the values of the specific surface area and average pore diameter of the studied samples depend on the composition and vary in the ranges of 19–41 м²/g and 11.9–19 nm, respectively. The highest efficiency of photodegradation of dyes of acid telon blue and direct bright blue is observed for samples of MgO–CeO₂ (30 mol.%) and MgO–CeO₂ (50 mol.%) – 98.5 and 92.5 %, respectively, taking into account the effect of direct photolytic decomposition under the influence of ultraviolet radiation.

Keywords: cerium oxide, magnesium oxide, photocatalyst, microstructure, adsorption properties, mesoporous powder

For citation. Matsukevich I. V., Yundel E. D., Kulinich N. V., Yahorava Y. A., Kulbitskaya L. V., Kuznetsova T. F. Preparation, structure and photocatalytic activity of nanocomposites based on cerium oxide. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii nauk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2022, vol. 58, no. 4, pp. 351–359 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-4-351-359>

Введение. Оксид церия – широкозонный полупроводниковый материал с шириной запрещенной зоны около 3,2 эВ, обладающий высокой химической стабильностью, инертностью в различных средах. Для CeO_2 характерна нестабильность кислородной стехиометрии, что обуславливает достаточно свободный переход $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$, высокую подвижность ионов кислорода [1, 2], появление в структуре оксида церия кислородных вакансий и квазисвободных локализованных электронов, приводит к проявлению смешанной ионно-электронной проводимости [3]. Способность накапливать и выделять кислород в результате обратимых окислительно-восстановительных переходов валентных состояний $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ позволяет рассматривать CeO_2 в качестве перспективного материала в процессах гетерогенного катализа [4–6], в частности, для обезвреживания токсичных выхлопных газов [6]. Кроме того, CeO_2 рассматривается как перспективный материал для твердооксидных топливных элементов [7, 8], для литий-ионных батарей [9, 10], а также как антиоксидант [11, 12].

Концентрация кислородных вакансий увеличивается с уменьшением размера частиц CeO_2 , что связано с высокой концентрацией $[\text{Ce}^{3+}]$ на границах зерен наноструктурированного оксида церия [1, 2, 13, 14]. Следовательно, каталитическая активность CeO_2 тесно связана с размерами частиц, морфологией и микроструктурными характеристиками. Синтез наноструктурированного CeO_2 с заданной морфологией является трудоемким процессом, включающим несколько этапов – выбор прекурсоров, сорастворителей, структурообразующего агента и оптимальных условий получения. Для синтеза CeO_2 используют золь-гель [4, 15], цитратный [16], гидротермальный [17–20] методы, метод осаждения [21, 22] и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС-метод) [23–26]. Среди этих методов СВС-метод имеет особые преимущества, связанные с возможностью получать твердотельный материал с малым размером частиц (до 10 нм) из химически однородных предшественников [4, 23]. В работе [4] для получения композита CeO_2 – MgO использовались растворы нитратов церия и магния, моногидрат лимонной кислоты, взятые в количестве, соответствующем молярному соотношению исходных компонентов 1:1:3. Установлено, что композит CeO_2 – MgO характеризуется намного меньшей удельной поверхностью ($14 \text{ м}^2/\text{г}$) по сравнению с чистым CeO_2 ($51 \text{ м}^2/\text{г}$), при этом размеры кристаллитов у фазово-неоднородного образца были меньше примерно в 1,5 раза, чем у оксида церия – 8,2 нм [4].

Оксид церия, полученный методом осаждения [22], продемонстрировал более высокую фотокаталитическую активность по сравнению с коммерческим TiO_2 Degussa P25 в процессе фотодеградации азокрасителя кислотного оранжевого, что авторы работы [22] объяснили механизмом, включающим сенсбилизацию красителя, адсорбированного на поверхности катализатора, инжекцию электронов на Ce_{4f} -орбитали и его последующий переход к O_2 с образованием супероксидного анион-радикала.

Цель данной работы – получение нанокомпозитов CeO_2 – MgO СВС-методом, изучение взаимного влияния оксидов магния и церия на кристаллическую структуру, микроструктуру и морфологию полученных материалов, исследование фотокаталитической активности оксида церия и фазово-неоднородных нанокомпозитов на основе оксидов магния и церия.

Методика эксперимента. Для получения нанокомпозитов на основе оксидов магния и церия глицин-цитрат-нитратным методом заданное количество 2 М водных растворов нитрата магния и нитрата церия, приготовленных из $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.) и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), смешивали с аминокислотой (ч. д. а.) и лимонной (х. ч.) кислотами при молярном соотношении углерод/азот (C/N), равном 0,25. Растворы упаривали при постоянном перемешивании на магнитной мешалке при температуре около $100 \text{ }^\circ\text{C}$. В ходе испарения растворы загустевали и превращались в гель. Гель трансформировался в карамельную массу, которая вспенивалась и, наконец, воспламенялась в отдельной точке. Фронт горения распространялся в течение нескольких секунд практически на всю массу вспененного полупродукта. В результате сгорания геля образовывался светло-коричневый порошок, который после термообработки на воздухе при $550 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч превращался в порошок белого цвета.

