

УДК 544.473:577.15 + 546.215 + 546.284-31 + 546.655.4

Т.Ю. Дмитренко, К.С. Кулик, К.В. Войтко, О.М. Бакалінська,
М.В. Борисенко, М.Т. Каргель

КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ЦЕРІЙВМІСНИХ МАТЕРІАЛІВ У РЕАКЦІЇ РОЗКЛАДАННЯ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ

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

Досліджено вплив кристалічності та розміру наночастинок діоксиду церію, вихідних та нанесених на кремнезем А-300, на їхні каталітичні властивості у реакції розкладання пероксиду водню у порівнянні з активністю ферменту каталази. За даними кінетики розкладання розчину пероксиду водню дослідженими матеріалами розраховано константи аффінності. Виявлено, що із зниженням ступеня дисперсності діоксиду церію його каталітичні властивості у перерахунку на 100 % вміст діоксиду церію послаблюються. Для зразків кремнезему та нанесених каталізаторів 2 %CeO₂/А-300, 5 %CeO₂/А-300 активність має екстремальний характер з максимумом при рН 10.0–10.5, при цьому каталітична здатність каталази та зразка CeO₂мікро є низькою та практично не залежить від рН.

Ключові слова: наночастинок діоксиду церію, CeO₂/SiO₂, розкладання пероксиду водню, каталаза, константи аффінності

ВСТУП

В останні десятиріччя сполуки церію, зокрема його діоксид, активно використовуються як компоненти каталітичних матеріалів для енергетики (сонячні батареї, водневі двигуни тощо), у системах очищення вихлопних газів, органічному синтезі та ін. [1–9]. Причиною цього є унікальна окисно-відновна поведінка CeO₂, а саме здатність накопичувати та вивільняти кисень з кристалічної ґратки залежно від умов оточення [10–19]. Діоксид церію має універсальні кислотно-основні властивості, які можна змінювати, варіюючи температуру і умови попередньої обробки [20]. Дослідження останніх років показали, що властивості речовин суттєво залежать від ступеня їхньої дисперсності. Так, наночастинок CeO₂, на відміну від частинок мікронного розміру, мають значно більшу кількість поверхневих дефектів. Такі дефекти, які переважно є поверхневими кисневими вакансіями, спричиняють зміну у локальному електронному оточенні, яка стабілізує ступінь окиснення Ce³⁺. Завдяки цьому наночастинок діоксиду церію використовуються у паливних елементах, а також у матеріалах для захисту від високотемпературного окиснення, каталітичних матеріалах та фотоелементах.

Нещодавно наночастинок діоксиду церію проявили себе як перспективні матеріали для біомедицини [21–24]. Здатність нанорозмірного діоксиду церію до зміни ступеня окиснення від 4+ до 3+ залежно від умов оточення можна порівняти з властивістю біологічних природних антиоксидантів зв'язувати та виводити радикали. Наночастинок діоксиду церію проявляють захисні властивості щодо активних форм кисню (іони кисню, вільні радикали, пероксиди органічного та неорганічного походження) та радіаційного ураження [25, 26]. Саме дію активних форм кисню було визнано однією з причин розвитку ракових захворювань. Таким чином, перспективним є застосування нанооксиду церію при попередженні та лікуванні онкологічних захворювань. Показано, що ступінь видалення гідроксил-радикалів корелює з концентрацією наночастинок оксиду у матеріалі. Виявлено, що нанорозмірний діоксид церію має перспективи застосування для лікування захворювань, що викликані дією вільних радикалів, зокрема серцево-судинних (інфаркт, ішемічне захворювання серця). Проведені дослідження встановили, що інактивація вільних радикалів частинками діоксиду церію є аналогічною до дії ферментів супероксидисмутази (СОД) та

каталази. Знайдена кореляція між збільшенням співвідношення $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ у наночастинці CeO_2 та підвищенням її здатності виконувати функції СОД. Показана перспектива використання наночастинок діоксиду церію як сонцезахисних препаратів, при транспортуванні ліків зовні поверхні ока пацієнта до його внутрішніх тканин при офтальмологічних застосуваннях [27].

