

Національна академія наук України
Інститут сцинтиляційних матеріалів

Стан та перспективи розвитку функціональних
матеріалів для науки і техніки ®

В. В. Семінько, П.О. Максимчук

ДЕФЕКТНА СТРУКТУРА, ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ
ВЛАСТИВОСТІ ТА АНТИОКСИДАНТНА
АКТИВНІСТЬ НАНОКРИСТАЛІВ ОКСИДУ ЦЕРІЮ
(CeO_{2-x})

Харків
2022

Дефектна структура, люмінесцентні властивості та антиоксидантна активність нанокристалів оксиду церію (CeO_{2-x}) / В. В. Семінько, П. О. Максимчук, - Харків. «ICMA», 2022, 224 с.

ISBN 966-02-2555-5 (серія)

ISBN ISBN 978-617-14-0012-2

Нанокристиали оксиду церію (CeO_{2-x}) привертають увагу науковців завдяки низці унікальних фізичних та біологічних властивостей, що обумовлюють широке використання цих нанокристалів для каталізу та в якості біологічних антиоксидантів. Особливістю цих матеріалів є можливість співіснування в них іонів церію з різною валентністю (Ce^{4+} та Ce^{3+}) та перемикання між цими валентностями при окисно-відновній взаємодії, а також їх здатність до накопичення та вивільнення кисню при зміні парціального тиску кисню у середовищі. В монографії наведено комплексне дослідження дефектної структури та процесів взаємодії з активними формами кисню (АФК) нанокристалів оксиду церію з використанням методів оптичної (зокрема, люмінесцентної) спектроскопії та запропоновано шляхи керування люмінесцентними та антиоксидантними характеристиками зазначених нанокристалів.

Головний редактор Б.В. Гриньов
Відповідальний секретар Є.В. Щербіна
Редколегія випуску Б.В. Гриньов, О.В. Сорокін

ISBN 966-02-2555-5 (серія)
ISBN 978-617-14-0012-2

© «ICMA», 2022

ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	6
ВСТУП	7

ГЛАВА 1

Структура та методи отримання нанокристалів CeO _{2-x}	9
1.1 Дефектна структура стехіометричного та нестехіометричного оксиду церію	9
1. 2 Методи отримання порошків та нанокристалів CeO _{2-x}	24
1.2.1 Синтез нанокристалів оксиду церію золь-гель методом	27
1.2.2 Синтез нанокристалів оксиду церію методом колоїдного співосадження	34

ГЛАВА 2

Електронна структура та люмінесцентні властивості нанокристалів CeO _{2-x}	47
2.1 Люмінесценція стехіометричних та нестехіометричних нанокристалів оксиду церію	47
2.2. Дефектні центри в нанокристалах оксиду церію та їх роль у формуванні електронних властивостей нанокристалів	54
2.2.1 Комплекси Ce ³⁺ -Vo-Ce ³⁺	54
2.2.2 F ⁰ – центри та комплекси з перенесенням заряду	62
2.2.3 Електронні пастки	71

2.2.4 Схема рівнів енергії для стехіометричних та нестехіометричних за киснем нанокристалів оксиду церію 78	3.2.3 Взаємодія нанокристалів оксиду церію з гідроксил-радикалами ($\cdot\text{OH}$) 151
2.3 Вплив введення домішкових іонів на формування дефектної структури нанокристалів змішаних оксидів (CeO_2 - ZrO_2 , CeO_2 - Y_2O_3 , CeO_2 - Tb_2O_3 , CeO_2 - Eu_2O_3) 82	3.2.4 Взаємодія нанокристалів оксиду церію з супероксиданіонами (O_2^-) 157
2.3.1 Вплив введення неізовалентних іонів на процеси формування люмінесцентних центрів в нанокристалах оксиду церію 82	
2.3.2 Вплив введення ізовалентних іонів на процеси формування люмінесцентних центрів в нанокристалах оксиду церію 85	ГЛАВА 4
2.3.3 Залежність вмісту комплексів Ce^{3+} - V_o - Ce^{3+} та Re^{3+} - Vo - Ce^{3+} в нанокристалах оксиду церію від типу та вмісту домішкових іонів 89	Керування дефектною структурою та антиоксидантними властивостями нанокристалів CeO_{2-x} 160
ГЛАВА 3	4.1 Вплив УФ-опромінення на дефектну структуру та редокс-властивості нанокристалів CeO_{2-x} 160
Антиоксидантні властивості нанокристалів CeO_{2-x} 99	4.1.1 Вплив селективного УФ-опромінення на дефектну структуру нанокристалів CeO_{2-x} 160
3.1 Використання методів люмінесцентної спектроскопії для дослідження динаміки взаємодії нанокристалів CeO_{2-x} з активними формами кисню 106	4.1.2 Вплив селективного УФ-опромінення на антиоксидантні властивості нанокристалів CeO_{2-x} 165
3.2 Механізми антиоксидантної активності нанокристалів оксиду церію при взаємодії з активними формами кисню різних типів (H_2O_2 , ClO^- , O_2^- , $\cdot\text{OH}$) 123	4.1.3 Прискорення процесів регенерації антиоксидантних властивостей наночастинок CeO_{2-x} за допомогою селективного УФ-опромінення 168
3.2.1 Взаємодія нанокристалів оксиду церію з перекисом водню (H_2O_2) 124	4.2 Вплив значення pH на редокс-властивості нанокристалів CeO_{2-x} 176
3.2.2 Взаємодія нанокристалів оксиду церію з гіпохлорит-аніонами (ClO^-) 143	4.3 Сенсори перекису водню на основі нанокристалів оксиду церію 186
	ПІСЛЯМОВА 192
	СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ 193

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АФК	активні форми кисню
РЗІ	рідкісноземельний іон
УФ	ультрафіолетовий діапазон
ВУФ	діапазон вакуумного ультрафіолету
СТ	переходи з перенесенням заряду (англ. Charge transfer)
РФС	рентгенівська фотоелектронна спектроскопія
ПЕМ	просвітлювальна електронна мікроскопія
СТМ	сканувальна тунельна мікроскопія
ОП-9	поліоксиетилен
ГМА	гексаметилентетрамін
ПАР	поверхнево-активні речовини
ТСЛ	термостимульована люмінесценція
РФА	рентгенофазовий аналіз
НЧ	наночастинка
СОД	супероксиддисмутаза

ВСТУП

Оксид церію (CeO_{2-x}) є одним з найбільш досліджуваних представників кристалів з іонами змінної валентності завдяки здатності до утворення низки проміжних оксидів, склад яких варіється в діапазоні Ce_2O_3 - CeO_2 . Це обумовлено здатністю атома церію (електронна конфігурація - $4f^2 5d^0 6s^2$) мати в хімічних сполуках як валентність $4+$, так і $3+$, причому в реальних оксидах має місце співіснування іонів церію з обома валентностями (як $4+$, так і $3+$).

Співвідношення між вмістом іонів різної валентності визначається зовнішніми умовами, зокрема, температурою та парціальним тиском кисню в оточуючому середовищі. Таким чином, варіюючи параметри оточення кристала або нанокристала оксиду церію можна варіювати і ступінь кисневої нестехіометрії матеріалу. Це обумовило широке використання цих матеріалів у якості каталізаторів [1], а в останні роки – і у якості біологічних антиоксидантів, здатних до захисту живих клітин від негативної дії активних форм кисню [2]. Втім, фізичний механізм антиоксидантної дії цих нанокристалів та його зв'язок з дефектною структурою цих матеріалів досі залишається дискусійним. Загалом, головні проблеми, які залишаються актуальними на сьогодні при дослідженні ролі дефектної структури у формуванні редокс-активності нанокристалів оксиду церію у біологічному середовищі, добре було виокремлено в оглядовій статті [3], опублікованій у спецвипуску журналу *Environmental Science: Nano*, присвяченому біологічній дії оксиду церію: «Мабуть, найбільш інтригуючим є питання про механізм, за допомогою якого наночастинки оксиду церію регулюють надлишок активних форм кисню. Цей механізм або механізми потребують з'ясування. Чи взаємодіють активні форми кисню безпосередньо з іонами Ce^{3+} або Ce^{4+} (якщо валентність іонів церію у цих нанокристалах дійсно виражається цілим числом), або процеси взаємодії відбуваються за участю кисневих вакансій. Також треба зазначити, що майже все наше знання щодо вмісту іонів $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ в гратці походить з досліджень, проведеними методами

фотоелектронної рентгенівської спектроскопії, які потребують високих енергій та відбуваються у вакуумній камері, що ставить під сумнів придатність отриманих таким чином результатів до аналізу процесів у водних розчинах нанокристалів оксиду церію. Було б надзвичайно корисно мати альтернативний метод, який не мав би настільки руйнівного впливу, щоб отримати незалежну оцінку вмісту іонів церію різної валентності в цих системах» [3].

Як показано у даній монографії, люмінесцентна спектроскопія є саме таким методом, який, з одного боку, відкриває можливість контролю процесів взаємодії нанокристалів оксиду церію з активними формами кисню, а з іншого – дає можливість встановити роль іонів $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, кисневих вакансій та комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-Vo-Ce}^{3+}$ у формуванні антиоксидантної активності цих нанокристалів. У монографії детально обговорюються особливості дефектної структури нанокристалів оксиду церію, електронні та оптичні (зокрема, люмінесцентні) властивості як неактивованих, так і активованих нанокристалів, а також роль дефектної структури нанокристалів у механізмах їхньої редокс-активності у водних розчинах та біологічних системах.

ГЛАВА 1. СТРУКТУРА ТА МЕТОДИ ОТРИМАННЯ НАНОКРИСТАЛІВ CeO_{2-x}

1.1 Дефектна структура стехіометричного та нестехіометричного оксиду церію

Оксид церію (CeO_2) на сьогодні є одним з найбільш досліджуваних матеріалів для задач каталізу (як разом з металевими катализаторами, так і окремо) [4, 5], фотокатализу [6, 7], накопичення та перетворення енергії [8, 9], аналізу газових сумішей [10] тощо. Однією з ключових особливостей цих матеріалів є можливість співіснування в них іонів церію з різною валентністю (Ce^{4+} та Ce^{3+}), через що реальна стехіометрія оксиду церію відповідає формулі CeO_{2-x} , де x може приймати значення від 0 до 0,5. Ступінь кисневої нестехіометрії цих матеріалів (а, отже і значення x) залежить від температури та парціального тиску кисню у середовищі, при зростанні температури і тиску значення x збільшується. Завдяки цьому, матеріали на основі оксиду церію можуть ефективно накопичувати та вивільняти кисень при варіюванні параметрів середовища, що і обумовлює ефективність їхнього використання для прискорення низки каталітичних процесів (зокрема при тристатійному каталізі у автомобільних конвертерах, отриманні водню методами парової конверсії тощо), а також у якості електролітів для твердотільних паливних елементів. Перехід від макроскопічних зразків до наноматеріалів дозволяє отримувати структури з високим ступенем кисневої нестехіометрії (високим вмістом іонів Ce^{3+}) навіть за кімнатних температур, що обумовлює можливість застосування нанокристалів оксиду церію у біологічній та медичній галузі. Так, нанорозмірний оксид церію є одним з найбільш перспективних антиоксидантних матеріалів, причому природа антиоксидантної активності цих матеріалів у біологічних середовищах досі є предметом значних дискусій [11-13].

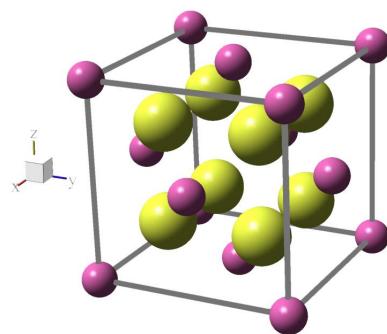


Рисунок 1.1 – Кристалічна структура стехіометричного оксиду церію (CeO_2). Маленькими сферами позначені іони церію (Ce^{4+}), великими – іони кисню (O^{2-}).

Стехіометричний оксид церію (IV) (CeO_2) має кубічну флюоритоподібну структуру ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ за системою Германа-Могена або O_h^5 за системою Шенфліса) зі значенням параметру елементарної комірки за кімнатної температури $a = 0,541 \text{ нм}$ (рис. 1.1). В такій структурі кожен іон кисню знаходитьться в центрі тетраедра, сформованого чотирма іонами церію, тоді як кожен іон церію знаходиться в центрі куба зі стороною $a/2$ ($\approx 0,27 \text{ нм}$), сформованого вісімома іонами кисню. У такій структурі куби з іонів кисню, що містять всередині іон церію будуть чергуватися з такими саме порожніми кубами (подібний куб знаходиться на рис. 1.1 всередині більшого куба з іонів церію). Розмір порожнини ($\approx 0,22 \text{ нм}$) є достатнім для розміщення всередині міжвузельних іонів великого діаметру, що може впливати на процеси іонного транспорту у цих матеріалах.

Формування кисневих вакансій у структурі оксиду церію при підвищенні температури або зниженні парціального тиску кисню у середовищі супроводжується відновленням частини іонів $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$. Оскільки іонний радіус іона Ce^{3+} ($0,114 \text{ нм}$) є помітно більшим за іонний радіус іона Ce^{4+} ($0,097 \text{ нм}$), зростання ступеню кисневої нестехіометрії приводить до збільшення параметру кристалічної гратки оксиду церію, що, в свою чергу, приводить до зменшення густини матеріалу. Згідно до

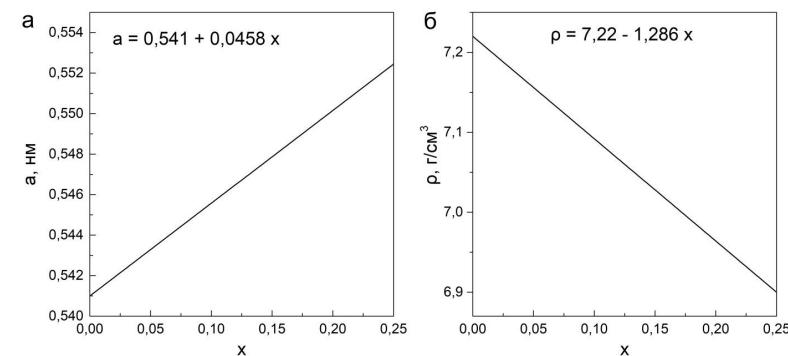
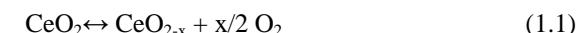


Рисунок 1.2 – Залежність параметру кристалічної гратки (а) та густини (б) оксиду церію (CeO_{2-x}) від ступеню кисневої нестехіометрії матеріалу для значень x у діапазоні від 0 до 0,25 [14].

[14], залежності параметру кристалічної гратки та густини оксиду церію від ступеню кисневої нестехіометрії (x) є лінійними та описуються формулами: $a = a_0 + 0,0458x$ та $\rho = \rho_0 - 1,286x$, відповідно, де $a_0 = 0,541 \text{ нм}$ та $\rho_0 = 7,22 \text{ г}/\text{cm}^3$ - параметр кристалічної гратки та густина стехіометричного оксиду церію (CeO_2) (рис. 1.2).

Процес накопичення – вивільнення кисню оксидом церію визначається умовами динамічної рівноваги:



Зміна температури та/або парціального тиску кисню у такій системі приводить до зміни рівноважного значення x . Експериментальні дослідження та термодинамічні розрахунки, проведені у низці робіт [15-17], показали, що зростання температури та зниження тиску приводять до зростання ступеню кисневої нестехіометрії оксиду церію. У [18] була запропонована теоретична модель, що дозволила як безпосередньо виявити залежність x (ρ, T), так і проаналізувати кінетику процесу вивільнення кисню з нанокристалів. Згідно до цієї моделі, швидкість утворення кисневих вакансій внаслідок вивільнення кисню з поверхні оксиду церію визначається константами швидкості відновлення (k_{red}) та

окиснення (k_{ox}), а також концентраціями кисню та кисневих вакансій на поверхні CeO_{2-x} та кисню у газовій фазі. Загалом, кінетичне рівняння має вигляд:

$$\frac{dV_o}{dt} = k_{red}[\text{O}_{\text{CeO}_2}] - k_{ox}[V_o][\text{O}_2]^n, \quad (1.2)$$

де $[V_o]$ – концентрація кисневих вакансій, $[\text{O}_{\text{CeO}_2}]$ – концентрація кисню в оксиді церію, $[\text{O}_2]$ – концентрація кисню у газовій фазі. При рівновазі швидкість утворення/нейтралізації кисневих вакансій $dV_o/dt = 0$.

Оскільки процеси формування кисневих вакансій мають температурно-активаційний характер, швидкості відновлення (k_{red}) та окиснення (k_{ox}) можна подати у вигляді: $k_{red} = A_{red} \exp(-E_{red}/kT)$ та $k_{ox} = A_{ox} \exp(-E_{ox}/kT)$, відповідно. Позначаючи через x_{max} максимальний можливий ступінь кисневої нестехіометрії оксиду церію, та вводячи у рівняння замість концентрації кисню у газовій фазі парціальний тиск кисню p_o , отримуємо:

$$\frac{x}{x_{max}-x} = \frac{A_{red}}{A_{ox}} p_o^{-n} \exp\left(-\frac{E_{red}-E_{ox}}{RT}\right) \quad (1.3)$$

Аналіз наявних експериментальних даних [15, 19] дозволив авторам [18] визначити значення параметрів у формулі (1.3), а саме $x_{max} = 0,35$, $A_{red}/A_{ox} = 8700$, $n = 0,217$ та $E_{red} - E_{ox} = 195,6$ кДж/моль. Залежності $x(T)$ при різних значеннях тиску (від 1 до 10^{-6} бар) згідно до формули 1.3, будуть мати вигляд, наведений на рис. 1.3. З рисунку видно, що при температурах нижче 1000 °C ступінь кисневої нестехіометрії оксиду церію є нехтовоно малим, натомість, максимальне значення x досягається у діапазоні температур від 2500 до 3500 °C в залежності від тиску кисню у середовищі.

Головною відмінністю нанокристалів оксиду церію від відповідних об'ємних матеріалів є те, що ступінь кисневої нестехіометрії нанокристалів, що визначається значенням x , є достатньо високим навіть при кімнатних температурах. Це приводить до цілої низки відмінностей у фізичних властивостях нанокристалів порівняно з об'ємними зразками.

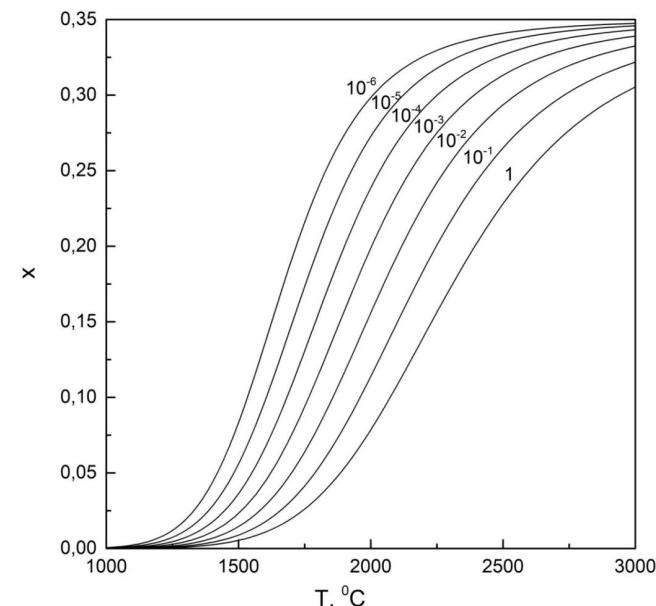


Рисунок 1.3 – Залежність ступеню кисневої нестехіометрії оксиду церію від температури та парціального тиску кисню у середовищі, згідно до [18]. Зазначені тиски у барах (від 1 до 10^{-6}).

Перехід від об'ємних кристалів до нанокристалів зазвичай приводить до зменшення параметру елементарної комірки, проте для деяких оксидних нанокристалів (в тому числі, для нанокристалів оксиду церію) спостерігалася зворотна картина – а саме, зростання параметру елементарної комірки при зменшенні розміру нанокристала [20-22] (рис. 1.4.).

У роботі [23] було показано, що при зменшенні розмірів нанокристалів CeO_{2-x} до 1 нм має місце зростання параметру елементарної комірки майже на 7% у порівнянні з об'ємними кристалами при збереженні флюоритоподібної гратки, характерної для стехіометричного оксиду церію (IV) (CeO_2).

Зазначене зростання параметру елементарної комірки у низці статей [22, 24] було пов'язано з присутністю у нанокристалах CeO_{2-x} значної

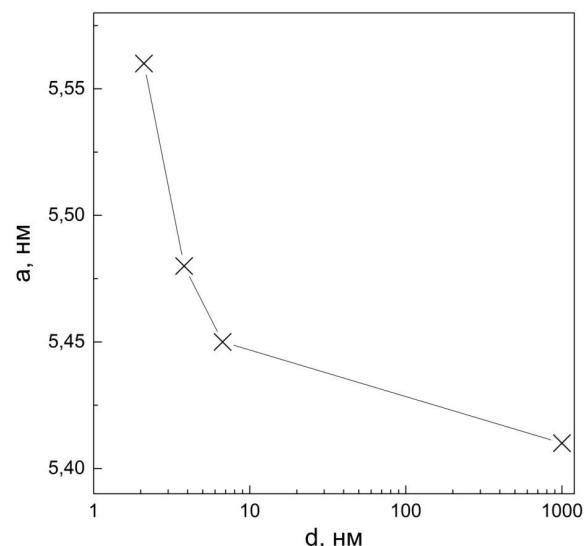


Рисунок 1.4 – Залежність параметру елементарної комірки нанокристалів CeO_{2-x} від розміру нанокристала. Експериментальні дані з роботи [22].

кількості іонів Ce^{3+} , більших за іонним радіусом, ніж іони Ce^{4+} (іонні радіуси Ce^{4+} та Ce^{3+} дорівнюють 0,97 Å та 1,14 Å, відповідно). Це припущення знайшло експериментальне підтвердження в результатах досліджень, проведених за допомогою методів електронного парамагнітного резонансу (які показали, що частка тривалентних іонів Ce^{3+} для нанокристалів CeO_{2-x} розміром 3 нм може досягати 18%) [25], та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (згідно до яких для нанокристалів розміром 3 нм частка іонів Ce^{3+} становить 44%, 6 нм - 29%, 30 нм - 17%) [26].

У роботі [27] було виявлено, що при зменшенні розмірів нанокристалів менше певного розміру спостерігається відновлення всіх іонів $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ з формуванням структури Ce_2O_3 С-типу. Подібна структура, на відміну від структури Ce_2O_3 А-типу є нехарактерною для макроскопічного оксиду церію, для якого формування цієї структури

спостерігається лише за температур вище 2000 °C [28]. Структура Ce_2O_3 С-типу являє собою флюоритоподібну кристалічну гратку, аналогічну гратці оксиду церію (IV) (CeO_2), в якій присутні 25% кисневих вакансій, упорядкованих вздовж виділених напрямків. Те, що перехід від стехіометричного оксиду церію (IV) (CeO_2) до структури Ce_2O_3 С-типу не потребує перебудови кристалічної гратки в цілому, деякими авторами наводиться в якості головного фактора, який визначає високу кисневу ємність та редокс-активність нанокристалів оксиду церію малого розміру [29]. Згідно до різних авторів, формування подібної структури має місце при розмірах менше 1,5 нм (визначено за допомогою методів електронної дифракції) [22] або менше 3 нм (визначено за допомогою методів спектроскопії енергетичних втрат електронів) [27], тоді як авторами роботи [23] формування цієї фази не спостерігалося навіть при зменшенні розміру нанокристала до 1 нм.

Розподіл іонів $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ по об'єму нанокристала CeO_{2-x} також був предметом значної кількості досліджень. Так, у роботі [27] методом спектроскопії енергетичних втрат електронів було показано, що киснева нестехіометрія наночастинок збільшується від центру до поверхні. Таким чином, нанокристали оксиду церію має структуру типу «ядро в оболонці»; при цьому у відносно великих частинках ядро за складом наближується до стехіометричного CeO_2 , а поверхня - до Ce_2O_3 . Товщина нестехіометричного поверхневого шару згідно до результатів роботи [27] різко збільшується зі зменшенням розміру частинок.

Загалом, більшість експериментальних результатів говорять про аномально високий вміст іонів Ce^{3+} в нанокристалах CeO_{2-x} , пов'язаний з високою концентрацією кисневих вакансій, що, в свою чергу, може обумовлювати значну кисневу ємність, каталітичну та антиоксидантну активність нанокристалічного оксиду церію.

Ці результати, однак, знайшли суттєву критику в низці наступних статей [30-32]. Так, було виявлено, що ефект зростання параметру елементарної комірки при зменшенні розміру нанокристала спостерігається не лише для оксиду церію та інших оксидних нанокристалів з іонами змінної валентності (наприклад, для нанокристалів

оксиду титану TiO_2 [33]), але також і для нанокристалів, які не містять іонів змінної валентності (нанокристили оксиду цинку ZnO [34], титанату свинцю $PbTiO_3$ [35] та хромату марганцю $MnCr_2O_4$ [36]). В якості пояснення спостережуваного ефекту авторами [31] було запропоновано вплив негативного поверхневого натягу, що діє на оксидні наночастинки, а авторами [37] – надлишкову енергію Маделунга, що виникає внаслідок обмеженого розміру нанокристала. Так само, експериментальні результати, що показували високий вміст іонів Ce^{3+} в нанокристалах CeO_{2-x} були піддані критиці [38]. Відомо, що методи рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, які є найбільш використовуваними для визначення вмісту іонів різної валентності в нанокристалах CeO_{2-x} , потребують рентгенівського опромінення експериментальних зразків у вакуумних камерах, що саме по собі може призводити до відновлення іонів Ce^{4+} до Ce^{3+} . У свою чергу, дослідження проведені за допомогою методів спектроскопії рентгенівського поглинання [39], показали відсутність іонів Ce^{3+} в нанокристалах CeO_{2-x} , що дозволило авторам запропонувати модель нанокристала як «електронної губки», де електронна густина делокалізована по всьому об'єму нанокристала. Таким чином, на сьогодні в літературі сформувалося два протилежні погляди щодо питання наявності або відсутності іонів Ce^{3+} в нанокристалах оксиду церію в якості локальних домішкових центрів.

Дані щодо енергій формування дефектів різних типів в стехіометричному та нестехіометричному оксиді церію значно відрізняються у різних авторів [40-44]. Загалом, більшість авторів відзначають можливість виникнення наступних типів дефектів в кристалічній гратці оксиду церію:

- 1) $Ce_{Ce} + 2O_o \leftrightarrow V'''_{Ce} + 2V_o + CeO_2$ – одночасне формування аніонної (кисневої) та катіонної вакансії (дефект Шотткі);
- 2) $Ce_{Ce} \leftrightarrow Ce_i \cdots + V'''_{Ce}$ – формування катіонної вакансії (дефект Френкеля);
- 3) $O_o \leftrightarrow O_i'' + V_o-$ формування аніонної вакансії за механізмом Френкеля;

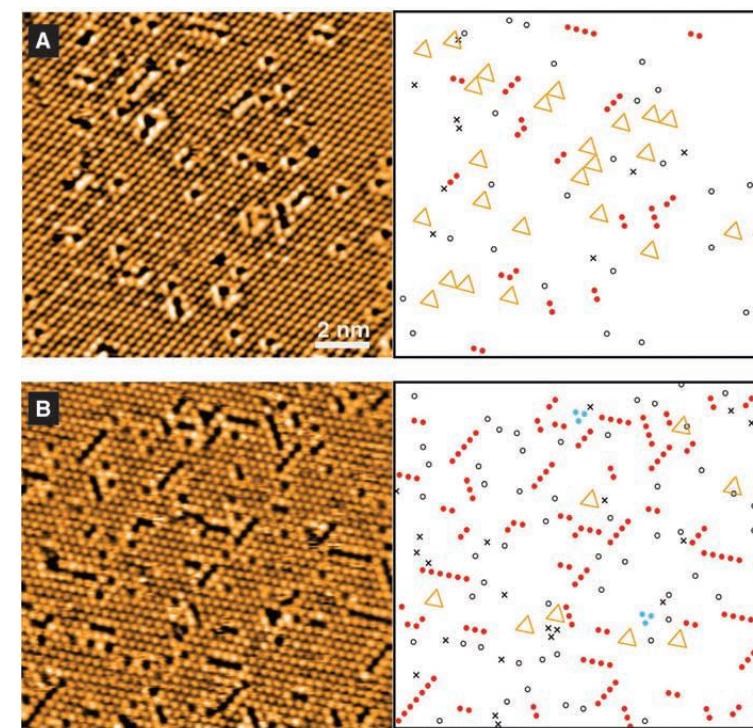


Рисунок 1.5 – СТМ-зображення дефектної структури поверхні (111) через 1 хв (А) та 5 хв (Б) відпалу при 900 °С. Запозичено з роботи [51].

