

## СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 538.911: 539.261

### ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ ЧАСТИЦ ОКСИДА ЦЕРИЯ

© 2024 г. О. А. Горячева<sup>а, \*</sup>, А. В. Ушаков<sup>а</sup>, А. А. Бакал<sup>а</sup>, Н. Р. Попова<sup>б</sup>

<sup>а</sup> Институт химии Саратовского Государственного Университета им. Н.Г. Чернышевского,  
ул. Астраханская, 83, Саратов, 410012 Россия

<sup>б</sup> Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН,  
ул. Институтская, 3, Пущино, Московская обл., 142290 Россия

\*e-mail: [olga.goryacheva.93@mail.ru](mailto:olga.goryacheva.93@mail.ru)

Поступила в редакцию 06.09.2023 г.

После доработки 04.10.2023 г.

Принята к публикации 29.10.2023 г.

Наночастицы оксида церия (IV) являются перспективными агентами для использования в лучевой терапии. Морфология наночастиц в значительной мере определяет их эффективность. Представлены результаты исследования условий осаждения наночастиц оксида церия (IV), проведено варьирование параметров синтезов и оценена их эффективность с точки зрения морфологии получаемых структур. Подобраны условия получения наночастиц с оптимальными физико-химическими свойствами, высокой стабильностью и воспроизводимостью синтеза.

**Ключевые слова:** наночастицы, структура, морфология, стабильность

**DOI:** 10.31857/S0015323024010128, **EDN:** ZQJYZY

#### ВВЕДЕНИЕ

Наноразмерный оксид церия — перспективный материал для различных приложений, в том числе для катализа и биомедицинских задач за счет своих уникальных физико-химических свойств и фотокаталитической активности. Особенностью наночастиц оксида церия (IV) (НЧ  $\text{CeO}_2$ ) является изменение формальной степени окисления атомов церия при переходе в нанокристаллическое состояние [1]. Присутствие на поверхности НЧ  $\text{CeO}_2$  ионов  $\text{Ce}^{3+}$  приводит к формированию кислородных вакансий. Обратимый переход между Ce (III) и Ce (IV) лежит в основе высокой каталитической и антибактериальной активности НЧ  $\text{CeO}_2$ , а также ряда других уникальных свойств [2].

На сегодняшний день предложены различные способы синтеза НЧ  $\text{CeO}_2$ , проявляющих антиоксидантную, противораковую и антибактериальную активность, а также используемых для проведения токсикологических исследований. Это осаждение, гидротермальный и микроволновый методы, а также синтез в микроэмульсиях и другие подходы [3]. Получаемые наночастицы не только способны вступать в окислительно-восстановительные реакции, но и характеризуются долгосрочной стабильностью и низкой токсичностью [4, 5]. Метод осаждения — самый простой

и широко используемый способ получения НЧ  $\text{CeO}_2$ , в связи с чем он наиболее коммерчески эффективен [6].

Вместе с тем на сегодняшний день не до конца оптимизированы детали синтеза, позволяющие воспроизводимо получать НЧ  $\text{CeO}_2$  с заданным размером и высокой коллоидной стабильностью. В данной работе для получения НЧ  $\text{CeO}_2$  проводили различные модификации синтеза на основе нитрата церия (варьирование среды, условий добавления реагентов, методик сушки и прокаливания). Все эти особенности синтеза оказывают влияние как на размер получаемых НЧ  $\text{CeO}_2$ , так и на их возможную дальнейшую агломерацию.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

##### Методы эксперимента

Для смешивания водных растворов использовали насос инфузионный шприцевой SPLab02 2-канальный, для сушки отдельных образцов — лиофильную сушку (Labconco Corp.), сушильный шкаф или муфельную печь.

