

## ОСНОВНІ СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ ТА СФЕРИЗАСТОСУВАННЯ НАНОРОЗМІРНИХ ОКСИДІВ

**Устиченко Ростислав Ігорович**

здобувач другого (магістерського) рівня вищої освіти І курсу, [rostislavnezlob@gmail.com](mailto:rostislavnezlob@gmail.com)  
Житомирський державний університет імені Івана Франка, Україна.

**Кусяк Наталія Володимирівна**

кандидат хімічних наук, доцент [nvkusyak@gmail.com](mailto:nvkusyak@gmail.com)  
Житомирський державний університет імені Івана Франка, Україна.

Поширення сполук Церію, доспупна вартість матеріалу та унікальні окисно-відновні властивості мають велике коло застосування оксиду церію. Трансформації донанорозмірів частинок Се дає змогу матеріалам оборотність процесу поглинання та здатність вивільняти кисень, знайшло пристосування нанооксиду- $\text{CeO}_2$  у біомедичних технологіях при лікуванні захворювань, клітини подолати збільшення виділення активних форм кисню та запобігти пошкодженню клітинних структур в результаті збільшення.

Нанооксид- $\text{CeO}_2$  можна одержати різними синтетичними способами, наприклад: осадженням, гідротермальним, мікроемульсійним, згоранням, золь-гель та «зеленим» методами.

**Метод осадження.** Зручність та простота виконання є найбільш поширеним для отримання наночастинок оксиду церію. Сам процес синтезу простий та апаратурно доступний, може бути модифікований. Метод спрямований на синтез кристалографічної структури, є легкокерованим і використовується в промисловості. Суть методу полягає в осадженні солей церію у водному середовищі зміною величини рН при кімнатній або підвищеній температурі з подальшою термічною обробкою осадів. Для синтезу нанорозмірного оксиду церію зазвичай застосовують його неорганічні солі, такі як  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та осаджуючі агенти, як правило, це  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , гідразин і шавлева кислота. Концентрація реагентів, температура реакції, рН та швидкість додавання осаджуючого агента є основними факторами, які впливають на розмір та морфологію нанорозмірних частинок оксиду церію.

Недоліком методу є те, що цей метод потребує ретельно підібраних параметрів синтезу, адже значення рН, концентрація водного розчину, природа осаджуючого агента, температура реакції та час старіння, впливають на морфологію продукту. За допомогою цього методу переважно отримують сферичні частинки, через що важко контролювати морфологію продукту. Крім того, отримані наноматеріали  $\text{CeO}_2$  нерівномірно розподіляються за розміром, є слабкодисперсними та легко агрегуються після термічної обробки.

**Гідротермальний метод.** Для того, щоб під час синтезу контролювати форму і розмір частинок, використовують гідротермальний метод. Суть методу полягає у тому, що хімічна реакція відбувається в автоклаві, в якому розчин нагрівається під тиском, а розчинником є вода. Перевагою цього методу синтезу нанорозмірного оксиду церію є те, що температура реакції нижча за температуру плавлення реагентів. Крім того, можна легко регулювати такі робочі параметри, як температура та тривалість реакції, вибір типу автоклаву допомагає налаштуватися до змін параметрів синтезу неорганічних твердих речовин. Як і метод осадження, цей метод використовують для одержання переважно кристалічних, а не аморфних структур.

Дотримуючись чітких методологічних рекомендацій, гідротермальним методом можна отримати нанокристали оксиду церію різної форми: стрижні, дроти, трубки багатогранники, куби.

Але, не зважаючи на простоту процедури гідротермального методу, все ж він є недостатньо керованим для отримання наноструктур  $\text{CeO}_2$  з заданою морфологією і

геометрією. Для поліпшення морфологічних властивостей зазвичай вводять поверхнево-активні речовини (ПАР), які запобігають агломерації частинок і тим самим контролюють розмір наночастинок. Вибір ПАР впливає на морфологію, розміри та форму наноксиду- $\text{CeO}_2$ . Катіонні, аніонні та неіонні поверхнево-активні речовини можуть використовуватися в синтезі наночастинок.