Розраховані енергії формування зазначених дефектів становлять 3,5 еВ, 11,1 еВ та 3,2 еВ, відповідно [1, 45]. Таким чином, найбільш розповсюдженим типом дефектів в оксиді церію мають бути кисневі вакансії, що формуються за механізмом Френкеля.

Вже на початку 60-х років минулого сторіччя було показано, що кисневі вакансії в структурі оксиду церію формуються не випадковим чином, а утворюють впорядковані структури [46-49]. В більш пізніх роботах було запропоновано низку можливих моделей впорядкування дефектів в структурі оксиду церію.

Найбільш детальне дослідження процесів формування та упорядкування кисневих вакансій в структурі оксиду церію було проведено в останні роки за допомогою методів сканувальної тунельної мікроскопії (СТМ) [50, 51]. Було показано, що обробка за високих температур приводить до формування кисневих вакансій на поверхні (111) та було виявлено схильність кисневих вакансій до формування кластерів. Якщо за малих часів високотемпературної обробки на поверхні (111) та у підповерхневому шарі спостерігалися переважно поодинокі кисневі вакансії, то за великих часів високотемпературної обробки найбільш розповсюдженим типом дефектів були лінійні одновимірні вакансійні кластери (рис. 1.5).

Ці результати знайшли підтвердження у значній кількості наступних публікацій [52-56]. Більш того, в роботі [57] було показано, що наявність одномірних вакансійних кластерів значно покращує каталітичні властивості нанокристалів оксиду церію, зокрема, підвищуючи у майже 2,5 рази швидкість реакції $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ в присутності наночастинок оксиду церію в якості катализатора (від 0,21 мкмоль/г·с для наночастинок з поодинокими кисневими вакансіями на поверхні до 0,51 мкмоль/г·с для наночастинок, в яких кисневі вакансії формують лінійні кластери, $t = 160^\circ\text{C}$). Оскільки зазначена каталітична реакція відбувається за механізмом Марса-Ван-Кревелена, що включає в себе формування, міграцію та заповнення кисневих вакансій на поверхні нанокристала, зростання мобільності кисню внаслідок присутності одномірних вакансійних кластерів приводить до більшої швидкості каталітичної реакції [1].

Тоді як автори роботи [51] зазначають, що вони не спостерігали жодної дифузії кисню (і, відповідно, жодної зміни дефектної структури поверхні (111)) за температур нижче, ніж 400°C , інші автори [58, 59] показують, що транспорт кисню має місце навіть за кімнатної температури.

Енергія формування кисневих вакансій на поверхні нанокристалів значно нижча за енергію їх формування в об'ємі кристала (3,2 еВ). Так, для нанокристалів розміром 2 нм розрахована енергія формування

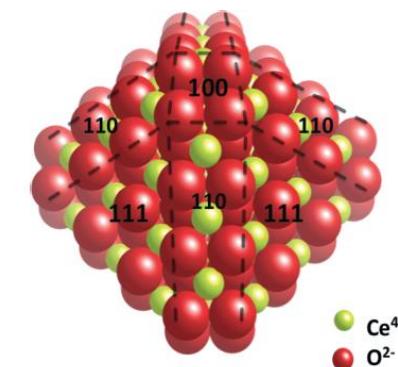


Рисунок 1.6 – Наночастинка оксиду церію (2 нм) з позначеннями площинами (111), (110) та (100). Запозичено з роботи [3].

кисневих вакансій на поверхнях (110) та (100) становить лише 0,4-0,5 еВ [60, 61]. Як видно з рис. 1.6., це може бути пов’язано з низькою координацією іонів кисню на цих поверхнях (кожен з них межує лише з двома, а не з чотирма іонами церію). Мала енергія, необхідна для формування кисневих вакансій, забезпечує більш високу кисневу ємність нанокристалів оксиду церію у порівнянні з їх об’ємними аналогами [62, 63].

Висока концентрація кисневих вакансій та мала енергія, необхідна для їх формування навіть в макроскопічних зразках оксиду церію, а також здатність цього матеріалу накопичувати або вивільняти значні концентрації кисню в залежності від парціального тиску кисню в оточуючому середовищі, обумовили широке застосування оксиду церію в якості активного компоненту автомобільних конверторів, здатних одночасно усувати з продуктів згоряння автомобільного палива оксид вуглецю, оксид азоту і незгорілі вуглеводні. При створенні автомобільних конверторів основна задача полягає в тому, щоб сприяти одночасному окисненню оксиду вуглецю (CO) і вуглеводнів та зниженню рівня оксиду азоту (NO). Таким чином, катализатор повинен працювати в певному діапазоні співвідношень повітря-паливо (П/П) для досягнення оптимальної ефективності всіх зазначених вище процесів (рис. 1.7). Це, в

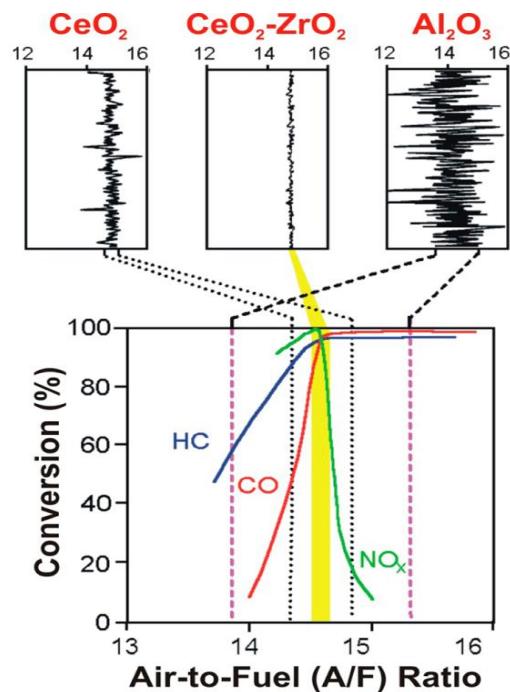


Рисунок 1.7 – Ефективність перетворення окису вуглецю (CO), окису азоту (NO_x) і вуглеводнів (HC), визначена за співвідношенням повітря/паливо (A/F) в присутності оксиду церію (CeO_2), церій-цирконієвого оксиду ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) та оксиду алюмінію (Al_2O_3). Запозичено з роботи [4].

свою чергу, досягається шляхом з'єднання двигуна з електронною системою керування П/П та введення матеріалу для буферного накопичення кисню, такого як оксид церію [64-66].

Збільшення концентрації кисневих вакансій, і, відповідно, кисневої ємності матеріалу можна досягти шляхом переходу до змішаних оксидів, в яких частина іонів церію (Ce^{4+}) заміщується іонами, що відрізняються або валентністю (наприклад, іони ітрію Y^{3+} , европію Eu^{3+} , тербію Tb^{3+}), або іонним радіусом (іони цирконію Zr^{4+} або гафнію Hf^{4+}) [67-70]. При цьому механізми формування додаткових вакансій в цих двох випадках мають різну природу. Тоді як введення три- або двовалентних іонів приводить

безпосередньо до формування відповідної кількості кисневих вакансій в якості зарядокомпенсиуючих дефектів, введення ізовалентних іонів цирконію або гафнію призводить до локального спотворення кристалічної решітки, внаслідок чого частина іонів кисню виявляється слабо пов'язаними з відповідними домішковими іонами і можуть легко залишати гратку, утворюючи додаткові кисневі вакансії.

Найбільший інтерес з усіх змішаних оксидів на основі оксиду церію викликають змішані церій-цирконієві ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) і церій-ітрієві ($\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$) оксиди. Використання змішаних церій-цирконієвих ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) оксидів спільно з металевим каталізатором (Pt, Rh, Pd) дозволяє досягти помітного зниження коливань концентрації кисню при переході від відновлювальних до окиснювальних умов і назад внаслідок коливань концентрацій продуктів згоряння (рис. 1.7) [71-74].

Локальна структура твердих розчинів $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ була досліджена за допомогою методів спектроскопії тонкої структури рентгенівського спектра поглинання (EXAFS - спектроскопії) [75]. Для твердих розчинів $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ проміжного складу, наприклад, $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ спостерігалося значне спотворення гратки поблизу іонів цирконію. Тоді як для оксиду церію відстань між іоном церію і найближчим іоном кисню становить 0,231 нм, найближче оточення іону цирконію складається з чотирьох атомів кисню на відстані 0,2115 нм від іону Zr^{4+} , двох атомів на відстані 0,2324 нм від іону Zr^{4+} та інших двох атомів кисню, розташованих на відстанях, більше ніж 0,26 нм. Більш довгі відстані Zr-O, що мають місце для деяких іонів кисню, обумовлюють більш низьку енергію активації кисневої дифузії даних іонів. Як було показано в роботі [76], оптимальна концентрація іонів цирконію, за якої коефіцієнт дифузії кисню є найбільшим, становить близько 40 ат.%. Внаслідок введення іонів цирконію, в змішаних церій-цирконієвих оксидах накопичення кисню відбувається по всьому об'єму матеріалу, тоді як в оксиді церію воно обмежено приповерхневим шаром матеріалу [77]. Киснева ємність $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ також зростає в 3–4 рази в присутності таких металів як рутеній Ru, іриді Ir, паладій Pd та платина Pt [78].

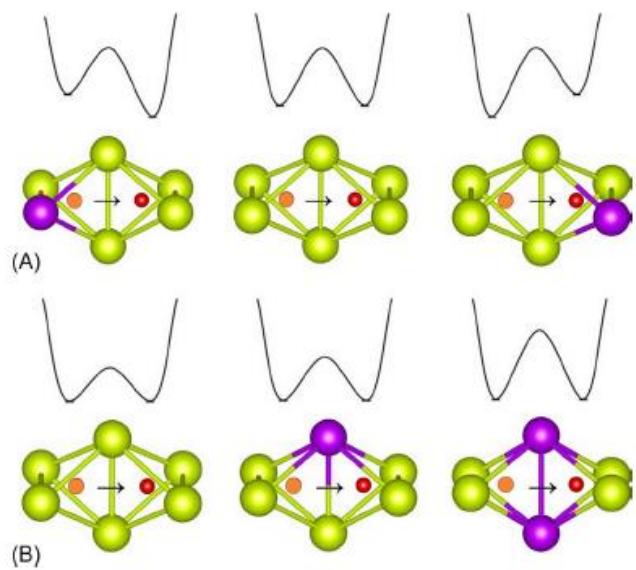


Рисунок 1.8 – Вплив домішкових іонів на процеси транспорту іонів кисню в гратці оксиду церію: А) захоплення (trapping); В) блокування (blocking). Запозичено з [86].

Церій-ітрієвий оксид ($\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$), в свою чергу, є відомим як іонний провідник, який широко використовується, зокрема, в твердотільних оксидних паливних елементах (solid oxide fuel cells) в якості електроліту [79, 80]. Дані щодо оптимальних концентрацій ітрію в даному матеріалі помітно відрізняються у різних авторів, так у роботі [81] було показано, що заміна частини іонів Ce^{4+} на Y^{3+} приводить до зростання електропровідності матеріалу тільки при малих концентраціях ітрію (до 1 ат.%), тоді як автори роботи [82] стверджують, що оптимальні концентрації домішкових іонів знаходяться в області ~ 20 ат.%.

Загалом, незважаючи на те, що введення домішкових іонів дозволяє збільшити вміст кисневих вакансій в структурі оксиду церію, вплив введення домішкових іонів на швидкість транспорту іонів кисню може бути як позитивним, так і негативним, оскільки домішкові іони можуть зв'язувати кисневі вакансії, що суттєво знижує їх мобільність в гратці [83–85].

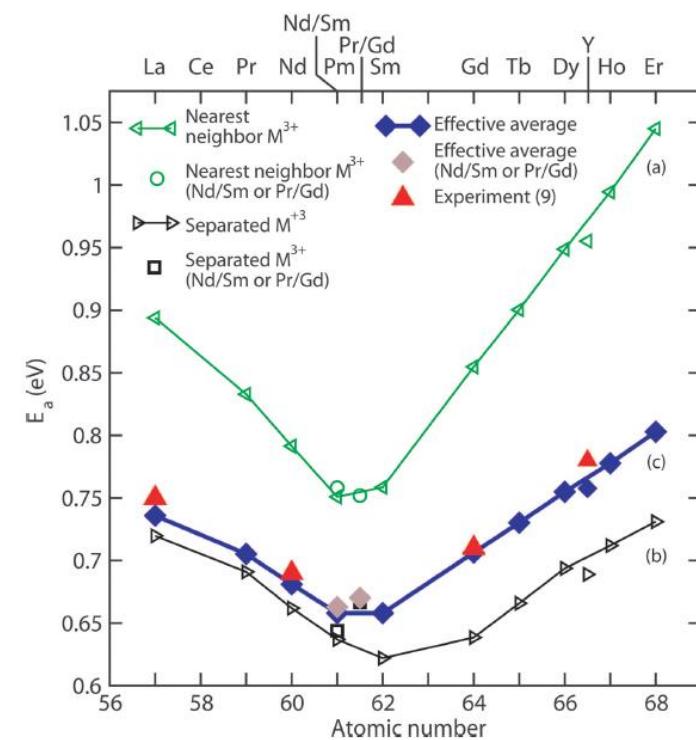


Рисунок 1.9 – Зміна енергії активації транспорту іонів кисню при введенні різних домішкових іонів в оксид церію (розрахована теоретично). Наведено результати для домішкових іонів, які знаходяться поруч з кисневими вакансіями або віддалені від них, також наведено усереднені результати. Запозичено з [87].

Це може відбуватися через ефекти захоплення (в тому разі, якщо домішкові іони відрізняються від регулярних іонів валентністю) або блокування (в тому разі, якщо домішкові іони відрізняються від регулярних іонів іонним радіусом) [9]. Перший з цих ефектів обумовлений кулонівським притяганням вакансії та домішкового неізовалентного іону, що приводить до асиметрії енергетичного профілю і до ускладнення процесів міграції, другий – до зменшення (якщо домішковий іон більше за регулярний) вільного об’єму, що призводить до зростання енергетичного

бар'єру для перехода іона кисню у вакантну позицію поблизу домішкового іона (рис. 1.8).

Результати щодо впливу домішкових іонів на іонну провідність оксиду церію відрізняються у різних авторів. Так, згідно роботи [87], найменше значення енергії активації іонного транспорту має місце при введенні іонів самарію Sm^{3+} або гадолінію Gd^{3+} (0,75 eV), тоді як для іонів меншого або більшого іонного радіусу має місце зростання енергії активації (рис. 1.9).

В свою чергу, згідно до розрахунків, наведених у роботі [88] іони з радіусом меншим, ніж радіус іона Gd^{3+} зв'язують кисневі вакансії, що знижує ефективність іонного транспорту в гратці, тоді як іони з більшим іонним радіусом, навпаки, виштовхують кисневу вакансію у сусідню позицію. Таким чином, вплив домішкових іонів на особливості процесів формування та зв'язування кисневих вакансій в оксиді церію, а також на мобільність кисню в гратці залишається загалом відкритим питанням.

1.2 Методи отримання порошків та нанокристалів CeO_{2-x}

На сьогодні найбільш розповсюдженими методами отримання порошків та нанокристалів CeO_{2-x} є методи колоїдного синтезу, золь-гель метод та гідротермальний синтез.

Співвідношення $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ у нанокристалах CeO_{2-x} , отриманих у вигляді водних розчинів, визначається як значенням pH цих розчинів, так і значенням електрохімічного потенціалу. Для визначення переважного типу церієвих сполук, що формуються при тому чи іншому значенні pH та редокс-потенціалу оточення, зазвичай використовують діаграми Пурбе (рис. 1.10), які, в свою чергу, розраховують з використанням рівняння Нернста:

$$E = E^0 - \left(\frac{0.0591 \cdot n_{H^+}}{n_e} \right) pH + \left(\frac{0.0591}{n_e} \right) \lg \left(\frac{a_{red}}{a_{ox}} \right), \quad (1.4)$$

де E^0 – стандартне значення редокс-потенціалу (при pH = 0),

n_{H^+} – кількість іонів H^+ , задіяних у відповідній реакції,

n_e – кількість електронів, задіяних у відповідній реакції,

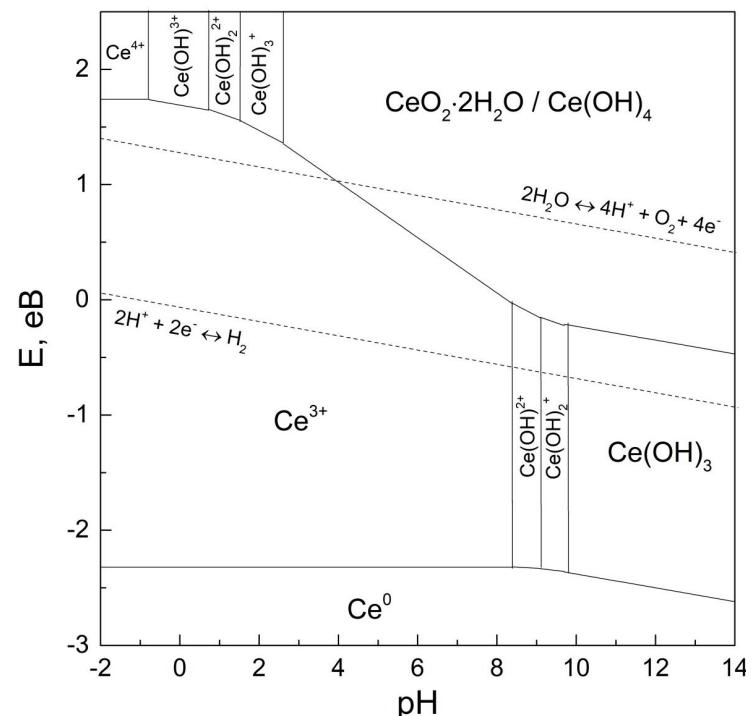


Рисунок 1.10 – Діаграма Пурбе для системи Ce/H₂O [89].

a_{red} – активність відновника,

a_{ox} – активність окисника.

В свою чергу, стандартне значення редокс-потенціалу E^0 визначається зі зміни енергії Гіббса при відповідній реакції за формулою:

$$\Delta G^0 = -n_e E^0 F, \quad (1.5)$$

де F = 96485 Дж/В·моль – константа Фарадея.

На діаграмі Пурбе для системи Ce/H₂O (рис. 1.10) наведено основні типи сполук, що утворюються при взаємодії іонів церію з водою при варіюванні pH та/або додаванні окисників/відновників. Найбільш важливим з практичної точки зору є інтервал pH 2,6–8,4, де рівновага $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ визначається хімічною формулою: $\text{Ce}(\text{OH})_4 + 4\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$.

$4\text{H}_2\text{O}$, і отже при $a_{red} = a_{ox} = 1$ рівняння Нернста має вигляд $E = 1,98 - 0,24 \text{ pH}$. З діаграми видно, що іон Ce^{3+} має більшу розчинність у воді (формування гідроксидів має місце лише при $\text{pH} > 8,4$) порівняно з іонами Ce^{4+} (формування гідроксидів, та відповідно, осадження у вигляді твердої фази вже при $\text{pH} = -0,76$).

Згідно до теоретичних розрахунків [90, 91], найбільш стабільною площину на поверхні наночастинок CeO_{2-x} є площа (111), менш стабільною є площа (110), ще менш стабільною - площа (100). Таким чином, каталітична ефективність для площ (100) та (110) має бути більшою у порівнянні з площею (111). Дійсно, у [60] було отримано нанокристали оксиду церію у вигляді стрижнів, поверхня яких утворювалась площинами (100) та (110), для яких каталітична ефективність каталітичного окиснення чадного газу (CO) виявилась утричі вище, ніж для наночастинок, для яких поверхня була обмежена площинами (111). Таким чином, отримання нанокристалів оксиду церію з чітко визначену та наперед заданою морфологією дозволяє покращити їх властивості. Процес синтезу нанокристалів оксиду церію методами осадження або гідротермального синтезу у водних розчинах солей церію ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, CeCl_3 або інших) передбачає утворення зародків, які зростають у процесі синтезу. При цьому обидві ці стадії (зародкоутворення та зростання) контролюються параметрами синтезу, такими як температура і тривалість синтезу, а також концентраціями відповідної солі церію та осаджуючого агента (NaOH , NH_4OH , тощо). Варіювання параметрів синтезу дозволяє отримувати нанокристали бажаної морфології (табл. 1.1).

Найбільш перспективним методом отримання нанокристалів оксиду церію з визначену морфологією є гідротермальний метод синтезу. Так, зокрема у роботі [92] було вперше показано формування наночастинок оксиду церію у формі поліедрів. Було показано, що перехід від нанокристалів октаедричної форми (які переважають при більш низьких температурах) до нанокристалів кубічної форми досягається завдяки

селективній адсорбції нітрат-іонів NO_3^- при високих температурах на площині (100), що і приводить до зниження вільної енергії для цих площин, і, відповідно, до їх стабілізації. Варіювання концентрації осаджуючого агента (NaOH) разом з температурою синтезу дозволило авторам [93] отримати нанокристали у формі поліедрів ($C = 0,01 - 1 \text{ M}$, $t = 100 - 180^\circ\text{C}$), стрижнів ($C = 1 - 9 \text{ M}$, $t = 100^\circ\text{C}$) та кубів ($C = 1 - 9 \text{ M}$, $t = 180^\circ\text{C}$). Авторам ще одної публікації [94] вдалось отримати наночастинки оксиду церію чотирьох різних форм-факторів (октаедричні, кубічні, стрижнеподібні та зерноподібні) шляхом варіювання як температури (від 100 до 180°C), так і типу осаджуючого агента (Na_3PO_4 , NaOH , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$).

Далі будуть наведені методи синтезу, які використовувались для отримання нанокристалів оксиду церію, дослідження яких присвячені наступні розділи монографії.

1.2.1 Синтез нанокристалів оксиду церію золь-гель методом

Одним з найбільш доступних методів синтезу є так званий «золь-гель» метод [95-98], який являє собою малоресурсоємний хімічний синтез для отримання дрібнодисперсних кристалічних матеріалів. Застосування «золь-гель» методики сприяє повнішому протіканню дифузії реагуючих компонентів, а також прискоренню процесу формування кінцевого продукту в порівнянні з твердофазним синтезом.

Використання золь-гель методу при синтезі різних нанокристалів дає можливість отримувати частинки з малою дисперсією за розмірами, що можливо завдяки введенню прекурсорів, які сприяють утворенню "гелю" (в якості таких прекурсорів можуть використовуватися, наприклад, розчини різних поверхнево-активних речовин (ПАР)) в суміш солей металів.

Таблиця 1.1. – Вплив варіювання параметрів синтезу нанокристалів оксиду церію у водних розчинах на кінцеву морфологію наночастинок [14].

Форма НЧ:	Кристалічні площини	Напрямки росту	t, °C	Концен-трація осаджувача	Час, год.
октаедр	{111}	[100]	25 - 100	< 2 М	12
зрізаний октаедр	{111} {100}	[100] [111]	25 - 100	< 2 М	12
стрижень квадратного перерізу	{100}	[111]	100-180	> 2 М	12
куб	{100}	[111]	180-200	> 2 М	24

Суть «золь-гель» методу полягає в проведенні синтезу в гомогенному розчині. При цьому основні переваги золь-гель методу синтезу полягають в наступному:

- гомогенність на молекулярному рівні;
- легкий контроль чистоти вихідних компонентів;
- невелика здатність частинок до агломерації;
- відносно невисока температура процесу;
- легкість управління стехіометрією;
- порівняно невеликі терміни отримання матеріалу.

Синтез нанокристалів CeO_{2-x} та змішаних нанокристалів $\text{CeO}_2\text{-Re}_2\text{O}_3$ (де Re = Y, Eu, Tb) здійснювався за допомогою одного з різновидів «золь-гель» методу – методу Печіні [242, 243].

Метод Печіні, який застосовується переважно для синтезу оксидних кристалів, заснований на здатності металевих хелатних комплексів (в даному випадку цитратних) утворювати з багатофункціональними спиртами (наприклад, етиленгліколь), низькомолекулярні олігомери. При нагріванні подібної суміші відбувається подальша полімеризація, а також утворення гелю, при розкладанні якого формується оксид або гомогенна суміш оксидів. Таким чином, якщо допустити, що у вихідній суміші комплекси металів гомогенно розподілені по об'єму і цей розподіл

зберігається після полімеризації, не існує причин, внаслідок яких дана гомогенність може порушитися при розкладанні. Ця обставина дозволяє використовувати в роботі цитратний варіант методу Печіні для синтезу оксидних кристалів з рівномірним розподілом активатора по всьому об'єму частинки.

Метод досить простий в апаратному виконанні, так як, при отриманні кінцевого продукту, не потрібні операції центрифугування, фільтрації, промивання, а в якості вихідних компонентів найчастіше використовуються неорганічні солі металів, наприклад, нітрати або хлориди.

В якості вихідних компонентів застосовувалися оксид церію (IV) CeO_2 (99,99%, «Aldrich»), оксид ітрію Y_2O_3 (99,99%, «Aldrich»), оксид тербію (ІІІ) Tb_2O_3 (99,99%, «Aldrich»), оксид европію Eu_2O_3 (99,99%, «Aldrich»), етиленгліколь (1,2-етандіол - $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) (98 %, «Макрохім»), концентрована азотна кислота HNO_3 (63 %) (о.с.ч., «Макрохім»), лимонна кислота (2-гідрокси-1,2,3-пропантрикарбонова кислота $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$) (99,0%, «Aldrich»), 35% перекис водню H_2O_2 (о.с.ч., «Макрохім»), 25 % водний розчин аміаку NH_4OH (о.с.ч., «Макрохім»). Всі вихідні компоненти використовували без додаткового очищення.

Синтез зразків нанокристалів CeO_{2-x} складається з декількох стадій. На початковій стадії синтезу водний розчин нітрату церію $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ($c = 0,5$ моль/л) готували шляхом розчинення наважки відповідного оксиду в суміші розведеної азотної кислоти з перекисом водню за температури 60 °C при інтенсивному перемішуванні до повного розчинення вихідного оксиду, що також супроводжується розкладанням надлишку H_2O_2 та випаровуванням надлишку HNO_3 , таким чином значення pH розчину $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ($c = 0,5$ моль/л) має становити біля 7.

Потім при інтенсивному перемішуванні до 20 мл отриманого розчину $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ($c = 0,5$ моль/л) додавали 0,75 г лимонної кислоти розчиненої в 1 мл етиленгліколю, при цьому відбувалася взаємодія катіонів металів з надлишком лимонної кислоти, тобто утворювалися цитратні комплекси згідно рівнянню хімічної реакції:

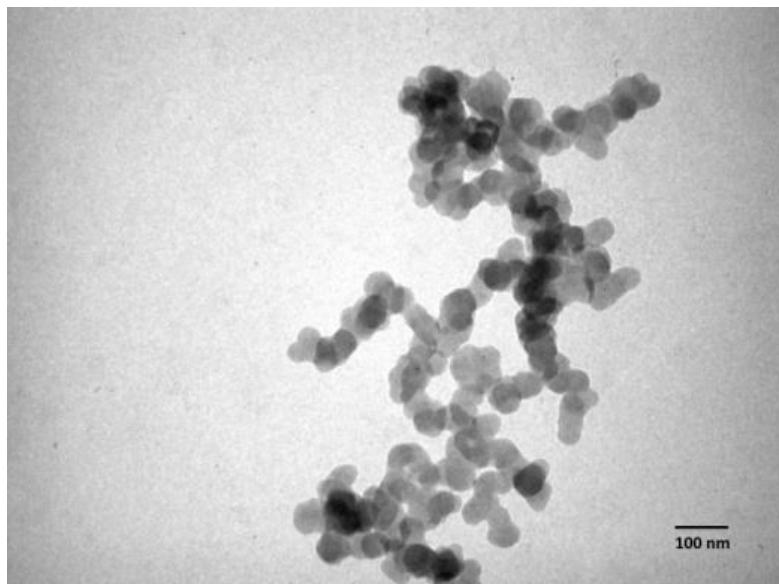
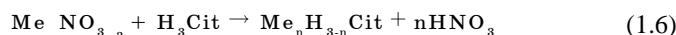


Рисунок 1.11 – ПЕМ зображення нанокристалів CeO_{2-x} , синтезованих методом Печіні (середній розмір ~ 50 нм).