Метою роботи було дослідити вплив кристалічності (мікро- і нано-) та розміру наночастинок діоксиду церію в об'ємному зразку та нанесених на кремнезем А-300 на їхні каталітичні властивості у реакції розкладання пероксиду водню та порівняти з активністю найкращого для цієї реакції природного каталізатора – ферменту каталази.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У роботі використовували високодисперсний пірогенний кремнезем А-300 (ГОСТ 14922-77, питома поверхня $330 \text{ м}^2/\text{г}$) виробництва Калуського дослідно-експериментального заводу Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, м. Калущ, Україна, CeO_2 мікронних розмірів (ТУ 48-4-523-90), CeO_2 -нано (Sigma-Aldrich), діоксид церію, нанесений на поверхню А-300 з вмістом CeO_2 2 % та 5 % та фермент каталаза з печінки бика (К 1.11.1.6, активність 329300 о.а.). При синтезі наноконкомпозитів $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ для модифікування кремнезему використовували ацетилацетонат церію (III) гідрат, $\text{Ce}(\text{acac})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich).

Модифікування кремнезему проводили методом просочування А-300 0.02 М розчином ацетилацетонату церію(III) в CCl_4 з таким розрахунком, щоб в одержаному наноконкомпозиті концентрація CeO_2 складала 2 та 5 мас. %. Кремнезем попередньо висушували при 200°C 2 год. Суспензію $\text{Ce}(\text{acac})_3\text{-CCl}_4\text{-SiO}_2$ інтенсивно перемішували пропелерною мішалкою зі швидкістю 500 об/хв протягом 10 хв. Видалення розчинника з суспензії здійснювали шляхом плівкового випаровування при зниженому тиску і контрольованій температурі 80°C на ротаційному випарнику ІР-1М-3, а одержаний порошок прожарювали при 550°C протягом 1 год. Фізико-хімічні характеристики одержаних зразків приведені в таблиці 1.

Розчини пероксиду водню необхідних концентрацій готували шляхом розведення 50 % розчину H_2O_2 виробництва фірми "Міранда", для забезпечення потрібних

величин рН розчину використовували боратний буфер.

Таблиця 1. Питома поверхня, розмір кристалітів та концентрація CeO_2 в церійвмісних каталізаторах

Зразок	$C_{\text{CeO}_2}, \%$	$S_{\text{пит.}}, \text{м}^2/\text{г}$	$D_{\text{CeO}_2}, \text{нм}$
2 % $\text{CeO}_2/\text{A-300}$	2	338	a
5 % $\text{CeO}_2/\text{A-300}$	5	328	16
CeO_2 нано	100	70	31
CeO_2 мікро	100	<1	>200

a – рентгеноаморфний

Для визначення питомої поверхні вихідних оксидів та синтезованих наноконкомпозитів використовували хроматографічний метод низькотемпературної десорбції аргону [28].

Кристалічну структуру CeO_2 аналізували методом РФА, на дифрактометрі ДРОН-3М, із використанням CuK_α випромінювання та нікелевого фільтру. Дифрактограми реєстрували у діапазоні кутів 2θ від 10 до 70 градусів. Середній розмір кристалітів CeO_2 (D_{CeO_2}) розраховували з розширення найбільш інтенсивного рефлексу CeO_2 при $2\theta=28.58^\circ$, $hkl\{111\}$ за допомогою рівняння Шерера [29].

Кінетику розкладання H_2O_2 досліджували з використанням титриметричного та волнометричного [30] методів. Температуру реакційної суміші визначали з точністю $\pm 0.5^\circ\text{C}$, температуру навколишнього середовища – з точністю $\pm 1^\circ\text{C}$, об'єм кисню, що виділяється в реакції, з точністю 0.01 мл. Робочі суспензії церійвмісних матеріалів є стійкими до коагуляції протягом 30 хв експерименту. Вимірювання об'єму газу, що виділяється, проводили кожні 3 хв протягом 30 хв експерименту.

Каталазоподібні функції церійвмісних матеріалів досліджували при зміні концентрації субстрату та рН розчину. Концентрацію субстрату варіювали за допомогою співвідношення об'ємів "буфер/ H_2O_2 ".

