

СИНТЕЗ ВОДНЫХ ЗОЛЕЙ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, ДОПИРОВАННОГО ГАДОЛИНИЕМ

Г. А. Гасымова¹, О. С. Иванова¹, А. Е. Баранчиков¹,
А. Б. Щербаков², В. К. Иванов¹, Ю. Д. Третьяков^{1,3}

¹Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Москва

²Институт микробиологии и вирусологии НАН Украины

³Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

gasymovaga@gmail.ru, runetta05@mail.ru, a.baranchikov@yandex.ru,
carotene@mail.ru, van@igic.ras.ru, tret@igic.ras.ru

PACS 81.20.Fw

Предложен метод получения водных золей нанодисперсных твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0-0.2$), перспективных для применения в магнито-резонансной томографии, и проведено их комплексное физико-химическое исследование с применением методов электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, рентгеновской дифракции, УФ-видимой спектроскопии и динамического светорассеяния. Показано, что параметр кристаллической ячейки образцов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ линейным образом зависит от содержания допанта в соответствии с законом Vegarda, что подтверждает факт образования твердых растворов. Установлено, что размеры наночастиц в золях, полученных сочетанием анионитной и гидротермально-микроволновой обработки, существенно меньше размеров частиц, синтезируемых обычным гидротермальным методом.

Ключевые слова: оксид церия, оксид гадолиния, твердые растворы, гидротермально-микроволновая обработка.

1. Введение

Значительный интерес, проявляемый в России и мире к нанотехнологиям, в значительной степени обусловлен возможностью направленного изменения физико-химических свойств веществ и материалов при уменьшении размеров частиц. К настоящему времени детально описаны изменения магнитных свойств наночастиц, эффект снижения температур плавления веществ в нанокристаллическом состоянии, увеличение ширины запрещенной зоны для полупроводников как результат проявления квантоворазмерных эффектов и т.д. [1].

В последние годы рядом авторов было продемонстрировано, что размерный фактор может в значительной степени сказываться на кислородной нестехиометрии нанокристаллических оксидных материалов. Наиболее ярко зависимость кислородной нестехиометрии от размеров частиц проявляется для нанодисперсного диоксида церия [2–7]. По данным [6], критический размер наночастиц диоксида церия, при котором все ионы церия в кристаллической решетке $\text{CeO}_{2-\delta}$ формально становятся трехзарядными, составляет ~ 1.2 нм.

Согласно существующим представлениям, кислородная нестехиометрия является ключевым фактором, обуславливающим высокую биологическую активность нанокристаллического $\text{CeO}_{2-\delta}$ [7–10]. Считается, что биоактивность $\text{CeO}_{2-\delta}$ определяется способностью этого материала связывать активные формы кислорода (АФК) и свободные радикалы, губительные для живых систем, т.е. обеспечивать защиту последних от окислительного стресса, например, в условиях УФ-облучения [8, 9].

Дополнительного увеличения концентрации кислородных вакансий в диоксиде церия можно достичь за счет допирования последнего элементами другой валентности, в первую очередь – лантанидами. Показано, что твердые растворы $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$ могут быть получены в широком интервале концентраций допантов [11, 12]. Авторы [13] отмечают, что допирование диоксида церия лантанидами может быть использовано не только для направленного увеличения кислородной нестехиометрии этого материала, но и для придания ему новых функциональных свойств, например, люминесцентных.

В настоящей работе мы впервые предлагаем использовать в качестве полифункциональных материалов биомедицинского назначения твердые растворы $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$. Как известно, ион Gd^{3+} имеет 7 неспаренных электронов ($^8\text{S}_{7/2}$) и обладает исключительно высоким магнитным моментом ($7.94 \mu_B$), что позволяет использовать гадолинийсодержащие соединения в качестве контрастирующих агентов в магнитно-резонансной томографии (МРТ). Нанокристаллический оксид гадолиния является одним из наиболее перспективных контрастирующих агентов для МРТ, поскольку он характеризуется более высоким значением констант продольной релаксации по сравнению с хелатными комплексами Gd^{3+} . Следует отметить, что в форме малорастворимого оксида гадолиний существенно менее токсичен, чем гадолиний в ионной форме [14, 15]. Таким образом, по нашему мнению, допирование диоксида церия ионами Gd^{3+} позволит не только повысить его кислородную нестехиометрию и, следовательно, увеличить антиоксидантную активность, но и обеспечит возможность визуализации распределения наночастиц $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ в организме. Более того, токсичность гадолиния *in vivo* для такого материала должна быть минимальной.