Отриману суміш прекурсорів нагрівали протягом трьох годин за температури 80°C при постійному перемішуванні, що приводило до випаровування води та азотної кислоти, яка утворюється в розчині згідно рівнянню (1.6).

Внаслідок видалення води розчин починає поступово застигати і перетворюється на гель. Отриманий гель є стійким протягом досить тривалого часу (до декількох місяців) і легко утворює гомогенний розчин з етиленгліколем в досить широкому інтервалі розбавлень. Даний факт дозволяє регулювати концентрації компонентів і в'язкість цитратного розчину. На наступній стадії синтезу проводився гідроліз гелю. Нейтралізацію отриманої суміші до значення $\text{pH} \sim 8$ проводили водним розчином аміаку NH_4OH (10 мас.%). Отримана в результаті синтезу суспензія висушується за температури у $110\text{--}120^{\circ}\text{C}$. Далі проводилася її

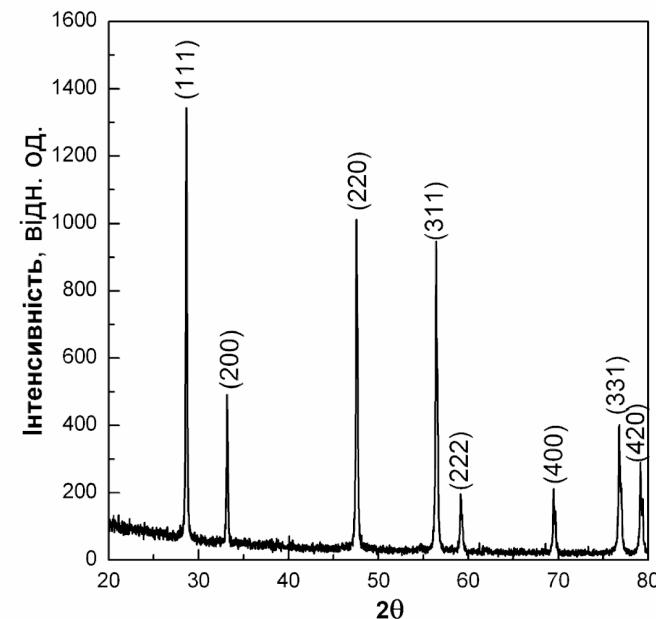


Рисунок 1.12 – Рентгенограма нанокристалів CeO_{2-x} , синтезованих методом Печіні.

дегідратація (10 годин, 250°C) і відпал (5 годин, 550°C) з проміжним подрібненням.

Просвічувальну електронну мікроскопію (ПЕМ) отриманих методом Печіні зразків робили на ПЕМ-125К. Зразки для електронної мікроскопії попередньо наносили на спеціальні підкладки з вуглецевої плівкою методом занурення і сушки розбавлених розчинів. Згідно з даними ПЕМ за допомогою методу Печіні отримали дрібнодисперсний порошок оксиду церію із середнім розміром частинок близько 50 нм (рис. 1.11).

Фазовий склад контролювався за допомогою рентгенофазового аналізу (РФА) (рис. 1.12). Згідно з даними РФА структура отриманих зразків характеризується гранецентрованою кубічною граткою зі структурою флюориту (JCPDS No.34-0394), при цьому відсутнє формування будь-яких інших додаткових фаз.

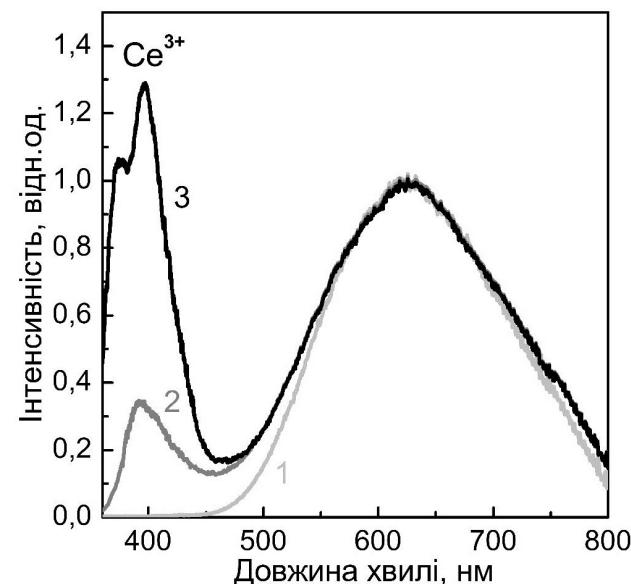


Рисунок 1.13 – Спектри люмінесценції нанокристалів CeO_{2-x} (50 нм), отриманих золь-гель методом, після обробки в окиснювальному (1), нейтральному (2) і відновному (3) середовищах. Всі спектри нормовані на інтенсивність смуги з максимумом на 620 нм.

Керування стехіометрією нанокристалів оксиду церію проводилося за допомогою відпалу в середовищах з різними відновними властивостями: окиснювальному (повітря), нейтральному (argon) та відновному (водень) за температури 1000 °C протягом двох годин. При цьому згідно з даними РФА структура нанокристалів не змінювалася та відповідала гранецентрованій кубічній гратці зі структурою флюориту (JCPDS №.34-0394).

Спектри люмінесценції нанокристалів оксиду церію при варіюванні середовища високотемпературної обробки наведено на рис. 1.13.

Після обробки у нейтральному або відновному середовищі у спектрі нанокристалів спостерігається додаткова інтенсивна смуга люмінесценції

з максимумом на 390 нм, яка, як буде показано у главі 2, обумовлена 5d - 4f переходами іонів Ce^{3+} в нанокристалах оксиду церію.

З рис. 1.13 видно, що тоді як після обробки в окиснювальному середовищі вміст іонів Ce^{3+} в нанокристалах є нехтово малим (оскільки малим є вміст кисневих вакансій), перехід до нейтрального, і, тим більш, до відновного середовища, приводить до значного зростання вмісту іонів Ce^{3+} , і, відповідно інтенсивності люмінесценції з максимумом на 390 нм.

Нанокристали змішаних оксидів складу $\text{CeO}_2\text{-Re}_2\text{O}_3$ (де $\text{Re} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$) отримували так само як і нанокристали CeO_{2-x} . Згідно відпрацьованій методиці, спочатку готували розчини нітратів церію $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (як зазначено вище) і інших РЗІ (ітрію, европію, тербію) $\text{Re}(\text{NO}_3)_3$ ($c = 0,5$ моль/л) шляхом розчинення розрахованої наважки відповідного оксиду у водному розчині азотної кислоти при інтенсивному перемішуванні та температурі 40-50 °C до повного розчинення наважки при цьому значення pH розчину мало становити близько 7. Отримані водні розчини солей змішували пропорційно розрахованим стехіометричним коефіцієнтам, потім додавали розчин лимонної кислоти в етиленгліколі та витримували дану суміш прекурсорів протягом 3-х годин за температури 80 °C при постійному перемішуванні. На наступній стадії синтезу проводився гідроліз цитратного гелю за допомогою 10 мас.% водного розчину аміаку, при цьому значення pH суміші зростало до 8. Отримана суспензія висушувалася за температури 110-120 °C. Потім проводили її дегідратацію (4 години за температури 550 °C) і відпал (10 годин за температури 750 °C) з проміжним подрібненням. В результаті отримували зразки дрібнодисперсного порошку складу $\text{CeO}_2\text{-Re}_2\text{O}_3$ з розміром частинок 50 ± 5 нм. За результатами РФА структура змішаних нанокристалів $\text{CeO}_2\text{-Re}_2\text{O}_3$ у всьому діапазоні досліджених концентрацій домішкових іонів характеризується флюоритоподібною граткою і формування будь-яких додаткових фаз не спостерігається.

Зразки нанокристалів змішаних церій-цирконієвих оксидів $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ синтезували за допомогою «золь-гель» методу з використанням поверхнево-активних речовин (ПАР).

В якості вихідних компонентів застосовувалися амонійний нітрат церію (IV) $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (99,8%, «Aldrich»), гідросульфат цирконію $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99,99%, «Aldrich»), поліетиленгіколь-октил-фенілатний ОП-10 (98%, «Макрохім»), 25% водний розчин аміаку NH_4OH (о.с.ч., «Макрохім»). Всі вихідні компоненти використовували без додаткового очищення.

Нанокристали $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ отримували наступним чином. Спочатку готували водні розчини $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ і $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ($c = 0,5$ моль/л) шляхом розчинення розрахованих наважок у дистильованій воді при інтенсивному перемішуванні за кімнатної температури. Після проводили змішування водних розчинів $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ і $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ в розрахованих стехіометрических співвідношеннях за кімнатної температури при додаванні етанольного розчину ОП-10 (ПАР). До отриманої суміші прекурсорів додавали водний розчин NH_4OH (10 мас. %) до значення $\text{pH}=7\text{-}8$, в результаті утворювався осад кремового кольору. Потім проводили нагрівання суміші до 80-90 °C і витримували протягом декількох годин до отримання пастоподібної маси, яку піддавали високотемпературному відпалу на повітря за температури 500 °C протягом 24 годин і за температури 1050 °C протягом 5 годин. В результаті отримували дрібнодисперсні порошки білого кольору.

1.2.2 Синтез нанокристалів оксиду церію методом колоїдного співосадження

В роботі для синтезу агрегативно-стійких колоїдних розчинів нанокристалів CeO_{2-x} та змішаних нанокристалів $\text{CeO}_2\text{-Re}_2\text{O}_3$ (де $\text{Re} = \text{Y}$, Eu , Tb) і $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ контролюваного розміру застосувався метод гомогенного гідролізу в присутності гексаметилентетраміна (ГМТА) і перекису водню. Відомо, що ГМТА піддається повільному гідролізу, тому саме ця його властивість знаходить застосування при синтезі оксидів РЗІ і перехідних металів. Дано методика включає наступні стадії:

- гідроліз розчину солі церію (ІІІ) в лужному середовищі ($\text{pH} = 10$);

- введення в систему перекису водню і кип'ятіння отриманого жовтого прозорого золю зі зворотним холодильником до знебарвлення і видалення залишкових слідів пероксосполук, нуклеації і седиментації нанокристалів оксиду церію;
- багаторазове промивання осаду від побічних продуктів реакції (електролітів) до нейтрального значення ($\text{pH} \approx 7,0$) і негативної реакції на іони, які входять до складу вихідних солей;
- диспергування наночастинок в присутності еквімолярної кількості стабілізатора, цитрату натрію (цитрат-іони, специфічно адсорбуючись на поверхні наночастинок оксиду церію, утворюють подвійний електричний шар, який перешкоджає агломерації і коагуляції золю);
- стадія діалізу колоїдного розчину.

Таким чином, запропонована методика дозволяє отримати нанокристали оксиду церію, стабілізовані цитратом натрію, які відрізняються ультрамалими розмірами (<10 нм), є стійкими у воді і буферних розчинах в широкому діапазоні pH 1-10 і не виявляють ознак седиментації при тривалому зберіганні.

В якості вихідних компонентів застосовувалися пентагідрат хлориду церію (ІІІ) $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99,9%, «Aldrich»), гексагідрат хлориду ітрію $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,99%, «Aldrich»), гексагідрат хлориду европію (ІІІ) $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,99%, «Aldrich»), гексагідрат хлориду тербію (ІІІ) $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,9%, «Aldrich»), гідросульфат цирконію $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99,99%, «Aldrich»), гексаметилентетрамін (ГМТА, тетра-азотрицикл[3,3,1,1]-декан) (98%, «Макрохім»), 35% перекис водню H_2O_2 (о.с.ч., «Макрохім»), 25% водний розчин аміаку NH_4OH (о.с.ч., «Макрохім»), хлорид натрію NaCl (о.с.ч., «Макрохім»), пентагідрат цитрату натрію $\text{Na}_3\text{Cit} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (фарм., «Макрохім»). Всі вихідні компоненти використовували без додаткового очищення.

Згідно до методу, спочатку були отримані водні розчині вихідних компонентів необхідної концентрації шляхом розчинення розрахованої наважки у дистильованій воді при інтенсивному перемішуванні за кімнатної температури.

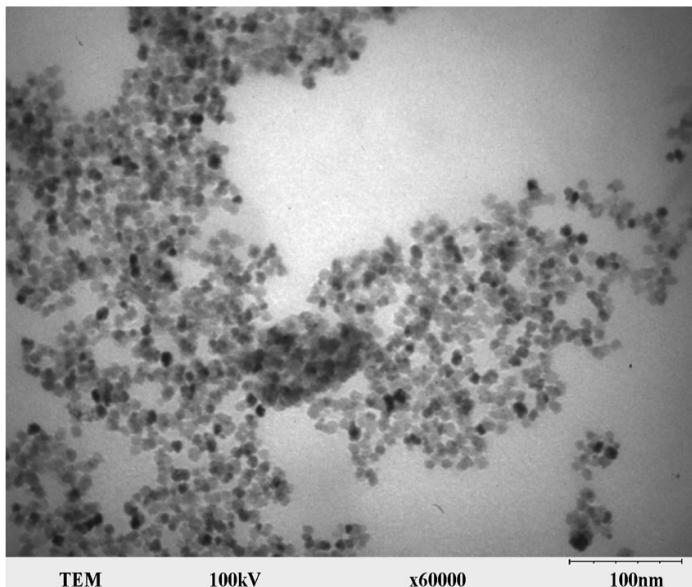


Рисунок 1.14 – ПЕМ зображення нанокристалів CeO_{2-x} отриманих методом колоїдного осадження з водних розчинів (середній розмір наночастинок ~ 10 нм).

Для отримання водного колоїдного розчину нанокристалів CeO_{2-x}, 100 мл розчину CeCl₃ ($c = 0,002$ моль/л) змішують з 100 мл розчину ГМТА ($c = 0,04$ моль/л) і перемішують на магнітній мішалці близько 3 годин за кімнатної температури. Після цього в розчин додають 1,8 мл NH₄OH і 0,6 мл H₂O₂, розчин переливають в колбу зі зворотним холодильником і нагрівають протягом 5 годин за температури 100 °C. В результаті отримують безбарвний прозорий розчин.

Отриманий розчин упарюють в колбі роторного випарника під вакуумом за температури лазні 70 °C до 30 мл. В отриманий розчин додають розчин NaCl ($c = 1$ моль/л) до помутніння розчину (біля 2 мл), і осаджують тверду фазу центрифугуванням. Потім відокремлюють осад і знову додають розчин NaCl. Операцію з очищенню осаду повторюють тричі.

Після останньої стадії центрифугування до осаду додають розчин цитрату натрію в молярному співвідношенні CeO_{2-x}/Na₃Cit як 1:1. Таким

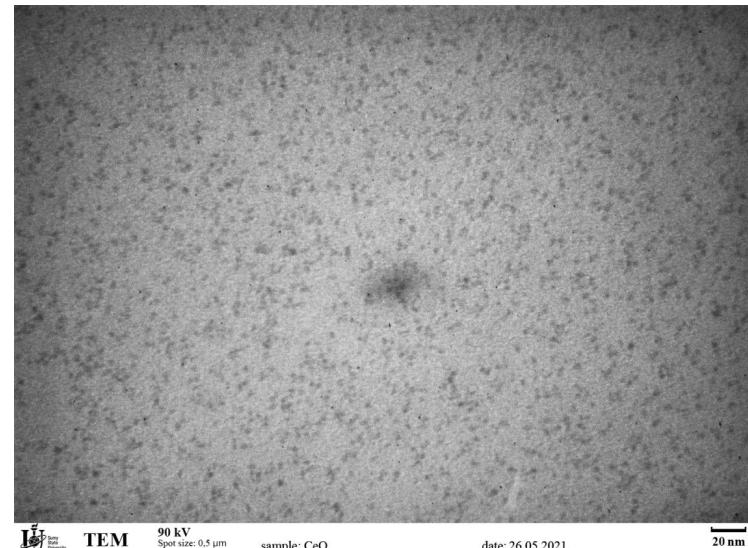


Рисунок 1.15 – ПЕМ зображення нанокристалів CeO_{2-x} отриманих методом колоїдного осадження з водних розчинів (середній розмір наночастинок ~ 2 нм).

чином, очищений від домішок розчин є прозорим, при концентраціях оксиду церію більше 1 г/л має слабо жовте забарвлення і демонструє опалесценцію при бічному освітленні.

Потім розчин переливають в діалізний мішечок, який опускають в стакан, заповнений дистильованою водою. Діалізний мішечок залишають у воді протягом 24 годин, однак через кожні 6 годин у склянці замінюють дистильовану воду. В результаті синтезу отримують безбарвний колоїдний розчин наночастинок оксиду церію.

Просвічувальну електронну мікроскопію синтезованих зразків проводили на ПЕМ-125K. Зразки для мікроскопії наносили на підкладки з вуглецевої плівкою методом занурення і сушки розбавлених розчинів. Для визначення геометричних параметрів частинок була проведена статистична обробка даних про розміри частинок з ПЕМ зображень. Кінцевий розмір часток оксиду церію, отриманих з суміші розчинів

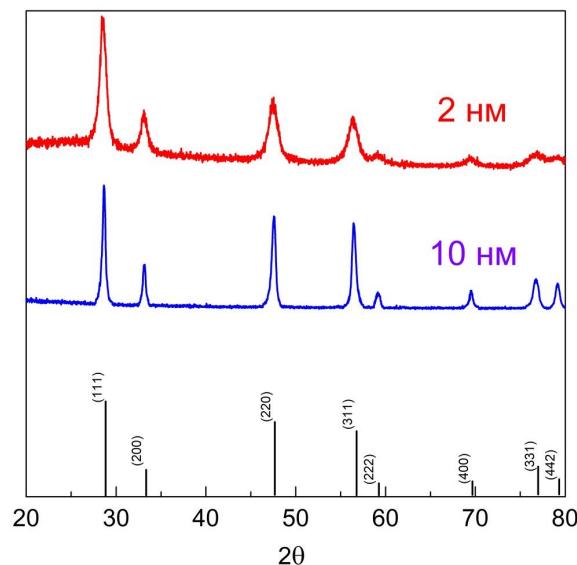


Рисунок 1.16 – Рентгенограма нанокристалів CeO_{2-x} , отриманим методом колоїдного осадження з водних розчинів (2 нм та 10 нм).

хлориду церію (ІІІ) і ГМТА у мольному співвідношенні 1:10 становить 10 нм (рис. 1.14).

При подальшому збільшенні надлишку ГМТА розмір отриманих частинок оксиду церію зменшується до 2 нм (рис. 1.15). Даний результат, очевидно, обумовлений тим, що при підвищенні концентрації ГМТА збільшується також і концентрація продуктів його гідролізу й процеси утворення зародків нової фази домінують над процесами зростання частинок.

Таким чином, методом гомогенного гідролізу були синтезовані зразки стійких прозорих колоїдних розчинів оксиду церію з частинками розміром 10 ± 1 нм (рис. 1.14) і $2 \pm 0,3$ нм (рис. 1.15).

Фазовий склад контролювався за допомогою РФА. Згідно з даними РФА структура отриманих зразків для наночастинок розміром як 10 нм, так і 2 нм (рис. 1.16) характеризується гранецентрованою кубічною

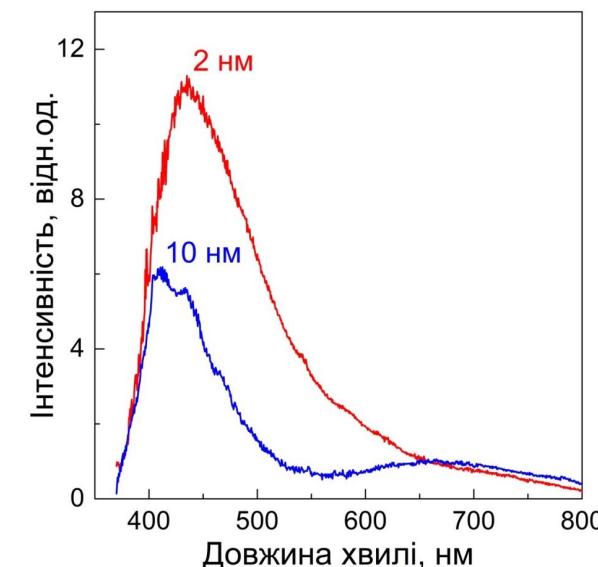


Рисунок 1.17 – Спектри люмінесценції нанокристалів CeO_{2-x} (2 та 10 нм), отриманих методом колоїдного співосадження.

граткою зі структурою флюориту (JCPDS No.34-0394), при цьому відсутнє формування будь-яких інших додаткових фаз.

Спектри люмінесценції колоїдних розчинів нанокристалів CeO_{2-x} (2 та 10 нм) містять широку смугу з максимумом на 420 – 430 нм, обумовлену 5d - 4f переходами іонів Ce^{3+} в нанокристалах оксиду церію (рис. 1.17). Природа цієї смуги більш детально буде обговорюватись у главі 2. Зменшення розмірів нанокристалів від 10 до 2 нм приводить до зростання інтенсивності цієї смуги, що має бути обумовлено зростанням вмісту іонів Ce^{3+} в нанокристалах.

Синтез колоїдних розчинів змішаних нанокристалів $\text{CeO}_2\text{-Re}_2\text{O}_3$ (де $\text{Re} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$) та $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ відбувався аналогічно до отримання колоїдних розчинів нанокристалів CeO_{2-x} . Однак, на першому етапі відбувалось змішування об'ємів водних розчинів солей (CeCl_3 , ReCl_3 , $\text{Zr}(\text{SO}_4)_4$) у необхідних стехіометричних співвідношеннях. На рис. 1.18 наведено ПЕМ зображення нанокристалів з різними домішковими іонами

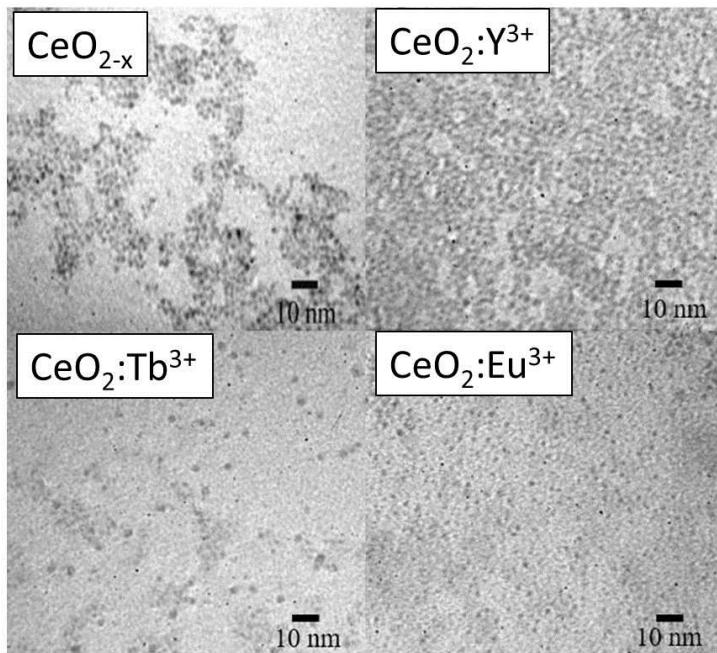


Рисунок 1.18 – ПЕМ зображення нанокристалів CeO_{2-x} та $\text{CeO}_2:\text{Re}^{3+}$ (де $\text{Re} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Eu}$), отриманих методом колоїдного осадження з водних розчинів (середній розмір наночастинок ~ 2 нм).

($C = 10$ ат.%). Видно, що введення домішок загалом не призводить до збільшення розмірів нанокристалів у колоїдних розчинах.

1.2.3 Введення домішкових іонів у нанокристали оксиду церію методом катіонного обміну

Останні досягнення в отриманні колоїдних наночастинок, активованих домішковими іонами, пов'язані з розвитком методу катіонного обміну [99, 100], заснованого на здатності різних катіонів ефективно переходити з водних розчинів у неактивовані нанокристали. Цей ефект було підтверджено для низки нанокристалів селенідів [101], сульфідів [102] та телурідів [103]. Про існування катіонного обміну в

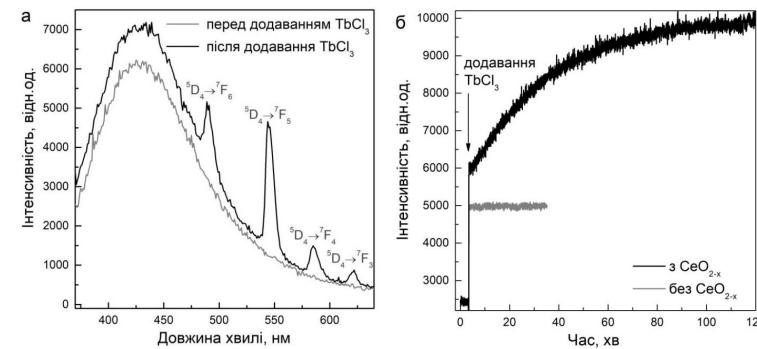


Рисунок 1.19 – (а) Спектри люмінесценції колоїдних розчинів нанокристалів CeO_{2-x} до та через 1 годину після додавання хлориду тербію (TbCl_3); (б) Динаміка ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ (545 нм) люмінесценції іонів Tb^{3+} , отримана після додавання TbCl_3 до водних розчинів з нанокристалами CeO_{2-x} та без них.

оксидних наночастинках повідомлялося лише в кількох публікаціях, таких як [104], де автори досліджують процес перетворення немагнітних колоїдних наночастинок оксиду міді (CuO) на магнітні нанокристали Mn_3O_4 , Fe_2O_3 , CoO та NiO шляхом реакції обміну катіонів. Відносно невелика кількість досліджень процесів катіонного обміну в оксидах пов'язана з меншими відстанями $\text{Me}-\text{O}$ в оксидних нанокристалах порівняно з відстанями $\text{Me}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{Se}, \text{S}, \text{Te}$) у селенідних, сульфідних та телурідних нанокристалах [100]. У нашому досліженні за допомогою методів люмінесцентної спектроскопії ми виявили, що процеси катіонного обміну можуть забезпечувати ефективне введення домішкових Re^{3+} ($\text{Re} = \text{Eu}, \text{Tb}$) іонів у неактивовані нанокристали оксиду церію у колоїдних розчинах.

Для вивчення процесів зміни вмісту домішкових Re^{3+} іонів в нанокристалах оксиду церію під час процесу катіонного обміну у колоїдних розчинах використовувались методи люмінесцентної спектроскопії. Обидва досліджувані Re^{3+} іони (Tb та Eu) виявляють характерні $4f-4f$ переходи, спектральне положення та розщеплення яких залежать від оточення домішкового іона (в об'ємі або на поверхні наночастинки). Спектри люмінесценції для Eu^{3+} - та Tb^{3+} -активованих

нанокристалів оксиду церію аналізувались раніше у роботах [105, 106]. Іони Tb^{3+} та Eu^{3+} мають низьке концентраційне гасіння $4f \rightarrow 4f$ люмінесценції через відсутність проміжних рівнів енергії між мультиплетами 5D_J та 7F_J , які беруть участь у процесах люмінесценції. Отже, інтенсивність люмінесценції іонів Tb^{3+} та Eu^{3+} , введених в нанокристали в концентраціях, що забезпечуються катіонним обміном, має бути пропорційною до концентрації домішкових іонів.