С помощью прибора Zetzsizer Ultra Red Lshne (Malvern) определяли размер наночастиц и их дзета-потенциал. Рентгенофазовый анализ осуществляли с применением многофункционального рентгеновского дифрактометра ДРОН-8Т

(АО “ИЦ “Буревестник”, Санкт-Петербург, Россия). Для регистрации дифрактограмм НЧ  $\text{CeO}_2$  применяли  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, параболическое зеркало Гебеля и позиционно-чувствительный детектор Mythen 2R1D с дискретностью  $0,0144^\circ$ . Морфологию частиц изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) MIRA II LMU. Проводили также исследования с использованием рамановского спектрометра (Renishaw inVia, UK), многофункционального планшетного ридера Synergy™ H1, BioTek, ИК фурье-спектрометра ФТ-801, Симекс.

#### Сравнение способов осаждения

По стандартной методике 20 мл 0,0375 М водного раствора нитрата церия смешивали с 3 мл 3,2 н. водного раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  и сушили при  $80^\circ\text{C}$ . Во всех экспериментах с нитратом церия использовали деионизованную воду. Для получения НЧ  $\text{CeO}_2$  было апробировано три варианта смешивания: (i) быстрый впрыск  $\text{NH}_4\text{OH}$  в водный раствор нитрата церия; (ii) медленное добавление  $\text{NH}_4\text{OH}$  в водный раствор нитрата церия; (iii) одновременное медленное введение растворов  $\text{NH}_4\text{OH}$  и нитрата церия. Затем реакционную смесь перемешивали в течение одного часа в закрытой емкости при комнатной температуре со скоростью 250 об/мин, полученные НЧ  $\text{CeO}_2$  отщипали от побочных продуктов реакции осаждением. Для этого полученный коллоидный раствор центрифугировали в течение 2,5 мин со скоростью 5000 об/мин и ресуспендировали в воде. Процесс повторяли до тех пор, пока надосадочная жидкость не становилась прозрачной. На финальном этапе порошок НЧ  $\text{CeO}_2$  получали сушкой коллоида потоком воздуха комнатной температуры.

Установлено, что при использовании одновременного медленного добавления  $\text{NH}_4\text{OH}$  и нитрата церия (подход iii) в реакционной смеси отсутствуют крупные агломераты и частицы,

что говорит о равномерном образовании нанокристаллов.

#### Сравнение условий сушки

Для детального исследования влияния условий сушки на характеристики НЧ  $\text{CeO}_2$  образцы, полученные при различных вариантах смешивания, делили на две части и подвергли сушке либо в течение 16 ч при температуре  $120^\circ\text{C}$  в сушильном шкафу, либо в течение 2 ч при температуре  $600^\circ\text{C}$  в муфельной печи. Полученные образцы ресуспендировали в фосфатносолевом буфере и помещали в ультразвуковую ванну на 15 мин.

Размер наночастиц и их дзета-потенциал в полученных водных коллоидах были измерены при помощи динамического рассеяния света. Средний  $\zeta$ -потенциал полученных НЧ  $\text{CeO}_2$  варьируется в широком диапазоне от  $-2$  до  $-30$  мВ (табл. 1). Значения близкие к нулю свидетельствуют о наличии крупных агломератов и низкой коллоидной стабильности. Высокие значения индекса полидисперсности (PI) также свидетельствовали о большом разбросе размеров получаемых частиц. Как видно из данных таблицы, максимальное (по модулю) значение  $\zeta$ -потенциала ( $-30$  мВ) и минимальный размер частиц (140 нм) выявлены для образцов, полученных по методике одновременного добавления (подход iii), что говорит о зависимости формирования НЧ  $\text{CeO}_2$  от метода впрыска.

Для уточнения морфологии и размера НЧ  $\text{CeO}_2$  был использован метод сканирующей электронной микроскопии. Обнаружено, что при получении НЧ  $\text{CeO}_2$  с использованием вариантов быстрого впрыска (i) и медленного добавления (ii) присутствуют большие частицы, в то же время при одновременном медленном добавлении реагентов наблюдались частицы меньшего размера (от 20 нм и выше), что указывает на то, что такой метод добавления является оптимальным для получения НЧ  $\text{CeO}_2$  (рис. 1). Изучение морфоло-

**Таблица 1.**  $\zeta$ -потенциал и размер наночастиц оксида церия (IV), полученные при разных вариантах смешивания реагентов и условий сушки