Идентификацию образцов проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Дрон-3, Cu-K_α -излучение), микроструктуру порошков исследовали при

помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV (Япония). Размеры кристаллитов (t_1 , нм) оценивали по уширению рентгеновских дифракционных пиков по формуле Дебая–Шеррера. Насыпную плотность измеряли в соответствии с ГОСТ 19440-94.

Адсорбционные свойства образцов изучали на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP (Micromeritics, США) из изотерм низкотемпературной ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) статической физической адсорбции–десорбции азота. Удельную поверхность определяли одно- и многоточечными методами Брунауэра–Эммета–Теллера (A_{sp} и A_{BET} , $\text{м}^2/\text{г}$). Удельный объем пор ($V_{sp\ des}$, $\text{см}^3/\text{г}$), средний диаметр пор ($D_{sp\ des}$, нм) и распределение пор по размерам в линейной форме определяли методом Барретта–Джойнер–Халенды, используя десорбционную ветвь изотермы и модель цилиндрических пор. Перед анализом образцы вакуумировали в течение 1 ч при температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$ и остаточном давлении $133,3 \cdot 10^{-3}$ Па.

Фотокаталитические свойства полученных образцов исследовали по степени фотодеградации растворов красителей кислотного телона синего ($M(\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3) = 695,59$ г/моль) и прямого ярко-голубого СВ ($M(\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2) = 697,53$ г/моль) с концентрацией 10 мг/л. В растворы красителей помещали навески фотокатализатора с дозой 100 мг/л, суспензия перемешивалась на магнитной мешалке и обрабатывалась УФ-излучением в течение 50 мин. Источником УФ-излучения служила ртутно-кварцевая лампа ДРТ 230-1, помещенная на расстоянии около 15 см от облучаемой поверхности. Изменение оптической плотности растворов красителей фиксировали с интервалом 10 мин на спектрофотометре ПЭ-5300ВИ при длинах волн, соответствующих максимуму поглощения растворов красителей. Отделение раствора от образцов осуществляли с помощью центрифугирования. Прямое фотолитическое разложение кислотного телона синего и прямого ярко-голубого СВ было изучено при указанных выше условиях за исключением добавления в растворы красителей навесок фотокатализаторов (исследуемых образцов). Для сравнения аналогичные измерения были проведены для эталонного образца, в качестве которого использовали коммерческий TiO_2 марки Degussa Aeroxide P25 (модификация анатаз).

Для учета сорбционных процессов на поверхности исследуемых фотокатализаторов до начала измерений образцы выдерживали в растворах красителей при постоянном перемешивании и температуре $35\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин в темной комнате. Следует заметить, что после этого оптическая плотность изменялась крайне незначительно (до 5 %).

Степень фотодеградации (разрушения) красителя φ под действием УФ-излучения и в присутствии катализатора рассчитывали по формуле:

$$\varphi = (1 - D_n/D_0) \cdot 100\%,$$

где D_0 – оптическая плотность исходного раствора красителя; D_n – оптическая плотность раствора красителя после УФ-облучения и отделения от катализатора. Скорость фотодеградации красителей $\Delta\varphi/\Delta t$ оценивали по начальным участкам кинетических зависимостей фотокаталитического окисления красителей.

Результаты и их обсуждение. Согласно результатам рентгенофазового анализа (рис. 1), образцы оксидов магния и церия после термообработки представляли собой индивидуальные оксиды, наноконпозиты $\text{CeO}_2\text{--MgO}$ состояли из двух фаз. Оксид магния имел структуру периклаза [27], а оксид церия характеризовался кубической гранцентрированной решеткой [28] с параметром $a = 0,53956\text{--}0,54024$ нм. Изменения параметров кристаллической решетки CeO_2 и MgO в гетерооксидных системах для многих образцов превышали пределы указанной в табл. 1 погрешности, что может быть связано с повышенной дефектностью кристаллической структуры на границах зерен.

Как видно из табл. 1, при введении MgO размеры кристаллитов t оксида церия в составе наноконпозитов меняются незначительно и составляют от 6,5 до 7,4 нм, тогда как в случае однофазного CeO_2 размер кристаллитов больше примерно в 4 раза (29 нм). Закономерное увеличение t с повышением содержания оксида церия наблюдается для MgO (табл. 1).

Представленные на рис. 2, а изотермы адсорбции–десорбции азота относятся к четвертому типу изотерм, характерному для мезопористых адсорбентов с размером пор $2 \leq D \leq 50$ нм. Соот-

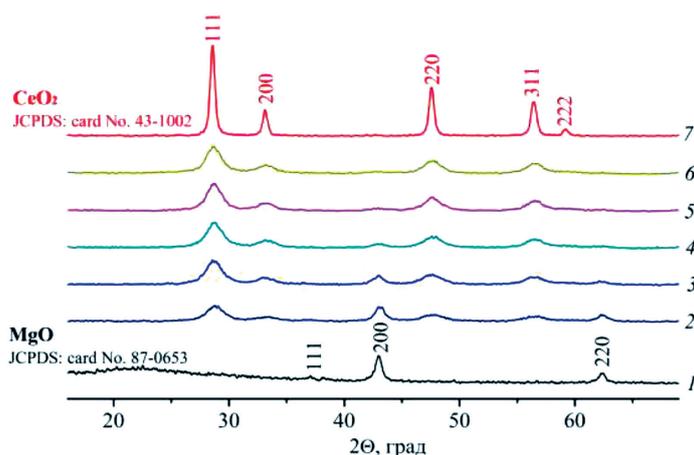


Рис. 1. Рентгеновские диффрактограммы образцов MgO (1), CeO₂ (7), MgO с добавкой CeO₂, мол.%. 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6)