Для дозированного применения препаратов на основе наночастиц диоксида церия необходимы соответствующие агрегативно-устойчивые золи. Для получения водных золь нанокристаллического диоксида церия, допированного гадолинием, в настоящей работе предложен оригинальный метод, основанный на сочетании анионитной и гидротермально-микроволновой обработки. Ранее аналогичный метод был успешно использован нами для получения коллоидных растворов индивидуального диоксида церия [16]. Следует особо отметить, что несмотря на наличие значительного числа работ, посвященных получению гадолинийсодержащих твердых растворов на основе диоксида церия [17–27], методики синтеза водных золь $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ до настоящего времени отсутствовали.

2. Экспериментальная часть

Анионообменную смолу Amberlite IRA 410 CL, предварительно переведенную в ОН-форму, постепенно добавляли к смешанным водным растворам нитрата церия(III) и нитрата гадолиния (суммарная концентрация – 0.01 М) до достижения рН=10.0. Мольное содержание гадолиния в исходных растворах составляло от 0 до 20%. Сформировавшиеся золи отделяли от смолы фильтрованием, незамедлительно переносили в политетрафторэтиленовые автоклавы объемом 100 мл (степень заполнения – 50%) и подвергали гидротермально-микроволновой (ГТ-МВ) обработке в установке Berghof Speedwave MWS-3+ при 190°C в течение 1 ч. Температуру в автоклавах контролировали при помощи ИК-пирометра (погрешность определения температуры при 150°C – $\pm 1^\circ\text{C}$). По окончании экспериментов автоклавы извлекали из печи и охлаждали до комнатной температуры на воздухе.

Измерения рН проводили с использованием рН-метра Crison GLP 22, оснащенного комбинированным электродом Crison 5201 и обеспечивающего точность измерений до ± 0.003 рН в диапазоне от 0 до 80°C.

Микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе Leo912 AB Omega при ускоряющем напряжении

100 кВ (увеличение до $\times 500000$). Для анализа распределения частиц по размерам использовали несколько микрофотографий одного и того же образца, снятых при одном увеличении, но характеризующих различные участки образца.

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили с использованием детектора Oxford Instruments X-Max, установленного на электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40, при ускоряющем напряжении 30 кВ.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре Rigaku D/MA 2500 ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение) при скорости вращения гониометра $2^\circ 2\theta/\text{мин}$. Образцы для РФА готовили центрифугированием золь в ультрацентрифуге Sigma Sartorius 3–30K (ускорение 10 000 g). Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JCPDS. Расчет размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) образцов диоксида церия проводили по формуле Шеррера

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{hkl}(2\theta) \cdot \cos(\theta_0)}, \quad (1)$$

где θ_0 – положение максимума пика, λ – длина волны рентгеновского излучения $\text{Cu}_{K\alpha}$ (0,154056 нм), $\beta_{hkl}(2\theta)$ – истинное физическое уширение дифракционного максимума. Значение постоянной Шеррера (K) принимали равным 1.

Величину физического уширения рассчитывали по формуле

$$\beta_{hkl} = \beta - s \quad (2)$$

где β – полная ширина рентгеновского пика на его полувысоте, s – инструментальное уширение ($0,09 \pm 0,01^\circ 2\theta$). Вклад микродеформаций в уширения дифракционных максимумов не учитывали. В качестве эталонного образца для определения инструментального уширения использовали стандартный образец CeO_2 (NIST SRM 674).

Для определения значения β после вычета фона проводили математическое описание профиля рентгеновских пиков (111) и (200) в интервале $20\text{--}40^\circ 2\theta$ псевдо-функцией Фойгта

$$V(\theta) = \frac{2cA}{\pi} \left[\frac{\omega_L}{4(\theta - \theta_0)^2 + \omega_L^2} \right] + \frac{2(1-c)A}{\omega_G} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[-\frac{4 \ln 2 (\theta - \theta_0)^2}{\omega_G^2} \right], \quad (3)$$

где ω_L , ω_G – параметры функций Лоренца и Гаусса, соответственно ($\omega_L = \omega_G = \beta$), A – нормирующий множитель, c – относительный вклад функции Лоренца в общую интенсивность отражения.

