

УДК 546.655.3+546.655.4+577.114

IN SITU СИНТЕЗ КОМПОЗИТА НАНО- CeO_2 И ХИТОЗАНА

© 2024 г. Л. А. Земскова^{а, *}, В. Е. Силантьев^{а, б, **}, Д. Х. Шлык^а

^аИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

^бДальневосточный федеральный университет, Школа медицины и наук о жизни,
пос. Аякс, 10, корп. М, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: zemskova@ich.dvo.ru

**e-mail: vladimir.silantyev@gmail.com

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 05.02.2024 г.

Принята к публикации 07.02.2024 г.

Методом соосаждения получены наноразмерные частицы оксида церия (CeO_2) с использованием хитозана в качестве темплата, нитрата церия(III) и сульфата церия(IV) в качестве исходных материалов и водного раствора аммиака в качестве осаждающего агента. Методом РФА установлено, что в реакционных системах образуется церианит с гранецентрированной кубической фазой. Размер областей когерентного рассеяния составляет ~3 нм и менее. Данные ИК-Фурье-спектроскопии свидетельствуют о взаимодействии молекул полимера с неорганическим компонентом. Сдвиг полос поглощения, относящихся к связям N–H для композитов с Ce(III) и Ce(IV), относительно хитозана указывает на взаимодействие аминогрупп с частицами CeO_2 , встроенными в полимер. Использование хитозана в качестве матрицы для синтеза наночастиц CeO_2 показало, что такой подход является более экономичным и простым к изготовлению наноматериалов различного назначения.

Ключевые слова: диоксид церия, полисахариды, нанокompозиты

DOI: 10.31857/S0044457X24040045, **EDN:** ZYVUEE

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид церия(CeO_2) и материалы на его основе находят широкое применение в качестве ионных проводников, катализаторов и носителей для их получения, защитных антикоррозионных покрытий металлов и сплавов, полирующих смесей и абразивов, антиотражающих покрытий солнечных батарей, солнцезащитных косметических препаратов, электрохромных устройств, сенсоров и биосенсоров. В ряде работ отмечается возможность использования CeO_2 в биомедицинском приложении [1–4].

Широкий спектр традиционных и перспективных областей применения диоксида церия связан со свойствами этого вещества: стабильностью соединений в двух степенях окисления (Ce^{3+} и Ce^{4+}), легкостью редокс-перехода $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, выраженным влиянием размерного фактора на кислородную нестехиометрию CeO_{2-x} и значение параметра элементарной ячейки, который может возрастать при уменьшении размера частиц [1, 2, 5].

Кристаллические наночастицы церия могут быть синтезированы различными методами:

сонохимическим, термическим разложением, гидротермальными способами, соосаждением, пиролизом с распылением пламени, в результате горения, сольвотермическим окислением [1, 2, 5]. Предпринимается немало усилий для того, чтобы установить влияние условий получения (состава прекурсоров и осадителей (NaOH, водный аммиак, гидролизующиеся агенты), на размер получаемых частиц диоксида церия и их микроморфологию. Дополнительными факторами, влияющими на микроморфологию, являются концентрации реагентов, при уменьшении которых формируются более крупные частицы [2, с. 60]. Обеспечение равномерности нагрева и продолжительность синтеза оцениваются как эффективные способы дополнительного контроля морфологии порошков CeO_{2-x} [1, раздел IV, с. 937].

Наиболее эффективными методами синтеза нанопорошков и наночастиц с однородным распределением частиц по размерам являются методы синтеза с использованием темплатирующего действия поверхностно-активных веществ (ПАВ) или специальных стабилизирующих реагентов [1]. Основными недостатками таких методик являются чрезвычайно

узкая область составов структурообразования и, как следствие, низкая воспроизводимость синтеза, несовершенство в ряде случаев пространственной организации мезофаз [6]. Кроме того, введение ПАВ в качестве темплатов усложняет производство порошков, потребляет больше энергии и экологически небезопасно. Поэтому поиск альтернативных методов, которые позволили бы получать наночастицы церия с помощью реагентов, относящихся к “зеленой химии”, простыми и недорогими способами, имеет важное значение.