Fig. 1. X-ray diffractograms of the samples of MgO (1), CeO₂ (7), MgO with the addition of CeO₂, mol.%. 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6)

Т а б л и ц а 1. Значения параметров кристаллической структуры (*a*), размеры кристаллитов (*t*) и насыпная плотность (ρ^b) оксидов магния, церия и нанокompозитов на их основе

Table 1. Crystal structure parameters (*a*), crystallite sizes (*t*) and bulk density (ρ^b) of magnesium and cerium oxides and nanocomposites based on them

Состав	Фаза	<i>a</i> , нм	<i>V</i> , нм ³	<i>t</i> , нм	ρ^b , г/см ³
MgO	MgO	0,4225(2)	0,7542(7)	12	0,07
MgO–CeO ₂ (10 мол.%)	MgO	0,4215(1)	0,7486(3)	13	0,08
	CeO ₂	0,5396(1)	0,1571(1)	6,5	
MgO–CeO ₂ (20 мол.%)	MgO	0,4196(5)	0,7389(2)	14	0,09
	CeO ₂	0,5417(5)	0,1589(3)	7,1	
MgO–CeO ₂ (30 мол.%)	MgO	0,4227(5)	0,7553(2)	22	0,11
	CeO ₂	0,5397(3)	0,1572(1)	7,2	
MgO–CeO ₂ (40 мол.%)	MgO	0,4208(1)	0,7451(6)	–	0,14
	CeO ₂	0,5399(1)	0,1574(1)	6,9	
MgO–CeO ₂ (50 мол.%)	MgO	–	–	–	0,16
	CeO ₂	0,5402(1)	0,1577(1)	7,4	
CeO ₂	CeO ₂	0,5400(1)	0,1574(7)	29	0,09

ответственно форме петель капиллярно-конденсационного гистерезиса на изотермах в области полимолекулярной адсорбции в образцах присутствуют поры, эквивалентные цилиндрическим и щелеобразным мезопорам. Для петли капиллярно-конденсационного гистерезиса, соответствующей MgO–CeO₂ (50 мол.%), характерно некоторое уширение (рис. 2, *a*, кривая 3), что может быть связано с более сложной структурой мезопор, высокой связностью между ними, присутствием эффекта блокировки пор. Данное предположение подтверждается результатами электронной микроскопии фазово-неоднородного нанокompозита MgO–CeO₂ (50 мол.%) (рис. 3, *a*). Наиболее однородно мезопористым из изученных является оксид церия (рис. 2, *b*, кривая 4). Наибольшие значения объема пор наблюдаются у однофазного оксида магния, который также характеризуется достаточно широким разбросом размеров мезопор на кривой распределения и самым высоким средним диаметром пор (рис. 2, *b*, табл. 2). Для нанокompозитов характерно увеличение общего объема пор с увеличением содержания CeO₂. Значения удельной поверхности и среднего диаметра пор исследованных образцов зависят от состава и изменяются в диапазонах 19–41 м²/г и 11,9–19 нм соответственно (табл. 2).

Значения насыпной плотности закономерно увеличиваются с повышением содержания CeO₂ в составе гетерооксидных систем (табл. 1), при этом индивидуальные оксиды MgO и CeO₂

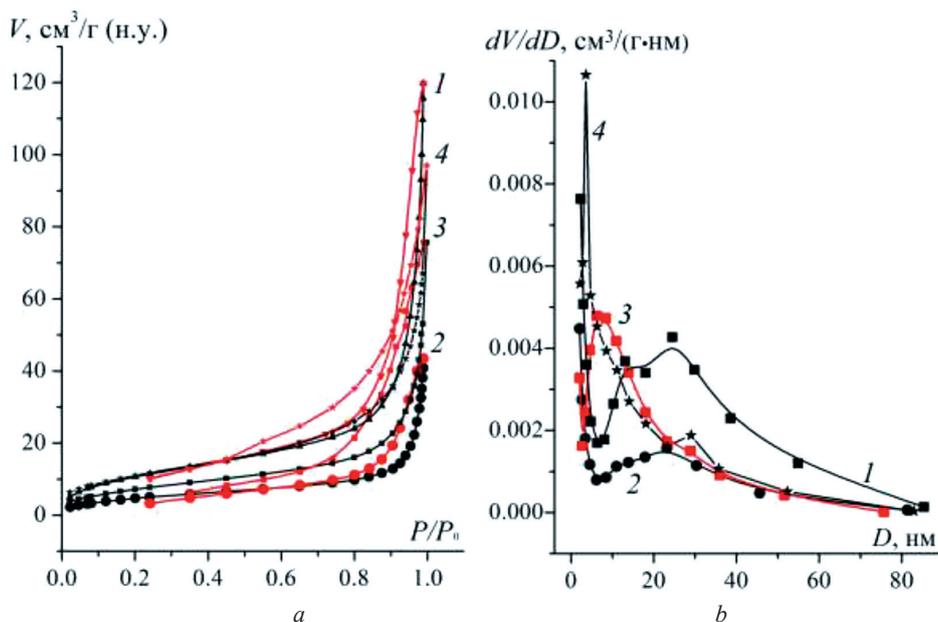


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (а) и дифференциальные распределения мезопор по размерам (b) порошков оксида магния (1), MgO с добавкой CeO₂ 10 мол.% (2) и 50 мол.% (3) и оксида церия (4)