Спектри люмінесценції колоїдних розчинів нанокристалів оксиду церію до та через 1 годину після додавання хлориду тербію ($TbCl_3$) показані на рис. 1.19 (а). Спектри колоїдних розчинів нанокристалів оксиду церію перед додаванням $TbCl_3$ містять широку смугу, яка, як буде показано у главі 2, пов'язана з $5d \rightarrow 4f$ переходами іонів Ce^{3+} . Спектр люмінесценції нанокристалів оксиду церію після додавання $TbCl_3$ крім смуги Ce^{3+} люмінесценції містить вузькі спектральні лінії на 490 нм, 545 нм, 585 нм і 622 нм. Ці спектральні лінії можна ідентифікувати як $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ та $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ переходи іонів Tb^{3+} , відповідно. Динаміка $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ (545 нм) люмінесценції іонів Tb^{3+} , отримана після додавання $TbCl_3$ до водних розчинів з нанокристалами оксиду церію та без них, показана на рис. 1.19 (б). Для водних розчинів з нанокристалами оксиду церію інтенсивність Tb^{3+} люмінесценції поступово зростає з часом до досягнення максимуму приблизно через 2 години після додавання $TbCl_3$, тоді як для водних розчинів без нанокристалів оксиду церію після самого моменту додавання $TbCl_3$ подальшого збільшення інтенсивності Tb^{3+} люмінесценції не спостерігалося. Це повільне збільшення інтенсивності Tb^{3+} люмінесценції треба віднести до процесів катіонного обміну між іонами Tb^{3+} з водних розчинів та іонами церію з наночастинок CeO_{2-x} . В результаті, до цього некоординовані іони Tb^{3+} повністю або частково координуються в нанокристалах оксиду церію, що приводить до поступового зростання інтенсивності люмінесценції іонів Tb^{3+} .

Такий саме ефект спостерігався для колоїдних розчинів нанокристалів оксиду церію після додавання хлориду европію $EuCl_3$. Спектр люмінесценції колоїдних розчинів нанокристалів оксиду церію через 1 годину після додавання $EuCl_3$ (рис. 1.20 (а)) містить додаткові

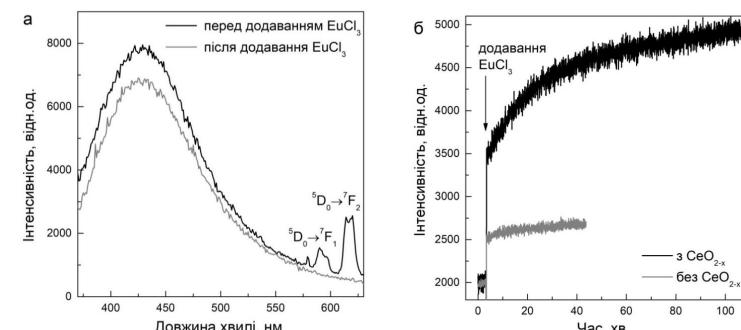


Рисунок 1.20 – (а) Спектри люмінесценції колоїдних розчинів нанокристалів CeO_{2-x} до та через 1 годину після додавання хлориду европію ($EuCl_3$); (б) Динаміка $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (590 нм) люмінесценції іонів Eu^{3+} , отримана після додавання $EuCl_3$ до водних розчинів з нанокристалами CeO_{2-x} та без них.

спектральні лінії на 590 нм та 616 нм, які можна віднести до переходів іонів Eu^{3+} : $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (магнітодипольного) та $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (електродипольного), відповідно. Динаміка інтенсивності Eu^{3+} люмінесценції показує те саме поступове збільшення протягом кількох годин після додавання $EuCl_3$ до водних розчинів з оксидом церію, і жодного збільшення (крім початкового різкого зростання в момент додавання $EuCl_3$) при додаванні $EuCl_3$ до водних розчинів без нанокристалів оксиду церію (рис. 1.20 (б)). Поступове збільшення інтенсивності Eu^{3+} люмінесценції після додавання $EuCl_3$ так само, як і для іонів Tb^{3+} , вказує на процеси катіонного обміну між іонами Eu^{3+} з водних розчинів та іонами церію з наночастинок оксиду церію (CeO_{2-x}).

На процеси катіонного обміну колоїдних розчинах нанокристалів оксиду церію може впливати додавання окисника або безперервне УФ-опромінення. На рис. 1.21 (а) наведено динаміку інтенсивності Tb^{3+} люмінесценції після додавання $TbCl_3$ до колоїдних розчинів нанокристалів оксиду церію за наявності безперервного УФ-опромінення (325 нм) та без нього. Безперервне УФ-опромінення помітно збільшує швидкість катіонного обміну. Водночас додавання перекису водню (H_2O_2) до колоїдних розчинів нанокристалів оксиду церію безпосередньо перед

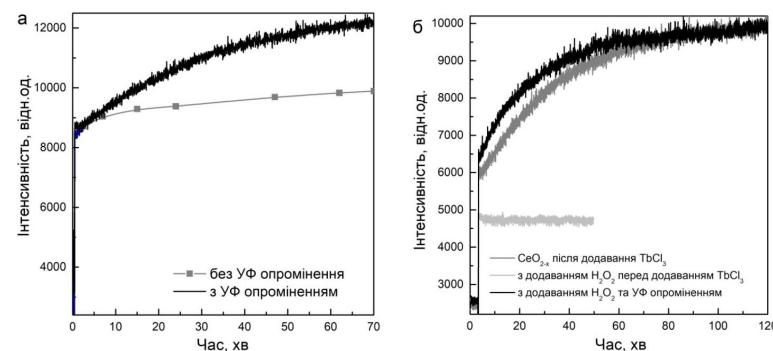


Рисунок 1.21 – Динаміка інтенсивності Tb^{3+} люмінесценції ($\lambda_{\text{реестр}} = 545 \text{ нм}$) після додавання TbCl_3 до колоїдних розчинів нанокристалів CeO_{2-x} : а) за наявності безперервного УФ - опромінення (325 нм) та без нього; б) з додаванням перекису водню до колоїдних розчинів нанокристалів CeO_{2-x} перед додаванням TbCl_3 та з наступним УФ -опроміненням (1 година, 325 нм).

додаванням TbCl_3 значно сповільнює процеси катіонного обміну, а динаміка інтенсивності Tb^{3+} люмінесценції в цьому випадку збігається з динамікою інтенсивності Tb^{3+} люмінесценції після додавання TbCl_3 до водних розчинів без нанокристалів оксиду церію (рис. 1.21 (б)).

Катіонний обмін у колоїдних розчинах нанокристалів CeO_{2-x} після додавання перекису водню можна повністю відновити шляхом безперервного УФ-опромінення протягом 1 години або більше (до додавання TbCl_3). Ці зразки, опромінені ультрафіолетовим випромінюванням, виявляють таку саму динаміку катіонного обміну, як і нанокристали оксиду церію до додавання перекису водню. Експериментальні результати щодо впливу УФ опромінення та додавання перекису водню на процеси катіонного обміну можна пояснити з урахуванням того, що здатність до катіонного обміну залежить від ступеню окиснення іонів церію на поверхні нанокристалів. А саме, катіонний обмін $\text{Re}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ повинен бути набагато ефективнішим, ніж $\text{Re}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$, що може бути пов'язано з різницею між зарядами та іонними радіусами іонів Re^{3+} та Ce^{4+} . Додавання перекису водню приводить до

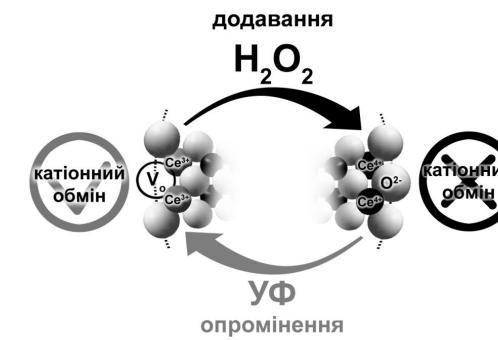


Рисунок 1.22 – Запропонований механізм впливу УФ - опромінення та додавання окисників на процеси катіонного обміну в колоїдних розчинах нанокристалів CeO_{2-x} .

окиснення $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$, що уповільнює процеси катіонного обміну, тоді як ультрафіолетове опромінення стимулює відновлення $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$, що сприяє катіонному обміну.

Загальна модель впливу УФ опромінення та окисників на процеси катіонного обміну в колоїдних розчинах нанокристалів CeO_{2-x} показана на рис. 1.22.

Кінцева концентрація Tb^{3+} або Eu^{3+} введених в нанокристали оксиду церію за допомогою процесів катіонного обміну, визначається як вмістом цих іонів у вихідному розчині, так і динамічною рівновагою між процесами накопичення та вивільнення іонів. Рис. 1.23 показує, що збільшення вмісту іонів Tb^{3+} у колоїдному розчині нанокристалів оксиду церію з 50 мКМ до 5 мМ приводить до відповідного збільшення вмісту домішкових іонів у нанокристалах CeO_{2-x} . Подальше збільшення концентрації TbCl_3 у вихідних розчинах не приводить до більшої інтенсивності люмінесценції через більший вміст домішкових іонів у нанокристалах оксиду церію, а, натомість, супроводжується агрегацією наночастинок, тому $\text{C} = 5 \text{ мМ}$ можна розглядати як максимальну концентрацію TbCl_3 , при якій можна спостерігати ефективний катіонний обмін (максимальна початкова концентрація EuCl_3 знаходиться в тому ж діапазоні). Агрегація колоїдних наночастинок, викликана високими

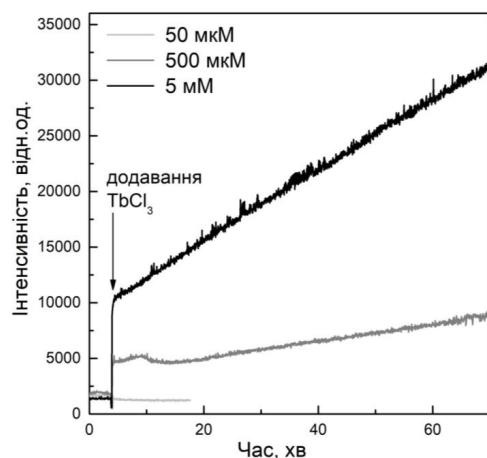


Рисунок 1.23 – Динаміка інтенсивності Tb^{3+} люмінесценції при додаванні різних концентрацій $TbCl_3$ до колоїдних розчинів нанокристалів CeO_{2-x} .

концентраціями рідкісноземельних іонів і пов'язана з частковою нейтралізацією негативного поверхневого заряду наночастинок позитивно зарядженими іонами рідкоземельних матеріалів, була показана, зокрема, у [107], тому цей ефект був очікуваним.

Отже, максимальні концентрації домішкових іонів, введених до колоїдних наночастинок за допомогою катіонного обміну, істотно обмежуються властивостями самих колоїдних систем. У той же час, прості розрахунки дозволяють оцінити, що ці граничні концентрації є досить високими (що відповідають кільком десяткам ат.% домішкових іонів), тому ефект агрегації не повинен створювати проблем для досягнення високих концентрацій домішкових іонів у колоїдних наночастинках.

ГЛАВА 2

ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІВ CeO_{2-x}

2.1 Люмінесценція стехіометричних та нестехіометричних нанокристалів оксиду церію

Оксид церію є діелектриком з шириною забороненої зони близько 6 еВ, валентна зона якого сформована $2p$ рівнями кисню, а зона провідності - $5d$ і $6s$ станами церію [108]. Як було показано, в забороненій зоні оксиду церію, на 3-3,15 еВ вище стелі валентної зони, знаходиться вузька підзона (від 0,5 до 1 еВ, згідно з даними різних авторів [108-111]), яка обумовлена $4f^0$ станами іонів Ce^{4+} . Таким чином, оптичні властивості оксиду церію визначаються переходами з перенесенням заряду з $2p$ рівнів кисню на порожню $4f$ оболонку іона Ce^{4+} [109-111].

Наявність порожньої $4f^0$ підзони дозволяє розглядати оксид церію як напівпровідник, для якого $4f^0$ підзона відіграє роль зони провідності, забезпечуючи ефективну міграцію електронів при формуванні електронно-діркових пар в процесі збудження випромінюванням з довжиною хвилі більшою, ніж відстань між валентною зоною та $4f^0$ підзоною.

Перехід від стехіометричних до нестехіометричних нанокристалів оксиду церію значно змінює електронні властивості нанокристалів, що, в свою чергу, істотним чином впливає на фізичні характеристики нанокристалів в цілому.

Електронна структура нанокристалів оксиду церію з різним ступенем кисневої нестехіометрії раніше була детально досліджена з теоретичної точки зору за допомогою теорії функціонала густини [112-115]. На рис. 2.1 наведено густину електронних станів для подвійного і полуторного оксиду церію (CeO_2 і Ce_2O_3 відповідно), а також нестехіометричного за киснем оксиду церію $CeO_{1,875}$ зі ступенем

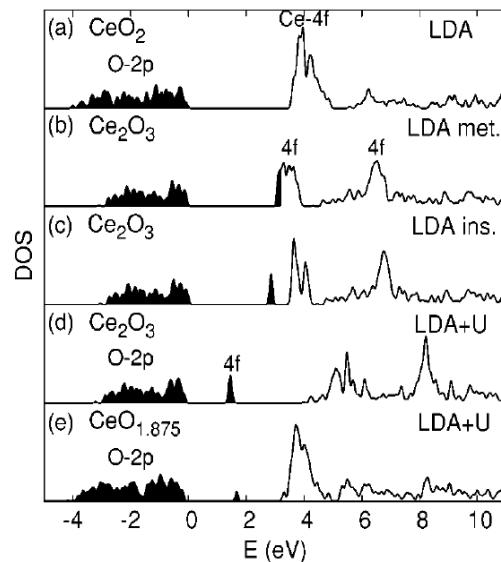


Рисунок 2.1 – Густіна електронних станів для оксиду церію з різною нестехіометрією. Запозичено з роботи [112].

нестехіометрії, проміжним між подвійним і полуторним оксидом церію [112].

Ці результати було отримано з використанням різних наближень в рамках метода LDA (local density approximation) при варіюванні параметра Хаббарда (Hubbard-U або внутрішньовузельне відштовхування електронів). Розрахунки показали, що в той час як для стехіометричного оксиду церію в забороненій зоні присутня тільки незаповнена підзона шириною близько 1 eV, утворена $4f^0$ рівнями Ce^{4+} , в нестехіометричному оксиді церію присутня також смуга, обумовлена $4f^1$ станами церію, причому її положення в забороненій зоні матеріалу визначається параметром Хаббарда [112].

В роботі [29] було висунуто надзвичайно цікаву гіпотезу щодо взаємозв'язку особливостей процесів формування кисневих вакансій в оксиді церію з квантовим ефектом локалізації електронів. Цей ефект раніше було показано для металевого церію, для якого спостерігається

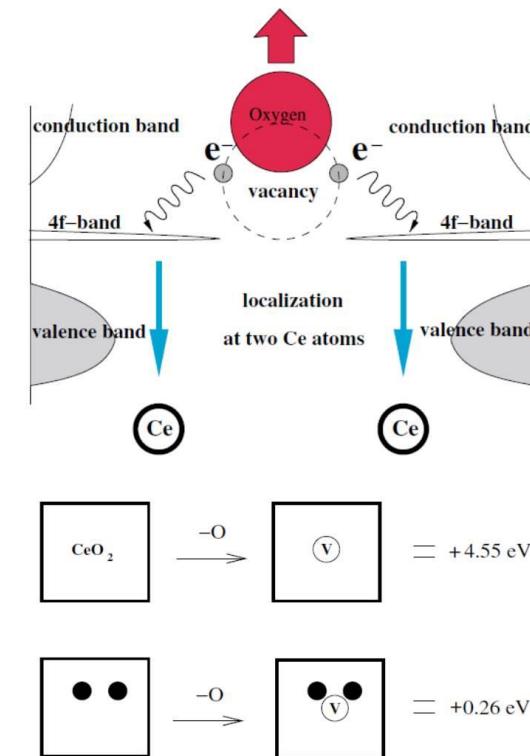


Рисунок 2.2 – Процеси локалізації електронів в структурі оксиду церію згідно до роботи [29]. Наведено енергії формування кисневих вакансій при одночасному переході двох іонів Ce^{4+} у Ce^{3+} (формування комплексу $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Ce}^{3+}$) і без такого переходу.

ізоструктурний переход $\gamma \rightarrow \alpha$, коли за певного тиску об'єм елементарної комірки матеріалу різко зменшується при збереженні того ж типу кристалічної структури [116]. Для пояснення цього ефекту авторами робіт [117, 118] було застосовано модель переходу Мотта (переход метал–діелектрик), який супроводжується делокалізацією (металізацією) $4f$ електрона під дією тиску.

Подібний ефект, згідно до роботи [29], спостерігається і для оксиду церію при формуванні кисневих вакансій. Авторами роботи було показано, що процес формування кисневих вакансій в оксиді церію значно полегшується завдяки локалізації двох електронів, які залишаються при вивільненні кисню, на сусідніх іонах Ce^{4+} з переходом у Ce^{3+} (рис. 2.2).

Внаслідок цього формуються комплекси $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Ce}^{3+}$ (де V_o – киснева вакансія). Розрахунки, проведені у роботі [29] показали, що тоді як формування окремої кисневої вакансії потребує близько 4,55 еВ, формування комплексу $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Ce}^{3+}$ потребує лише близько 0,26 еВ. Саме цим ефектом можна пояснити як високий вміст кисневих вакансій в оксиді церію і його високу кисневу ємність, так і формування структури $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-C}$ -типу у нанокристалах оксиду церію (структурі, аналогічної структурі CeO_2 з 25% кисневих вакансій). Подібна модифікація електронних властивостей оксиду церію при зростанні ступеню нестехіометрії повинна виявлятися також і в оптичних властивостях даного матеріалу. Зокрема, можна очікувати, що в спектрах люмінесценції нестехіометричного оксиду церію повинна бути присутня смуга, що відповідає $d \rightarrow f$ переходам іона церію, інтенсивність якої повинна істотно залежати від ступеню нестехіометрії. Втім, раніше подібні переходи в оксиді церію не спостерігалися, і тематика робіт (кількість яких лишається відносно невеликою), присвячених люмінесценції нанокристалів оксиду церію, переважно була зосереджена на люмінесценції домішкових іонів, а також дефектів (в тому числі, F-центрів) [119].

Питання щодо розташування кисневих вакансій по відношенню до тривалентних домішкових іонів (Eu^{3+} , Sm^{3+} , Pr^{3+}) також було досліджено в низці статей [105, 120-121]. У роботі [88] було показано, що для рідкісноземельних іонів з радіусом менше радіуса іона Gd^{3+} , вакансія локалізується в першій координаційній сфері домішкового іона, в той час як для іонів більшого радіуса має місце витіснення вакансії в другу координаційну сферу. При цьому радіус іона Ce^{3+} більше радіуса іона Gd^{3+} і, таким чином, згідно до результатів [88] можна було б очікувати, що вакансія буде витіснена в другу координаційну сферу. Однак, як було

зазначено вище [29], формування кисневих вакансій в кристалічній матриці CeO_2 вимагає найменших витрат енергії в тому випадку, якщо воно супроводжується локалізацією електронів на двох іонах Ce^{3+} у безпосередній близькості від місця формування вакансії.

Для дослідження особливостей дефектної та електронної структури нанокристалів оксиду церію з різним ступенем кисневої нестехіометрії, нами було застосовано методи стаціонарної та розподіленої у часі люмінесценційної спектроскопії. Як зазначалося у главі 1, варіювання ступеню кисневої нестехіометрії нанокристалів впливає на їх дефектну структуру, що, в свою чергу, має змінювати електронні властивості нанокристалів. У даній роботі для отримання нанокристалів оксиду церію з різним ступенем кисневої нестехіометрії, була проведена високотемпературна обробка синтезованих «золь-гель» методом нанокристалів (50 нм) в різних середовищах (окиснювальному (повітря), нейтральному (argon) і відновному (водень)).

Спектри люмінесценції нанокристалів після обробки в різних середовищах наведено на рис. 2.3.

Спектри люмінесценції нанокристалів оксиду церію після обробки в окиснювальному середовищі (рис. 2.3. (а)) за $T = 77$ К містять тільки смугу з максимумом на 620 нм. Підвищення температури до 293 К призводить до температурного гасіння цієї смуги. Значна ширина смуги (4000 cm^{-1}), великий стоксів зсув (13100 cm^{-1}), а також сильна температурна залежність дають можливість припустити, що дана смуга люмінесценції може бути обумовлена випромінювальною релаксацією в комплексі з перенесенням заряду $\text{Ce}^{4+} - \text{O}^2-$.

Після обробки у нейтральному або відновному середовищі (рис. 2.3 (б, в)) у спектрі нанокристалів спостерігається додаткова інтенсивна смуга люмінесценції з максимумом на 390 нм, ширина смуги становить 2500 cm^{-1} . Із зниженням температури інтенсивність даної смуги зростає не так помітно, як смуги 620 нм (інтегральна інтенсивність смуги на 620 нм зростає при зниженні температури в 5,5 раз, а смуги на 390 нм – тільки в 1,7 рази).

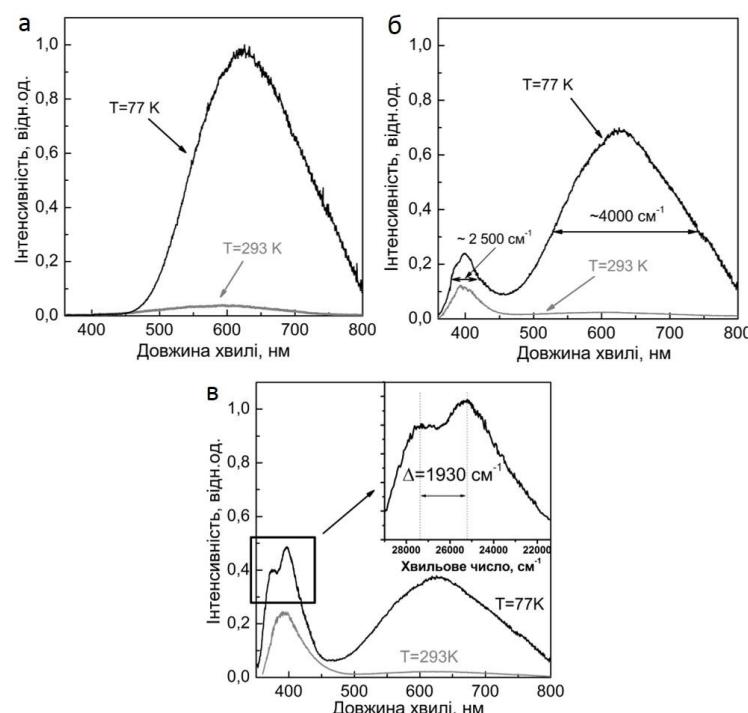


Рисунок 2.3 – Спектри люмінесценції нанокристалів CeO_{2-x} (50 нм) після високотемпературної (1000 °C) обробки в різних середовищах (а – окиснювальному, б – нейтральному, в – відновному), $\lambda_{\text{ст}} = 325 \text{ нм}$. На вставці – розщеплення смуги люмінесценції з максимумом на 390 нм (у см^{-1}).

Смуга люмінесценції з максимумом на 390 нм при $T = 77 \text{ К}$ демонструє розщеплення на дві компоненти, відстань між якими становить близько 1900 см^{-1} (рис. 2.3 (в)). Таке розщеплення є характерним для основного стану іона Ce^{3+} (^2F), який розщеплюється на дві компоненти ($^2\text{F}_{5/2}$ і $^2\text{F}_{7/2}$) внаслідок спін-орбітальної взаємодії, що дало можливість припустити, що смугу на 390 нм можна віднести до 5d - 4f люмінесценції іонів Ce^{3+} в нанокристалах CeO_{2-x} . Це припущення підтверджується результатом аналізу кривих загасання люмінесценції (рис. 2.4), отриманих у цій смузі. Часи загасання люмінесценції для смуги

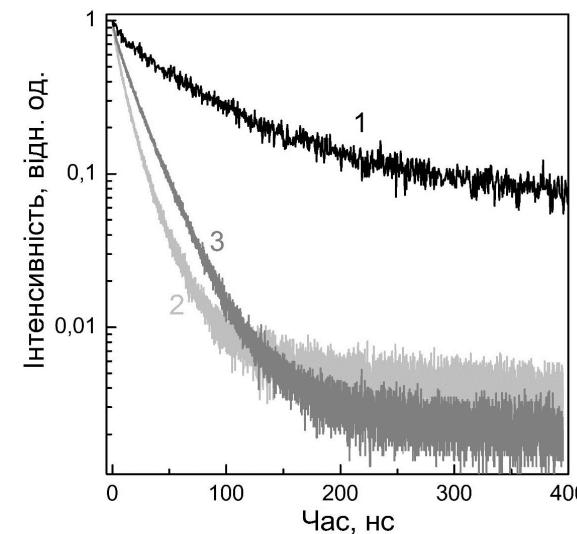


Рисунок 2.4 – Криві загасання люмінесценції, зняті у різних смугах люмінесценції нанокристалів оксиду церію (50 нм): 1 – 620 нм (77 К), 2 – 390 нм (293 К), 3 – 390 нм (77 К).

на 390 нм знаходяться у наносекундному діапазоні (15 нс за $T = 293 \text{ К}$ та 25 нс за $T = 77 \text{ К}$), що також є характерним саме для d-f переходів рідкісноземельних іонів [122]. На відміну смуги на 390 нм, часи загасання смуги з максимумом на 620 нм знаходяться у мікросекундному діапазоні.

Те, що смуга з максимумом на 390 нм обумовлена саме 5d - 4f люмінесценцією іонів Ce^{3+} , підтверджується і істотною залежністю інтенсивності цієї смуги від середовища високотемпературної обробки. Оскільки формування іонів Ce^{3+} , як було показано раніше в низці публікацій [29, 51], безпосередньо пов’язано з формуванням кисневих вакансій, вміст кисню в атмосфері обробки критичним чином впливає на вміст іонів Ce^{3+} в нанокристалі. Таким чином, при обробці в окиснювальному середовищі вміст іонів Ce^{3+} в нанокристалах є нехтовно малим, тоді як переход до нейтрального, і, тим більш, до відновного середовища стимулює формування кисневих вакансій, і, отже іонів Ce^{3+} .

Як вже зазначалося у главі 1, на сьогодні серед науковців немає єдиної думки щодо дефектної та електронної структури нанокристалів оксиду церію і найбільші дискусії наразі точаться щодо присутності або відсутності іонів Ce^{3+} в нестехіометричних нанокристалах у якості локальних домішкових центрів. Тоді як методи рентгенівської фотоелектронної спектроскопії та електронного парамагнітного резонансу чітко показали наявність окремих іонів Ce^{3+} [25, 26] (втім, ці результати пізніше знайшли критику у роботах [38, 39]), дослідження проведені за допомогою методів спектроскопії рентгенівського поглинання [39], показали відсутність іонів Ce^{3+} в якості локальних домішок у нанокристалах оксиду церію і делокалізацію електронної густини між іонами церію та кисню.

Загалом, розподіл електронної густини в системі $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ в нанокристалах оксиду церію залишається невирішеним питанням, що заважає будувати адекватні фізичні моделі електронної та дефектної структури нанокристалів. Наявність у спектрах люмінесценції нанокристалів оксиду церію d-f переходів, обумовлених іонами Ce^{3+} , присутніх у вигляді локальних домішок, дозволяє однозначно сказати, що при вивільненні кисню з нанокристалів, має місце локалізація електронної густини саме на іонах церію з переходом $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$.