В качестве примеров реализации такого подхода является использование полисахаридов целлюлозы [7, 8] и хитозана (ХТЗ) в качестве темплатов для получения наночастиц оксида церия [9, 10], ксантановой камеди как “зеленого” стабилизирующего агента [11]. Вместе с тем ХТЗ может быть использован не только для получения наночастиц диоксида церия. На его основе в составе с CeO_2 разрабатываются композиционные материалы различного назначения, в частности биомедицинского, а именно: для создания перевязочных антибактериальных средств в составе с альгинатом [12] и целлюлозой [13] или сред для выращивания клеток [13], в качестве материалов для регенерации различных костных и эпителиальных тканей [14, 15]. Гранулы гидрогеля ХТЗ в композите с оксидом церия могут рассматриваться как перспективные биосорбенты для очистки воды от бора [16], фосфатов [17], тяжелых металлов [18] и мышьяка [19].

Как правило, для синтеза наночастиц диоксида церия используют соли трехвалентного церия, поскольку соли Ce(IV) либо малорастворимы, либо склонны к гидролизу при низких значениях pH [1].

Целью настоящей работы было изучение возможности получения композиционных материалов на основе диоксида церия в присутствии ХТЗ из разных солей Ce(III) и Ce(IV) и сопоставление их характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение материалов осуществляли из водных растворов прекурсоров при внесении в растворы солей 1%-ного раствора ХТЗ в 0.1 н растворе HCl . Для $\text{Ce}_3\text{-Chit}$ к 70 мл 0.0203 М раствора $\text{Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а для $\text{Ce}_4\text{-Chit}$ к 50 мл 0.0285 М раствора $\text{Ce(SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ добавляли по 10 мл раствора хитозана. Далее в раствор по каплям вносили концентрированный раствор аммиака, количество которого регулировали, чтобы

в гидролизующемся растворе его концентрация составляла не менее 8%. Осаждение осуществляли при температуре 50–55°C, осадки старили в течение суток на воздухе, затем фильтровали через разные ткани (углеродную и синтетическую) в качестве подложки. Сушили на воздухе, адгезии композитов к подложке нет. При высушивании осадки растрескиваются и осыпаются. Для получения композиционных материалов использовали высокомолекулярный хитозан в виде хлопьев производства ЗАО “Восток-Бор”, ТУ 9289-092-00472124-99, с молекулярной массой 400–600 кДа и степенью деацетилирования не менее 75%.

ИК-Фурье-исследования проводили на спектрометре IRAffinity-1S (Shimadzu, Япония) с приставкой для спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения PIKE technologies MIRacle 10. Все спектры снимали в режиме поглощения с аподизацией по Хаппу–Гензелю в диапазоне 400–4000 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} .

Рентгенограммы РФА снимали на дифрактометре Stoe Stadi P в области углов 2θ от 10° до 80° с шагом 0.024° (Ni-фильтр). Идентификация фаз выполнена с использованием банка данных PDF-2.

Размер частиц рассчитывали по формуле Дебая–Шеррера:

$$d = (k\lambda/\beta\cos\theta),$$

где k – константа Дебая–Шеррера (0.9 для CuK_α -излучения) λ – длина волны рентгеновского излучения (0.15405 нм для CuK_α -излучения), β – радиан уширения линии, полученный из полной ширины при половинном максимуме, а θ – угол Брэгга.

Морфологию образцов характеризовали с помощью сканирующего электронного микроскопа с полевой эмиссией (FE SEM) Sigma 300VP (Carl Zeiss, Германия). Небольшие кусочки высушенных образцов помещали на медные объективные столики, покрытые электропроводящей лентой. Верхние части образцов срезали. Свежеподготовленные поверхности покрывали слоем хрома нанометровой толщины. Наблюдения проводили при ускоряющем напряжении 10 кВ в вакууме 10^{-5} Торр. Энергодисперсионный анализ (ЭДС) проводили на электронном сканирующем микроскопе EVO (Carl Zeiss, Германия), оснащенный детектором ЭДС (Oxford Instruments, Англия). Полученные результаты описывали с помощью программного обеспечения AZtec.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При формировании композиционных материалов путем осаждения раствором аммиака из растворов прекурсоров Ce(III) и Ce(IV) в присутствии ХТЗ протекает несколько параллельных реакций: образование гидроксидов церия, депротонирование аминогрупп полимера, сшивка ионами церия цепей полимера за счет комплексообразования с amino- и гидроксогруппами [20]. Кроме того, не исключено образование в реакционной системе в щелочной среде гидрокарбоната церия [21].