Fig. 2. Low-temperature adsorption-desorption isotherms of nitrogen (a) and size distribution of mesopores (b) for the powders of magnesium oxide (1), MgO with 10 mol.% CeO₂ (2) and 50 mol.% CeO₂-added (3) and cerium oxide (4)

Т а б л и ц а 2. Удельная поверхность (A_{BET}), объем пор ($V_{sp\ des}$) и средний диаметр пор ($D_{sp\ des}$) оксидов магния, церия и нанокompозитов на их основе

T a b l e 2. Specific surface area (A_{BET}), pore volume ($V_{sp\ des}$) and average pore diameter ($D_{sp\ des}$) of magnesium and cerium oxides and nanocomposites based on them

Состав	A_{BET} , м ² /г	$V_{sp\ des}$, см ³ /г	$D_{sp\ des}$, нм
MgO	41	0,17	19,0
MgO–CeO ₂ (10 мол.%)	19	0,06	13,3
MgO–CeO ₂ (40 мол.%)	27	0,09	13,0
MgO–CeO ₂ (50 мол.%)	28	0,11	15,5
CeO ₂	41	0,12	11,9

характеризуются близкими значениями – 0,07 и 0,09 г/см³ соответственно, что согласуется с результатами анализа удельной поверхности, значения которой для этих двух образцов равны 41 м²/г.

На рис. 3 видно, что нанокompозит MgO–CeO₂ (50 мол.%) и CeO₂ имеют схожую микроструктуру с развитой системой пор. В соответствии с результатами рентгенофазового анализа, представленными на рис. 1, дифракционные максимумы, соответствующие фазе MgO, на кривых 5 и 6 малозаметны либо отсутствуют, что, вероятно, связано с распределением оксида церия на поверхности оксида магния.

Кинетические зависимости фотокаталитического окисления красителей в присутствии CeO₂, TiO₂ Degussa P25 и нанокompозитов CeO₂–MgO, представленные на рис. 4 а, с, показывают, что по истечению 10–20 мин степень фотодеградации в случае образца MgO–CeO₂ (30 мол.%), содержащего около 65 мас.% оксида церия, демонстрирует наибольшие значения, которые на 20–40 и 5–10 % превосходят значения, полученные в присутствии CeO₂, TiO₂ Degussa P25 соответственно.

С увеличением содержания оксида церия скорость фотодеградации красителей уменьшалась (рис. 4 а, с). Увеличение скорости в 1,5–2 раза процессов фотодеградации красителей в присут-

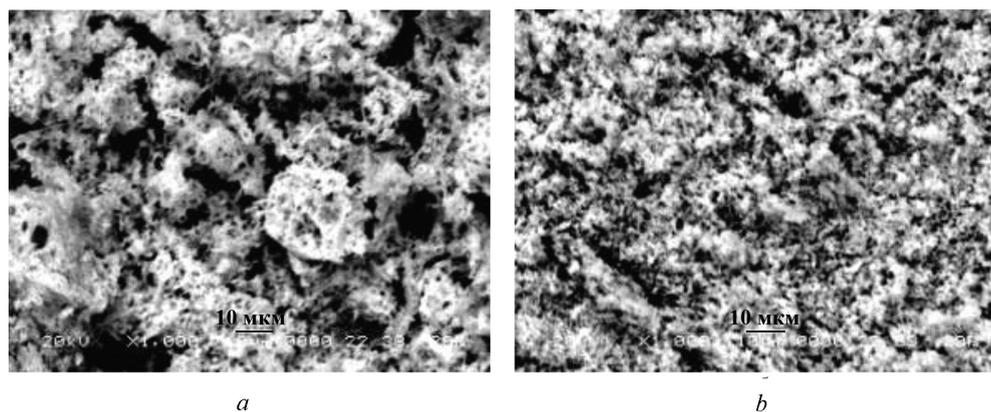


Рис. 3. Электронные микрофотографии образцов MgO с добавкой CeO₂ 50 мол.% (а) и оксида церия (b)

Fig. 3. Electron microphotographs of the samples of MgO with addition of 50 mol.% CeO₂ (a) and cerium oxide (b)