Титриметричний метод використовували для дослідження каталітичної активності ферменту каталаза. Розкладання пероксиду водню проводили в термостатованій комірці з перемішуванням. Об'єм розчину пероксиду водню в кожному досліді становив 25 мл. Встановлення зміни концентрації пероксиду водню у часі проводили періодичним відбором проб протягом 30 хв. Концентрацію розчинів

H_2O_2 визначали перманганатометричним методом [31].

Каталітичну активність зразків та ферменту порівнювали за константами Міхаеліса (K_M) – чим менша величина K_M , тим фермент є активнішим. З метою полегшення сприйняття одержаних даних розраховували константу афінності (K_{af}) – величину, обернену до константи Міхаеліса.

Для визначення константи Міхаеліса [32] знаходили початкову швидкість реакції при різних концентраціях субстрату. Всі інші умови досліду (рН, температура, іонний склад тощо) були незмінними. Отримані результати використовували для побудови графіка залежності початкової швидкості реакції від концентрації субстрату в координатах Міхаеліса (V_0 від $[C]$) або в обернених координатах Лайнуївера-Берка ($1/V_0 - 1/[C]$). З графіка залежності “ $1/V_0 - 1/[C]$ ” екстраполяцією прямої до перетину з віссю абсцис розраховували величини K_M .

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На дифрактограмах наноконполита 5 % $\text{CeO}_2/\text{A-300}$, CeO_2 нано та CeO_2 мікро (рис. 1) спостерігаються рефлекси, які відповідають кубічній модифікації діоксиду церію (JCPDS # 75-76), тоді як 2 % $\text{CeO}_2/\text{A-300}$ та A-300 є рентгеноаморфні. CeO_2 мікро має високу ступінь кристалічності та розмір кристалітів >200 нм про що свідчать вузькі рефлекси. Піки на дифрактограмах CeO_2 нано та 5 % $\text{CeO}_2/\text{A-300}$ розширені, що обумовлено нанорозмірним CeO_2 в цих зразках 31 нм та 16 нм, відповідно (табл. 1).

A-300 складається з непористих частинок сферичної форми діаметром 8 нм, на поверхні яких містяться ізольовані силанольні групи $\equiv\text{Si-OH}$, силанольні групи, зв'язані між собою водневими зв'язками, а також адсорбовані молекули води [33]. Ізольовані силанольні групи є основними адсорбційними центрами і їх концентрація, визначена за хемосорбцією оксохлориду хрому, в досліджуваному діоксиді кремнію становить 0.5 ммоль/г SiO_2 [34]. Церійвмісні наноконполити складаються з окремих частинок SiO_2 та CeO_2 , що утворюють хімічний зв'язок Si-O-Ce в місцях їх дотику, та вкриті гідроксильними групами [35]. В ІЧ спектрі CeO_2 нано також спостерігається інтенсивна смуга поглинання валентних коливань CeO-N при 3697 cm^{-1} . Виходячи з

величини питомої площі поверхні $70 \text{ m}^2/\text{г}$ та розміру первинних частинок 31 нм, можна стверджувати що CeO_2 нано має непористу структуру. Мікронний CeO_2 з низькою величиною поверхні вобраний для порівняння.