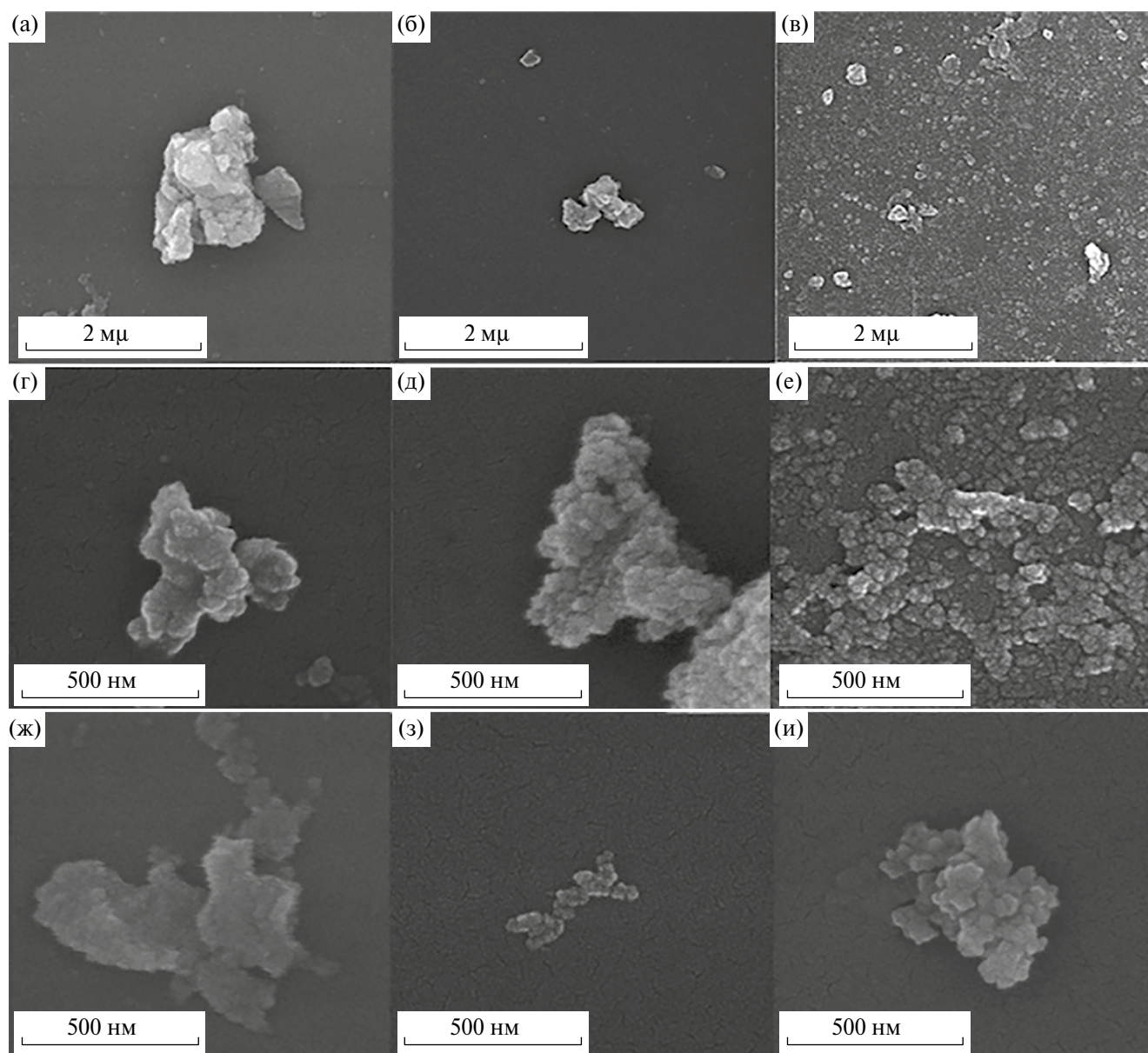
| Вариант смешивания             | Вариант сушки                          | $\zeta$ -потенциал, мВ | Гидродинамический диаметр, нм |
|--------------------------------|----------------------------------------|------------------------|-------------------------------|
| Быстрый впрыск (i)             | $120^\circ\text{C}$ , 16 ч (i-120)     | 1.6                    | 173 (~50%)<br>374 (~50%)      |
|                                | $600^\circ\text{C}$ , 2 ч (i-600)      | -6                     | 150                           |
| Медленное добавление (ii)      | $120^\circ\text{C}$ , 16 ч (ii-120)    | -31                    | 531                           |
|                                | $600^\circ\text{C}$ , 2 ч (ii-600)     | -2.5                   | 124                           |
| Одновременное добавление (iii) | $120^\circ\text{C}$ , 16 ч (iii – 120) | -20                    | 140                           |
|                                | $600^\circ\text{C}$ , 2 ч (iii – 600)  | -30                    | 654 (~95%)<br>1317 (~5%)      |