Вычисленные по величинам $\beta_{111}(2\theta)$ и $\beta_{200}(2\theta)$ значения D_{hkl} отличались не более, чем на 0.2 нм. В качестве размера ОКР использовали среднее арифметическое между D_{111} и D_{200} .

Уточнение параметров элементарной ячейки образцов допированного диоксида церия по методу Ритвельда проводили с использованием программного обеспечения JANA2000 [28]. Профиль рентгеновских пиков описывали псевдо-функциями Фойгта в интервале $15\text{--}90^\circ 2\theta$ с учетом немонахроматичности излучения ($\text{Cu}_{K\alpha 1}$ и $\text{Cu}_{K\alpha 2}$). Линии фона аппроксимировали полиномами Чебышева 15 степени.

Спектры оптического поглощения золь регистрировали при помощи спектрометра OceanOptics QE-65000 с использованием однолучевой схемы. В качестве источников излучения применяли дейтерий-галогеновую лампу DH-2000 и ксеноновую лампу НРХ-2000. Съемку производили в кюветах из оптического кварца в диапазоне длин волн от 190 до 950 нм с шагом 0.2 нм. В качестве образца сравнения использовали кварцевую кювету, заполненную дистиллированной водой.

Для определения ширины запрещенной зоны ($E_{\text{ШЗ}}$) наночастиц $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ зависимости коэффициента поглощения от длины волны перестраивали в координатах $\alpha^2 E^2(E)$ (где α – коэффициент поглощения, E – энергия кванта). Наклонные участки полученных кривых аппроксимировали прямыми, пересекающими ось абсцисс. Абсцисса точки пересечения соответствовала ширине запрещенной зоны $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ при прямом переходе.

Измерения размеров частиц методом динамического светорассеяния (ДСР) проводили на анализаторе Malvern Zetasizer Nano ZS. В качестве источника света использовали гелий-неоновый лазер (длина волны излучения 632,8 нм). Перед съемкой золи разбавляли дистиллированной водой в 2–20 раз.

3. Обсуждение результатов

Согласно результатам РФА, все полученные материалы являются однофазными и обладают кристаллической структурой флюорита (пространственная группа $Fm\bar{3}m$). Дифракционные максимумы, отвечающие оксо- или гидроксосоединениям церия и гадолиния, на дифрактограммах отсутствуют. По мере увеличения номинальной степени допирования от 0 до 20% наблюдается смещение положения дифракционных максимумов в сторону меньших углов, что свидетельствует о вхождении ионов гадолиния в кристаллическую решетку диоксида церия.

На рис. 1 приведена зависимость параметра кристаллической ячейки образцов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ от номинального содержания гадолиния, определенная при уточнении кристаллической структуры твердых растворов по методу Ритвельда. Видно, что полученная зависимость является линейной, то есть соответствует правилу Vegard для твердых растворов. Этот результат является прямым доказательством вхождения ионов гадолиния в кристаллическую решетку диоксида церия.

Согласно результатам РСМА (табл. 1), по мере увеличения концентрации Gd^{3+} в исходных водных растворах их содержание в твердых растворах $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ также увеличивается. Найденные значения в пределах погрешности измерений соответствуют номинальным. Данный результат дополнительно подтверждает образование твердых растворов.

ТАБЛИЦА 1. Результаты анализа зольей нанокристаллического диоксида церия и твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$

Номинальное значение x	Значение x по данным РСМА	Параметр кристаллической ячейки, нм	Размер частиц по данным РФА, нм	Средний размер частиц по данным ПЭМ, нм	Положение первого максимума в распределении частиц по размерам по данным ДСР, нм	Ширина запрещенной зоны, эВ
0	0	0,5413(1)	9 ± 1	5,0	35	3,7
0.05	0.06 ± 0.01	0,54144(5)	9 ± 1	5,2	23	3,7
0.10	0.12 ± 0.02	0,54174(4)	8 ± 1	3,4	14	3,6
0.15	0.17 ± 0.02	0,54198(6)	5 ± 0.5	3,3	11	3,5
0.20	0.22 ± 0.02	0,54205(7)	5 ± 0.5	3,5	21	3,6