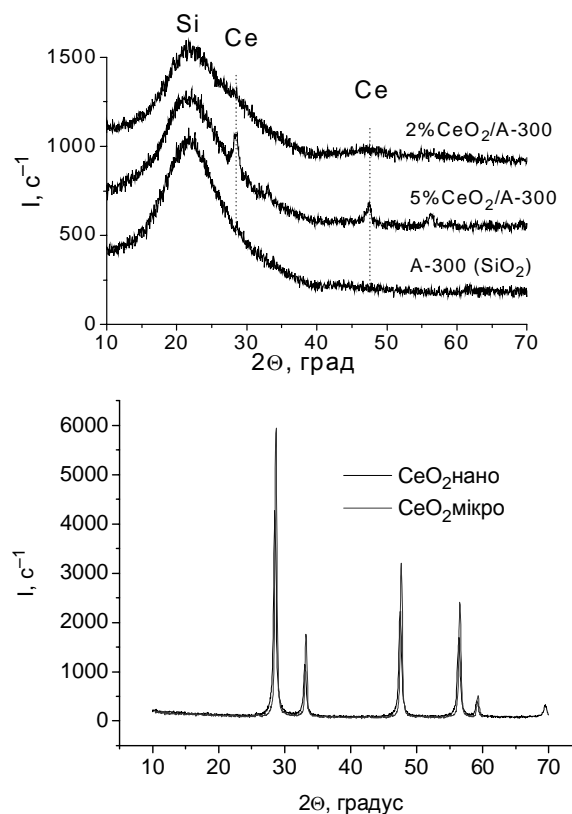


Рис. 1. Дифрактограми вихідного A-300 , CeO_2 нано, CeO_2 мікро та наноконполитів 2 % $\text{CeO}_2/\text{A-300}$, 5 % $\text{CeO}_2/\text{A-300}$. Ce – CeO_2 , Si – аморфне гало SiO_2

Кінетику розкладання розчину пероксиду водню (25 мл) різних концентрацій (1, 3, 5, 7, 9, 11 %) на ферменті каталаза та каталізаторах, приведених в табл. 1 (наважка 0.0120 г), досліджували при різних рН 9.2, 9.5, 10.0, 10.5 та 11.0.

За результатами проведених досліджень розраховували константи афінності для використаних систем (табл. 2). Достовірність апроксимації визначення (R^2) не менша за 0,95.

Аналіз одержаних даних показує, що в усьому дослідженому інтервалі рН найвищу активність при розкладанні пероксиду водню виявляє нанорозмірний діоксид церію, що узгоджується з літературними даними. Разом з тим, каталітична здатність ферменту каталази є низькою в лужному середовищі, оскільки для

цього ензиму рН оптимум знаходиться у слабкокислих розчинах.

Видно, що кремнезем марки А-300 виявляє певну активність при розкладанні пероксиду

водню, а нанесення нанорозмірного діоксиду церію у кількості 2 та 5% приводить до підвищення каталітичної здатності одержаних нанокompatивів.

Таблиця 2. Константи афінності розкладання розчину пероксиду водню на церійвмісних каталізаторах, кремнеземі А-300 та каталазі, ммоль⁻¹

Каталізатор	рН				
	9.2	9.5	10.0	10.5	11.0
CeO ₂ нано	0.1000	0.0500	0.0084	0.0222	0.0137
CeO ₂ мікро	0.0008	0.0034	0.0051	0.0018	0.0009
А-300	0.0011	0.0012	0.0020	0.0031	0.0009
2 %CeO ₂ /А-300	0.0008	0.0020	0.0057	0.0055	0.0015
5 %CeO ₂ /А-300	0.0069	0.0045	0.0060	0.0072	0.0049
каталаза	0.0020	0.0019	0.0019	0.0015	0.0012

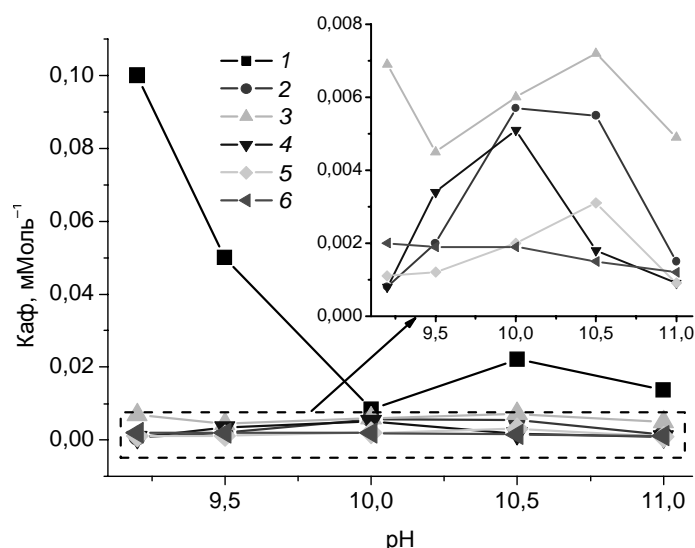


Рис. 2. Залежність каталітичної активності у реакції розкладання H₂O₂ на CeO₂нано (1), 2 %CeO₂/А-300 (2), 5 %CeO₂/А-300 (3), А-300 (4), CeO₂мікро (5) та розчином ферменту каталаза (6) від величини рН середовища