гии показало, что агломераты состоят из наночастиц размером примерно 20–30 нм. При этом при сушке в течение 16 ч при 120 °С происходит высыхание с образованием частиц желтого цвета на поверхности тигля, а при увеличении температуры нагрева со 120 до 600 °С коллоид высыхает с образованием равномерного слоя, который позже поддается измельчению перетиранием в ступке (рис. 1).

Так как для образца НЧ  $\text{CeO}_2$ , полученного при одновременном медленном введении растворов  $\text{NH}_4\text{OH}$  и нитрата церия в реакционную смесь, прокаливание при температуре 600 °С приводит

ло к значительной агломерации частиц (данные табл. 1), то было решено отказаться от использования высоких температур и провести детальное исследование образца НЧ  $\text{CeO}_2$ , полученного одновременным медленным добавлением реагентов и просушкой при 120 °С, 16 ч (iii-120). Результаты рентгенофазового анализа данного образца приведены на рис. 2. Представленные пики соответствуют рефлексам  $\text{CeO}_2$  с индексами  $hkl$  (при углах  $2\theta$ , °): 111 (28.54°), 200 (33.08°), 220 (47.48°), 311 (56.28°), 222 (59.06°), 400 (69.62°), 331 (76.72°) [7].

Для образцов оценивали средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и величи-



**Рис. 1.** Изображения, полученные сканирующей электронной микроскопией: НЧ  $\text{CeO}_2$  после этапа просушки при 80 °С в течение 2.5 ч (а–в), в течение 16 ч при 120 °С (г–е) или в течение 2 ч при 600 °С (ж–и): (а, г, ж) быстрый впрыск  $\text{NH}_4\text{OH}$  в водный раствор нитрата церия; (б, д, з) медленное добавление  $\text{NH}_4\text{OH}$  в водный раствор нитрата церия; (в, е, и) одновременное медленное добавления  $\text{NH}_4\text{OH}$  и нитрата церия.

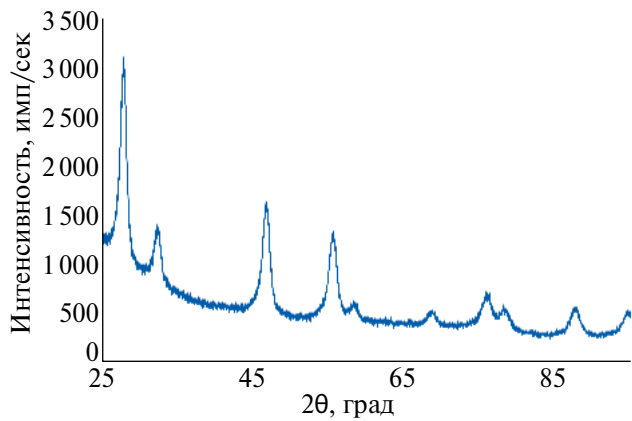


Рис. 2. Экспериментальная дифрактограмма образца НЧ  $\text{CeO}_2$ , полученного одновременным медленным добавлением реагентов (iii-120).