Возможность получения композиционных материалов обусловлена способностью гидроксидов церия осаждаться при различных значениях pH: Ce(OH)₄ при pH 1.2, Ce(OH)₃ при pH 7.4 [22]. Существенная разница pH осаждения церия в разных степенях окисления обуславливает различия в образовании гибридных материалов. Действительно, добавление кислого раствора ХТЗ к раствору соли Ce(SO₄)₂ · 4H₂O приводит

к немедленному гидролизу соли и выпадению осадка, который незначительно пептизируется при последующем добавлении аммиака, а затем переформируется в композит Ce_4_Chit, тогда как композит Ce_3_Chit осаждается только при добавлении раствора аммиака к смеси растворов соли Ce(NO₃)₃ · 6H₂O и ХТЗ. Следует отметить, что значение pH осаждения Ce(OH)₄ не является таким однозначным. Авторы работы [23] отмечали, что существуют разногласия по поводу pH осаждения гидроксида Ce(IV) и при выделении церия из концентрата редкоземельных металлов методом растворения–осаждения, и осаждали гидроксид Ce(IV) при pH 6–6.5.

Свойства ХТЗ в растворах зависят от молекулярной массы, степени деацетилирования, pH и ионной силы. Поскольку значение pK_a аминогрупп хитозана находится в диапазоне от 6.3 до 6.7 [24], то в результате уменьшения заряда с возрастанием pH растворенный ХТЗ флокулирует с образованием осадка при pH ~ 6 [25]. Таким