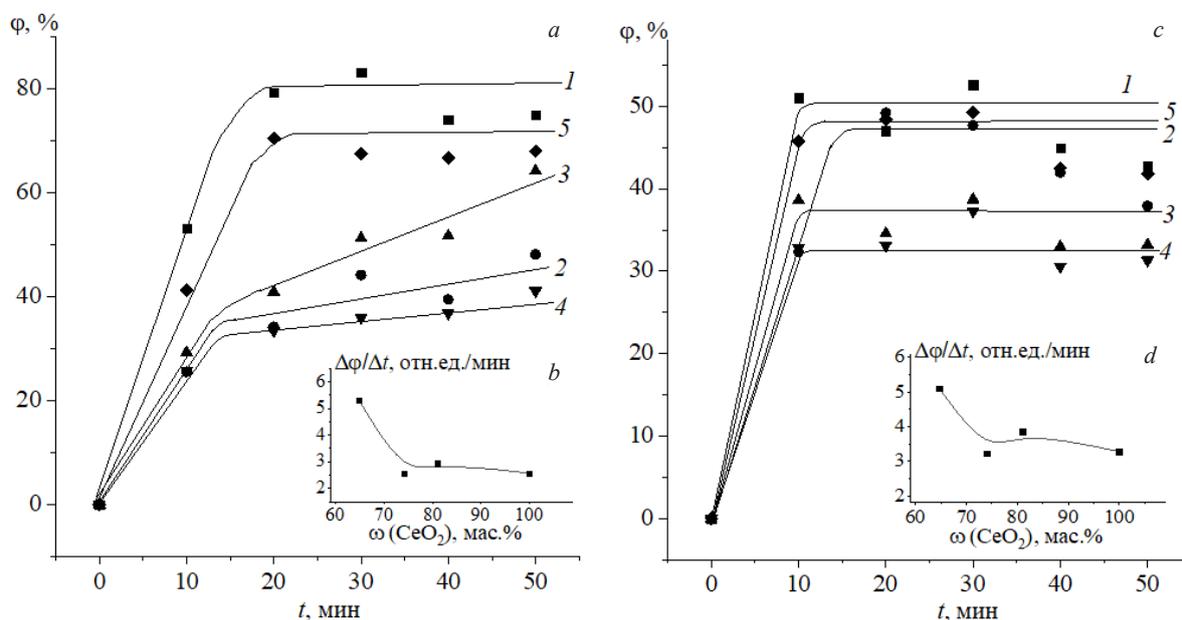


Рис. 4. Кинетические зависимости фотокаталитического окисления красителей за вычетом эффекта прямого фотолитического разложения (а, с) и зависимости скорости фотодegradации от содержания CeO₂ (b, d), кислотного телона синего (а, b) и прямого ярко-голубого красителя (с, d): 1 – MgO–CeO₂ (30 мол.%), 2 – MgO–CeO₂ (40 мол.%), 3 – MgO–CeO₂ (50 мол.%), 4 – CeO₂, 5 – TiO₂ Degussa P25

Fig. 4. Kinetic dependences of the photocatalytic oxidation of dyes minus the effect of direct photolytic decomposition (a, c) and dependences of photodegradation rate on the content of CeO₂ (b, d), acid telon blue (a, b) and direct bright blue dye (c, d): 1 – MgO–CeO₂ (30 mol.%), 2 – MgO–CeO₂ (40 mol.%), 3 – MgO–CeO₂ (50 mol.%), 4 – CeO₂, 5 – TiO₂ Degussa P25

ствии нанокompозита MgO–CeO₂ (30 мол.%) по сравнению с оксидом церия (рис. 4 b, d) может быть связано как с высоким содержанием фазы CeO₂, так и с малыми размерами кристаллитов оксида церия – 7,2 нм (табл. 1). Вероятно, именно дефекты на границе кристаллитов вносят наиболее значимый вклад в фотокаталитическую активность CeO₂, т. е. этот эффект связан с увеличением концентрации [Ce³⁺] на границах зерен наноструктурированного оксида церия и повышением подвижности ионов кислорода, что согласуется с результатами ряда работ [1, 2, 13].

Заключение. СВС-методом получены нанокompозиты CeO₂–MgO, изучено влияние оксида магния и оксида церия на кристаллическую структуру, микроструктуру и морфологию мезопористых нанокompозитов. Установлено, что размеры кристаллитов CeO₂ в составе фазово-неоднородных композитов меняются незначительно и составляют от 6,5 до 7,4 нм. Наибольшая эффективность

фотодеградации красителей наблюдалась для образцов MgO-CeO_2 (30 мол.%) и MgO-CeO_2 (50 мол.%) – около 98,5 и 92,5 % соответственно с учетом эффекта прямого фотолитического разложения под воздействием ультрафиолетового излучения. Степень фотодеградации красителей в присутствии MgO-CeO_2 (30 мол.%) на 5–10 % превосходит ее значения в случае использования в качестве фотокатализатора коммерческого оксида титана Degussa P25, что определяет практическую значимость полученных результатов.

Благодарности. Авторы выражают благодарность А. В. Поспелову (БГТУ, ИОНХ НАН Беларуси) за изучение образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Работа выполнена в рамках международного белорусско-сербского научно-технического проекта «Разработка и применение для защиты окружающей среды наноструктурных материалов на основе титанатов магния» (2022–2024 гг., договор с БРФФИ № X22СРГ-010).

Acknowledgements. The authors are grateful to A. V. Pospelov (BSTU, IGIC NAS of Belarus) for the study of the samples by scanning electron microscopy.

The work was carried out within the framework of the international Belarusian-Serbian scientific and technical project “Development and application of nano-structural materials based on magnesium titanates for environmental protection” (2022–2024, contract with BRFFR No X22СРГ-010).