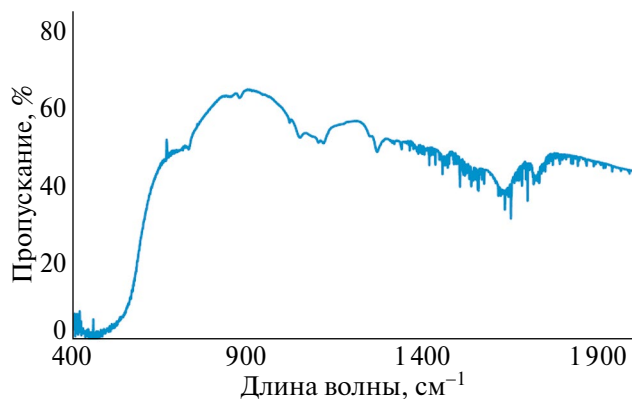


Рис. 3. Данные инфракрасной спектроскопии для НЧ  $\text{CeO}_2$ , полученных одновременным впрыском реагентов и последующей сушкой при 120 °С (iii-120).

ны микродеформаций в форме  $\langle \varepsilon^2 \rangle$ . Уширение пиков, обусловленное малым размером ОКР, и уширение, обусловленное микронапряжениями, разделяются в соответствии с графическим подходом Вильямсона–Холла для пиков гауссовской формы. Для образца с минимальным размером наночастиц, который был установлен по данным динамического рассеивания света и ска-

нирующей электронной микроскопии, метод Вильямсона–Холла показал размер ОКР  $13 \pm 2$  нм, что подтверждает теорию о зарождении наночастиц с их дальнейшей агломерацией.

На рис. 3 показано, что на инфракрасных (ИК) спектрах НЧ  $\text{CeO}_2$  присутствуют характеристические колебания связи  $\text{Ce}-\text{O}$   $734\text{ см}^{-1}$ . Полоса при  $462\text{ см}^{-1}$  характеризует симметрию  $F2g$ , которая является единственной комбинационной модой флюорита. На подповерхностные вакансии кислорода указывают полосы при  $611$ ,  $803$  и  $1061\text{ см}^{-1}$ . Увеличение интенсивности в длинноволновой области для образцов iii-120 предположительно связаны с флуоресцентным фоном, создаваемым НЧ  $\text{CeO}_2$ .

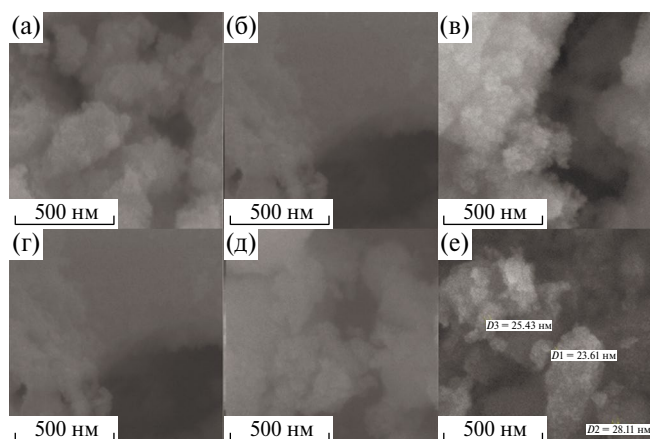
Детально исследовали влияние различных подходов к сушке при низких температурах, а также оценили влияние ультразвука на размер кристаллов  $\text{CeO}_2$ . Этап осаждения проводили с использованием шприцевого насоса для более равномерного распределения получаемых наночастиц по размерам, после чего образцы разделяли на 2 части. Половина коллоида была обработана ультразвуковым шупом с частотой  $2.5\text{ МГц}$  3 раза в течение 30 сек с перерывом в 2 мин с целью предотвращения вскипания образца. После этого оба образца были разделены на три части и высушены с использованием разных подходов: 2.5 ч при температуре  $80^\circ\text{C}$ , лиофильной сушкой и потоком воздуха при комнатной температуре в течение 18 ч, и охарактеризованы методом динамического светорассеяния (табл. 2).