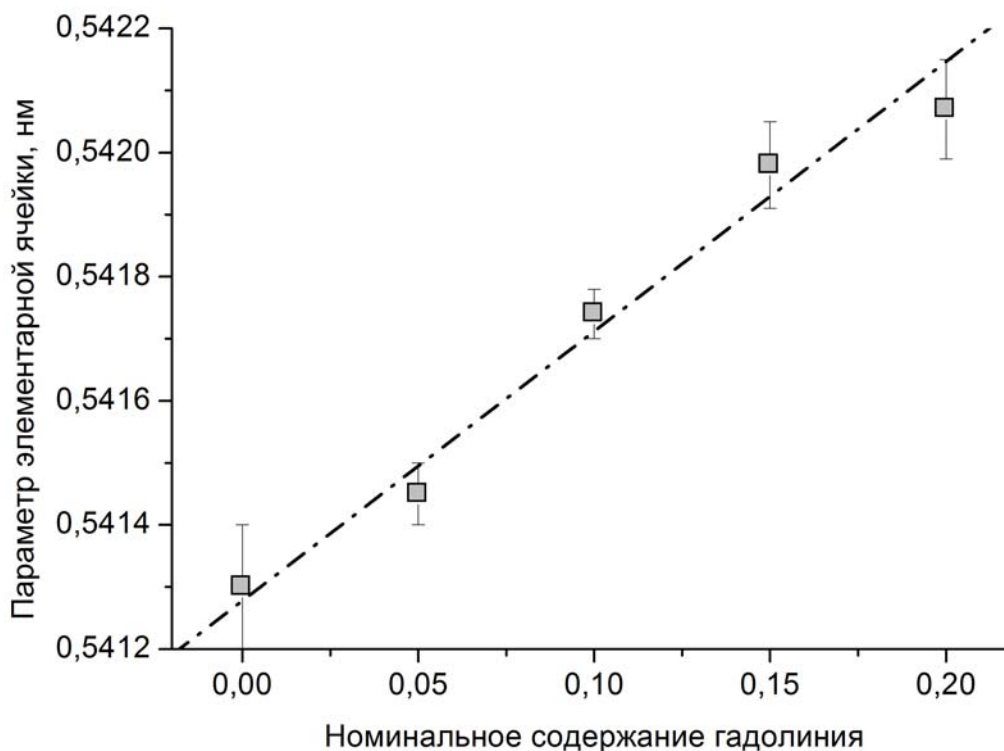


РИС. 1. Зависимость параметра элементарной ячейки твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ от номинального содержания гадолиния

Увеличение степени допирования ведет к заметному уменьшению ширины запрещенной зоны (см. табл. 1). Следует отметить, что ширина запрещенной зоны как для золей индивидуального диоксида церия, так и для золей $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ существенно превосходит ширину запрещенной зоны для крупнокристаллического диоксида церия (~ 3.2 нм).

Анализ уширений дифракционных максимумов (111) и (200) свидетельствует о том, что полученные при центрифугировании золей порошки действительно являются нанокристаллическими. На основании данных рентгенофазового анализа были рассчитаны размеры частиц твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ (см. табл. 1). Видно, что при увеличении концентрации гадолиния от 0 до 20 мольных процентов размер частиц уменьшается (от 9 до 5 нм). Можно предположить, что этот эффект обусловлен частичной сегрегацией допанта на поверхности формирующихся кристаллитов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$, что приводит к ограничению их роста. Указанная тенденция подтверждается анализом данных ПЭМ (см. табл. 1, рис. 2). Результаты ПЭМ и электронной дифракции свидетельствуют также о том, что в результате синтеза образуются хорошо закристаллизованные частицы, имеющие преимущественно гексагональную форму. В ряде случаев частицы взаимно ориентируются друг относительно друга, образуя цепочечные агрегаты, однако в целом степень агрегированности частиц в золях достаточно мала. Аналогичная картина наблюдается и для золей индивидуального диоксида церия.