Як видно з кривих залежності активності каталізаторів від величини рН середовища, рН оптимум для матеріалів А-300, 2 %CeO₂/А-300 та 5 %CeO₂/А-300 знаходиться у межах від 10.0 до 10.5 (рис. 2). Крім того, варто звернути увагу на схожість кривих активності для зразків А-300 та CeO₂, нанесеного на кремнезем, що зумовлено здатністю до дисоціації та хімічною активністю у лужному середовищі силанольних груп матриці – кремнезему А-300.

Також слід зазначити, що в інтервалі значень рН 9–10.7 кремнезем знаходиться в рівновазі як з нейтральним мономером Si(OH)₄,

так і з силікат-іонами HSiO₃⁻. Вище рН 10.7 вся тверда фаза аморфного кремнезему розчиняється, утворюючи розчинний силікат, а концентрація мономера Si(OH)₄ стрімко зменшується [36]. Так само зменшується активність кремнеземвмісних каталізаторів розкладання пероксиду водню при рН > 10.5 (рис. 2.). Це наводить на думку, що активність каталізатора обумовлена силанольними групами поверхні кремнезему та мономера Si(OH)₄.

У дослідженому інтервалі рН каталітична активність нанесених каталізаторів збільшується із збільшенням вмісту CeO₂.

З рисунку 2 видно, що каталітична активність ферменту каталаза в інтервалі рН 9.2–11.0 практично однакова і низька внаслідок інактивації ензиму в лужному середовищі, що відповідає літературним даним про рН-оптимум каталази. При цьому, як і очікувалось, каталітична здатність нанокристалічного діоксиду церію перевищує активність ферменту. Збільшення дисперсності діоксиду церію при переході від мікро- до нанорозмірів матеріалу підвищує його каталітичну здатність внаслідок збільшення поверхні і, відповідно,

кількості дефектів, на яких відбувається розкладання пероксиду водню.

З рисунку 2 можна зробити висновок про те, що каталізатори на основі діоксиду церію різного ступеня дисперсності та кількості у складі нанесених матеріалів в області рН 9.2–11.0 виявляють каталазоподібну активність і перевищують таку для найкращого природного каталізатора – ензиму каталаза. Таким чином, у лужних середовищах досліджені матеріали мають переваги перед каталазою, що робить їх перспективними при застосуванні, наприклад у екокаталізі.

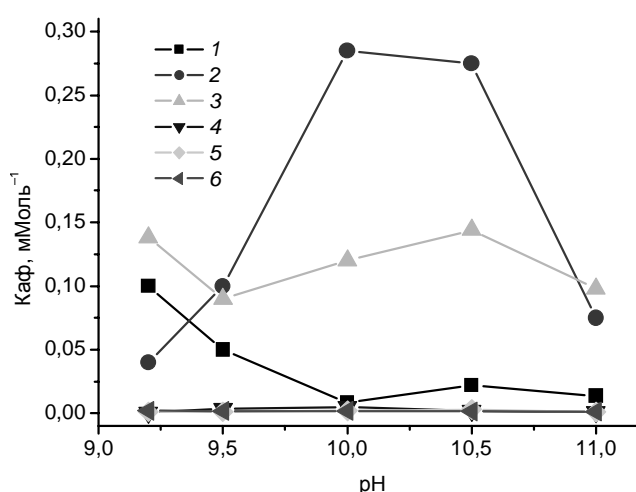


Рис. 3. Залежність каталітичної активності у реакції розкладання H_2O_2 на CeO_2 нано (1), 2 % $\text{CeO}_2/\text{A-300}$ (2), 5 % $\text{CeO}_2/\text{A-300}$ (3), А-300 (4), CeO_2 мікро (5) та розчином ферменту каталаза (6) від величини рН середовища. *Kaф* церійвмісних каталізаторів взяті в перерахунку на 100 % вміст діоксиду церію