Показано, что использование ультразвука не позволило предотвратить формирование крупных агрегатов. Агломерация частиц настолько высока, что получившиеся агрегаты выпадают в осадок, что подтверждается низкими значениями  $\zeta$ -потенциала, а также высоким уровнем полидисперсности. Образцы НЧ  $\text{CeO}_2$ , полученные путем лиофильной сушки и сушки при повышенной температуре, более склонны к образованию крупных агрегатов (рис. 4). Таким образом,

Таблица 2. Размер и  $\zeta$ -потенциал полученных при осаждении наночастиц оксида церия (IV)

| Обработка              |                          | Гидродинамический диаметр, нм | $\zeta$ -потенциал, мВ |
|------------------------|--------------------------|-------------------------------|------------------------|
| Осаждение              | Сушка $80^\circ\text{C}$ | 1068                          | –10                    |
|                        | Леофильная сушка         | 461                           | +4.9                   |
|                        | Сушка потоком воздуха    | 174                           | –18                    |
| Осаждение + Ультразвук | Сушка $80^\circ\text{C}$ | 2149 (~90%)                   | –4                     |
|                        |                          | 702 (~10%)                    |                        |
|                        | Леофильная сушка         | 462 (~99%)                    | –0.95                  |
|                        |                          | 654 (~1%)                     |                        |
|                        | Сушка потоком воздуха    | 131 (~89%)                    | –34                    |
|                        |                          | 264 (~11%)                    |                        |

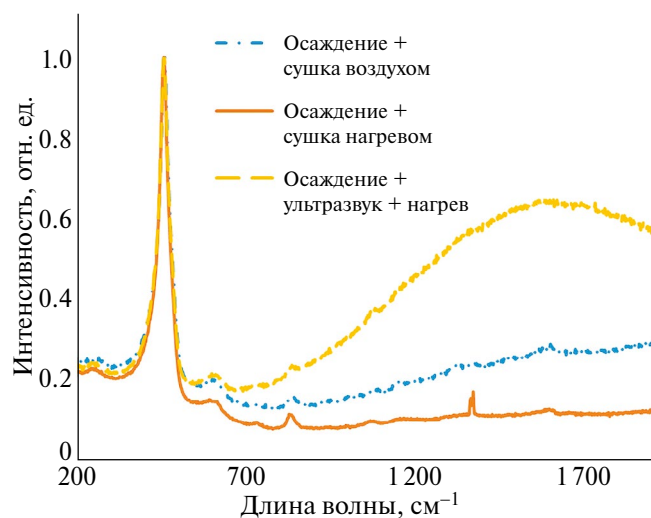




**Рис. 4.** СЭМ-изображения НЧ  $\text{CeO}_2$ , полученных осаждением при одновременном введении растворов нитрата церия и аммиака без ультразвукового воздействия (а–в) и с ультразвуковой обработкой (г–е) и с последующей сушкой при  $80^\circ\text{C}$  (а, г); при лиофильной сушке (б, д); при сушке потоком воздуха (в, е).

наиболее мелкие частицы могут быть получены при использовании осаждения путем одновременного медленного добавления реагентов с последующей сушкой за счет потока воздуха при комнатной температуре.

Из данных комбинационного рассеяния видно (рис. 5), что образцы, полученные осаждением с сушкой потоком воздуха и нагреванием, обладают схожими полосами в спектрах. Увеличение интенсивности сигналов в длинноволновой части спектра, вероятнее всего, связано с наложением флуоресценции наночастиц  $\text{CeO}_2$ , что подтверждается спектрами поглощения и флуоресценции. Изменение в нанокристалле кислородной стехиометрии и образование ионов  $\text{Ce}^{3+}$  вызовет изменение оптических и люминес-