Таким образом, можно констатировать, что гидротермальная обработка золей, формирующихся в результате анионитной обработки смешанных растворов нитратов Ce(III) и Gd(III) , приводит к образованию твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$. Этот вывод хорошо

согласуется с данными работы [19], авторы которой синтезировали твердые растворы аналогичного состава в результате гидротермальной обработки водных суспензий соосажденных гидроксидов церия и гадолиния. Вместе с тем, размеры наночастиц, получаемых в соответствии с предложенной нами методикой, оказываются на порядок меньшими по сравнению с размерами частиц, синтезируемых по методу [19] (5–10 нм и 40–70 нм, соответственно).

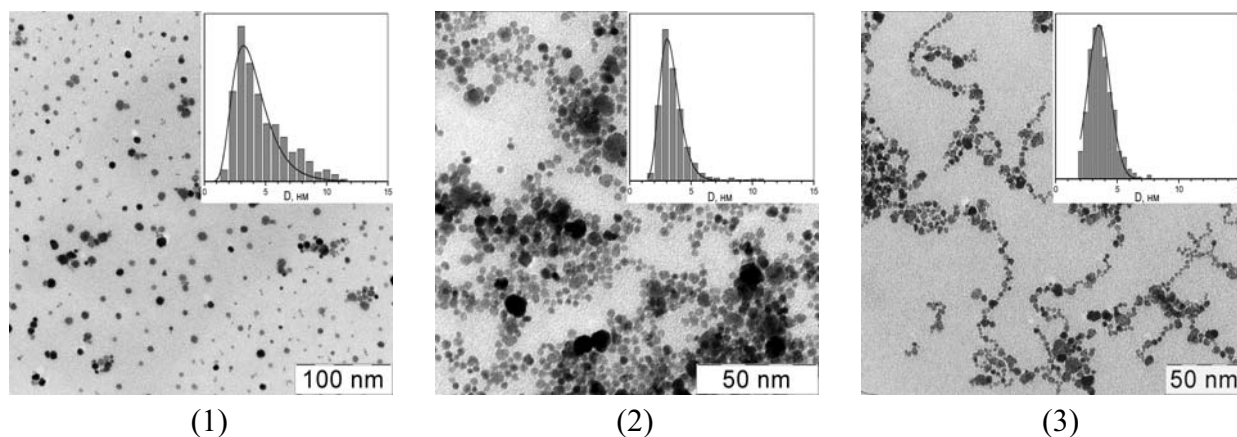


Рис. 2. Микрофотографии образцов $\text{CeO}_{2-\delta}$ (1), $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (2), $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (3). На врезках показаны рассчитанные на основании данных ПЭМ распределения частиц по размерам

Малая степень агрегированности частиц в золях диоксида церия, допированного гадолинием, подтверждается их анализом методом ДСР. На соответствующих зависимостях присутствует основной максимум при 10 нм, а также несколько существенно менее интенсивных максимумов в области 40–100 нм, соответствующих агрегатам наночастиц. В свою очередь, средний размер агрегатов в золях индивидуального диоксида церия составляет около 35 нм. Можно констатировать, что как индивидуальные частицы $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$, так и их агрегаты имеют достаточно малые размеры и, в связи с этим, могут применяться в биомедицинских приложениях, характерных для индивидуального нанокристаллического диоксида церия. Вместе с тем, необходимо учитывать, что золи диоксида церия, допированного гадолинием, обладают существенно меньшей долговременной агрегативной устойчивостью по сравнению с золями индивидуального диоксида церия (заметное помутнение золь, свидетельствующее об образовании крупных агрегатов, наблюдается при хранении в течение 1 недели). Для повышения стабильности золь $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$, по аналогии с золями $\text{CeO}_{2-\delta}$, можно использовать нетоксичные органические соединения, например, цитрат [29] или аденозинтрифосфат натрия [30]. Стабилизаторы, имеющие повышенную тропность к зоне ангиогенеза (например, фолиевая кислота [31]), могут специфически усиливать сигнал МРТ злокачественных новообразований, а маркеры – визуализировать доставку частиц к эндотелиальным опухолевым клеткам.