При визначенні впливу вмісту діоксиду церію та розміру наночастинок в нанесених композитах на їхню каталітичну активність, перерахунок каталітичної активності досліджених матеріалів на 100 % вміст діоксиду церію, показує, що нанесені каталізатори мають більшу активність, ніж не нанесений наноксид церію (рис. 3). При цьому найбільшу каталітичну здатність має наноккомпозит 2 % $\text{CeO}_2/\text{A-300}$, що ми пов'язуємо з малим розміром нанесених наночастинок діоксиду церію < 2 нм в цьому каталізаторі, на відміну від каталізатора 5 % $\text{CeO}_2/\text{A-300}$ – 16 нм. Отже, підтверджена тенденція до збільшення каталітичної активності із зменшенням розміру (збільшенням дисперсності) каталізатора. Треба зазначити, що необхідно оптимізувати як кількість, так і розмір каталітичної домішки у складі наноккомпозиту для одержання матеріалу

із найбільшою ефективністю на одиницю маси діоксиду церію у каталізаторі.

ВИСНОВКИ

На основі кінетичних даних кількісно оцінено активність досліджених матеріалів та розташовано їх у ряд активності (наприклад при рН 10.5): каталаза < А-300 < CeO_2 мікро < 2 % $\text{CeO}_2/\text{A-300}$ < 5 % $\text{CeO}_2/\text{A-300}$ < CeO_2 нано.

Встановлено кореляцію між структурою діоксиду церію, вмістом його наночастинок у каталізаторі та їхньою каталітичною активністю. Виявлено, що нанорозмірні частинки діоксиду церію більш каталітично активні; з підвищенням ступеня дисперсності CeO_2 , його каталітичні властивості у перерахунку на 100 % діоксиду церію послаблюються в ряду: 2 % $\text{CeO}_2/\text{A-300}$ > 5 % $\text{CeO}_2/\text{A-300}$ > CeO_2 нано > CeO_2 мікро.

Визначено залежність каталітичної активності досліджених матеріалів від рН розчинів при значеннях 9.2, 9.5, 10.0, 10.5, 11.0. Показано, що для зразків кремнезему та нанесених на нього каталізаторів 2%CeO₂/A-300, 5 %CeO₂/A-300 активність має екстремальний характер з максимумом при рН 10.0–10.5.

Активність ферменту та зразка CeO₂мікро є низькою та практично не залежить від рН.

Робота виконана за підтримки Комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України "Наноструктурні системи, наноматеріали, нанотехнології" та проекту CRDF Global N UKC-2-7072-KV-12.

Catalytic activity of cerium-containing materials in reaction of hydrogen peroxide decomposition

T.Yu. Dmytrenko, K.S. Kulyk, K.V. Voitko, O.N. Bakalinska, N.V. Borysenko, M.T. Kartel

*Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, bakalin2008@ukr.net*

We have studied the effect of crystallinity (micro- and nano-) and size of cerium oxide nanoparticles pristine and deposited on silica A-300 on their catalytic properties in the model reaction of hydrogen peroxide decomposition activity in comparison with enzyme catalase. Affinity constants were calculated by the kinetic data of hydrogen peroxide decomposition. It was found that with decreased degree of cerium oxide dispersion its catalytic properties calculated on the 100 % cerium oxide content was dropped. It is shown that for samples and silica supported catalysts 2 %CeO₂/A-300, 5 %CeO₂/A-300 activity has an extreme character with a maximum at pH 10.0–10.5. Activity of the enzyme catalase and sample of CeO₂ m.c. is relatively low and is practically independent from pH.

Keywords: cerium dioxide nanoparticles, CeO₂/SiO₂, hydrogen peroxide decomposition, catalase, affinity constants

Каталитическая активность церийсодержащих материалов в реакции разложения пероксида водорода

Т.Ю. Дмитренко, К.С. Кулик, К.В. Войтко, О.Н. Бакалинская, Н.В. Борисенко, Н.Т. Картель

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

Исследовано влияние кристалличности (микро- и нано-) и размера наночастиц диоксида церия, исходных и нанесенных на кремнезем А-300, на их каталитические свойства в реакции разложения пероксида водорода по сравнению с фермента каталаза. По данным кинетики разложения раствора пероксида водорода исследованными материалами рассчитаны константы аффинности. Выявлено, что с уменьшением степени дисперсности диоксида церия, его каталитические свойства в пересчете на 100 % диоксида церия ослабевают. Показано, что для образцов кремнезема и нанесенных каталитаторов 2 %CeO₂/A-300, 5 %CeO₂/A-300 активность имеет экстремальный характер с максимумом при рН 10.0–10.5. Активность фермента каталаза и образца CeO₂мікро низкая и практически не зависит от рН.