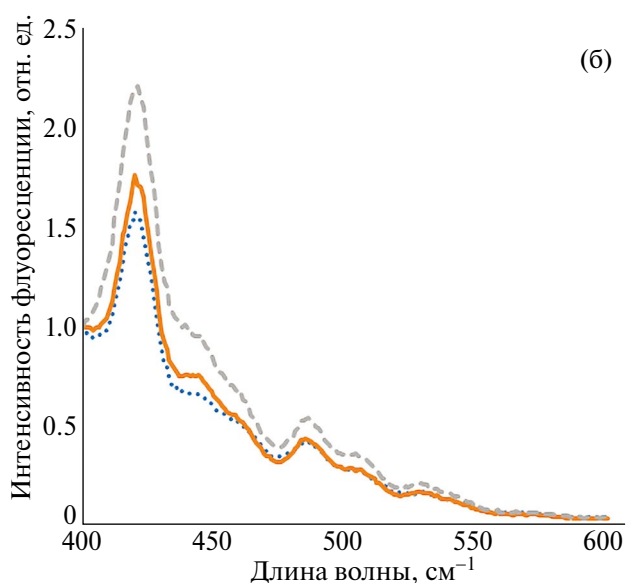
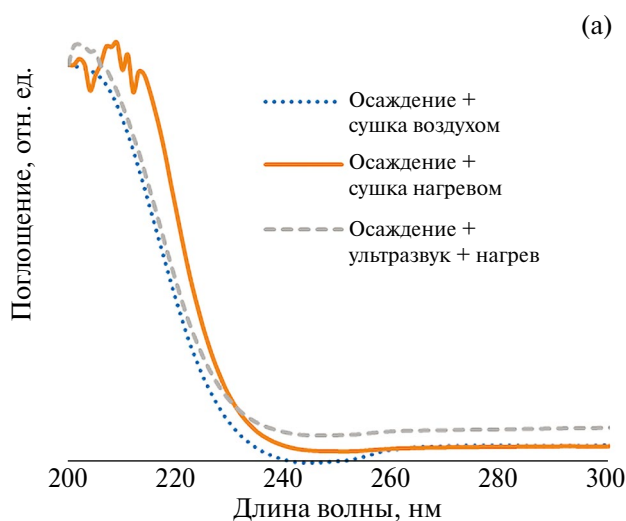


**Рис. 5.** Спектры комбинационного рассеяния НЧ  $\text{CeO}_2$  время накопления сигнала 60 с.

центных свойств НЧ оксида церия. При ультразвуковом воздействии на осажденный образец происходит увеличение интенсивности в длинноволновой области, при этом характер полос флюорита с поверхностными кислородными вакансиями не изменяется (полосы при  $462$  и  $623\text{ см}^{-1}$ ). Спектры поглощения и флуоресценции представлены на рис. 6.

#### *Влияние среды, в которой происходит осаждение*

Для изучения влияния среды на процесс осаждения НЧ  $\text{CeO}_2$  водная среда была частично заменена на менее полярный растворитель — этанол. Нитрат церия (1 грамм) растворяли в 17 мл деионизированной воды. При постоянном перемешивании добавляли 7 мл этанола, после чего раствор



**Рис. 6.** Спектры поглощения (а) и флуоресценции (длина волны возбуждения =  $380\text{ нм}$ ) (б) НЧ  $\text{CeO}_2$ .

доводили до pH 8 раствором аммиака и перемешивали еще 4 ч при комнатной температуре. Полученный серый коллоид осаждали центрифугированием при 5000 об/мин в течение 2 мин, процедуру повторяли два раза. Осадок просушивали потоком воздуха в течение 16 ч до формирования светло-желтого вещества. Значение  $\zeta$ -потенциала НЧ  $\text{CeO}_2$ , полученных в присутствии этанола, составило  $-37$  мВ; гидродинамический диаметр составил 60 нм (75%) и 2529 нм (25%) с PI 1.12, что говорит о неоднородном распределении НЧ по размеру. Относительно маленький размер НЧ подтверждают СЭМ-исследования  $\sim 100$  нм (рис. 7).

Расширение характерных для оксида церия пиков на дифрактограмме НЧ  $\text{CeO}_2$ , полученных в присутствии этанола, свидетельствует о наноразмерности частиц. Анализ уширения пиков показал размеры областей когерентного рассеяния 8 нм (рис. 8). Таким образом, изменение полярности среды значительно влияет на размер наночастиц и их агрегацию.