2.2 Дефектні центри в нанокристалах оксиду церію та їх роль у формуванні властивостей нанокристалів

2.2.1 Комплекси $\text{Ce}^{3+}-V_o-\text{Ce}^{3+}$

У підрозділі 2.1 було показано, що іони Ce^{3+} присутні у нестехіометричних нанокристалах оксиду церію (CeO_{2-x}) у вигляді локальних домішкових центрів, що приводить до виникнення 5d - 4f люмінесценції іонів Ce^{3+} (390 нм). Формування іонів Ce^{3+} безпосередньо пов'язано з формуванням кисневих вакансій, які виступають в ролі зарядокомпенсуючих дефектів. При цьому навіть серед авторів, що погоджуються відносно присутності іонів Ce^{3+} в нанокристалах CeO_{2-x} в якості локальних центрів, існує дискусія щодо відносного розташування

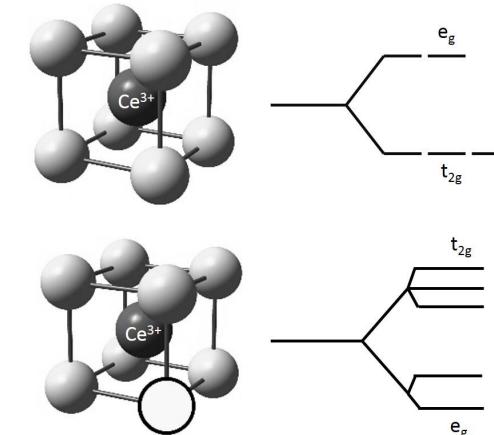


Рисунок 2.5 – Симетрія оточення іона Ce^{3+} і розщеплення 5d рівня енергії у разі формування кисневої вакансії поза першою координаційною сферою Ce^{3+} (оточення зберігає октаедричну симетрію (O_h)) або в першій координаційній сфері іона Ce^{3+} (симетрія оточення знижується до тетраедричної (C_{3v})).

іонів Ce^{3+} та відповідних їм кисневих вакансій. Так, у роботі [29] було показано, що процес формування кисневих вакансій в оксиді церію значно полегшується завдяки локалізації двох електронів, які залишаються при вивільненні кисню, на сусідніх іонах Ce^{4+} з переходом у Ce^{3+} , що приводить до формування комплексів $\text{Ce}^{3+}-V_o-\text{Ce}^{3+}$ (де V_o – киснева вакансія). Натомість, інші автори стверджують, що кисневі вакансії локалізуються поза першою координаційною сферою іона Ce^{3+} через те, що іонний радіус іона Ce^{3+} помітно більший, ніж для іона Ce^{4+} (іонні радіуси Ce^{4+} та Ce^{3+} дорівнюють 0,97 та 1,14 Å, відповідно), і, отже, киснева вакансія витісняється поза межі першої координаційної сфери [88].

Виходячи з того, відбувається формування кисневої вакансії у першій координаційній сфері іона Ce^{3+} чи за її межами, симетрія оточення іона церію змінюється різним чином (рис. 2.5).

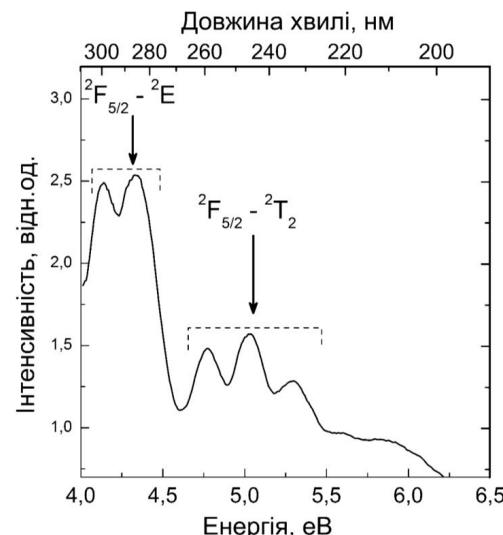


Рисунок 2.6 – Спектр збудження люмінесценції нанокристалів CeO_{2-x} (50 нм) після обробки в відновній атмосфері ($\lambda_{\text{пер}} = 390$ нм), отриманий з використанням синхротронного випромінювання на станції SUPERLUMI (Гамбург, Німеччина).

Як вже було зазначено вище, електронна структура як стехіометричного оксиду церію (CeO_2), так і нестехіометричного оксиду церію (CeO_{2-x}) раніше неодноразово досліджувалася методами теорії функціонала густини (density functional theory, DFT). Було показано, що в той час як для стехіометричного CeO_2 в забороненій зоні присутня тільки незаповнена підзона шириною близько 1 еВ, утворена $4f^0$ рівнями іонів Ce^{4+} , для нестехіометричного CeO_{2-x} в електронному спектрі виникає додаткова вузька смуга, обумовлена локальними $4f^l$ рівнями іонів Ce^{3+} на відстані близько 1,5 еВ від стелі валентної зони [112]. Таким чином 5d рівні іонів Ce^{3+} мають знаходитись поблизу дна зони провідності нанокристала.

Симетрія кристалічного оточення іона Ce^{3+} у нанокристалі CeO_{2-x} може бути визначена за характерним розщепленням 5d електронних станів

іона Ce^{3+} , яке, в свою чергу, визначається за спектрами збудження 5d - 4f люмінесценції. Спектр збудження відповідної смуги люмінесценції (390 нм) наведено на рис. 2.6. Було виявлено, що спектр збудження смуги з максимумом на 390 нм складається з п'яти спектральних ліній, які можна розділити на дві групи: перша група – дві низькоенергетичні лінії на 300 нм і 285 нм (4,1 еВ і 4,35 еВ, відповідно) та друга група – три лінії з більш високою енергією на 260 нм, 246 нм і 234 нм (4,77 еВ, 5,04 еВ і 5,3 еВ, відповідно).

Подібні спектри є характерними для $4f \rightarrow 5d$ переходів тривалентних РЗІ в умовах повного зняття виродження 5d рівня. При цьому характер розщеплення дозволяє визначити симетрію кристалічного оточення рідкісноземельного іона [123-125]. Так, якщо оточення іона має октаедричну симетрію (точкова група симетрії - O_h), має місце розщеплення 5d рівня на три низькоенергетичними і дві високоенергетичними компонентами (рис. 2.5). Така ситуація спостерігалася б у нестехіометричному CeO_{2-x} , якби мала місце нелокальна компенсація надлишкового негативного заряду, що виникає при заміні іона Ce^{4+} на іон Ce^{3+} . У цьому випадку можна було б стверджувати, що кисневі вакансії, які виступають в ролі зарядокомпенсиуючих дефектів у CeO_{2-x} , утворюються переважно поза першою координаційною сферою іона церію і симетрія оточення іона при переході $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ залишається незмінною. Спостережуване експериментально розщеплення на дві низькоенергетичні і три високоенергетичні компоненти відповідає більш низькій, тетраедричній симетрії (C_{3v}) (рис. 2.5). Зниження ступеня симетрії локального центру до C_{3v} можна очікувати в тому випадку, якщо зарядокомпенсиуючий дефект (киснева вакансія) утворюється в першій координаційній сфері іона Ce^{3+} .

Таким чином, можна говорити про те, що оптичний центр, який приводить до виникнення смуги люмінесценції на 390 нм, являє собою іон Ce^{3+} , в першій координаційній сфері якого знаходиться киснева вакансія. Розщеплення смуги люмінесценції на 390 нм, що спостерігається при 77 К, можна однозначно приписати розщепленню 2F електронного терму

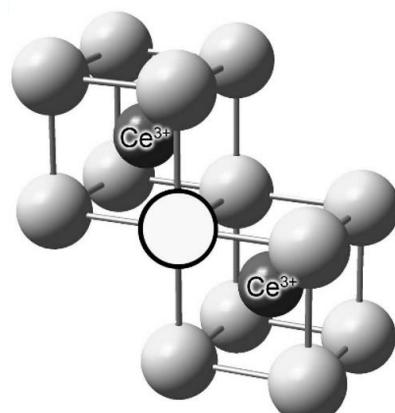


Рисунок 2.7 – Комpleкси $\text{Ce}^{3+}\text{-}\text{V}_\text{o}\text{-}\text{Ce}^{3+}$ (де V_o – киснева вакансія) в нанокристалах оксиду церію.

іона Ce^{3+} на $^2\text{F}_{5/2}$ і $^2\text{F}_{7/2}$, зумовленого спін-орбітальною взаємодією. Для оксидних кристалів значення даного розщеплення становить близько 2000 см^{-1} , що добре узгоджується з отриманими експериментальними даними (1900 см^{-1}).

Отриманий експериментально результат щодо розташування кисневих вакансій у першій координаційній сфері іонів Ce^{3+} добре узгоджується з розрахунками авторів [29], згідно до яких формування кисневих вакансій в оксиді церію значно полегшується завдяки локалізації двох електронів, які залишаються при вивільненні кисню, саме на сусідніх до кисневої вакансії іонах Ce^{4+} , які в результаті переходят у іони Ce^{3+} . Внаслідок цього формуються комплекси $\text{Ce}^{3+}\text{-}\text{V}_\text{o}\text{-}\text{Ce}^{3+}$ (де V_o – киснева вакансія) (рис. 2.7). Наведені вище результати свідчать про те, що в отриманих нанокристалах такі комплекси є найбільш характерним і розповсюдженим типом дефектів.

Локалізація електронів на незаповнених $4f^0$ рівнях іонів Ce^{4+} приводить до формування заповнених $4f^1$ станів, рівні енергії яких знаходяться на 1,5-2 еВ нижче дна $4f^0$ підзони. Таким чином, іони Ce^{3+} , що формуються при вивільненні кисню з наночастинки, дійсно являють собою локальні домішкові центри, які можуть проявляти себе у спектрах

люмінесценції. Авторами [29] було висунуто ідею, що саме формуванням таких комплексів можна пояснити як високий вміст кисневих вакансій в оксиді церію і його високу кисневу ємність, так і здатність нанокристалів до формування структури Ce_2O_3 С-типу (структурі, аналогічної структурі CeO_2 з 25% кисневих вакансій) у нанокристалах оксиду церію при зменшенні розміру нанокристалів до 2 нм і менше. Як буде показано у главі 3, саме той факт, що іони Ce^{3+} формуються у нанокристалах оксиду церію переважно у вигляді комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-}\text{V}_\text{o}\text{-}\text{Ce}^{3+}$ є одним з ключових факторів, що забезпечують унікальну антиоксидантну активність даних нанокристалів.

Таким чином, в нанокристалах оксиду церію формування іонів Ce^{3+} супроводжується формуванням кисневих вакансій, що разом з іонами Ce^{3+} утворюють комплекси $\text{Ce}^{3+}\text{-}\text{V}_\text{o}\text{-}\text{Ce}^{3+}$. Отже, інтенсивність люмінесценції (390 нм) може розглядатися як міра вмісту як іонів Ce^{3+} , так і комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-}\text{V}_\text{o}\text{-}\text{Ce}^{3+}$ в нанокристалах оксиду церію. Це дає можливість встановити вплив варіювання атмосфери високотемпературної обробки на вміст іонів Ce^{3+} та комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-}\text{V}_\text{o}\text{-}\text{Ce}^{3+}$ в досліджуваних нанокристалах. Тоді як після обробки в окиснювальному середовищі вміст іонів Ce^{3+} в нанокристалах є нехтово малим (оскільки малим є вміст кисневих вакансій), перехід до нейтрального, і, тим більш, до відновленого середовища, приводить до значного зростання вмісту іонів Ce^{3+} , і, відповідно інтенсивності люмінесценції з максимумом на 390 нм.

Наявність смуги люмінесценції, обумовленої $5d - 4f$ переходами іонів Ce^{3+} в нанокристалах оксиду церію дає можливість дослідити вплив розмірів нанокристалів на вміст іонів Ce^{3+} . Як зазначалося в главі 1, аномальне зростання параметру кристалічної гратки при зменшенні розмірів нанокристалів оксиду церію у низці робіт [20, 24] було приписано відповідному зростанню вмісту іонів Ce^{3+} . Згідно до даних, отриманих авторами [26] за допомогою методів рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, для нанокристалів оксиду церію розміром 30 нм частка іонів Ce^{3+} становить 17%, для нанокристалів розміром 6 нм вона збільшується до 29%, а для нанокристалів розміром 3 нм до 44%.

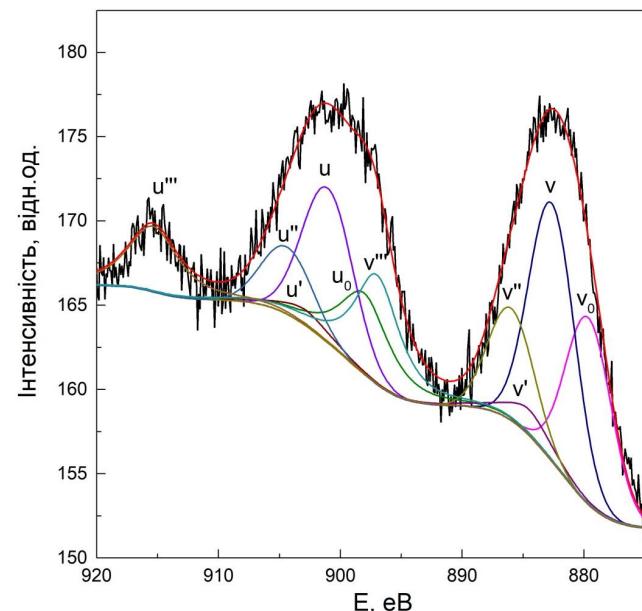


Рисунок 2.8 – Рентгеновський фотоспектр (РФС) нанокристалів CeO_{2-x} розміром 2 нм у діапазоні 870 – 920 нм (Ce 3d).

Дослідження методами спектроскопії енергетичних втрат електронів показали ще більші значення концентрації іонів Ce^{3+} : 12,6% для 12 нм, 15,6% для 7 нм та 53,7% для 5 нм наночастинок [126].

Дослідження, проведені методами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії для отриманих у даній роботі наночастинок, підтвердили результати [26] щодо високого вмісту іонів Ce^{3+} у нанокристалах оксиду церію. Так, для нанокристалів розміром 2 нм вміст іонів Ce^{3+} , що визначався за співвідношенням площ під максимумами Ce^{3+} та Ce^{4+} на спектрі РФС (рис. 2.8) склав близько 37% (положення відповідних максимумів наведені у табл. 2.1).

При цьому відомо, що методи рентгенівської фотоелектронної спектроскопії та спектроскопії енергетичних втрат електронів потребують високоенергетичного опромінення (рентгенівськими променями або електронним пучком) експериментальних зразків у вакуумних камерах, це

Таблиця 2.1 - Положення максимумів, що відповідають переходам за участі іонів Ce^{3+} та Ce^{4+} на спектрі РФС (рис.2.8).

	Ce 3d _{5/2}					Ce 3d _{3/2}				
	v ₀	v	v'	v''	v'''	u ₀	u	u'	u''	u'''
E, еВ	879,6	882,6	884,5	886,0	897,0	898,0	901,0	902,9	904,4	915,4
Іон	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺	Ce ⁴⁺

саме по собі може приводити до відновлення іонів Ce^{4+} до Ce^{3+} . Таким чином, ці методи можуть давати завищені результати щодо вмісту іонів Ce^{3+} в нанокристалах. Методи оптичної спектроскопії позбавлені цих недоліків і, отже, можуть давати більш коректні оцінки співвідношення іонів $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ у наночастинках.

Отримані в роботі результати (рис. 2.9) однозначно показують, що зменшення розміру нанокристалів оксиду церію від 50 нм до 2 нм дійсно приводить до значного зростання вмісту іонів Ce^{3+} в нанокристалах (приблизно в десять разів), що видно з відповідної зміни інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції та добре корелює з результатами, отриманими іншими авторами [22, 24]. При зменшенні розмірів нанокристалів також має місце зміщення максимуму смуги Ce^{3+} люмінесценції у довгохвильовий бік (390 нм для 50 нм наночастинок, 410 нм для 10 нм наночастинок та 430 нм для 2 нм наночастинок). Це зміщення можна пояснити зростанням параметру елементарної комірки, що, як було показано у низці публікацій [20-22], спостерігається при зменшенні розміру нанокристалів, та згідно до [23] може досягати до 7% (від 5,41 Å для об'ємних зразків до 5,61 Å для 1-2 нм наночастинок).

Як вже зазначалося, на сьогодні найбільш дискусійними питаннями щодо дефектної та електронної структури нанокристалів оксиду церію є: 1) наявність або відсутність іонів Ce^{3+} в нанокристалах оксиду церію у якості локальних домішкових центрів; 2) відносне розташування іонів Ce^{3+} та кисневих вакансій в нанокристалах; 3) залежність вмісту іонів Ce^{3+} (і, отже, кисневих вакансій) від розміру нанокристала. Застосування методів люмінесцентної спектроскопії до дослідження наявності, відносного розташування, та вмісту іонів Ce^{3+} в нанокристалах оксиду церію різних

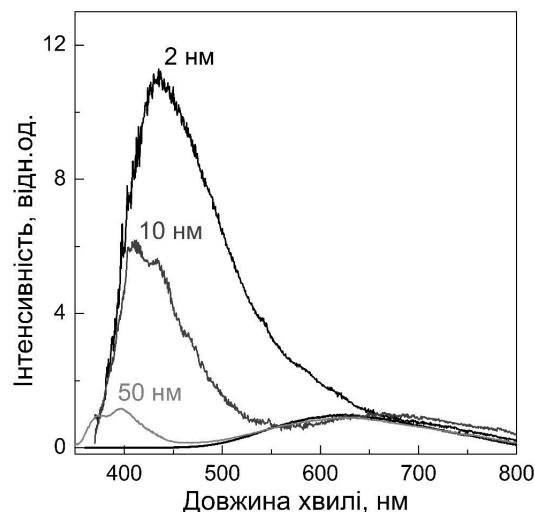


Рисунок 2.9 – Спектри люмінесценції нанокристалів CeO_{2-x} різного розміру (2 нм, 10 нм, 50 нм).

розмірів, дозволили однозначно підтвердити, що іони Ce³⁺ присутні в нанокристалах оксиду церію у якості локальних домішкових центрів, вони формують комплекси з кисневими вакансіями (Ce³⁺-V_o-Ce³⁺), і їх вміст збільшується як при переході від окиснюваної до відновної атмосфери, так і при зменшенні розміру нанокристала.

2.2.2 F⁰ – центри та комплекси з перенесенням заряду

У підрозділі 2.2.1 було встановлено природу смуги з максимумом на 390 нм на спектрах люмінесценції нанокристалів оксиду церію (рис. 2.3). В даному підрозділі буде розглянуто смугу з максимумом на 620 нм, яка також присутня на спектрах (рис. 2.3).

Спектр збудження смуги з максимумом на 620 нм наведено на рис. 2.10. На відміну від спектра збудження смуги на 390 нм, цей спектр складається з однієї широкої смуги (~ 4000 см⁻¹) з максимумом на 340 нм.

Подібна смуга раніше спостерігалася на спектрах збудження нанокристалів оксиду церію, активованих іонами Eu³⁺ і Sm³⁺ і була

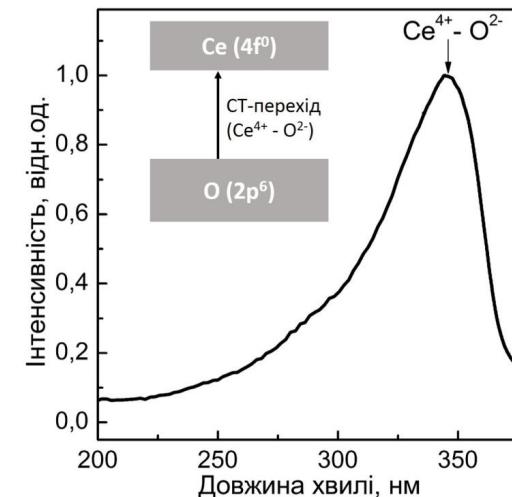


Рисунок 2.10 – Спектр збудження люмінесценції нанокристалів CeO_{2-x} (50 нм) після обробки в відновній атмосфері ($\lambda_{\text{реєстр}} = 620$ нм), отриманий з використанням синхротронного випромінювання на станції SUPERLUMI (Гамбург, Німеччина).

приписана переходу з перенесенням заряду Ce⁴⁺ - O²⁻ [127]. Раніше було показано [128], що в спектрах поглинання церійвмістких оксидних кристалів (зокрема, Sr₂CeO₄) спостерігаються переходи з перенесенням заряду (СТ-переходи) з іона кисню O²⁻ на іон церію Ce⁴⁺, які в ряді випадків можуть релаксувати у вигляді СТ-люмінесценції. СТ-люмінесценція спостерігається звичайно тільки за низьких температур, у той час як за кімнатної температури має місце безвипромінювальна релаксація.

В роботі [251] було показано, що в спектрах збудження як активованих, так і неактивованих нанокристалів CeO_{2-x} присутня широка смуга з максимумом на 340 нм, що відповідає переходу з перенесенням заряду з іона кисню на іон церію.

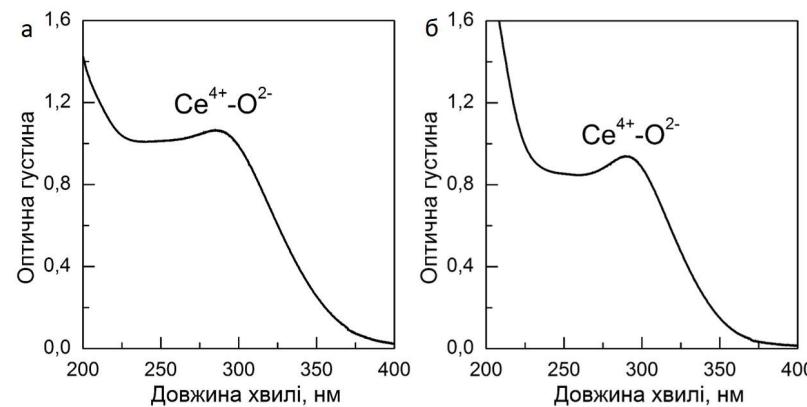


Рисунок 2.11 – Спектри поглинання колоїдних розчинів наночастинок оксиду церію розміром 2 нм (а) та 10 нм (б).

Положення смуги, що відповідає переходу з перенесенням заряду, в спектрі збудження можна наблизено оцінити за формулою Йоргенсена [130]:

$$\sigma (\text{см}^{-1}) \approx 30\,000 (\text{см}^{-1}) \cdot [\chi_{\text{opt}}(\text{X}) - \chi_{\text{opt}}(\text{M})], \quad (2.1)$$

де: $\chi_{\text{opt}}(\text{X})$ і $\chi_{\text{opt}}(\text{M})$ – оптичні електронегативності ліганда і металевого іона відповідно.

Для іонів кисню і церію $\chi_{\text{opt}}(\text{O}^{2-}) = 3,2 \text{ eV}$ і $\chi_{\text{opt}}(\text{Ce}^{4+}) = 2,1 \text{ eV}$, таким чином, $\sigma \approx 33\,000 \text{ см}^{-1}$ і $\lambda \approx 310 \text{ nm}$, що є близьким до експериментально отриманого значення (340 nm). Для Sr_2CeO_4 смуга з перенесенням заряду також спостерігалася в даному діапазоні ($\lambda_{\text{max}} = 335 \text{ nm}$) [128].

Ця ж смуга спостерігається і у спектрах поглинання водних розчинів колоїдних наночастинок оксиду церію (на рис. 2.11 наведені спектри поглинання колоїдних розчинів наночастинок розміром 2 нм та 10 нм). Зменшення розміру нанокристалів приводить до незначного зсуву смуги з перенесенням заряду у короткохвильовий бік, що може бути пояснено впливом квантово-розмірного ефекту на електронні стани нанокристалів.

Більш детальний аналіз смуги з максимумом на 620 nm показує, що вона складається з двох смуг, інтенсивності яких змінюються різним

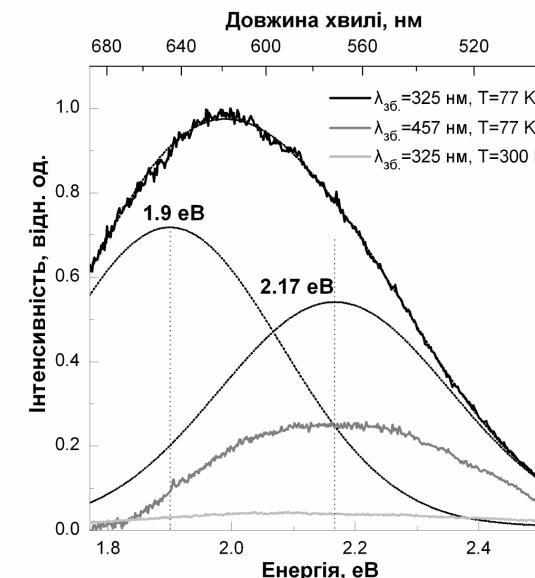


Рисунок 2.12 – Спектри люмінесценції нанокристалів CeO_{2-x} , оброблених в окиснювальному середовищі при $\lambda_{36} = 325 \text{ nm}$ і 457 nm , отримані за різних температур (77 K і 300 K) та апроксимація спектра люмінесценції при $\lambda_{36} = 325 \text{ nm}$ за допомогою гауссових контурів.

чином при варіюванні температури та довжини хвилі збуджуючого світла. Так, зростання температури з 77 K до 300 K приводить до зміщення максимуму люмінесценції при збудженні довжиною хвилі 325 nm з 620 nm до 570 nm, що свідчить про неоднорідний характер смуги на 620 nm (рис. 2.12).

Збудження $\lambda_{36} = 325 \text{ nm}$ (3,8 eV) відповідає переходу з перенесенням заряду $\text{O}2\text{p}^6 \rightarrow \text{Ce}4\text{f}^0$ в гратці оксиду церію, і зворотна релаксація збудженого стану може бути реалізована або за рахунок зворотного перенесення заряду (СТ - люмінесценція), або за рахунок люмінесценції дефектних станів (таких як F-центр). В роботах [119, 131] обговорювалася можливість як дефектної, так і СТ-люмінесценції для нанокристалів оксиду церію. Для того, щоб з'ясувати природу смуги

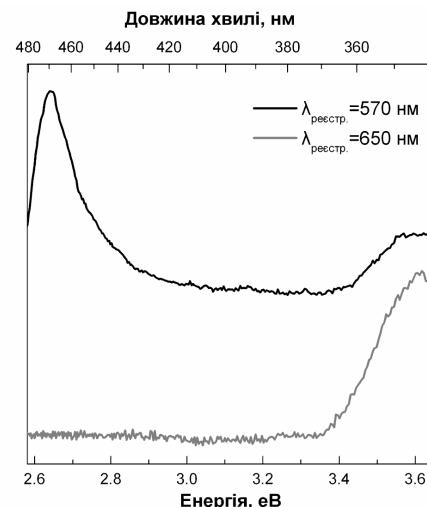


Рисунок 2.13 – Спектри збудження смуг люмінесценції на 570 нм і 650 нм в нанокристалах CeO_{2-x} оброблених в окиснювальному середовищі за $T = 77 \text{ K}$.

люмінесценції з максимумом на 620 нм, люмінесценція збуджувалась різними довжинами хвиль (457 нм, 488 нм і 532 нм).

При $\lambda_{3b} = 457$ нм за температури $T = 77$ К спектр люмінесценції складається зі смуги з максимумом на 570 нм (2,17 еВ), який збігається з максимумом люмінесценції при збудженні довжиною хвилі $\lambda_{3b} = 325$ нм за $T = 300$ К, і такі ж спектри люмінесценції спостерігаються при збудженні $\lambda_{3b} = 532$ нм і $\lambda_{3b} = 488$ нм (рис. 2.13). Смуга люмінесценції, отримана при збудженні довжиною хвилі $\lambda_{3b} = 325$ нм (77 К) може бути описана двома гаусовими контурами з максимумами на 1,9 еВ (650 нм) і 2,17 еВ (570 нм), положення останнього відповідає максимуму смуги, яка спостерігається при збудженні довжиною хвилі $\lambda_{3b} = 457$ нм. Таким чином, тоді як при збудженні довжиною хвилі $\lambda_{3b} = 325$ нм може збуджуватись як дефектна (570 нм), так і СТ – люмінесценція (650 нм), при збудженні довжиною хвилі $\lambda_{3b} = 457$ нм спостерігається тільки люмінесценція, обумовлена переходами між дефектними рівнями в забороненій зоні оксиду церію.