Ключевые слова: наночастицы диоксида церия, CeO₂/SiO₂, разложение пероксида водорода, каталаза, константы аффинности

ЛІТЕРАТУРА

1. Hilaire S., Wang X., Luo T. *et al.* A comparative study of water-gas-shift reaction over ceria-supported metallic catalysts // *Appl. Catal. A: General.* – 2004. – V. 258. – P. 271–276.
2. Al-Yassir N., Van Mao R. Le. Physico-chemical properties of mixed molybdenum and cerium oxides supported on silica-alumina and their use as catalysts in the thermal-catalytic cracking (TCC) of *n*-hexane // *Appl. Catal. A: General.* – 2006. – V. 305. – P. 130–139.
3. De Graaf E.A., Andreini A., Hensen E.J.M. *et al.* Selective hydrogen oxidation in a mixture with ethane-ethene using cerium zirconium oxide // *Appl. Catal. A: General.* – 2004. – V. 262. – P. 201–206.
4. Dai Q., Wang X., Lu G. Low-temperature catalytic destruction of chlorinated VOCs over cerium oxide // *Catal. Commun.* – 2007. – V. 8. – P. 1645–1649.
5. Garcia T., Solsona B., Taylor S.H. Nano-crystalline ceria catalysts for the abatement of polycyclic aromatic hydrocarbons // *Catal. Lett.* – 2005. – V. 105. – P. 183–189.
6. Sabitha G., Reddy K.B., Yadav J.S. *et al.* Ceria/vinylpyridine polymer nanocomposite: an ecofriendly catalyst for the synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones // *Tetrahedron Lett.* – 2005. – V. 46. – P. 8221–8224.
7. Reddy B.M., Lakshmanan P., Bharali P. *et al.* Dehydration of 4-methylpentan-2-ol over $Ce_xZr_{1-x}O_2/SiO_2$ nano-composite catalyst // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2006. – V. 258. – P. 355–360.
8. Sato S., Takahashi R., Kobune M. *et al.* Dehydration of 1,4-butanediol over rare earth oxides // *Appl. Catal. A: General.* – 2009. – V. 356. – P. 64–71.
9. Nagashima O., Sato S., Takahashi R. *et al.* Ketonization of carboxylic acids over CeO_2 -based composite oxides // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2005. – V. 227. – P. 231–239.
10. Su E.C., Montreuil C.N., Rothschild W.G. Oxygen storage capacity of monolith three-way catalysts // *Appl. Catal.* – 1985. – V. 17. – P. 75–86.
11. Su E.C., Rothschild W.G. Dynamic behavior of three-way catalysts // *J. Catal.* – 1986. – V. 99. – P. 506–510.
12. Engler B., Koberstein E., Schubert P. Automotive exhaust gas catalysts: Surface structure and activity // *Appl. Catal.* – 1989. – V. 48. – P. 71–92.
13. Kacimi S., Barbier J.Jr., Taha R. *et al.* Oxygen storage capacity of promoted Rh/CeO₂ catalysts. Exceptional behavior of RhCu/CeO₂ // *Catal. Lett.* – 1993. – V. 22. – P. 343–350.
14. Duprez D., Descorme C., Birchem T. *et al.* Oxygen storage and mobility on model three-way catalysts // *Top. Catal.* – 2001. – V. 16–17. – P. 49–56.
15. Trovarelli A., Dolcetti G., de Leitenburg C. *et al.* Rh-CeO₂ interaction induced by high-temperature reduction. Characterization and catalytic behaviour in transient and continuous conditions // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1992. – V. 88. – P. 1311–1319.
16. Trovarelli A. Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials // *Cat. Rev. - Sci. Eng.* – 1996. – V. 38. – P. 439–520.
17. Ozawa M., Kimura M., Isogai A. Application of Ce-Zr oxide solid solution to oxygen storage promoters in automotive catalysts // *J. Alloys Compd.* – 1993. – V. 193. – P. 73–75.
18. Fornasiero P., Dimonte R., Rao G.R. *et al.* Rh-loaded CeO₂-ZrO₂ solid-solutions as highly efficient oxygen exchangers: dependence of the reduction behavior and the oxygen storage capacity on the structural-properties // *J. Catal.* – 1995. – V. 151. – P. 168–177.
19. Boaro M., de Leitenburg C., Dolcetti G. *et al.* The dynamics of oxygen storage in ceria-zirconia model catalysts measured by CO oxidation under stationary and cycling feedstream compositions // *J. Catal.* – 2000. – V. 193. – P. 338–347.
20. Binet C., Daturi M., Lavalley J-C. IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states // *Catal. Today.* – 1999. – V. 50. – P. 207–225.
21. Karakoti A.S., Monteiro-Riviere N.A., Aggarwal R. *et al.* Nanoceria as antioxidant: synthesis and biomedical applications // *JOM.* – 2008. – V. 60. – P. 33–37.
22. Babu S., Velez A., Wozniak K. *et al.* Electron paramagnetic study on radical scavenging properties of ceria nanoparticles // *Chemical Physics Letters.* – 2007. – V. 442. – P. 405–408.
23. Heckert E.G., Karakoti A.S., Seal S. *et al.* The role of cerium redox state in the SOD mimetic