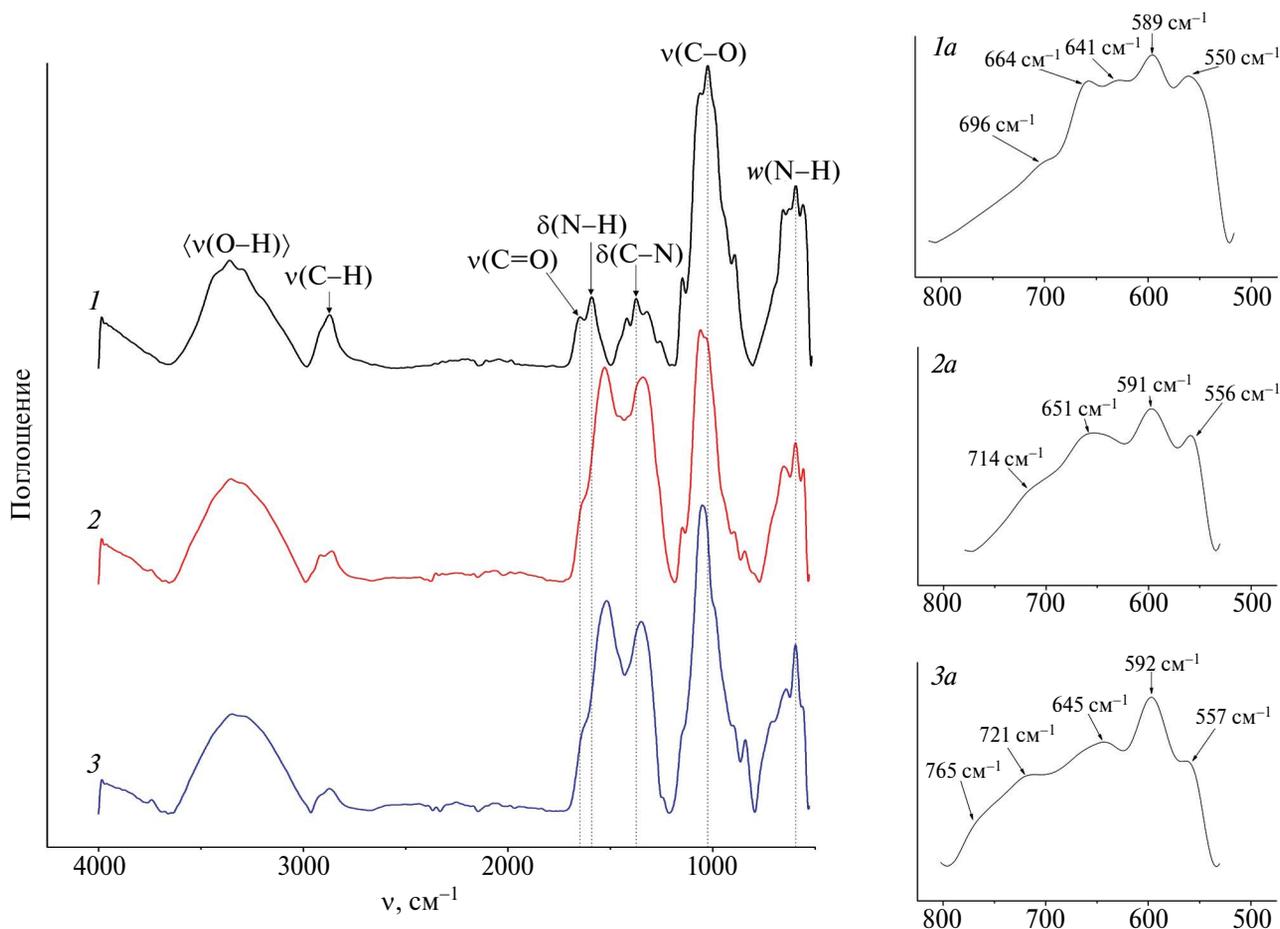


Рис. 1. ИК-Фурье-спектры поглощения в широком диапазоне и в области 500–800 см⁻¹: ХТЗ (1, 1a), композитов Ce_3_Chit (2, 2a) и Ce_4_Chit (3, 3a).

Таблица 1. Отнесение полос колебаний в ИК-спектрах характеристических групп ХТЗ и композитов церия, см⁻¹

Отнесение	ХТЗ	Ce_3_Chit	Ce_4_Chit
Веерные колебания (N–H) и (O–H) (симметричные и асимметричные $\delta(\text{Ce–O})$)	550 (пл.)	556 (пл.)	557 (пл.)
	589 (с.)	591 (с.)	592 (с.)
	641 (пл.)	651	645 (пл.)
	696	714 (пл.)	721 (пл.)
$\delta(\text{C–H})$ внеплоскостных колебаний глюкозаминов	899 (пл.)	897 (пл.) 841 (пл.)	897 838 (пл.)
$\nu(\text{C–O})$ асимметрическое, растяжение в кольце	1025 (о.с.)	1027 (о.с.)	(перекрывается полосой при 1059 см ⁻¹)
$\nu(\text{C–O–C})$ экзоскелета в его пиранозной структуре	1068 (пл.)	1066 (о.с.)	1059 (о.с.)
$\nu(\text{C–O–C})$ гликозидной связи	1150	1154	1151
$\delta(\text{O–H})$	1251 (пл.)	1270 (пл.)	–
$\delta(\text{C–N})$	1322	1342 (о.с.)	1350 (о.с.)
	1379		
$\delta(\text{C–H})$	1422 (пл.)	1421 (пл.)	1430 (пл.)
$\delta(\text{N–H})$	1591	1534 (о.с.)	1520 (о.с.)
$\nu(\text{C=O})$	1653 (пл.)	1645 (пл.)	1635 (пл.)
$\nu(\text{C–H})$ в CH ₂ и CH ₃	2874	2874	2874
		2926 (пл.)	2929 (пл.)
$\nu(\text{N–H})$	3292	3239	–
$\nu(\text{O–H})$	3361 (ш.)	3348 (ш.)	3385 (ш.)
	3436		

образом, соосаждение гидроксида Ce(III) происходит практически одновременно с осаждением ХТЗ, что должно способствовать более однородному распределению частиц гидроксида церия в полимерной матрице.

ИК-Фурье-спектры немодифицированного ХТЗ и гибридных материалов Ce_3_Chit и Ce_4_Chit, наполненных частицами оксида церия, приведены

на рис. 1. Отнесение характеристических полос поглощения (табл. 1) выполнено в соответствии с данными работ [26, 27, 28].

Основные полосы поглощения в спектре ХТЗ (кривая 1) находятся при 3361, 1591 и 1068 см⁻¹ и обусловлены колебаниями $\nu(\text{O–H})$, $\delta(\text{N–H})$ и $\nu(\text{C–O–C})$ соответственно (табл. 1). Наличие полосы $\nu(\text{C=O})$ при 1653 см⁻¹ указывает