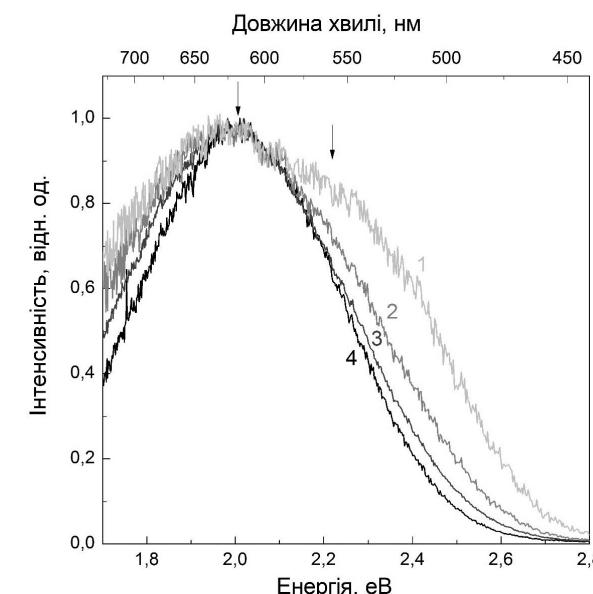


Рисунок 2.14 – Перерозподіл інтенсивностей люмінесценції дефектної смуги (570 нм) та смуги з перенесенням заряду (650 нм) у нанокристалах оксиду церію при варіюванні температури (1 – 180 К, 2 – 130 К, 3 – 80 К, 4 – 20 К). Спектри нормовані на інтенсивність смуги з перенесенням заряду (650 нм).

Спектри збудження отримані при реєстрації в обох смугах люмінесценції (570 нм і 650 нм) наведені на рис. 2.13.

Обидва спектри мають смугу, яка відповідає переходу з перенесенням заряду ($\sim 3,4$ eV), але спектр, отриманий при реєстрації на $\lambda_{\text{реєстр.}} = 570$ нм містить також смугу з максимумом на 470 нм (2,65 eV). На відміну від смуги люмінесценції з максимумом на 570 нм, смуга люмінесценції з максимумом на 650 нм не спостерігалась за будь-якого збудження в межах забороненої зони, і тому, ймовірно, обумовлена випромінювальною релаксацією у збудженному комплексі з перенесенням заряду $\text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-}$ (СТ-люмінесценцією). Високе значення стокового зсуву

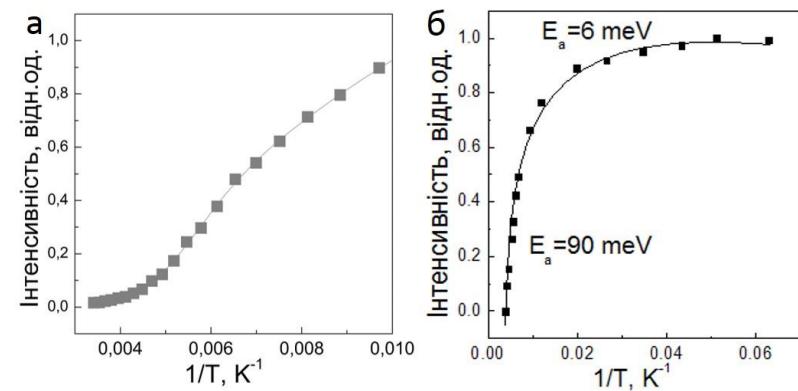


Рисунок 2.15 – Залежність інтенсивності смуги з перенесенням заряду (650 нм) (а) та дефектної смуги (570 нм) (б) від температури.

(більше 13000 cm^{-1}) і сильне температурне гасіння цієї смуги підтверджують це припущення.

Як вже зазначалося вище, процеси температурного гасіння для дефектної смуги (570 нм) та смуги люмінесценції з перенесенням заряду (650 нм) помітно відрізняються. З рис. 2.14 видно, що більш сильне температурне гасіння СТ-люмінесценції приводить до домінування у спектрах за високих температур (більше 180 К) смуги дефектної люмінесценції. За допомогою дослідження зміни інтенсивності смуг люмінесценції при варіюванні температури було визначено енергії активації температурного гасіння для обох смуг.

Температурна залежність інтенсивності обох смуг може бути описана формулою:

$$I = I_0(1 + B_1 e^{-E_1/kT} + B_2 e^{-E_2/kT}), \quad (2.2)$$

де E_1 і E_2 - енергії пасток першого та другого типу відповідно [129].

Апроксимація дозволяє визначити енергію активації температурного гасіння за низьких і високих температур. Для смуги з перенесенням заряду (650 нм) енергія активації становить 5 мeВ за низьких та 30 мeВ за

високих температур, для дефектної смуги (570 нм) ці значення становлять 6 мeВ та 90 мeВ, відповідно (рис. 2.15).

Значення енергії активації температурного гасіння дефектної смуги (570 нм) добре узгоджуються зі значеннями енергії активації температурного гасіння люмінесценції F^0 -центрів в нанокристалах оксиду церію, отриманих методом співсадження у роботі [119]. Крім того, максимум смуги люмінесценції, обумовленої F^0 -центраторами, визначений у роботі [119] (2,1 еВ) близький до максимуму смуги дефектної люмінесценції для досліджуваних нанокристалів (2,17 еВ). Таким чином, смуга люмінесценції з максимумом 570 нм найбільш ймовірно, обумовлена саме переходами F^0 -центрів ($F^{0*} \rightarrow F^0$). При цьому збуджені рівні F^0 -центрів (F^{0*}) мають знаходитись приблизно на 0,1 еВ нижче дна $4f^0$ підзони, що і обумовлює достатньо сильне температурне гасіння цієї смуги (яке, втім, є слабшим, ніж для смуги з перенесенням заряду).

Отже, при збудженні з перенесенням заряду з валентної зони у $4f^0$ підзону нанокристалів оксиду церію, релаксація енергії може відбуватися або шляхом люмінесценції з перенесенням заряду, або шляхом захоплення електрона кисневими вакансіями і випромінювальної релаксації отриманих в результаті F^0 -центрів. Дослідження процесів релаксації енергії електронних збуджень при реєстрації у смузі люмінесценції з перенесенням заряду (650 нм) та смузі F^0 -центрів (570 нм), показали, що динаміка електронних збуджень для цих переходів суттєво відрізняється.

На рис. 2.16 наведені криві загасання смуг люмінесценції з перенесенням заряду та F^0 -центрів (а і б, відповідно) при збудженні у смугу з перенесенням заряду (325 нм).

Обидві криві загасання є неекспоненційними і можуть бути апроксимовані гіперболічним законом (законом Бекереля) [132]:

$$I = I_0(1 + pt)^{-\alpha}, \quad (2.3)$$

де p і α - емпіричні параметри.

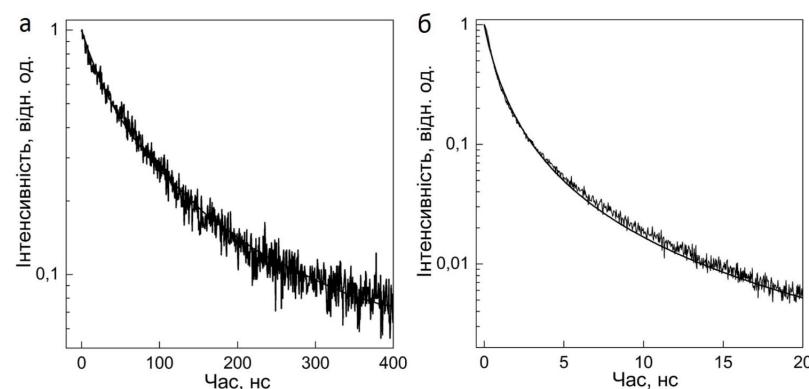


Рисунок 2.16 – Криві загасання люмінесценції смуги з перенесенням заряду (650 нм) (а) та дефектної смуги (570 нм) (б) для нанокристалів оксиду церію, оброблених в окиснювальному середовищі, $\lambda_{\text{зб.}} = 325$ нм.

Втім, параметри апроксимації p і α для цих смуг досить сильно відрізняються, в той час як для смуги з максимумом на 570 нм: $p = 0,83$ і $\alpha = 1,83$, для смуги з максимумом на 650 нм: $p = 0,02$ і $\alpha = 1,17$. Також видно, що тоді як час загасання дефектної смуги (570 нм) становить декілька наносекунд, час загасання люмінесценції з перенесенням заряду (650 нм) значно довший і становить близько 150 нс. Ці результати не можуть бути пояснені різною глибиною залягання відповідних рівнів відносно $4f^0$ підзони, оскільки, як було показано з аналізу температурного гасіння обох смуг люмінесценції, енергія активації температурного гасіння для смуги F^0 -центрів є вищою за відповідну енергію для смуги люмінесценції з перенесенням заряду (90 мeВ та 30 мeВ, відповідно), отже можна було очікувати, що час життя люмінесценції з перенесенням заряду буде меншим.

Можна припустити, що довгий час життя збудження з перенесенням заряду обумовлений високою мобільністю цього збудження. І дійсно, як було показано в [132], такий тип кривих загасання спостерігається, коли ймовірність захоплення і повторного вивільнення збудження є значною. Відповідно до [133], значення параметру $\alpha = 1,17$, яке спостерігалося для

люмінесценції з перенесенням заряду, відповідає ≈ 25 актам захоплення і повторного вивільнення на один акт випромінювання, в той час як при $\alpha = 1,83$ (смуга люмінесценції F^0 -центрів) ймовірність захоплення і повторного вивільнення повинні бути приблизно рівними ($P_{\text{зах.}}/P_{\text{випр.}} \approx 1$).

Таким чином, збудження з перенесенням заряду характеризується високою ймовірністю перезахоплення, в той час як ймовірність перезахоплення збудження, що відповідає смузі на 570 нм істотно нижче. Кілька актів захоплення та повторного вивільнення повинні розглядатися як доказ наявності дрібних пасток поблизу дна $4f^0$ підзони. В ролі таких пасток не можуть виступати F^0 -центри, оскільки в цьому разі повинно було б спостерігатися зростання інтенсивності люмінесценції на 570 нм на початковій стадії кривої загасання (внаслідок перенесення енергії від комплексів з перенесенням заряду). Оскільки цього не спостерігається, електронні пастки мають формувати незалежну підсистему. Для дослідження наявності або відсутності електронних пасток, глибини залягання та природи цих пасток було використано методи термолюмінесцентного аналізу.

2.2.3 Електронні пастки

Значна кількість актів перезахоплення збудження з перенесенням заряду, показана у попередньому підрозділі, може бути обумовлена наявністю дрібних електронних пасток нижче дна $4f^0$ підзони. Дослідження підсистеми електронних пасток здійснювалось за допомогою методів термостимульованої люмінесценції (ТСЛ). Методика ТСЛ полягає у тому, що люмінофор більш-менш тривалий час збуджують, щоб заповнити пастки носіями заряду, після припинення збудження люмінофор починають поступово нагрівати, вимірюючи інтенсивність світіння, яке в цьому випадку називають термолюмінесценцією. Підтримуючи швидкість нагріву постійною, отримують криву залежності інтенсивності термолюмінесценції від температури, так звану криву термолюмінесценції. Максимуми на цій кривій відповідають певним

пасткам, звільнення електронів з яких за температури, що відповідає максимуму термопровідності, відбувається з найбільшою швидкістю.

Появі максимумів на кривих ТСЛ можна дати таке пояснення. На початку процесу спустошення пасток даної глибини інтенсивність термолюмінесценції зростає приблизно пропорційно глибині пастки, бо концентрація заповнених електронами пасток і іонізованих центрів світіння мало змінюється.

$$I(t) = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{\kappa T}\right) \quad (2.4)$$

Після виходу з пасток більшої частини електронів інтенсивність люмінесценції падає внаслідок зменшення кількості електронів, які вивільнюються в одиницю часу.

З такого опису процесу термolumінесценції випливає один з методів визначення глибини пасток [134]. Цей метод визначення глибини пасток заснований на тому, що хід кривої в нижній частині низькотемпературної частини максимуму термolumінесценції повинен відповісти залежності

$$\ln I = -\frac{E_a}{kT} + \text{const}$$

, звідки можна знайти енергію активації E_a .

Очевидно, що чим більше глибина пастки Е, тим за більш високих температур проявляється відповідний максимум на кривій термоловіннесценції. Інтегральна інтенсивність максимуму ТСЛ (площа під максимумом) характеризує густину електронних станів, з яких звільняються електрони, або, інакше кажучи, концентрацію центрів захоплення відповідного типу.

На рис. 2.17 наведені криві ТСЛ нанокристалів оксиду церію після обробки у відновній атмосфері. Реєстрація термолюмінесцентного сигналу відбувалася в максимумі смуги F^0 -центрів (570 нм) і в максимумі смуги люмінесценції комплексу з перенесенням заряду $Ce^{4+}-O^{2-}$ (620 нм) після опромінення нанокристалів CeO_{2-x} випромінюванням He-Cd лазера (довжина хвилі збудження 325 нм) протягом 15 хвилин.

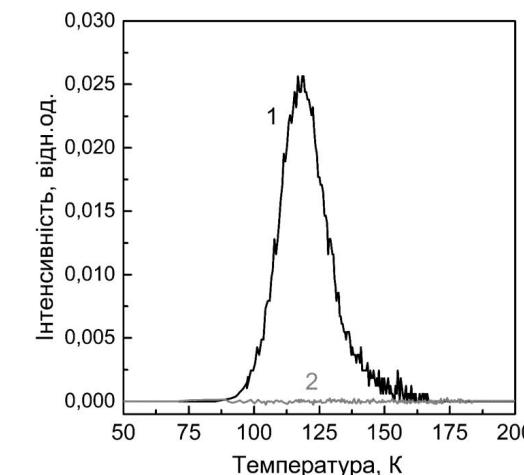


Рисунок 2.17 - Крива ТСЛ нанокристалів CeO_{2-x} , оброблених у відновному середовищі при реєстрації в різних смугах люмінесценції: 1 - смуга люмінесценції з перенесенням заряду (650 нм), 2 - смуга люмінесценції F^0 -центрів (570 нм).

Як видно, на кривій ТСЛ для нестехіометричних по кисню нанокристалів оксиду церію присутній один пік з максимумом близько 120 К.

Наявність на кривій термостимульованої люмінесценції одного максимуму свідчить про наявність в енергетичній структурі нанокристалів CeO_{2-x} електронних пасток одного типу. При цьому рекомбінація носіїв заряду з цих пасток відбувається через смугу з перенесенням заряду $\text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-}$ (620 нм). Таким чином, можна зробити висновок, що комплекси з перенесенням заряду $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ є ефективними центрами рекомбінації звільнених носіїв заряду, які термічно переносяться в $4f^0$ підзону перед випромінювальною рекомбінацією. Максимуми на кривій термостимульованої люмінесценції для нестехіометричних нанокристалів оксиду церію при реєстрації в смузі люмінесценції F^0 -центрів (570 нм) відсутні.

Форма максимумів термolumінесценції і методи розрахунку енергетичних параметрів пасток визначаються типом кінетики

рекомбінаційних процесів. Для кінетики мономолекулярного процесу ТСЛ (кінетика першого порядку) ймовірність рекомбінації вільного носія заряду набагато більше ймовірності повторного захоплення. У разі кінетики першого порядку інтенсивність термолюмінесценції визначається наступним виразом:

$$I(T) = n_0 \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \exp\left[-(s/\beta) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{kT'}\right) dT'\right] \quad (2.5)$$

де: n_0 – початкова концентрація захоплених пасткою носіїв заряду;

β – швидкість нагріву;

s – частотний фактор для кінетики першого порядку.

Якщо перезахоплення на пастках домінує, то процес термостимульованої люмінесценції буде описуватися кінетикою другого порядку (бімолекулярною кінетикою). У разі кінетики другого порядку інтенсивність ТСЛ буде визначатися наступним виразом:

$$I(T) = n_0^2 \cdot s' \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) / \left[1 + (n_0 \cdot s' / \beta) \cdot \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{kT'}\right) dT' \right]^2 \quad (2.6)$$

де s' – частотний фактор для кінетики другого порядку.

Порядок кінетики процесу термолюмінесценції може бути визначений за формою кривої ТСЛ зі співвідношення: $l = S_m / S_0$, де S_m – площа максимуму з боку високих температур; S_0 – загальна площа максимуму ТСЛ [135]. Значення $l = 0,38$ відповідає кінетиці першого порядку, $l = 0,52$ – другого порядку. Для нанокристалів оксиду церію значення l для максимуму на кривій термовисвічування з максимумом 120 К становить порядку 0,54. Значення $l = 0,54$ говорить про те, що термостимульована люмінесценція нанокристалів оксиду церію описується кінетикою другого порядку (бімолекулярною кінетикою). Звісно випливає, що ймовірність повторного захоплення електронів пастками набагато більше ймовірності рекомбінації.

Знаючи порядок кінетики, можна визначити такий енергетичний параметр пасток збудження, як глибина залягання або енергія активації. Виходячи з порядку кінетики термостимульованих процесів у нанокристалах оксиду церію для розрахунку енергії активації пасток збудження найбільш коректно застосовувати метод, який враховує як положення максимуму термолюмінесценції, так і його форму, тому був обраний метод аналізу початкової ділянки кривої. Як було сказано вище, початкова частина зростання кривої термолюмінесценції експоненційно залежить від температури, звідки видно, що якщо температура, до якої нагрівається зразок, досить низька, щоб кількість звільнених електронів можна було вважати приблизно постійною (тобто має місце дуже слабке спускання рівнів пасток носіїв заряду), то теорію можна застосовувати незалежно від порядку кінетики.

Таким чином, область початкового зростання кривої в координатах $\ln(I)$ до $1/T$ повинна мати вигляд прямої лінії, де з нахилу прямої: $-E_a/k$ можна знайти енергію активації E_a . Очевидно, що метод «пачаткового зростання» може бути використаний тільки в таких випадках, коли максимуми термолюмінесценції чітко визначені і чітко розділені між собою. У разі нанокристалічного оксиду церію цей метод можна застосовувати в повній мірі, оскільки на кривій термостимульованої люмінесценції присутній тільки один максимум.

Для визначення глибини електронних пасток були досліджені криві ТСЛ нанокристалів оксиду церію, оброблених у відновному та окиснювальному середовищах після опромінення He-Cd лазером (довжина хвилі збудження 325 нм) протягом 15 хвилин. Криві ТСЛ наведено на рис. 2.18. Як видно з рисунку, на кривій термолюмінесценції присутній лише один максимум незалежно від кисневої стехіометрії. Положення цього максимуму збігається для нанокристалів, оброблених у різних середовищах, відрізняється тільки інтегральна інтенсивність максимуму. Виходячи з цього, можна зробити висновок, що природа дефектів, які обумовлюють появу максимуму термолюмінесценції, збігається для нанокристалів оксиду церію, оброблених у відновному та

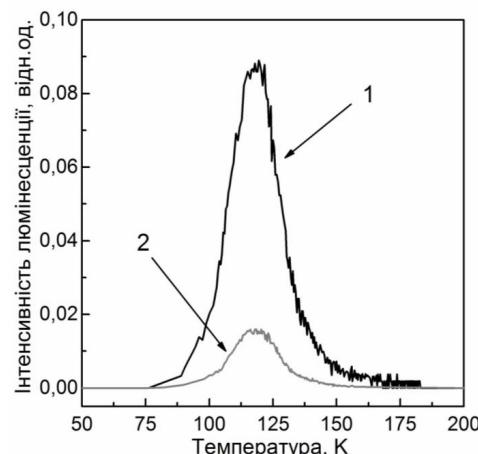


Рисунок 2.18 – Криві ТСЛ нанокристалів CeO_{2-x} , оброблених у відновному (1) та окиснювальному (2) середовищах. Реєстрація ТСЛ здійснювалася в смузі з перенесенням заряду $\text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-}$ (650 нм).

окиснювальному середовищах. Збільшення інтегральної інтенсивності смуги термолюмінесценції при збільшенні дефіциту кисню у нанокристалах CeO_2 дозволяє зробити висновок, що природа смуги на кривій термовисвічування пов'язана з кисневими вакансіями.

Енергія активації електронних пасток була визначена методом аналізу початкових ділянок максимумів термолюмінесценції. Відповідно до цього методу, початкова частина підйому кривої термолюмінесценції експоненційно залежить від температури. Таким чином, область початкового зростання кривої в координатах $\ln(I)$ до $1/T$ повинна мати вигляд прямої лінії, де нахил прямої: $-E_a/k$, звідки легко можна знайти енергію активації E_a (рис. 2.19).

Розраховане значення глибини пасток склало 0,21 еВ для нанокристалів, оброблених в окиснювальному середовищі і 0,19 еВ для нанокристалів, оброблених у відновному середовищі. Близькі значення енергії активації електронних пасток підтверджують припущення про те,

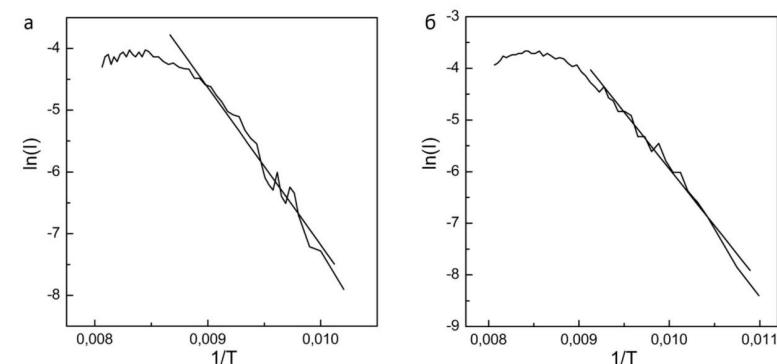


Рисунок 2.19 – Розрахунок енергії активації електронних пасток методом аналізу початкових ділянок максимумів термолюмінесценції для нанокристалів оксиду церію, оброблених у окиснювальному (а) та відновному (б) середовищах.

що природа цих пасток для нанокристалів оксиду церію, оброблених в відновному та окиснювальному середовищах, збігається.

Енергія активації термолюмінесценції (200 мeВ) вище, ніж енергія активації термічного гасіння смуги на 570 нм (90 мeВ), тому електронні пастки, як вже зазначалося вище, не можуть бути обумовленими F^0 -центраторами. Втім, ці значення енергії активації є досить близькими до глибини залягання рівнів F^+ -центрів, розрахованої у [119], що дозволяє зв'язати ці електронні пастки саме з F^+ -центраторами.

Отже, перехід великого числа іонів Ce^{4+} до Ce^{3+} пов'язаний з активізацією процесів видалення кисню з поверхні нанокристалів оксиду церію в процесі обробки в відновному середовищі. Видалення кожного іона кисню супроводжується утворенням кисневих вакансій, які можуть захоплювати електрони. За умов обробки у відновному середовищі кількість кисневих вакансій зростає і їх присутність призводить до значної модифікації процесів релаксації енергії збудження. В результаті захоплення кисневими вакансіями електронів з 4f⁰ підзони формуються F^0 -центри, що можуть відігравати роль як люмінесцентних центрів (що

було показано у підрозділі 2.2.2), так і електронних пасток (що було показано у цьому підрозділі).

Інтенсивність максимуму термolumінесценції нанокристалів оксиду церію, оброблених в відновному середовищі ~ в 5 разів більше, ніж нанокристалів оксиду церію, оброблених в окиснювальному середовищі в зв'язку зі значно більшим високим вмістом кисневих вакансій в нанокристалах оксиду церію, оброблених в відновному середовищі. Втім, як видно зі спектрів люмінесценції та кривих термolumінесценції, навіть після обробки в окиснювальному середовищі, в нанокристалах присутня певна концентрація кисневих вакансій, які можуть утворювати F^0 та F^+ -центри. Це може бути обумовлено, зокрема, відносно малою енергією формування кисневих вакансій в нанокристалах оксиду церію.

2.2.4 Схема рівнів енергії для стехіометричних та нестехіометричних за киснем нанокристалів оксиду церію

Узагальнюючи результати експериментальних досліджень проведених у цій главі, можна зробити висновок, що перехід від стехіометричних до нестехіометричних за киснем нанокристалів оксиду церію приводить до суттєвої зміни як дефектної структури, так і електронних властивостей нанокристалів, що безпосередньо впливає на люмінесцентні характеристики нанокристалів. Видалення кисню з поверхні нанокристала при обробці у відновному середовищі супроводжується формуванням кисневих вакансій та захопленням електронів, що залишаються при вивільненні кисню або іонами Ce^{4+} або тими самими кисневими вакансіями, що проявляється в появі низки нових смуг на спектрах люмінесценції нанокристалів оксиду церію.

Схема рівнів стехіометричного за киснем оксиду церію добре відома. Оксид церію (CeO_2) має ширину забороненої зони близько 6 eV [112]. На 3,15 eV вище стелі валентної зони розташована вузька (1 eV) підзона, яка обумовлена $4f^0$ станами іонів Ce^{4+} .

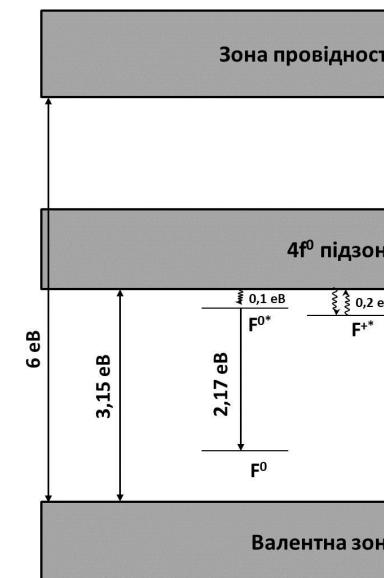


Рисунок 2.20 – Схема рівнів енергії для нанокристалів оксиду церію після обробки в окиснювальному середовищі (низький ступінь кисневої нестехіометрії), показані рівні дефектів, пов'язаних з F -центраторами.

Узагальнення отриманих експериментально результатів дозволило побудувати загальну схему рівнів енергії для нанокристалів CeO_{2-x} з різним ступенем кисневої нестехіометрії (рис. 2.20 та 2.21).

Після обробки в окиснювальній атмосфері (рис. 2.20) нанокристали не є повністю стехіометричними за киснем, про що свідчить як наявність смуг люмінесценції, обумовлених F^0 -центраторами, так і присутність максимумів, обумовлених електронними пастками, що відносяться до F^+ -центрів, на кривих термостимулюваної люмінесценції. Аналіз процесів температурного гасіння смуги люмінесценції F^0 -центрів показав, що їх збуджені рівні знаходяться на 0,1 eV нижче $4f^0$ підзоної, тоді як аналіз кривих ТСЛ дозволив визначити, що рівні F^+ -центрів, що утворюють електронні пастки для збудження з перенесенням заряду в структурі оксиду церію, знаходяться на 0,2 eV нижче $4f^0$ підзоної, що, в свою чергу,

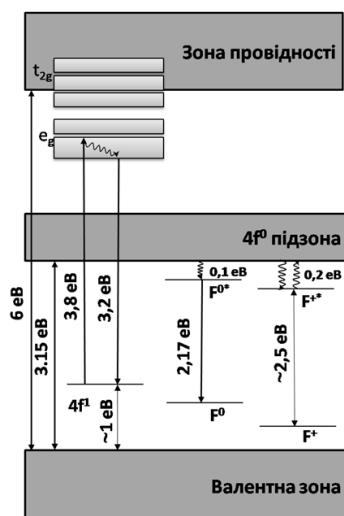


Рисунок 2.21 – Схема рівнів енергії для нанокристалів оксиду церію після обробки у відновному середовищі (високий ступінь кисневої нестехіометрії), показані позиції $4f$ і $5d$ рівнів іонів Ce^{3+} в забороненій зоні і рівні дефектів, пов'язаних з F -центраторами. Положення $4f^1$ рівня було узято з [112], положення основного рівня F^+ -центрів – з [119].

приводить до значної кількості активів перезахоплення збуджень з перенесенням заряду за час життя збудження.

Переход іонів з Ce^{4+} в Ce^{3+} та формування комплексів $\text{Ce}^{3+}-\text{V}_o-\text{Ce}^{3+}$ при обробці нанокристалів в окиснювальному середовищі або не спостерігається зовсім, або (що є більш імовірним) вміст цих комплексів є настільки малим, що смугу $5d \rightarrow 4f$ люмінесценції іонів Ce^{3+} неможливо експериментально виявити на спектрах люмінесценції.