Список использованных источников

1. Oxidation-reduction processes in CeO_{2-x} nanocrystals under UV irradiation / V. K. Klochkov [et al.] // *J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry*. – 2018. – N 364. – P. 1282–287. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.06.025>
2. Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide / S. Deshpande [et al.] // *App. Phys. Lett.* – 2005. – N 87. – P. 133113–133113-3. <https://doi.org/10.1063/1.2061873>
3. Mass diffusion phenomena in cerium oxide/ A. Kabir [et al.] // *Cerium Oxide (CeO₂): Synth., Properties Applications*. – Elsevier, 2020. – С. 169–210. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815661-2.00005-0>
4. Characterization and catalytic performance of Cu/CeO_2 and Cu/MgO-CeO_2 catalysts for NO reduction by CO / J. Chen [et al.] // *Appl. Catal., A: General Letters*. – 2009. – Vol. 363, N 1-2. – P. 208–215. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.05.017>
5. Cobalt-modified mesoporous MgO , ZrO_2 , and CeO_2 oxides as catalysts for methanol decomposition / T. Tsoncheva [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2009. – Vol. 333, N 1. – P. 277–284. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.12.070>
6. One-pot hydrothermal synthesis of a novel Pt@CeO_2 nanocomposite for water-gas shift reaction / H. Chen [et al.] // *Catal. Commun.* – 2021. – Vol. 149. – P. 106206–106206-6. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106206>
7. Наноконпозиционная керамика на основе оксидов магния, церия и самария / В. В. Вашук [и др.] // *Электрохимия*. – 2018. – Т. 54, № 12. – С. 1124–1134. <https://doi.org/10.1134/S1023193518140100>
8. Influences of $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sintering aid on the densification, ionic conductivity and thermal expansion of $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ electrolyte for solid oxide fuel cells / T. Guo [et al.] // *J. Power Sources*. – 2014. – Vol. 262. – P. 239–244. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.07>
9. Anion-doped CeO_2 for high-performance lithium-sulfur batteries / J. Chen [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2022. – Vol. 584. – P. 152613–152613-3. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152613>
10. Improved lithium storage performance of CeO_2 -decorated $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ material as an anode for Li-ion battery / Y. Li [et al.] // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2021. – Vol. 101. – P. 144–152. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.06.019>
11. Anti-inflammatory and antioxidant effect of cerium dioxide nanoparticles immobilized on the surface of silica nanoparticles in rat experimental pneumonia / Z. Serebrovska [et al.] // *Biomed. Pharmacoth.* – 2017. – Vol. 92. – P. 69–77. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2017.05.064>
12. Novel approach for the voltammetric evaluation of antioxidant activity using DPPH -modified electrode / G. Ziyatdinova [et al.] // *Electrochim. Acta*. – 2017. – Vol. 247. – P. 97–106. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.155>
13. Synthesis of ceria nanoparticles in pores of SBA-15: Pore size effect and influence of citric acid addition / N. N. Mikhcheeva [et al.] // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2019. – Vol. 277. – P. 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.10.013>
14. Photocatalytic and photothermocatalytic applications of cerium oxide-based materials. Cerium Oxide (CeO_2) / M. Bellardita [et al.] // *Synth., Properties Applications*. – Elsevier, 2020 – P. 109–167. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815661-2.00004-9>
15. Synthesis different sizes of cerium oxide CeO_2 nanoparticles by using different concentrations of precursor via sol-gel method / A. Shalaga Fudala [et al.] // *Materials Today: Proceedings*. – 2022. – Vol. 49. – Part 7. – P. 2786–2792. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.452>
16. Cerium (IV) oxide synthesis and sinterable powders prepared by the polymeric organic complex solution method / P. Duran [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2002. – N 22. – P. 1711–1721. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00483-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00483-6)
17. Synthesis and characterization of CeO_2 nanoparticles by hydrothermal method / M. Magdalane [et al.] // *Mater. Today: Proceedings*. – 2020. – Vol. 36. – Part 2. – P. 130–132. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.283>
18. Effect of the CeO_2 synthesis method on the behaviour of Pt/CeO_2 catalysis for the water-gas shift reaction / L. Pastor-Pérez [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44, N 39. – P. 21837–21846. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.206>
19. Synthesis, characterization and antibacterial activity of cobalt doped cerium oxide ($\text{CeO}_2 : \text{Co}$) nanoparticles by using hydrothermal method / Y. A. Syed Khadar [et al.] // *J. Mater. Res. Technol.* – 2018. – Vol. 8, N 1. – P. 267–274. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.12.005>