**Золь-гель метод.** Часто використовується в керамічній промисловості при синтезі твердих матеріалів, таких як керамічні волокна і щільні плівки. Метод відмінно підходить для виготовлення наноксидів металів. Він легкий і не потребує будь-яких спеціальних умов. Процес передбачає перетворення розчину алкоксиду або хлориду металу в колоїдну суспензію (золю) з наступним гелеутворенням золю. В результаті утворюються дискретні частинки або сітчасті полімери в безперервній рідкій фазі (гель). Природа попередника металу та розчинника відіграє значну роль у цьому способі синтезу наночастинок оксидів металів. Так, наприклад, у роботі синтезували наночастинки оксиду церію золь-гель методом в желатинній середовищі. Вихідним реагентом слугував нітрат церію  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , гідроліз проводили розчином аміаку. Довголанцюговий желатин був використаний для росту наночастинок оксиду церію та їх стабілізації. Таким чином був виготовлений нанорозмірний  $\text{CeO}_2$  з кубічною структурою флюориту з розмірами менше 10 нм.

**Мікроемульсійний метод.** Універсальний на шляху до отримання наночастинок оксидів металів.

Мікроемульсія – це колоїдний розчин, який складається з двох незмішуваних розчинників. Такий синтез мікроемульсійних наночастинок включає взаємодію в водному середовищі, внаслідок якої розчинні прекурсори переходять в нерозчинний продукт. Хоча метод мікроемульсії часто називають шаблонним, досить складно прогнозувати розмір синтезованих частинок, адже склад мікроемульсійної системи досить сильно впливає на процеси зародження та росту кристалітів. Використання поверхнево-активних речовин дозволяє отримувати монодисперсні частинки. Дуже важливо правильно обрати ПАР, які будуть використовуватися для синтезу наноксиду церію, так як ці речовини впливають на заряд поверхні, що може зашкодити властивостям кінцевого продукту. Наночастинки оксиду церію, синтезовані таким методом, виявляють каталазоподібну активність, тому його можна використовувати для синтезу наночастинок медичного призначення.

**«Зелений» синтез.** Термін «зелений» застосовують до екологічно безпечного та нешкідливого використання менш енерговитратних, нетоксичних хімічних речовин біологічного походження для синтезу наночастинок. В якості стабілізатора та комплексоутворюючого агента (хелатного) використовують природні органічні матриці, як от: рослинні екстракти, біополімери, гриби, поживні речовини тваринного походження. Тому цей метод ідеально підходить для синтезу наночастинок  $\text{CeO}_2$ , призначених для фармацевтичного застосування. Використання рослин дозволяє отримати малотоксичні сферичні частинки, а сам процес є простим та економічно вигідним. Як сировину можна використовувати, наприклад, екстракти: листя Лоху вузьколистого (*Elaeagnus angustifolia*), одержуючи з частинки розміром 30-75 нм, Глоріози розкішної (*Gloriosa superba*) - 5 нм, Акаліфи індійської (*Acalypha indica*) - 25-30 нм, Алоє вера (*Áloë véra*) та Маслини європейської (*Olea europaea*) - 24 нм; з рослинного екстракту лимонної трави (лемонграссу) – від 10 до 40 нм, екстракту насіння Льону звичайного (*Linum usitatissimum*) - 21 нм, екстракту кори Пікрасма (*Picrasma quassioides*) - 24-30 нм, Моринги маслянистої (*Moringa oleifera*) - 40-45 нм. Можливий також так званий мікосинтез - біосинтез частинок з використанням грибів, наприклад, *Humicola* sp (12-20 нм), *Curvularia lunata* (5-20 нм), Аспергілл чорний (*Aspergillus niger*) (5-20 нм).

Але недоліком є те, що в деяких випадках отримані частинки неоднорідні за морфологією, здатні до агломерації та мають широкий розмірний діапазон. Використовують в якості стабілізуючого агента й органічні сполуки (біополімери): дубильну кислоту, пектин (40 нм), хітозан (23 нм). Існують спроби синтезувати наночастинки «зеленим» методом, використовуючи поживні речовини, такі як свіжий яєчний білок (8-18 нм) або, наприклад,

мед (23 нм). Безперечно, «зелений» синтез є екологічно чистим, ефективним і безпечним методом синтезу. Він не потребує використання високих тисків та температури, токсичних та екологічно шкідливих реагентів і розчинників.

Так і цей метод має певні обмеження. Доведено, що кристаліти з меншими розмірами (а отже, з більшою площею поверхні) виявляють вищу антибактеріальну активність, ніж більш агреговані частинки. На практиці ж отримані частинки зазвичай більшого розміру, ніж розраховано. Наприклад, в роботі в ролі стабілізуючого агенту використовували екстракт насіння Шавлії довготрубчаної (*Salvia macrosiphon Boiss*). Розмір кристалітів, одержаних у трьох синтезах, розрахований за рівнянням Шеррера по рентгенограмам становив 11, 9 і 10 нм, тоді як з СЕМ знімків – відповідно 40, 20, 20 нм. Вірогідно відбувається агломерація кристалітів. Тому частинки, синтезовані методом зеленого синтезу, мають великі розміри, внаслідок чого падає антибактеріальна активність, через що їхнє використання в біомедицинській сфері перестає бути доцільним.