Після обробки у відновному середовищі (рис. 2.21) ступінь кисневої нестехіометрії нанокристалів значно зростає, що приводить до появи нових смуг на спектрах люмінесценції.

Раніше у теоретичних та експериментальних дослідженнях різних авторів було встановлено, що для нестехіометричних за киснем нанокристалів оксиду церію переход частини іонів з Ce^{4+} у Ce^{3+} приводить

до розщеплення $4f^0$ зони на дві підзони – заповнену ($4f^1$) і порожню ($4f^0$) [112, 136-137]. Відстань між валентною зоною і $4f^1$ зоною за даними різних авторів становить близько 0,7-1 еВ [136] або 1,2-1,5 еВ [112, 137]. Це дає можливість використати отримані в даній роботі експериментальні дані для визначення положення $5d$ рівнів на схемі рівнів енергії.

Аналіз спектрів люмінесценції та спектрів збудження люмінесценції, а також кривих загасання, наведений в розділі 2.1, показав, що смуга люмінесценції з максимумом на 390 нм для нанокристалів оксиду церію, оброблених в відновному середовищі, обумовлена $5d \rightarrow 4f$ люмінесценцією іонів Ce^{3+} . В свою чергу зі спектрів збудження цієї смуги можна визначити відносне положення $5d$ рівнів енергії іонів Ce^{3+} на загальній схемі рівнів енергії. Якщо припустити, що дані, наведені у роботі [112] вірні, і беручи до уваги дані, отримані з спектрів збудження, найнижча компонента $5d^1$ повинна знаходитись на 3,8 еВ вище основного $4f^1$ рівня, тому найнижча $5d^1$ компонента Ce^{3+} іонів знаходиться на ~ 1 еВ нижче дна зони провідності. Подібне положення збуджених $5d$ станів відносно зони провідності повинно приводити до помітного температурного гасіння Ce^{3+} люмінесценції і може бути однією з причин того, що інтенсивність люмінесценції Ce^{3+} іонів є відносно низькою у порівнянні з іншими кристалічними матрицями, активованими іонами Ce^{3+} .

Вміст кисневих вакансій в нанокристалах оксиду церію, оброблених у відновному середовищі, є помітно більшим, ніж при обробці в окиснювальному середовищі. Ці кисневі вакансії як і іони Ce^{4+} можуть захоплювати електрони, формуючи F^0 або F^+ центри, які також формують окремі люмінесцентні центри або відіграють важливу роль у динаміці релаксації електронних збуджень в отриманих нанокристалах. Положення цих рівнів на схемі для нанокристалів, отриманих після обробки у відновному середовищі є таким самим, як і для нанокристалів, отриманих після обробки у відновному середовищі.

2.3 Вплив введення домішкових іонів на формування дефектної структури нанокристалів змішаних оксидів (CeO_2 - ZrO_2 , CeO_2 - Y_2O_3 , CeO_2 - Tb_2O_3 , CeO_2 - Eu_2O_3)

2.3.1 Вплив введення неізовалентних іонів на процеси формування люмінесценційних центрів в нанокристалах оксиду церію

Введення тривалентних домішкових іонів в оксид церію приводить до формування додаткових кисневих вакансій, необхідних для компенсації надлишкового негативного заряду. Відносне положення кисневих вакансій та рідкісноземельних іонів у нанокристалах оксиду церію з домішковими іонами досліджено нещодавно в кількох роботах [105, 138]. У роботі [88] теоретично було показано, що для іонів з радіусом, меншим за радіус іонів Gd^{3+} , вакансії кисню знаходяться переважно в першій координаційній сфері рідкісноземельного іона, тоді як для іонів з радіусом, більшим за радіус іона Gd^{3+} (таких як іони Eu^{3+}) кисневі вакансії знаходяться за межами першої координаційної сфери рідкісноземельного іона. В даній роботі відносне розташування кисневих вакансій та домішкових іонів в нанокристалах оксиду церію досліджувалось за допомогою методів оптичної спектроскопії.

Вплив введення в нанокристали неізовалентних іонів на їх дефектну структуру та люмінесценційні властивості буде розглянуто на прикладі нанокристалів змішаних церій-ітрієвих оксидів ($\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$). Церій-ітрієвий оксид відомий як іонний провідник, який широко використовується зокрема в твердотільних оксидних паливних елементах (solid oxide fuel cells) в якості електроліту. Дані щодо оптимальних концентрацій ітрію в даному матеріалі помітно відрізняються у різних авторів, так в [82] було показано, що заміна частини іонів Ce^{4+} на іони Y^{3+} приводить до зростання електропровідності матеріалу тільки при малих концентраціях домішкових іонів (до 1 ат.%), тоді як автори [87] стверджують, що оптимальні концентрації знаходяться в межах ~20 ат.%.

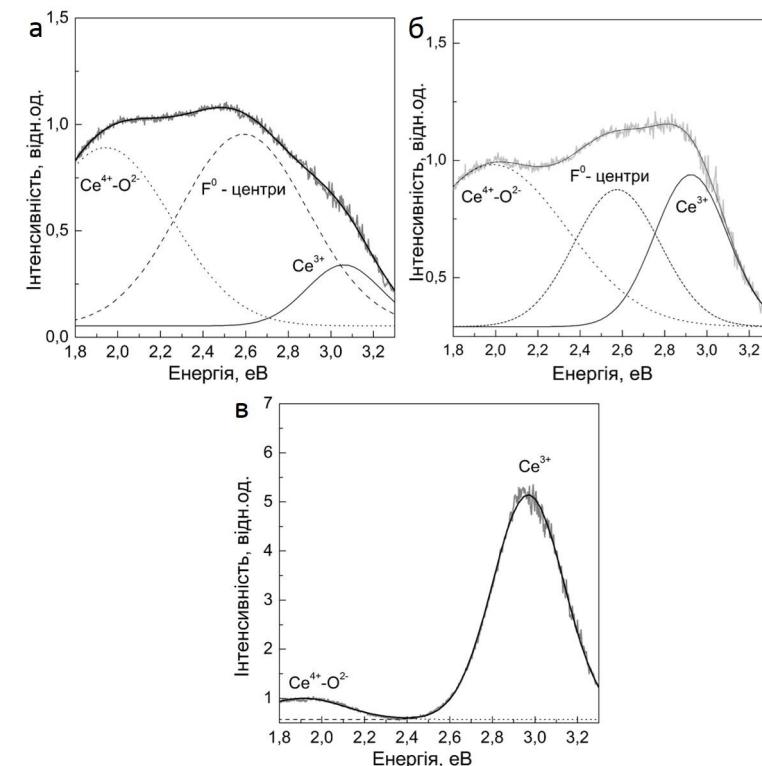


Рисунок 2.22 - Спектри люмінесценції нанокристалів CeO_2 - Y_2O_3 ($T = 10 \text{ K}$) з різним вмістом ітрію: а) 1 ат.%; б) 3 ат.%; в) 10 ат. %.

Залежність співвідношення інтенсивностей смуг $5d \rightarrow 4f$ люмінесценції іонів Ce^{3+} та F^0 -центрів від вмісту кисневих вакансій відкриває можливість дослідження процесів формування кисневих вакансій в нанокристалах $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ за допомогою методів люмінесценційної спектроскопії.

Всі смуги, які спостерігаються в спектрі люмінесценції оксиду церію ($5d \rightarrow 4f$ люмінесценція іонів Ce^{3+} , переходи F^0 -центрів і СТ - люмінесценція) присутні також і в спектрах змішаних оксидів, проте співвідношення їх інтенсивностей для змішаного церій-ітрієвого оксиду відрізняється, що говорить про вплив введення домішкових іонів на

співвідношення концентрацій оптичних центрів різних типів. На рис. 2.22 наведено спектри люмінесценції нанокристалів змішаних церій-ітрієвих оксидів $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ з концентраціями іонів ітрію, рівними 1, 3 і 10 ат. % за температури 10 К після високотемпературної обробки у вакуумі.

Спектр люмінесценції змішаних нанокристалів $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ складається з трьох смуг з максимумами на 420 нм (3 еВ), 480 нм (2,6 еВ) і 630 нм (1,97 еВ), які обумовлені $5d \rightarrow 4f$ переходами іонів Ce^{3+} , F^0 -центраторами та СТ-люмінесценцією, відповідно. Зі збільшенням концентрації іонів ітрію спостерігається зростання інтенсивності смуги люмінесценції, обумовленої $5d \rightarrow 4f$ переходами іонів Ce^{3+} . При концентрації іонів ітрію 1 ат.% інтенсивність смуги, обумовленої F^0 -центраторами максимальна, тоді при подальшому зростанні концентрації її інтенсивність знижується. При концентраціях іонів ітрію близько 10 ат.% смуга, обумовлена F^0 -центраторами не спостерігається. При цьому смуга на 420 нм, обумовлена $5d \rightarrow 4f$ переходами іонів Ce^{3+} , монотонно зростає в усьому діапазоні концентрацій ітрію від 1 до 10 ат.%.

При заміщенні іонів Ce^{4+} неізовалентними їм іонами Y^{3+} в нанокристалі має місце формування відповідних концентрацій зарядокомпенсуючих дефектів (кисневих вакансій). Оскільки кисневі вакансії необхідні як для формування F^0 -центрів ($\text{V}_o + 2e^-$), так і для компенсації надлишкового заряду іонів Ce^{3+} шляхом зв'язування вакансій в комплекси $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Ce}^{3+}$ і $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Y}^{3+}$ (рис. 2.23), залежність вмісту F^0 -центрів від концентрації іонів Y^{3+} можна пояснити тим, що при малих концентраціях (порядку 1 ат.%) кисневі вакансії переважно захоплюють електрони і формують F^0 -центрі, тоді як при великих концентраціях основним типом дефектів є комплекси $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Y}^{3+}$ та $\text{Y}^{3+}\text{-V}_o\text{-Y}^{3+}$.

Оскільки при великих концентраціях іонів ітрію, вміст комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Ce}^{3+}$ є значно меншим, ніж комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Y}^{3+}$, концентрація іонів Ce^{3+} в нанокристалах є пропорційною до концентрації іонів Y^{3+} , тобто досягає до 10 ат.% при відповідній концентрації іонів Y^{3+} , чим і пояснюється значне зростання інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції. Подібне

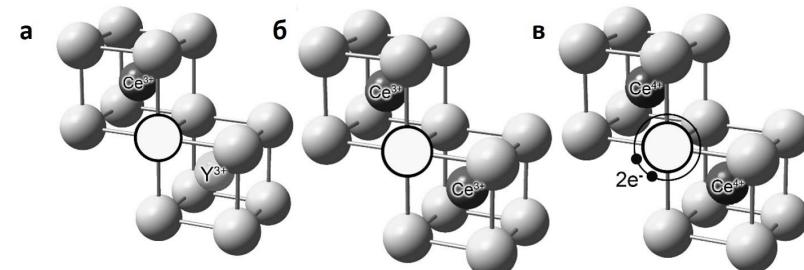


Рисунок 2.23 – Основні типи дефектних центрів в нанокристалах $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$: а) комплекси $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Y}^{3+}$; б) комплекси $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Ce}^{3+}$; в) F^0 – центри.

зростання інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції при збільшенні концентрації домішкових іонів спостерігалося і при введенні інших домішкових неізовалентних іонів (Tb^{3+} , Eu^{3+}) внаслідок того, що при великих концентраціях неізовалентної домішки найбільш розповсюдженим типом дефектів були комплекси $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Re}^{3+}$ (де $\text{Re} = \text{Tb}, \text{Eu}$).

2.3.2 Вплив введення ізовалентних іонів на процеси формування люмінесцентних центрів в нанокристалах оксиду церію

Вплив введення ізовалентних іонів на дефектну структуру та люмінесцентні властивості нанокристалів оксиду церію було розглянуто на прикладі нанокристалів змішаних церій-цирконієвих ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) оксидів.

Змішані церій-цирконієві оксиди ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) привертують велику увагу дослідників як перспективні матеріали для розробки накопичувачів кисню при використанні разом з металевими катализаторами [139, 140]. Висока киснева ємність церій-цирконієвих оксидів дозволяє їм накопичувати та вивільняти високі концентрації кисню, що дозволяє зменшувати коливання вмісту кисню у середовищі під час циклу роботи металевого катализатора.

Церій-цирконієві оксиди, зокрема, широко використовуються в автомобільних конвертерах, які дозволяють одночасно усувати оксид вуглецю, оксид азоту та незгорілі вуглеводні [141]. Раніше було показано, що заміна частини іонів Ce^{4+} на Zr^{4+} (до 40%) приводить до збільшення вмісту кисневих вакансій в оксиді церію, що приводить до відповідного зростання кисневої ємності матеріалу. Введення іона Zr^{4+} , який є меншим за іонним радіусом, ніж радіус іону Ce^{4+} в оксид церію приводить до спотворення локального оточення домішкових іонів (іонний радіус іона Zr^{4+} - 0,84 Å, іона Ce^{4+} - 0,97 Å). Це, в свою чергу, приводить до зменшення енергії формування кисневих вакансій, і, таким чином, робить можливим утворення кисневих вакансій як на поверхні, так і по всьому об'єму матеріалу [142].

Для змішаних церій-гафнієвих оксидів вплив домішкових іонів на процеси формування кисневих вакансій та накопичення/вивільнення кисню досліджено набагато менше, ніж для церій-цирконієвих оксидів (зокрема, [143]), хоча, виходячи з подібності іонних радіусів іонів Zr^{4+} (0,84 Å) та Hf^{4+} (0,83 Å), ефект введення іонів гафнію має бути подібним до ефекту введення іонів цирконію.

Як і у випадку змішаних церій-ітрієвих оксидів, введення іонів Zr^{4+} в гратку оксиду церію приводить до помітного зростання в ній концентрації кисневих вакансій і, відповідно, обох типів оптичних центрів, для формування яких необхідні кисневі вакансії (комплекси Ce^{3+} - V_o - Ce^{3+} і F^0 -центрі). Оскільки, на відміну від нанокристалів $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, введення іонів Zr^{4+} приводить не безпосередньо до утворення відповідних концентрацій вакансій, а тільки до зниження енергії їх формування, вміст кисневих вакансій повинен залежати не тільки від концентрації домішкових іонів, а й від середовища високотемпературної обробки.

На рис. 2.24 (а, б) наведено спектри люмінесценції нанокристалів змішаних церій-цирконієвих оксидів, оброблених в окиснювальному середовищі, з концентраціями іонів цирконію 10 ат.% та 20 ат.% за температури $T = 10$ К. Спектр люмінесценції змішаних оксидів, оброблених в окиснювальному середовищі, складається зі смуги з

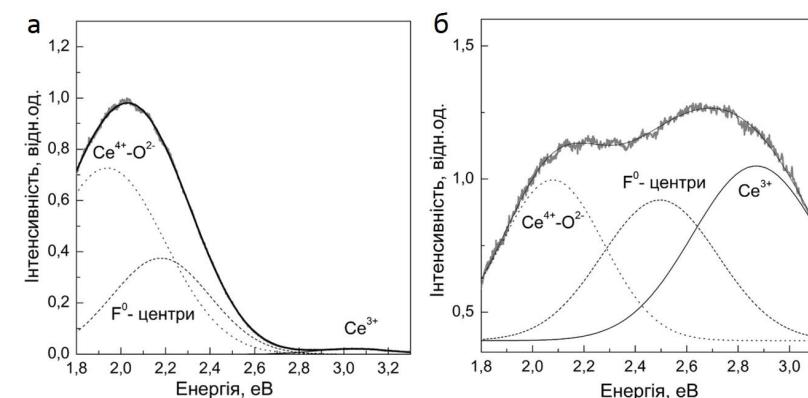


Рисунок 2.24 – Спектри люмінесценції нанокристалів $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ($T = 10$ К) з різним вмістом цирконію: а) 10 ат.%; б) 20 ат.%, після обробки у окиснювальній атмосфері.

максимумом на 410 нм (3 еВ), обумовленої $5d \rightarrow 4f$ переходами іонів Ce^{3+} , і смуги з максимумом на 630 нм (1,95 еВ), яка складається з двох компонент з максимумами на 570 нм (2,17 еВ) і 640 нм (1,9 еВ), зумовленими F^0 -центраторами та люмінесценцією з перенесенням заряду, відповідно. Зі збільшенням концентрації іонів цирконію спостерігається зсув в короткохвильову область максимумів смуг, обумовлених F^0 -центраторами і в довгохвильову - обумовлених люмінесценцією іонів Ce^{3+} .

На відміну від оксиду церію, для змішаних церій-цирконієвих оксидів, смуга, обумовлена $5d \rightarrow 4f$ переходами іонів Ce^{3+} спостерігається навіть при обробці в окиснювальному середовищі і її інтенсивність зростає при збільшенні концентрації іонів цирконію (Zr^{4+}). Це свідчить про те, що в нанокристалах $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, навіть за обробки в окиснювальному середовищі, вміст кисневих вакансій є досить великим за рахунок низької енергії формування кисневих вакансій у змішаних нанокристалах.

Спектр люмінесценції змішаних оксидів $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, оброблених в відновному середовищі (рис. 2.25 (а, б)), складається з трьох смуг з

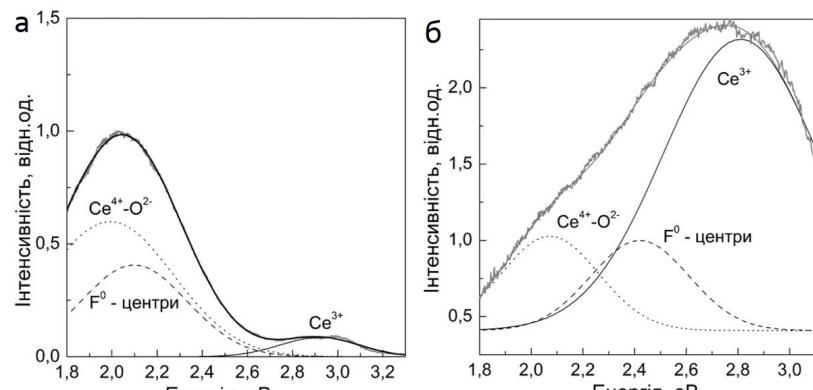


Рисунок 2.25 – Спектри люмінесценції нанокристалів $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ ($T = 10 \text{ K}$) з різним вмістом цирконію: а) 10 ат.%; б) 20 ат.%, після обробки у відновній атмосфері.

максимумами в області 440 нм (2,8 еВ), 500 нм (2,5 еВ) і 610 нм (2,05 еВ), які обумовлені $5d \rightarrow 4f$ переходами іонів Ce^{3+} , F^0 -центріами та люмінесценцією з перенесенням заряду, відповідно. Зі збільшенням концентрації іонів цирконію, як і при обробці в окиснювальному середовищі спостерігається зсув максимумів смуг F^0 -центрів в короткохвильову область. Введення 10 ат.% іонів цирконію приводить до триразового, а 20 ат.% до шестиразового зростання інтенсивності смуги, обумовленої люмінесценцією іонів Ce^{3+} , і, відповідно, до настільки ж істотного зростання концентрації комплексів $\text{Ce}^{3+}-\text{V}_o-\text{Ce}^{3+}$.

На відміну від нанокристалів $\text{CeO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$, зростання інтенсивності смуги люмінесценції, обумовленої $5d \rightarrow 4f$ переходами іонів Ce^{3+} , супроводжується також зростанням інтенсивності смуги, обумовленої F^0 -центріами. Втім, зростання інтенсивності F^0 -центрів зі збільшенням концентрації цирконію відбувається повільніше, ніж зростання інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції, що говорить про те, що при формуванні кисневих вакансій у нанокристалах $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ процес захоплення електронів іонами Ce^{4+} переважає над захопленням електронів кисневими вакансіями (рис. 2.26).

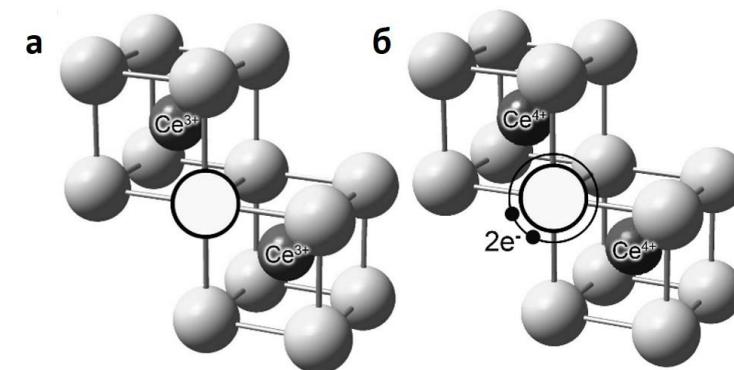


Рисунок 2.26 – Основні типи дефектних центрів в нанокристалах $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$: а) комплекси $\text{Ce}^{3+}-\text{V}_o-\text{Ce}^{3+}$; б) F^0 -центри.

Ці результати збігаються з результатами, раніше отриманими за допомогою інших методів. Так, у [75] методами тонкої структури спектрів поглинання рентгенівських променів (EXAFS), було показано, що заміщення іонів Ce^{4+} іонами Zr^{4+} приводить до суттевого збільшення кількості кисневих вакансій в оксиді церію. Згідно з [75], для змішаного оксиду $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ значне спотворення кисневої підгратки навколо іонів цирконію приводить до збільшення відстаней $\text{Zr}-\text{O}$ для двох з восьми іонів кисню, що оточують іон Zr^{4+} (0,26 нм у порівнянні з 0,2312 нм для $\text{Ce}-\text{O}$ у чистому CeO_2). Довші відстані $\text{Zr}-\text{O}$ для деяких іонів кисню та зниження енергії зв'язку зменшують енергію утворення кисневих вакансій. Цей факт підтверджується більш легкою дифузією кисню в цих матеріалах, а отже і покращенням каталітических властивостей матеріалів на основі змішаних оксидів [144].

2.3.3 Залежність вмісту комплексів $\text{Ce}^{3+}-\text{V}_o-\text{Ce}^{3+}$ та $\text{Re}^{3+}-\text{V}_o-\text{Ce}^{3+}$ в нанокристалах оксиду церію від типу та вмісту домішкових іонів

У розділі 2.1 було показано, що перехід від окиснювальної до відновної атмосфери обробки нанокристалів оксиду церію, а також зменшення розмірів нанокристалів від 50 нм до 2 нм приводить до

зростання інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції за рахунок збільшення вмісту кисневих вакансій в нанокристалах, і, отже, комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Ce}^{3+}$. Як і варіювання атмосфери обробки або зменшення розміру нанокристалів, введення домішкових іонів (як ізовалентних, так і неізовалентних) приводить до зростання інтенсивності смуги Ce^{3+} люмінесценції. Як було показано у розділах 2.3.1 та 2.3.2, це обумовлено домінуючою роллю комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Re}^{3+}$ (де $\text{Re} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Eu}$) при високих концентраціях неізовалентних домішкових іонів ($\text{Y}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$, відповідно), та зниженням енергії формування кисневих вакансій, і отже, зростанням вмісту комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Ce}^{3+}$ при введенні ізовалентних домішкових іонів (зокрема, іонів Zr^{4+}).

Зменшення розмірів змішаних оксидних нанокристалів повинно привести до ще більшого зростання вмісту в них іонів Ce^{3+} за рахунок формування додаткових комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Ce}^{3+}$, вміст яких для малих нанокристалів змішаних оксидів буде порівняним з вмістом комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Re}^{3+}$. Втім, формування цих двох типів комплексів не є незалежними процесами, оскільки домішковий неізовалентний іон може заміщати як іон Ce^{4+} , так і іон Ce^{3+} , тому загальний вміст іонів Ce^{3+} буде залежати, зокрема, від типу домішкового іона.

На рис. 2.27 наведені спектри люмінесценції нанокристалів CeO_{2-x} , $\text{CeO}_2\text{-Re}_2\text{O}_3$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$) та $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (2 нм). Вміст домішкових іонів для всіх нанокристалів становив 10 ат.%. Зі спектрів видно, що введення домішкових іонів приводить до зростання інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції, причому найбільша інтенсивність Ce^{3+} люмінесценції і, отже, найбільший вміст іонів Ce^{3+} має місце для нанокристалів $\text{CeO}_2\text{-Tb}_2\text{O}_3$ (більше, ніж у 2,5 рази вище, ніж для нанокристалів CeO_{2-x} відповідного розміру).

Оскільки, як вже зазначалося раніше, у нанокристалах розміром 50 нм при великих концентраціях неізовалентних домішкових іонів Re^{3+} основним типом дефектів є комплекси $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Re}^{3+}$ (їх кількість значно більша за кількість комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Ce}^{3+}$), вміст іонів Ce^{3+} у таких нанокристалах при великих концентраціях домішкових іонів (Re^{3+})

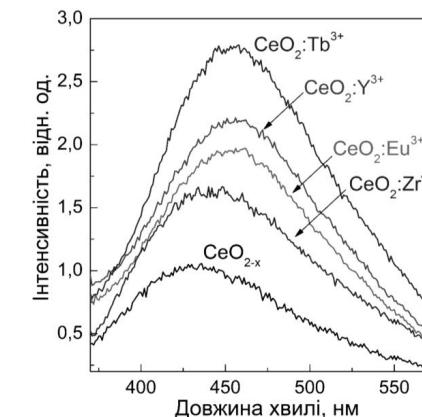


Рисунок 2.27 – Спектри люмінесценції нанокристалів CeO_{2-x} , $\text{CeO}_2\text{-Re}_2\text{O}_3$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$), $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (2 нм, $C = 10$ ат.%).

приблизно відповідає вмісту домішкових іонів. Це дозволило порівняти вміст іонів Ce^{3+} у всіх отриманих нанокристалах (табл. 2.2). Як видно з таблиці, вміст іонів Ce^{3+} у змішаних оксидних нанокристалах може досягати до 30-35 ат.% при збереженні флюоритоподібної структури нанокриста. Треба зазначити, що отримані значення вмісту іонів Ce^{3+} у нанокристалах є дещо нижчими, у порівнянні з даними, отриманими методами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (так, згідно до наших даних, вміст іонів Ce^{3+} у нанокристалах розміром 2 нм становить близько 15 %, а не 40-50 %, як було показано у [26, 126]). Втім, це може бути пов’язано з частковим відновленням іонів $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ під дією рентгенівського опромінення при визначенні вмісту іонів Ce^{3+} у нанокристалах оксиду церію за методом РФС.

Якщо для нанокристалів $\text{CeO}_2\text{-Re}_2\text{O}_3$ (де Re – тривалентний іон), вміст комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Re}^{3+}$ є пропорційним до вмісту домішкових іонів, залежність вмісту іонів Ce^{3+} від концентрації ізовалентних домішкових іонів може бути більш складною. Проведення більш детального дослідження процесів формування кисневих вакансій та комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Ce}^{3+}$ в нанокристалах $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ у порівнянні з нанокристалами CeO_{2-x} є можливим за допомогою введення в

Таблиця 2.2 - Вміст іонів Ce^{3+} в нанокристалах CeO_{2-x} в залежності від розміру нанокристала та типу домішкових іонів (при концентрації домішки 10 ат.%), визначено за інтенсивністю смуги Ce^{3+} люмінесценції.

	CeO _{2-x}			CeO ₂ -ZrO ₂ , 2 нм	CeO ₂ -Eu ₂ O ₃ , 2 нм	CeO ₂ -Y ₂ O ₃ , 2 нм	CeO ₂ -Tb ₂ O ₃ , 2 нм
	50 нм (H_2)	10 нм	2 нм				
Ce ³⁺ , %	~1,5	~5	~15	~22	~25	~30	~35

нанокристали іонів европію, які можуть виступати в якості зондів локального оточення. Це пов'язано з чутливістю електродипольного $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ переходу іона Eu^{3+} до наявності або відсутності центру інверсійної симетрії у відповідного катіонного вузла. При цьому інтенсивність магнітодипольного $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ переходу іона Eu^{3+} фактично не залежить від симетрії катіонного вузла. Таким чином із співвідношення інтенсивностей $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ і $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ переходів можна робити висновки про локальну симетрію оточення іона Eu^{3+} [145-148].