20. Hydrothermal synthesis of CeO₂ nanostructures and their electrochemical properties / A. N. Bugrov [et al.] // *Nano-systems: Phys., Chem., Mathem.* – 2020. – Vol. 11, N 3. – P. 355–364. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-3-355-364>
21. Effect of preparation methods on the structure and catalytic performance of CeO₂ for toluene combustion / Y. Quan [et al.] // *J. Fuel Chem. Technol.* – 2021. – Vol. 49, N 2. – P. 211–219. [https://doi.org/10.1016/s1872-5813\(21\)60014-2](https://doi.org/10.1016/s1872-5813(21)60014-2)
22. Study of adsorption and degradation of acid orange 7 on the surface of CeO₂ under visible light irradiation / P. Ji [et al.] // *Appl. Catal., B: Environmental.* – 2009. – Vol. 82, N 3-4. – P. 148–154. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.07.004>
23. Banerjee, S. Sinter-active nanocrystalline CeO₂ powder prepared by a mixed fuel process: Effect of fuel on particle agglomeration / S. Banerjee, P. S. Devi // *J. Nanopart. Res.: Environmental.* – 2007. – Vol. 9, N 6. – P. 1097–1107. <https://doi.org/10.1007/s11051-006-9204-4>
24. Synthesis, structure, and visible-light-driven activity of o-YbFeO₃/h-YbFeO₃/CeO₂ photocatalysts / S. M. Tikhonova [et al.] // *Chim. Tech. Acta.* – 2021. – Vol. 8, N 4. – P. 20218407-1–20218407-11. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2021.8.4.07>
25. Cam, T. S. Catalytic oxidation of CO over CuO/CeO₂ nanocomposites synthesized via solution combustion method: effect of fuels / T. S. Cam, T. A. Vishnievskaia, V. I. Popkov // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2020. – Vol. 59. – P. 1-13. <https://doi.org/10.1515/rams-2020-0002>
26. Zaboieva, E. A. Glycine-Nitrate Combustion Synthesis of CeFeO₃-based Nanocrystalline Powders / E. A. Zaboieva, S. G. Izotova, V. I. Popkov // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2016. – Vol. 89, N 8. – P. 1228–1236. <https://doi.org/10.1134/S1070427216080036>
27. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card № 00-087-0653.
28. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card № 00-043-1002.

References

1. Klochkov V. K., Malyukin Y. V., Grygorova G. V., Sedyh O. O., Kavok N. S., Seminko V. V., Semynozhenko V. P. Oxidation-reduction processes in CeO_{2-x} nanocrystals under UV irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018, vol. 364, pp. 282–287. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.06.025>
2. Deshpande S., Patil S., Kuchibhatla S. V. N. T., Seal S. Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide. *Applied Physics Letters*, 2005, vol. 87, pp.133113–133113-3. <https://doi.org/10.1063/1.2061873>
3. Kabir A., Zhang H., Esposito V. Mass diffusion phenomena in cerium oxide. *Cerium Oxide (CeO₂): Synthesis, Properties and Applications*. Elsevier, 2020. pp. 169–210. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815661-2.00005-0>
4. Chen J., Zhu J., Zhan Y., Lin X., Cai G., Wei K., Zheng Q. Characterization and catalytic performance of Cu/CeO₂ and Cu/MgO–CeO₂ catalysts for NO reduction by CO. *Applied Catalysis A: General*, 2009, vol. 363, no. 1-2, pp. 208–215. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.05.017>
5. Tsoncheva T., Ivanova L., Minchev C., Froba M. Cobalt-modified mesoporous MgO, ZrO₂, and CeO₂ oxides as catalysts for methanol decomposition. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, vol. 333, no. 1, pp. 277–284. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.12.070>
6. Chen H., Ding Z., Yan J., Hou M., Bi Y. One-pot hydrothermal synthesis of a novel Pt@CeO₂ nanocomposite for water-gas shift reaction. *Catalysis Communications*, 2021, vol. 149, pp.1 06206–106206-6. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106206>
7. Vashook V. V., Zozel J., Shel'ter M., Shperling E., Possekrdt U., Vasylechko L. O., Matsukevich I. V., Krutko N. P., Guth U., Mertig M. Nanocomposition ceramics on the basis of magnesium, cerium and samarium oxides. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2018, vol. 54, no. 12, pp. 1176–1185 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S1023193518140100>
8. Guo T., Zhang L., Song X., Dong X., Shirolkar M. M., Wang M., Li M., Wang H. Influences of Gd₂Ti₂O₇ sintering aid on the densification, ionic conductivity and thermal expansion of Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95} electrolyte for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2014, vol. 262, pp. 239–244. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.07>
9. Chen J., Feng W., Zhao W. Anion-doped CeO₂ for high-performance lithium-sulfur batteries. *Applied Surface Science*, 2022, vol. 584, pp. 152613–152613-3. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152613>
10. Li Y., Liu H.-Y., Shi L.-N., Zhu Y.-R., Yi T.-F. Improved lithium storage performance of CeO₂-decorated SrLi₂Ti₆O₁₄ material as an anode for Li-ion battery. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, vol. 101, pp. 144–152. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.06.019>
11. Serebrovska Z., Swanson R. J., Portnichenko V., Shysh A., Pavlovich S., Tumanovska L., Dosenko V. Anti-inflammatory and antioxidant effect of cerium dioxide nanoparticles immobilized on the surface of silica nanoparticles in rat experimental pneumonia. *Biomedicine and Pharmacotherapy*, 2017, vol. 92, pp. 69–77. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2017.05.064>
12. Ziyatdinova G., Snegureva Y., Budnikov H. Novel approach for the voltammetric evaluation of antioxidant activity using DPPH-modified electrode. *Electrochimica Acta*, 2017, vol. 247, pp. 97–106. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.155>
13. Mikheeva N. N., Zaikovskii V. I., Mamontov G. V. Synthesis of ceria nanoparticles in pores of SBA-15: Pore size effect and influence of citric acid addition. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, vol. 277, pp. 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.10.013>
14. Bellardita M., Fiorenza R., Palmisano L., Scire S. Photocatalytic and photothermocatalytic applications of cerium oxide-based materials. *Cerium Oxide (CeO₂): Synthesis, Properties and Applications*. Elsevier, 2020. pp. 109–167. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815661-2.00004-9>
15. Shalaga Fudala A., Mahdi Salih W., Fadhel Alkazaz F. Synthesis different sizes of cerium oxide CeO₂ nanoparticles by using different concentrations of precursor via sol–gel method. *Materials Today: Proceedings*, 2022, vol. 49, part 7, pp. 2786–2792. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.452>