Таким образом, в настоящей работе впервые предложен метод получения водных золь нанодисперсных твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0-0.2$) и проведено их комплексное физико-химическое исследование. Показано, что параметр кристаллической ячейки образцов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ линейным образом зависит от содержания допанта, что подтверждает факт образования твердых растворов. Установлено, что размеры наночастиц в золях, полученных комбинированной анионитной и гидротермально-микроволновой обработкой, существенно меньше размеров частиц, синтезируемых обычным гидротермальным методом исходя из соосажденных гидроксидов церия и гадолиния.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 11-03-00828) и гранта Президента РФ для молодых ученых (проект МК-4829.2010.3).

Литература

- [1] Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / Под ред. Ю.Д. Третьякова. — М.: Физматлит, 2010. — 456 с.
- [2] Tsunekawa S., Ishikawa K., Li Z.Q., Kawazoe Y., Kasuya A. Origin of anomalous lattice expansion in oxide nanoparticles // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — V. 85. — P. 3440–3443.
- [3] Zhang F., Jin Q., Chan S.W. Ceria nanoparticles: size, size distribution, and shape // *J. Appl. Phys.* — 2004. — V. 95. — P. 4319–4326.
- [4] Wu L.J., Wiesmann H.J., Moodenbaugh A.R., Klie R.F., Zhu Y.M., Welch D.O., Suenaga M. Oxidation state and lattice expansion of CeO_{2-x} nanoparticles as a function of particle size // *Phys. Rev. B.* — 2004. — V. 69. — P. 125415.
- [5] Deshpande S., Patil S., Kuchibhatla S.V.N.T., Seal S. Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide // *Appl. Phys.* — 2005. — V. 87. — P. 133113.
- [6] Baranchikov A.E., Polezhaeva O.S., Ivanov V.K., Tretyakov Yu.D. Lattice expansion and oxygen non-stoichiometry of nanocrystalline ceria // *CrystEngComm.* — 2010. — V. 12, No. 11. — P. 3531–3533.
- [7] Ivanov V.K., Shcherbakov A.B., Usatenko A.V. Structure-sensitive properties and biomedical applications of nanodispersed cerium dioxide // *Russ. Chem. Rev.* — 2009. — V. 78. — P. 855–871.
- [8] Zholobak N.M., Ivanov V.K., Shcherbakov A.B., Shaporev A.S., Polezhaeva O.S., Baranchikov A.Ye., Spivak N.Ya., Tretyakov Yu.D. UV-shielding property, photocatalytic activity and photocytotoxicity of ceria colloid solutions // *J. Photochem. Photobiol. B.* — 2011. — V. 102. — P. 32–38.
- [9] Chen J., Patil S., Seal S., McGinnis J.F. Rare earth nanoparticles prevent retinal degeneration induced by intracellular peroxides // *Nat. Nanotechnol.* — 2006. — V. 1. — P. 142–150.
- [10] Chen J., Patil S., Seal S., et al. Nanoceria particles prevent ROI-induced blindness // *Adv. Exp. Med. Biol.* — 2008. — V. 613. — P. 53–59.
- [11] Kharton V.V., Figueiredo F.M., Navarro L., Naumovich E.N., Kovalevsky A.V., Yaremchenko A.A., Viskup A.P., Carneiro A., Marques F.M.B., Frade J.R. Ceria-based materials for solid oxide fuel cells // *J. Mater. Sci.* — 2001. — V. 36. — P. 1105–1117.
- [12] Anjana P.S., Joseph T., Sebastian M.T. Microwave dielectric properties of $(1-x)\text{CeO}_2-x\text{RE}_2\text{O}_3$ (RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Tm, Yb and Y) ($0 \leq x \leq 1$) ceramics // *J. Alloys Comp.* — 2010. — V. 490. — P. 208–213.
- [13] Babu S., Schulte A., Seal S. Defects and symmetry influence on visible emission of Eu doped nanoceria // *Appl. Phys. Lett.* — 2008. — V. 92. — P. 123112.
- [14] Louis C., Bazzi R., Marquette C.A., Bridot J., Roux S., Ledoux G., Mercier B., Blum L., Perriat P., Tillement O. Nanosized hybrid particles with double luminescence for biological labeling // *Chem. Mater.* — 2005. — V. 17. — P. 1673–1682.
- [15] Bridot J., Faure A., Laurent S., Riviere C., Billotey C., Hiba B., Janier M., Jossierand V., Coll J., Elst L.V., Muller R., Roux S., Perriat P., Tillement O. J. Hybrid gadolinium oxide nanoparticles: multimodal contrast agents for in vivo imaging // *Am. Chem. Soc.* — 2007. — V. 129. — P. 5076–5084.
- [16] Иванов В.К., Полежаева О.С., Щербakov А.Б., Гиль Д.О., Третьяков Ю.Д. Гидротермально-микроволновой синтез стабильных золь нанокристаллического диоксида церия для биомедицинских применений // *Журн. неорган. химии.* — 2010. — Т. 55. — С. 3–8.
- [17] Wang S., Chen S., Navrotsky A. et al. Modified polyol-mediated synthesis and consolidation of Gd-doped ceria nanoparticles // *Solid State Ionics.* — 2010. — V. 181. — P. 372–378.
- [18] Chandradass J., Nam B., Kim K.H. Fine tuning of gadolinium doped ceria electrolyte nanoparticles via reverse microemulsion process // *Coll. Surf. A.* — 2009. — V. 348. — P. 130–136.
- [19] Dikmen S., Shuk P., Greenblatt M., Gocmez H. Hydrothermal synthesis and properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ solid solutions // *Solid State Sci.* — 2002. — V. 4. — P. 585–590.
- [20] Liang J., Zhu Q., Xie Z., Huang W., Hu C. Low-temperature sintering behaviors of nanosized $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ powder synthesized by co-precipitation combined with supercritical drying // *J. Power Sources.* — 2009. — V. 194. — P. 640–645.
- [21] Jadhav L.D., Chourashiya M.G., Jamale A.P. et al. Synthesis and characterization of nano-crystalline $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x=0-0.30$) solid solutions // *J. Alloys Comp.* — 2010. — V. 506. — P. 739–744.
- [22] Hirata Y., Matsunaga N., Murao M. Synthesis of gadolinium-doped ceria powders by electrolysis of aqueous solutions // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2009. — 92(S1). — S11–S15.