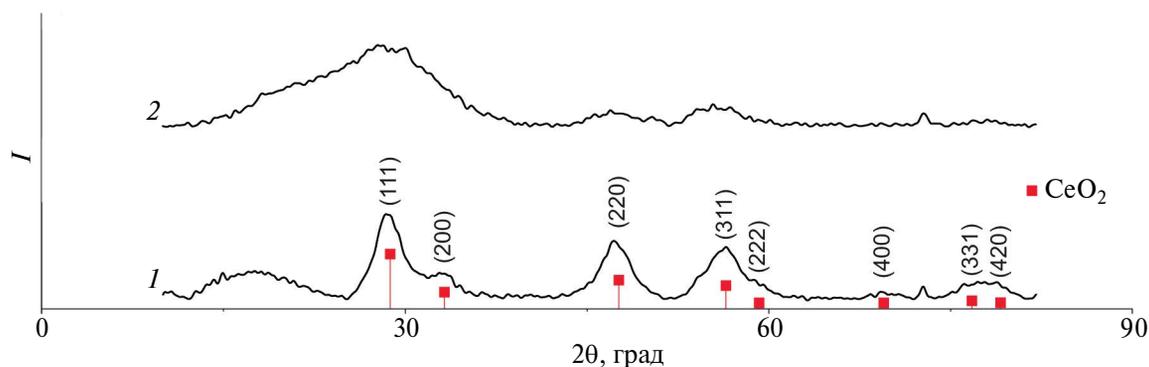
**Рис. 2.** Дифрактограммы образцов гибридных материалов Ce_3_Chit (1), Ce_4_Chit (2).

Таблица 2. Размеры кристаллитов для образца Ce_3_Chit, рассчитанные на основании данных РФА

Ce_3_Chit					
Угол 2θ, град	28.39	33.09	47.39	56.12	77.60
Размер кристаллитов, нм	2.83	3.11	2.97	2.62	3.20
Ce_4_Chit					
Угол 2θ, град	29.06	–	48.8	55.26	78.1
Размер кристаллитов, нм	0.74	–	1.87	1.47	1.63

на присутствие в составе макромолекул ХТЗ ацетилованных моносахаридных остатков. Колебания $\nu(\text{C}-\text{N})$ проявляются при 1379 см^{-1} , $\delta(\text{C}-\text{H})$ – плечо при 1422 см^{-1} , $\delta(\text{O}-\text{H})$ – при 1251 см^{-1} . В работе [27] отмечается, что пик при 1322 см^{-1} также может относиться к колебаниям $\nu(\text{C}-\text{N})$. Колебания $(\text{C}-\text{O})$, $(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ экзоскелета в его пиранозной структуре и колебания $(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ β -1,4-гликозидных связей находятся при 1025 , 1068 и 1150 см^{-1} соответственно. Полосы $(\text{C}-\text{H})$ проявляются при $\sim 900 \text{ см}^{-1}$. Группа пиков средней интенсивности в области $500-800 \text{ см}^{-1}$ включает веерные колебания $(\text{N}-\text{H})$ и $(\text{O}-\text{H})$.

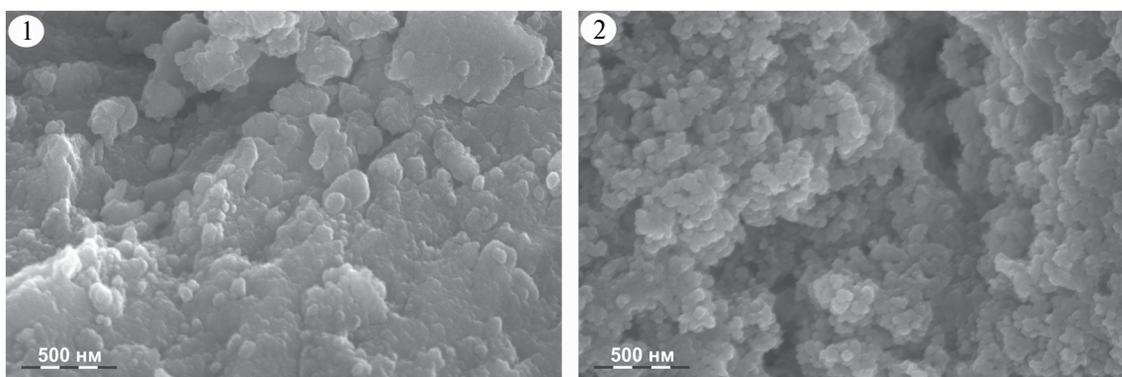
Основные полосы колебаний полисахарида сохраняют свое положение в спектрах композитов. Заметные расхождения наблюдаются в области колебаний связи $\delta(\text{C}-\text{N})$. В спектрах композитов Ce(III) полоса колебаний смещается в низкочастотную область до 1342 см^{-1} , а в спектрах Ce(IV) – до 1350 см^{-1} по сравнению с исходным положением в спектре полисахарида (1379 см^{-1}). Стоит отметить один фактор, свидетельствующий о взаимодействии протонированных аминогрупп ХТЗ и оксида церия. Наблюдается сильное смещение

полосы $\delta(\text{N}-\text{H})$ в низкочастотную область, что указывает на переход аминогруппы NH_2 в заряженное состояние $-\text{NH}_3^+$ [29].