**Метод спалювання (Combustion synthesis).** Це простий, швидкий, ефективний та економний метод високотемпературного синтезу, використовується у всьому світі для синтезу наноматеріалів, особливо оксидів. Метод спалювання характеризується тим, що як тільки вихідна екзотермічна суміш запалюється за допомогою внутрішнього джерела тепла, відбувається швидка (від 0,1 до 10 см/с) високотемпературна (1000–3000° С) реакція, хвиля розповсюджується через гетерогенну суміш самопідтримуючим чином, призводячи до утворення твердого матеріалу без залучення додаткової енергії. Таким методом можна синтезувати чисті наночастинки оксиду церію, а також легувати іншими катіонами, наприклад, титану, рідкоземельними металами. Невід’ємний етап процедури синтезу даним методом – швидке згорання, заважає контролювати фазовий склад та морфологію продукту. Часто метод спалювання комбінують із синтезом з розчину, його ще називають «мокрим горінням». Метод вигорання з розчинника передбачає самостійну реакцію в розчинах нітратів металів та різних видів палива, які можна класифікувати за їх хімічною структурою, тобто типом реакційноздатних (наприклад, аміно-, гідроксильних- та карбоксильних) груп, пов’язаних з вуглеводневим ланцюгом. За типовою схемою початковий рідкий розчин бажаних реагентів після попереднього нагрівання до помірної температури (150–200 °С) самоzapalюється по всьому об’єму, що призводить до утворення дрібних твердих продуктів з індивідуальним складом. Синтез цим методом проводять з використанням ЕДТА, сечовини, гліцину. Отже, аналіз основних способів одержання наночастинок церію показав, що варіюванням методу та умов синтезу наночастинок, можна регулювати їхній розмір, форму, дефектність та заряд поверхні, ступінь її окиснення.

**Застосування:** Проаналізувавши сучасну наукову літературу про властивості, методів одержання, та застосування нанооксиду церію. Виділено основні його характеристики та специфіка будови, наводять механізми дії ензимоподібних властивостей нанооксиду- $\text{CeO}_2$ . Продемонстровано, що спільне існування на поверхні іонів  $\text{Ce}^{3+}$  та  $\text{Ce}^{4+}$  компенсується утворенням кисневих вакансій, які являють собою поверхневі дефекти. Сукупність поверхневих дефектів залежить від розміру частинок, їхньої морфології та ступеня кристалічності матеріалу. Поверхневі дефекти є каталітичними центрами, які здатні виявляти ензимоподібні властивості нанооксиду- $\text{CeO}_2$  та ефективно зе’днувати вільні радикали, до яких входять активні форми кисню.

Виявлено, через свої унікальні власивості нанорозмірний оксид церію має широкий спектр використання. Використовують як абразивний порошок для полірування скла та захисту від корозії, на основі нанорозмірного церію виробляють сонцезахисні засоби, виготовляють біосенсори і твердоокисні паливні елементи, синтезують каталізатори. Нанооксид- $\text{CeO}_2$  та матеріали на його основі мають широке використання в екологічних, промислових, біоаналітичних та біомедицинських сферах. Актуального розвитку набуває в біомедицині застосування нанорозмірного  $\text{CeO}_2$ . Сполуки змінного складу наночастинок оксиду церію дозволяє йому ефективно нейтралізувати активні форми молекулярного кисню при захисті організму від виділення активних форм кисню та запобігти пошкодженню

клітинних структур в результаті збільшення. Нанооксид- $\text{CeO}_2$  використовують при лікуванні запальних, серцево-судинних та нейродегенеративних захворювань, він підвищує активність протимікробних препаратів, є агентом для доставки терапевтичних препаратів у ракові клітини.

1. Бондаренко Л.С. Получение, структура и свойства модифицированных наночастиц магнетита : дис. канд. хим. наук / ФГБОУ ВПО, Нижний Новгород, 2020 – 173 с.

2. Нанотехнології у фармації та медицині: Матеріали міжнародної науково-практичної конференції (13-14 жовтня 2011 р. м. Харків, Україна) / Редкол.: В. П. Черних, І. С. Гриценко, С. М. Коваленко, О. І. Тихонов, С. М. Дроговоз, С. О. Тихонова, Г. В. Зайченко. – Х.: 2011. – 260 с.

3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит. 2005. 412 с.