- [23] Kang H.S., Sohn J.R., Kang Y.C., Jung K.Y., Park S.B. The characteristics of nano-sized Gd-doped CeO₂ particles prepared by spray pyrolysis // *J. Alloys Comp.* — 2005. — V. 398. — P. 240–244.
- [24] Wang S., Maeda K. Direct formation of crystalline gadolinium-doped ceria powder via polymerized precursor solution // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2002. — V. 85. — P. 1750–1752.
- [25] Yang T., Xia D. Self-combustion synthesis and oxygen storage properties of mesoporous gadolinia-doped ceria nanotubes // *Mat. Chem. Phys.* — 2010. — V. 123. — P. 816–820.
- [26] Sin A., Dubitsky Yu., Zaopo A. et al. Preparation and sintering of Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2} nanopowders and their electrochemical and EPR characterization // *Solid State Ionics.* — 2004. — V. 175. — P. 361–366.
- [27] Kossoy A., Feldman Y., Korobko R. et al. Influence of Point-Defect Reaction Kinetics on the Lattice Parameter of Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} // *Adv. Funct. Mater.* — 2009. — V. 19. — P. 634–641.
- [28] Petricek V., Dusek M., Palatinus L. Jana2006. The crystallographic computing system. — Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2006.
- [29] Иванов В.К., Полежаева О.С., Шапорев А.С., Баранчиков А.Е., Щербаков А.Б., Усатенко А.В. Синтез и исследование термической устойчивости золь нанокристаллического диоксида церия, стабилизированных лимонной и полиакриловой кислотами // *Журн. неорганической химии.* — 2010. — Т. 55. — С. 368–373.
- [30] Иванов В.К., Полежаева О.С., Щербаков А.Б., Гиль Д.О., Третьяков Ю.Д. Гидротермально-микроволновой синтез стабильных золь нанокристаллического диоксида церия для биомедицинских применений // *Журн. неорганической химии.* — 2010. — Т. 55. — С. 3–8.
- [31] Иванов В.К., Щербаков А.Б., Жолобак Н.М., Полежаева О.С. Необычные свойства диоксида церия // *Природа.* — 2011. — Т. 3. — С. 47–57.