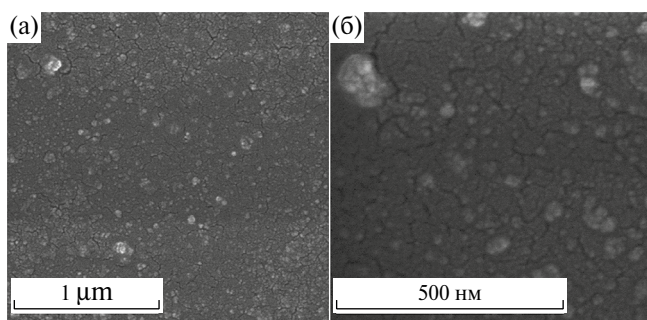


Рис. 7. СЭМ-изображения наночастиц НЧ  $\text{CeO}_2$ , полученных осаждением в присутствии этанола.

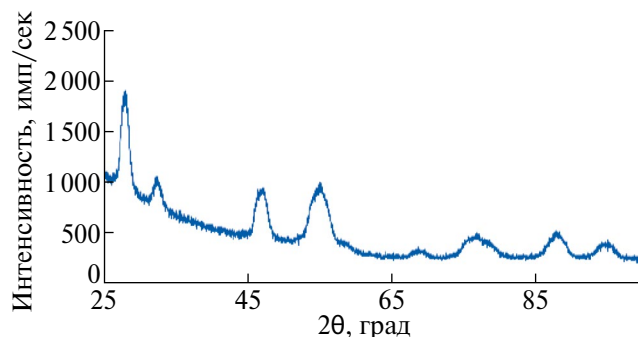


Рис. 8. Дифрактограмма НЧ  $\text{CeO}_2$ , полученных в присутствии этанола.

Таким образом, применение дополнительных инструментов, таких как использование ультразвука для разрушения агрегатов, либо измене-

ние свойств среды за счет добавления этанола, не продемонстрировали своей эффективности.

## ВЫВОДЫ

Сравнение различных подходов и оптимизация отдельных этапов получения НЧ  $\text{CeO}_2$  показали, что оптимальным методом, позволяющим получить наночастицы размером от 20 нм при их небольшой степени агрегации (в сравнении с другими методами), является последовательное использование следующих операций: осаждение при одновременном медленном введении в реакционную смесь с помощью шприцевого насоса растворов нитрата церия и аммиака; использование мягкой сушки при комнатной температуре в потоке воздуха.

Работа выполнена при поддержке РНФ Работа 22–63–00082.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsunekawa S., Ishikawa K., Li Z.-Q., Kawazoe Y., Kasuya A. Origin of anomalous lattice expansion in oxide nanoparticles // Phys. Review Letters. 2000. V. 85. № 16. P. 3440.
2. Щербakov А.Б., Жолобак Н.М., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д., Спивак Н.Я. Наноматериалы на основе диоксида церия: свойства и перспективы использования в биологии и медицине // Biotechnologia Acta. 2011. Т. 4. № 1. С. 009–028.
3. Rajeshkumar S., Naik P. Synthesis and biomedical applications of cerium oxide nanoparticles – a review // Biotechnology Reports. 2018. V. 17. P. 1–5.
4. Nyoka M., Choonara Y.E., Kumar P., Kondiah P.P.D., Pillay V. Synthesis of cerium oxide nanoparticles using various methods: implications for biomedical applications // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 2. P. 242.
5. Ramachandran M., Subadevi R., Sivakumar M. Role of pH on synthesis and characterization of cerium oxide ( $\text{CeO}_2$ ) nano particles by modified co-precipitation method // Vacuum. 2019. V. 161. P. 220–224.
6. Lin Y.-H., Shen L.-J., Chou T.-H., Shih Y.-h. Synthesis, stability, and cytotoxicity of novel cerium oxide nanoparticles for biomedical applications // J. Cluster Sci. 2021. V. 32. P. 405–413.
7. Suresh R., Ponnuswamy V., Mariappan R. Effect of annealing temperature on the microstructural, optical and electrical properties of  $\text{CeO}_2$  nanoparticles by chemical precipitation method // Applied Surface Science. 2013. T. 273. C. 457–464.