Максимум пика в области $500-800 \text{ см}^{-1}$ практически не изменяет своего положения (591 см^{-1} для Ce(III) и 592 см^{-1} для Ce(IV)). При этом наблюдается уширение как указанной области, так и полосы с максимумом при $\sim 590 \text{ см}^{-1}$ для композита Ce_4_Chit (плечо при 765 см^{-1}). Данная область колебаний характерна для валентных колебаний связи $(\text{Ce}-\text{O})$. Отмеченные изменения указывают на образование комплекса церия с ХТЗ или присутствие разных атомов Ce в полученных материалах [16, 28]. Изменение положения полосы $\delta(\text{N}-\text{H})$ также указывает на образование связей церия с аминогруппами ХТЗ.

По данным РФА (рис. 2), осаждение и старение осадков гидроксидов церия в присутствии ХТЗ приводит к образованию из солей сульфата Ce(IV) и нитрата Ce(III) в выбранных условиях однофазного диоксида церия (церианит, PDF № 34-394) в составе композитов с ХТЗ.

Анализ рентгенограмм позволяет заключить, что дифракционные максимумы сильно уширены,

**Рис. 3.** СЭМ-изображения композитов Ce_3_Chit (а) и Ce_4_Chit (б).

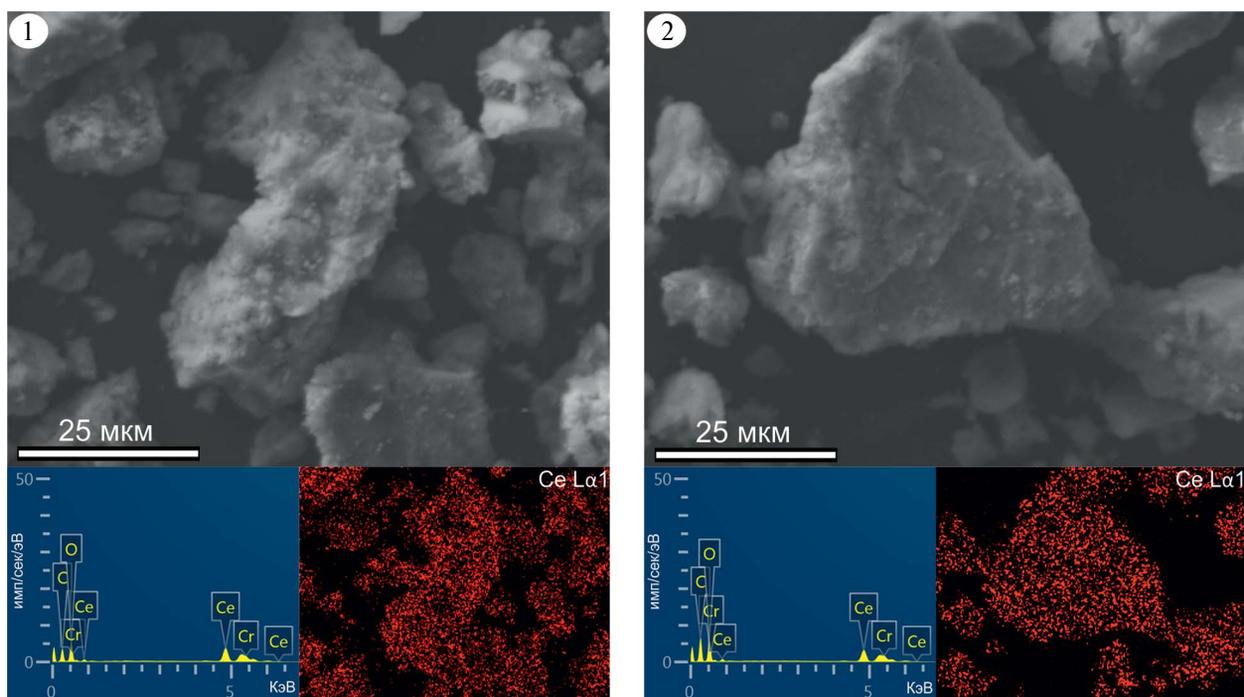


Рис. 4. Результаты ЭДС-анализа композитов Ce_3_Chit (а) Ce_4_Chit (б).