16. Duran P., Capel F., Guitierrez D., Tartaj J., Moure C. Cerium (IV) oxide synthesis and sinterable powders prepared by the polymeric organic complex solution method. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, no. 22, pp. 1711–1721. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00483-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00483-6)
17. Maria Magdalane C., Kaviyarasu K., Siddhardha B., Ramalingam G. Synthesis and characterization of CeO₂ nanoparticles by hydrothermal method. *Materials Today: Proceedings*, 2021, vol. 36, part 2, pp. 130–132. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.283>
18. Pastor-Pérez L., Ramos-Fernández E. V., Sepúlveda-Escribano A. Effect of the CeO₂ synthesis method on the behaviour of Pt/CeO₂ catalysis for the water-gas shift reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, no. 39, pp. 21837–21846. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.206>
19. Syed Khadar Y. A., Balamurugan A., Devarajan V. P., Subramanian R., Dinesh Kumar S. Synthesis, characterization and antibacterial activity of cobalt doped cerium oxide (CeO₂:Co) nanoparticles by using hydrothermal method. *Journal of Materials Research and Technology*, 2018, vol. 8, no.1, pp. 267–274. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.12.005>
20. Bugrov A. N., Vorobiov V. K., Sokolova M. P., Kopitsa G. P., Bolshakov S. A., Smirnov M. A. Hydrothermal synthesis of CeO₂ nanostructures and their electrochemical properties. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2020, vol. 11, no. 3, pp. 355–364. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-3-355-364>
21. Quan Y., Miao C., Li T., Wang N., Wu M., Zhang N., Zhao J., Ren J., Effect of preparation methods on the structure and catalytic performance of CeO₂ for toluene combustion. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2021, vol. 49, no. 2, pp.211–219. [https://doi.org/10.1016/s1872-5813\(21\)60014-2](https://doi.org/10.1016/s1872-5813(21)60014-2)
22. Ji P., Zhang J., Chen F., Anpo M. Study of adsorption and degradation of acid orange 7 on the surface of CeO₂ under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, vol. 85, no. 3-4, pp. 148–154. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.07.004>
23. Banerjee S., Devi P. S. Sinter-active nanocrystalline CeO₂ powder prepared by a mixed fuel process: Effect of fuel on particle agglomeration. *Journal of Nanoparticle Research*, 2007, vol. 9, no. 6, pp.1097–1107. <https://doi.org/10.1007/s11051-006-9204-4>
24. Tikhanova S. M., Lebedev L. A., Kirillova S. A., Tomkovich M. V., Popkov V. I. Synthesis, structure, and visible-light-driven activity of o-YbFeO₃/h-YbFeO₃/CeO₂ photocatalysts. *Chimica Techno Acta*, 2021, vol. 8, no. 4, pp. 20218407-1–20218407-11. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2021.8.4.07>
25. Cam T. S., Vishnievskaya T. A., Popkov V. I. Catalytic oxidation of CO over CuO/CeO₂ nanocomposites synthesized via solution combustion method: effect of fuels. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2020, vol. 59, pp. 1–13. <https://doi.org/10.1515/rams-2020-0002>
26. Zaboeva E. A., Izotova S. G., Popkov V. I. Glycine-Nitrate Combustion Synthesis of CeFeO₃-based Nanocrystalline Powders. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2016, vol. 89, no. 8, pp. 1228–1236. <https://doi.org/10.1134/S1070427216080036>
27. *Powder Diffraction File*. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card № 00-087-0653.
28. *Powder Diffraction File*. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card № 00-043-1002.

Информация об авторах

Мацукевич Ирина Васильевна – канд. хим. наук, доцент, зав. лаб. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: irinavas.k1975@gmail.com

Юндель Евгения Дмитриевна – лаборант. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: evgenia.yundel@mail.ru

Кулинич Наталья Владимировна – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kulinich.55@yandex.by

Егорова Юлия Андреевна – науч. сотрудник. Физико-технический институт НАН Беларуси (ул. Акад. Купревича, 10, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: egorova.y_a@mail.ru

Кульбицкая Людмила Викторовна – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: anna119@igic.bas-net.by

Кузнецова Татьяна Федоровна – канд. хим. наук, доцент, зав. лаб. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tatyana.fk@gmail.com

Information about the authors

Matsukevich Irina V. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: irinavas.k1975@gmail.com

Yundzel Yauheniya D. – Laboratory Assistant. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: evgenia.yundel@mail.ru

Kulinich Natalia V. – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kulinich.55@yandex.by

Yahorava Yuliya A. – Researcher. Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Akad. Kuprevich str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: egorova.y_a@mail.ru

Kulbitskaya Ludmila V. – Research Assistant. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: anna119@igic.bas-net.by

Kuznetsova Tatyana F. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tatyana.fk@gmail.com