- activity of nanoceria // *Biomaterials*. – 2008. – V. 29. – P. 2705–2709.
24. Иванов В.К., Жолобак Н.М., Щербаков А.Б. и др. Наноматериалы на основе диоксида церия: свойства и перспективы использования в биологии и медицине // *Биотехнология*. – 2011. – Т. 4, № 1. – С. 9–26.
25. Шапоров А.С., Ванецев А.С., Кирюхин Д.П. и др. Синтез полимерных композитов на основе золь ZnO, CeO₂ и Gd₂O₃ // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2011. – Т. 13, № 3. – С. 374–380.
26. Иванов В.К., Щербаков А.Б., Рябоконт И.Г. и др. Инактивирование нитроксильного радикала наночастицами диоксида церия // *Докл. РАН*. – 2010. – Т. 430, № 5. – С. 639–642.
27. Patil S., Reshetnikov S., Haldar M.K. et al. Surface-derivatized nanoceria with human carbonic anhydrase ii inhibitors and fluorophores: a potential drug delivery device // *J. Phys. Chem.* – 2007. – V. 111. – P. 8437–8442.
28. Буянова Е.К., Карнаухов А.П. Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции аргона. – Новосибирск: Наука, 1965. – 60 с.
29. Горелик С.С., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – Москва: МИСИС, 2002. – 360 с.
30. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. – Москва: Химия, 1973. – 536 с.
31. Бабко К.А., Пятницкий И.В. Количественный анализ. – Москва: Высш. школа, 1968. – 496 с.
32. Практикум по биохимии: [под ред. Мешкова Н.П. и Северина С.Е.]. – М.: Изд-во МГУ, 1979. – 429 с.
33. Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C. Characterization and chemical modification of the silica surface // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – V. 93. – Elsevier: Amsterdam – Tokyo, 1995.
34. Борисенко Н.В., Мутовкин П.А., Плюто Ю.В. Устойчивость привитых хром- и титанхлоридных групп в газофазном синтезе смешанных хромтитансодержащих кремнеземов // *Кинетика и катализ*. – 1997. – Т. 38, № 1. – С. 119–121.
35. Кулик К.С. Синтез та властивості кремнеземів, модифікованих сполуками церію. Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 01.04.18 / ІХП ім. О.О. Чуйка НАН України. – Київ, 2011. – 23 с.
36. Айлер Р. Химия кремнезема. – Москва: Мир, 1982. Ч. 1. – 416 с.

Надійшла 26.05.2014, прийнята 09.07.2014