что, вероятно, связано с малым размером формирующихся частиц CeO_2 . Размеры областей когерентного рассеяния, рассчитанные на основании данных РФА, приведены в табл. 2 и составляют ~ 3 нм в композите Ce_3_Chit.

Судя по данным РФА, в композиционном материале Ce_4_Chit также образуется CeO_2 в более мелкодисперсном состоянии. Образование одинаковых продуктов из разных солей церия связано с легкостью перехода Ce(III) в Ce(IV). Образование CeO_2 в составе композита Ce_3_Chit объясняется его трансформацией из гидроксида $\text{Ce}(\text{OH})_3$, образующейся в процессе взаимодействия соли с гидроксидом аммония или кислородсодержащей соли (в нашем случае нитрата) при нагревании на воздухе в условиях синтеза $50\text{--}55^\circ\text{C}$ [30].

Морфология и структура исследуемых композитов при разном увеличении представлены на рис. 3 и 4 соответственно. Анализ СЭМ-изображений показывает, что полученные материалы состоят из агрегатов сферических структур с размером отдельных частиц ~ 50 нм с довольно развитой пористостью.

СЭМ-изображение с ЭДС-анализом и карта распределения церия приведены на рис. 4. Данные указывают на достаточно однородное распределение церия по поверхности композитов Ce_3_Chit и Ce_4_Chit.

На основании результатов РФА и ИК-Фурье-спектроскопии, а также данных литературных источников [16, 17, 26, 31], в которых предложены варианты взаимодействия ионов церия и оксида CeO_2 с хитозаном, можно предположить последовательное превращение комплексов церия с хитозаном в наночастицы кристаллического CeO_2 , встроенного в структуру полимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе предложен новый метод синтеза композиционных материалов состава оксид церия/ХТЗ. Из исходных солей церия с разной валентностью образуется диоксид церия (церианит). Различия в ИК-спектрах полученных композитов Ce_3_Chit и Ce_4_Chit в области валентных колебаний связей N–H-аминогрупп и $\delta(\text{C}-\text{N})$, возможно, связаны с различием в комплексобразовании церия в разных степенях окисления с биополимером.

БЛАГОДАРНОСТЬ

СЭМ-исследования проводили при поддержке Дальневосточного центра электронной микроскопии, расположенного в Национальном научном центре морской биологии имени А.В. Жирмунского ДВО РАН (Владивосток, Россия).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с планом НИР Института химии ДВО РАН по теме 0205-20230002.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.К., Шербаков А.Б., Усатенко А.В. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 9. С. 924.
2. Иванов В.К., Полежаева О.С., Третьяков Ю.Д. // Рос. хим. журн. 2009. Т. 53. № 2. С. 56.
3. Кузнецова С.А., Халипова О.С., Козик В.В. Пленки на основе диоксида церия: получение, свойства, применение. Томск: Издательский дом Томского гос. ун-та, 2016. 200 с.
4. Shcherbakov A.B., Reukov V.V., Yakimansky A.V. et al. // Polymers. 2021. V. 13. № 6. P. 924. <https://doi.org/10.3390/polym13060924>
5. Иванов В.К., Козик В.В., Шапорев А.С. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. Т. 19. С. 249.
6. Лысенко Н.Д., Швец А.В., Ильин В.Г. // Теоретическая и экспериментальная химия. 2008. Т. 44. № 3. С. 186.
7. Melnikova N., Malygina D., Korokin V. et al. // Molecules. 2023. V. 28. P. 2604. <https://doi.org/10.3390/molecules28062604>
8. Шишмаков А.Б., Микушина Ю.В., Корякова О.В. // Журн. неорганической химии. 2023. Т. 68. № 7. С. 867. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22602231>
9. Sifontes A.B., Gonzalez G., Ochoa J.L. et al. // Mater. Res. Bull. 2011. V. 46. P. 1794. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.07.049>
10. Sifontes A.B., Rosales M., Méndez F.J. et al. // J. Nanomater. 2013. V. 2013. P. 265797. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/265797>
11. Rahdar A., Aliahmad M., Hajinezhad M.R. et al. // J. Mol. Struct. 2018. V. 1173. P. 166. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.06.092>
12. Kaygusuz H., Torlak E., Akın-Evingür G. et al. // Int. J. Biol. Macromol. 2017. V. 105. P. 1161. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.07.144>
13. Petrova V.A., Gofman I.V., Dubashynskaya N.V. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. P. 5415. <https://doi.org/10.3390/ijms24065415>
14. Petrova V.A., Dubashynskaya N.V., Gofman I.V. et al. // Int. J. Biol. Macromol. 2023. V. 229. P. 329. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.12.305>
15. Bhushan S., Singh S., Maiti T.K. et al. // Int. J. Biol. Macromol. 2023. V. 236. P. 123813. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123813>
16. Kluczka J., Dudek G., Kazek-Kęsik A. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2019. V. 20. P. 1567. <https://doi.org/10.3390/ijms20071567>
17. Wujcicki Ł., Mańdok T., Budzińska-Lipka W. et al. // Sci. Rep. 2023. V. 13. № 1. P. 13049. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-40064-1>
18. Farokhi M., Parvareh A., Moraveji M.K. // Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 2018. V. 25. № 27. P. 27059. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2594-x>
19. Zhang L., Zhu T., Liu X. et al. // J. Hazard. Mater. 2016. V. 308. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.015>
20. Pourjavadi A., Mahdavinia G.R., Zohuriaan-Mehr M.J. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 88. P. 2048. <https://doi.org/10.1002/app.11820>
21. Wang S., Gu F., Li C. et al. // J. Cryst. Growth. 2007. V. 307. P. 386. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.06.025>
22. Шахно И.В., Шевицова З.Н., Федоров П.И. и др. Химия и технология редких и рассеянных элементов. М.: Высшая школа, 1976. Ч. II. 360 с.
23. Петухов О.Ф., Рузиев Б.Т., Курбанов М.А. и др. // Горный вестник Узбекистана. 2021. № 3 (86). С. 49. <https://doi.org/10.54073/GV.2021.2.86.013>
24. Shukla S.K., Mishra A.K., Arotiba O.A. et al. // Int. J. Biol. Macromol. 2013. V. 59. P. 46. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.04.043>
25. Zhitomirsky I. // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 8186. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-0994-7>
26. Хитин и хитозан: природа, получение и применение. Материалы проекта CYNED IV.14 Хитин и хитозан из отходов переработки ракообразных / Под ред. М.Sc Ana Pastor de Abram. М.: Российское хитиновое общество, 2010. 292 с.
27. Братская С.Ю., Пестов А.В. Хелатирующие производные хитозана. Владивосток: Дальнаука, 2016. 232 с.
28. Tsurkan M.V., Voronkina A., Khrunyk Y. et al. // Carbohydr. Polym. 2021. V. 252. P. 117204. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117204>
29. Socrates G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts // George Socrates. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2001. 368 p.
30. Комтон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия / Пер. с англ. М.: Мир, 1969. Ч. 3. 224 с.
31. Мочалова А.Е., Смирнова Л.А. // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 2018. Т. 60. № 2. С. 89. <https://doi.org/10.7868/S2308113918020018>

**IN SITU SYNTHESIS OF NANO-CeO₂
AND CHITOSAN COMPOSITE****L. A. Zemskova^{a, *}, V. E. Silant'ev^{a, b, **}, D. Kh. Shlyk^a**^a*Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences,
Vladivostok, 690022 Russia*^b*Far Eastern Federal University, School of Medicine and Life Sciences,
Vladivostok, 690022 Russia***e-mail: zemskova@ich.dvo.ru****e-mail: vladimir.silantyev@gmail.com*

Nanosized cerium oxide (CeO₂) particles were prepared by co-precipitation method using chitosan as a template, cerium (III) nitrate and cerium (IV) sulfate as starting materials and aqueous ammonia solution as a precipitating agent. XRD data indicate that cerianite with face-centered cubic phase is formed in the reaction systems. The size of the coherent scattering regions is about 3 nm or less. FTIR spectroscopy data indicate the interaction of polymer molecules with the inorganic component. The shift of absorption bands related to N-H bonds for composites with Ce(III) and Ce(IV) compared to chitosan indicates the interaction of amino groups with CeO₂ particles. The application of chitosan as a matrix for the synthesis of CeO₂ nanoparticles showed that this approach is more economical and easier to produce nanomaterials for various applications.

Keywords: cerium dioxide, polysaccharides, nanocomposites