Як вже було зазначено вище, формування вакансії поблизу домішкового іона повинно приводити до помітної зміни симетрії його лігандного оточення. Так, у тому випадку, якщо вакансія знаходиться за межами першої координаційної сфери, оточення домішкового іона має характеризуватися точковою групою симетрії O_h , яка характеризується наявністю центру інверсії. Якщо ж формування вакансії відбувається в першій координаційній сфері домішкового іона, то симетрія катіонного вузла знижується до C_{3v} і центр інверсії зникає (рис. 2.28).

Спектри люмінесценції нанокристалів оксиду церію, активованих іонами Eu^{3+} (0,2 ат.%) після термічної обробки в окиснювальному та відновному середовищах наведені на рис. 2.29 (а та б, відповідно).

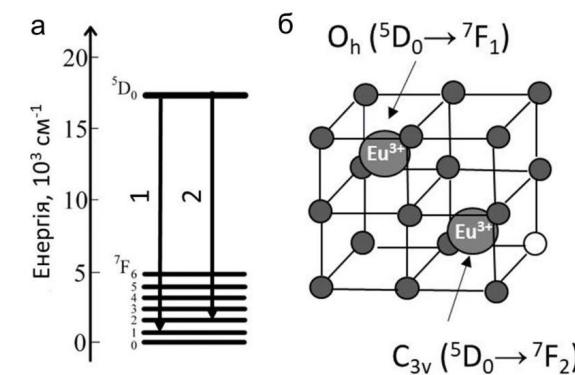


Рисунок 2.28 – а) Спрощена схема рівнів іонів Eu^{3+} . Показані переходи: 1 - $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (магнітодипольний), 2 - $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (електродипольний); б) можлива симетрія оточення іонів Eu^{3+} та переходи, що мають домінувати у спектрі при тій чи іншій симетрії.

Спектри зразків, оброблених в окиснювальному середовищі, складаються з вузьких ліній у червоній області спектра. Ці лінії відносяться до різних 4f-4f переходів іонів Eu^{3+} . Іон Eu^{3+} замішує іон Ce^{4+} в структурі оксиду церію, тоді як його менш позитивний заряд стабілізується шляхом утворення додаткових кисневих вакансій. Як зазначалося вище, співвідношення між інтенсивностями смуг люмінесценції іонів Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ та $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) дозволяє отримати інформацію про відносне положення іонів Eu^{3+} та кисневих вакансій, які формуються для компенсації його надлишкового заряду. У спектрі люмінесценції нанокристалів оксиду церію, активованих іонами Eu^{3+} (0,2 ат.%), оброблених в окиснювальному середовищі (рис. 2.29 (а)), інтенсивність $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ смуги люмінесценції у вісім разів перевищує інтенсивність $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ смуги люмінесценції. Отже, за малих концентрацій домішки компенсація надлишкового заряду іонів Eu^{3+} відбувається шляхом утворення кисневих вакансій поза межами першої координаційної сфери іона Eu^{3+} , що зберігає центр інверсійної симетрії для цих іонів.

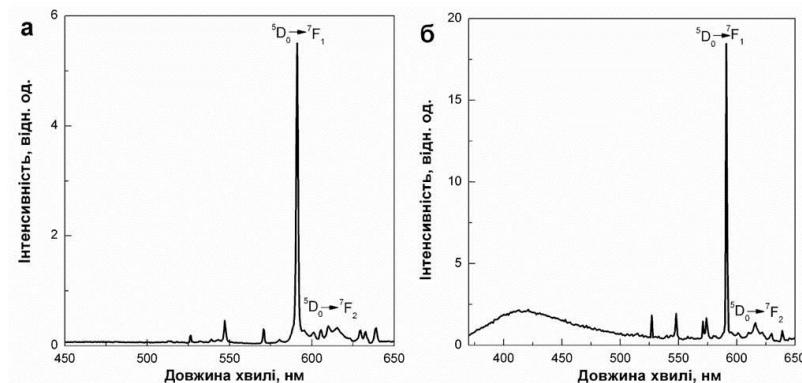


Рисунок 2.29 – Спектри люмінесценції нанокристалів $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (50 нм, С = 0,2 ат.%), оброблених в окиснювальному (а) та відновному (б) середовищах.

Спектр люмінесценції нанокристалів оксиду церію, активованих іонами Eu^{3+} після обробки у відновному середовищі наведений на рис. 2.29 (б). На відміну від спектру зразків, оброблених в окиснювальному середовищі, цей спектр складається з широкої смуги з максимумом близько 415 нм та вузьких ліній, обумовлених люмінесценцією іонів Eu^{3+} . Переход частини іонів Ce^{4+} в іони Ce^{3+} потребує відповідної кількості кисневих вакансій для компенсації заряду (одна киснева вакансія для двох іонів Ce^{3+}), тому ця смуга не спостерігалася для нанокристалів оксиду церію, оброблених в окиснювальному середовищі, де вміст кисневих вакансій є набагато нижчим.

На рис. 2.30 (а) наведено спектри люмінесценції нанокристалів оксиду церію, активованих іонами Eu^{3+} з різною концентрацією домішкових іонів. Всі спектри нормовані на інтенсивність $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ переходів, тому наведені тільки спектральний лінії $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ переходу. Зниження інтенсивності $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ переходу по відношенню до інтенсивності $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ переходу можна пов'язати зі збільшенням кількості іонів Eu^{3+} з оточенням, у якому відсутній центр інверсійної симетрії. Як було показано у розділі 2.3.1, при високих концентраціях

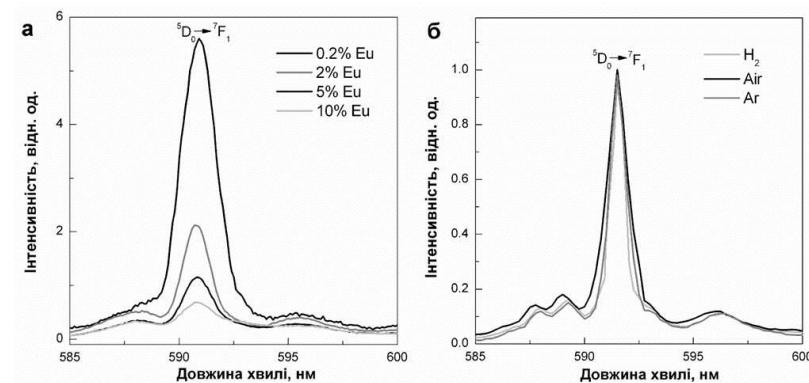


Рисунок 2.30 – Спектри люмінесценції нанокристалів $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (50 нм): (а) з різними концентраціями Eu^{3+} (0,2; 2; 5 та 10 ат.%), і (б) нанокристили $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (0,2 ат.%), оброблені в різних середовищах (H_2 – водень (відновне середовище), Air – повітря (окисне середовище), Ar – аргон (нейтральне середовище)). Показано тільки $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ переходи, всі спектри нормовані на інтенсивність $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ переходу.

неізовалентних іонів (зокрема, іонів Eu^{3+}) найбільш розповсюдженим типом дефектів є комплекси $\text{Ce}^{3+}-\text{V}_o-\text{Re}^{3+}$ та $\text{Re}^{3+}-\text{V}_o-\text{Re}^{3+}$. Зростання вмісту подібних комплексів, скоріш за все, і приводить до зниження частки іонів Eu^{3+} з інверсійною симетрією локального оточення.

Введення двох іонів Eu^{3+} замість іонів Ce^{4+} у стехіометричну гратку оксиду церію приводить до утворення однієї кисневої вакансії, необхідної для компенсації надлишкового негативного заряду. Збільшення концентрації Eu^{3+} приводить до зменшення інтенсивності спектральної лінії $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Таким чином, кількість іонів Eu^{3+} з симетрією O_h також зменшується зі збільшенням концентрації Eu^{3+} . Зокрема, збільшення концентрації іонів Eu^{3+} від 0,2 ат.% до 2 ат.%, що відповідає збільшенню вмісту кисневих вакансій від 0,05 % до 0,5 %, приводить до зменшення інтенсивності спектральної лінії $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ більш ніж удвічі.

За зміною інтенсивності спектральної лінії $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ можна встановити вплив атмосфери обробки на процеси утворення кисневих

вакансій. На рис. 2.30 (б) наведено спектри люмінесценції нанокристалів оксиду церію, активованих іонами Eu^{3+} , оброблених у різних середовищах (окиснюальному (повітря), відновному (водень) та нейтральному (argon)). Як і на рис. 2.30 (а), всі спектри нормовані на інтенсивність переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, тому показана тільки спектральна лінія ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$. Як видно, перехід від окиснюального середовища обробки до відновного не приводить до зміни інтенсивності спектральної лінії ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$. Отже, вміст кисневих вакансій у нанокристалах церію, оброблених в окиснюальному та відновному середовищі, повинен бути майже однаковим. Цей висновок протирічить результатам, отриманим при аналізі спектрів люмінесценції нанокристалів оксиду церію, активованих іонами Eu^{3+} , оброблених в окиснюальному та відновному середовищі, оскільки формування смуги Ce^{3+} люмінесценції у спектрах нанокристалів оксиду церію, оброблених в відновному середовищі, вимагає відносно високої концентрації кисневих вакансій.

Однак, слід зазначити, що значення концентрації кисневих вакансій, які визначаються за відносною інтенсивністю ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ люмінесценції, є заниженими, оскільки кисневі вакансії під час термічної обробки в відновному середовищі повинні формуватися переважно поблизу поверхні наночастинки, тому зміна симетрії, викликана утворенням цих вакансій, впливає на спектральні властивості лише частини іонів Eu^{3+} (а саме, іонів, що знаходяться поблизу поверхні наночастинки), отже реальна концентрація кисневих вакансій в нанокристалах оксиду церію, оброблених у відновному середовищі може бути в кілька разів більше.

Використання іона Eu^{3+} в якості спектроскопічного зонда дає можливість дослідити особливості формування кисневих вакансій також у змішаних нанокристалах CeO_2 - ZrO_2 . На рис. 2.31 (а) наведені спектри люмінесценції нанокристалів змішаних церій-цирконієвих оксидів, активованих іонами Eu^{3+} (0,2 ат.%) з різною концентрацією цирконію після обробки в відновному середовищі. Всі спектри складаються з широкої смуги люмінесценції, обумовленої $5d \rightarrow 4f$ переходами іонів Ce^{3+} , максимум якої зміщується в червону область при зростанні концентрації

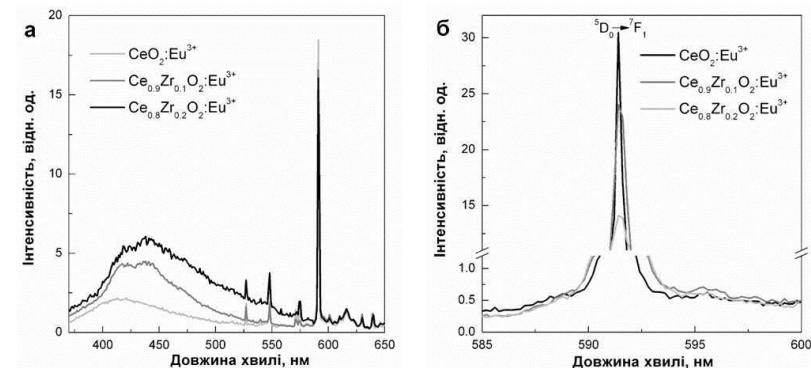


Рисунок 2.31 – (а) Спектри люмінесценції нанокристалів CeO_2 - ZrO_2 (50 нм) з різною концентрацією цирконію, активованих іонами Eu^{3+} (0,2 ат.%), а також ці ж спектри, нормовані на інтенсивність ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ переходу (б). На рис. 4.11 (б) показано лише ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ перехід.

іонів цирконію (з 415 нм для нанокристалів оксиду церію до 440 нм для) та вузьких переходів іонів Eu^{3+} . Збільшення вмісту цирконію до 20 ат.% приводить до триразового збільшення інтенсивності смуги Ce^{3+} люмінесценції та зменшення у два рази відносної інтенсивності ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ переходу іонів Eu^{3+} (рис. 2.31 (б)).

Зміна відносної інтенсивності ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ люмінесценції при варіюванні концентрації іонів цирконію дає можливість приблизно оцінити вміст кисневих вакансій у нанокристалах CeO_2 - ZrO_2 (рис. 2.31 (б)). Відповідно до рис. 2.30 (а) дворазове зменшення інтенсивності люмінесценції ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ при введенні 20 ат.% іонів цирконію відповідає приблизно десятиразовому збільшенню вмісту кисневих вакансій у порівнянні з нанокристалами оксиду церію. Відповідно, при введенні 10 ат.% іонів Zr^{4+} має місце приблизно триразове зростання вмісту кисневих вакансій. Оскільки формування кисневих вакансій в

нанокристалах CeO₂ - ZrO₂ супроводжується формуванням комплексів Ce³⁺-V_o-Ce³⁺, можна зробити висновок, що введення 20 ат.% іонів цирконію приводить до майже десятиразового зростання вмісту комплексів Ce³⁺-V_o-Ce³⁺ в нанокристалах оксиду церію за рахунок суттєвого зниження енергії формування кисневих вакансій в змішаних нанокристалах.

Помітна різниця між незначною зміною інтенсивності $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ люмінесценції при варіюванні середовища обробки (рис. 2.30 (б)) та значним зниженням інтенсивності $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ люмінесценції при введенні іонів цирконію підтверджує результати інших авторів [75, 76], згідно до яких у змішаних церій-цирконієвих оксидах (на відміну від оксиду церію) кисневі вакансії утворюються не лише поблизу поверхні, але й по всьому об'єму матеріалу.

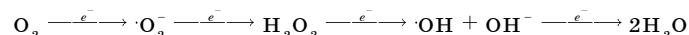
ГЛАВА 3

АНТИОКСИДАНТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІВ CeO_{2-x}

Унікальні біологічні властивості нанокристалів оксиду церію вперше були виявлені в 2005 році, коли вийшли дві публікації різних наукових груп, в першій з яких [149] було показано, що нанокристали оксиду церію можуть продовжувати час життя нейронів в клітинній культурі більш ніж у п'ять разів - від 20 днів до 100 днів і більше (рис. 3.1); у другій [150] було встановлено, що нанокристали оксиду церію в пулі з ракових і здорових клітин селективно накопичуються в здорових клітинах і захищають їх від дії рентгенівського опромінення, що відкрило можливість використання даних нанокристалів у радіотерапії пухлин. Ці статті стали початком величезного сплеску біологічних досліджень нанокристалічного оксиду церію як антиоксиданта [151-158].

Як відомо, в живих клітинах у великих кількостях присутні активні форми кисню (АФК), такі як супероксиданіони O₂^{·-}, перекис водню H₂O₂ та гідроксил-радикали ·OH, які формуються при клітинному диханні і відіграють важливу роль при передачі внутрішньоклітинних сигналів і імунній відповіді. Однак, якщо їх концентрація перевищує певну межу, починає позначатися їх негативна дія, що виявляється в окисненні ліпідних мембран і інших внутрішньоклітинних компонентів, що згідно з однією з теорій, може з часом приводити до старіння організму в цілому [159-163].

АФК можуть переходити з однієї форми в іншу, згідно до наступної схеми:



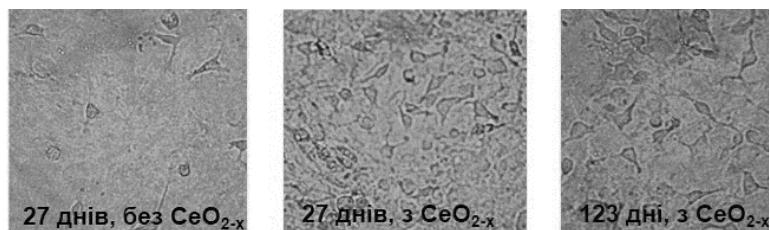


Рисунок 3.1 – Фотографії культури клітин кісткового мозку щурів без та з наночастинками оксиду церію. На фотографіях видно, що у культурі без наночастинок вже на 27-й день спостерігається зниження кількості нейронів до поодиноких клітин на відміну від культур з наночастинками оксиду церію. Запозичено з [149].

Супероксиданіон $O_2^{\cdot-}$ проявляє слабку редокс-активність, а також не має можливості проходити через ліпідні мембрани. Перекис водню H_2O_2 виконує функцію внутрішньоклітинної сигнальної молекули [164, 165], він має здатність проходити через біологічні мембрани та відіграє важливу роль в формуванні інших АФК, які мають більш сильну редокс-активність, перш за все, гідроксил-радикалів ($\cdot OH$). Гідроксил-радикали проявляють значну редокс-активність, внаслідок якої вони здатні завдати більшої шкоди біологічним системам, ніж будь-які інша АФК [166, 167]. Гідроксил-радикали утворюються з перекису водню в реакції, яка каталізується іонами металів (Fe^{2+} або Cu^{+}), зв'язаними в комплекси з різними білками або іншими молекулами (реакція Фентона) [168]:



У формуванні гідроксил-радикалів відіграють важливу роль переходні метали [169-171], які можуть вивільнитися з білків при взаємодії з супероксиданіонами ($O_2^{\cdot-}$).

Для контролю рівню АФК жива клітина використовує ферменти (ензими), такі як супероксиддисмутаза (яка переводить супероксид в перекис водню) і каталаза (яка переводить перекис водню в воду і кисень), а також молекули антиоксидантів, такі як аскорбінова кислота, які на

відміну від ензимів не володіють здатністю до оборотної дії (для їх відновлення після взаємодії з АФК потрібна участь глутатіону або інших біологічних молекул) [172-174].

Було показано, що оксид церію, подібно ензимам в живій клітині, є унікальним самовідновлювальним антиоксидантом, здатним одночасно перетворювати супероксид в перекис водню і перекис водню в кисень і воду, тобто діяти подібно як супероксиддисмутазі [175], так і каталазі [176]. Пізніше подібна активність була виявлена також для інших нанокристалів з іонами змінної валентності. Ці дослідження фактично породили новий міждисциплінарний напрям під назвою наноензимології (nanoenzymology) [177, 178]. Наночастинки з ензимоподібною активністю (nanoenzymes) на сьогодні викликають надзвичайну цікавість з боку наукових груп по всьому світу. Особливий інтерес викликають наночастинки, які в залежності від зовнішніх умов та параметрів наночастинки (розміру, морфології поверхні та ін.) можуть демонструвати дію подібну до дії різних ферментів [179-181].

Оксидні нанокристали (і, зокрема, нанокристали оксиду церію CeO_{2-x}) були одними з перших, для яких була виявлена активність подібна до активності ферментів у живій клітині, і досі вони лишаються одними з найбільш перспективних матеріалів як з точки зору різноманіття можливостей реалізації їх анти-/прооксидантної активності, так і з точки зору кількості біомедичних досліджень, проведених з цими наночастинками. Останні дослідження показали, що нанокристали CeO_{2-x} можуть демонструвати як каталазо- та супероксиддисмутазо- (СОД-), так і оксидазо- [182] та пероксидазоподібну [183] активність, перші дві з яких забезпечують антиоксидантну (нейтралізація АФК), а дві останні – прооксидантну (окиснення біологічних молекул) дію нанокристалів. Okрім цього, нанокристали CeO_{2-x} характеризуються наявністю фотокatalітичної прооксидантної активності, яка спостерігається при опроміненні нанокристалів випромінюванням з довжиною хвилі, близькою до ширини оптичної забороненої зони нанокристала (~ 3 eV) [184].

Дослідження процесів взаємодії АФК з наночастинками CeO_{2-x} ускладнюється впливом великої кількості параметрів (рН, концентрація АФК, співвідношення $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) на результат і динаміку процесів подібної взаємодії. Досі більшість авторів для встановлення зміни співвідношення $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ в процесі взаємодії наночастинок з АФК використовували методи рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС). Так, в роботі [175] досліджувались два типи нанокристалів оксиду церію: один з низьким вмістом іонів Ce^{3+} на поверхні і другий з більш високим рівнем іонів Ce^{3+} , вміст яких контролювався за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Було встановлено, що метод синтезу наночастинок і хімічні властивості поверхні можуть значно змінювати СОД-подібну активність нанокристалів. Також показано, що наночастинки з більшою концентрацією іонів Ce^{3+} на поверхні змінюють хімічні властивості поверхні при окисненні перекисом водню іонів Ce^{3+} до Ce^{4+} . Ця зміна хімічних властивостей поверхні корелює зі зниженням СОД - подібної активності.

Цікаво, що згідно до результатів багатьох авторів, каталазоподібна активність нанокристалів оксиду церію зворотно пов'язана з СОД - подібною активністю. В роботі [176] було виявлено, що каталазоподібна активність слабшає при збільшенні концентрації іонів Ce^{3+} на поверхні наночастинки, тоді як для СОД-подібної активності має місце зворотна залежність. Каталазоподібна активність нанокристалів оксиду церію є значно слабшою, ніж фермента каталази, і тому було зроблено припущення, що каталітична активність нанокристалів оксиду церію може бути неефективною *in vivo* [176]. Однак, оскільки пероксиди є найбільш поширеними і стійкими формами АФК *in vivo*, то каталізатор, який може знижувати рівень перекису, може виявитися критичним під час запалення або для запобігання реакцій, які каталізуються під час реакцій Фентона.

В [185] показано вплив іонів фосфатів на активність оксиду церію, зокрема, що фосфат може «перемикати» СОД-подібну активність на каталазоподібну *in vitro*, змінюючи домінуючий валентний стан іонів церію.

Загалом, надзвичайно висока антиоксидантна активність нанокристалів оксиду церію при взаємодії з АФК в біологічних умовах була неодноразово показана різними дослідницькими групами. В роботі [186] досліджувалась СОД-подібна активність нанокристалів оксиду церію в живих клітинах, зокрема в клітинах мозку та продемонстровано, що введення нанокристалів оксиду церію приводить до зниження рівню супероксиду в клітинах *ex vivo*. Автори статті [12] показали, що нанокристали оксиду церію розміром 3,8 нм, покриті тонким шаром олеїнової кислоти, мають антиоксидантну активність в дев'ять разів вищу, ніж найбільш широко розповсюджений комерційний антиоксидант TroloxTM. Можливості застосування нанокристалів оксиду церію для боротьби з такими захворюваннями як рак, хвороба Альцгеймера та серцево-судинні хвороби була присвячена ціла низка досліджень, які дали надзвичайно обнадійливі результати. Так, у [152] було встановлено, що використання нанокристалічного оксиду церію може значно підвищити ефективність антиракової радіотерапії, оскільки наночастинки CeO_{2-x} селективно концентруються в нормальніх клітинах (не потрапляючи в ракові клітини), захищаючи їх від підвищення концентрації вільних радикалів при опроміненні пухлини. Автори статті [151] показали, що оксид церію забезпечує ефективний захист нейронів спинного мозку шурів від оксидативного стресу. Зниження ступеню ішемічного ураження головного мозку АФК при введенні нанокристалів оксиду церію було показано у статті [187].

На сьогоднішній день існує цілий ряд моделей, створених для пояснення унікальної антиоксидантної активності нанокристалів оксиду церію. Умовно їх можна розділити на чотири категорії (рис. 3.2). Перша з них пов'язує антиоксидантні властивості нанокристалів оксиду церію з великою кисневою ємністю даного матеріалу [188]. Відповідно до цієї моделі основну роль в антиоксидантній активності нанокристалів оксиду церію відіграють кисневі вакансії. Згідно до другої моделі, антиоксидантні властивості наночастинок CeO_{2-x} обумовлені окисненням іонів Ce^{3+} в Ce^{4+} і їх подальшим відновленням на поверхні нанокристалів [175, 176]. Третя

модель базується на тому, що іонів Ce^{3+} в нанокристалах взагалі немає [38, 189-191] (на підтвердження цього прихильники цієї теорії наводять публікації, авторами яких в нанокристалах оксиду церію не було виявлено іонів Ce^{3+} , зокрема [39]), тоді як антиоксидантну активність забезпечують іони, які вивільнюються з наночастинок при їх частковому розчиненні в воді або інших біологічних рідинах [192]. Згідно ж четвертої, антиоксидантну активність нанокристалів оксиду церію забезпечують не окрім іонів $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ або кисневі вакансії, а комплекси $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Ce}^{3+}$ (де V_o – киснева вакансія) [193].

Кожна з цих теорій не позбавлена певних недоліків, хоча загалом більшість дослідників на сьогодні схиляються до другої моделі, згідно до якої взаємодія АФК з нанокристалами оксиду церію відбувається шляхом окиснення/відновлення іонів $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ на поверхні нанокристала. На підтвердження того, що головну роль відіграють саме іони $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, а не кисневі вакансії, авторами [194] були отримані змішані нанокристали $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$. Вміст кисневих вакансій в них був більший, ніж в нанокристалах оксиду церію, а концентрація іонів Ce^{3+} – менша, оскільки частина іонів Ce^{3+} заміщувалася іонами самарію.

Для таких нанокристалів антиоксидантна активність виявилася нижчою, ніж для оксиду церію, що було сприйнято авторами як аргумент на користь їх моделі. Втім, ще раніше іншою науковою групою було показано, що введення іонів цирконію в нанокристали оксиду церію, навпаки, приводить до суттєвого зростання антиоксидантної активності, що ставить під сумнів виключну роль іонів $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ і підкреслює роль вмісту кисневих вакансій у антиоксидантній дії нанокристалів CeO_{2-x} [188].

Крім того, взаємодія іонів Ce^{3+} , зокрема, з перекисом водню, має призводити не до каталазоподібної активності, а до генерації набагато більш реакційноздатних і небезпечних для живих клітин гідроксил-радикалів за механізмом Фентона [168]. Для того щоб обійти можливість реакції Фентона, були запропоновані два варіанти: згідно з першим розкладання перекису водню супроводжується не переходом $\text{Ce}^{3+}\rightarrow\text{Ce}^{4+}$, а

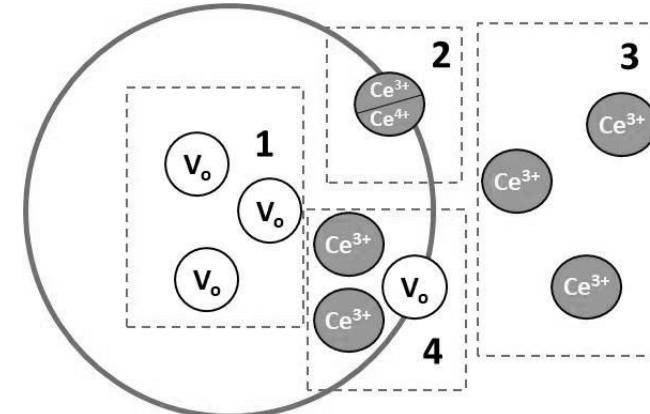
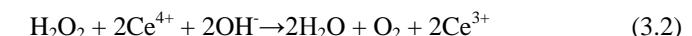
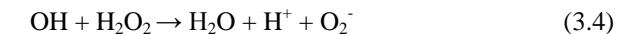


Рисунок 3.2 – Типи дефектів, що обумовлюють антиоксидантну активність нанокристалів оксиду церію згідно до різних авторів: 1) кисневі вакансії [188]; 2) іони $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ на поверхні нанокристала [175, 176]; 3) іони Ce^{3+} , вивільнені з наночастинки при її частковому розчиненні [38]; 4) комплекси $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Ce}^{3+}$ [193].

навпаки, $\text{Ce}^{4+}\rightarrow\text{Ce}^{3+}$, тобто перекис водню має виступати не в ролі окисника, а в ролі відновника [195]:



Згідно з другим, генерація гідроксил-радикалів дійсно спостерігається, але згодом дані радикали реагують з перекисом водню з формуванням супероксиданіонів [12]:



Загалом, незважаючи на значну кількість публікацій з цієї тематики, єдиної думки щодо механізмів антиоксидантної активності нанокристалів оксиду церію немає [196-198].

3.1 Використання методів люмінесцентної спектроскопії для дослідження динаміки взаємодії нанокристалів CeO_{2-x} з активними формами кисню

На сьогоднішній день, не зважаючи на надзвичайно велику кількість робіт, присвячених дослідженню антиоксидантних властивостей нанокристалів оксиду церію, відсутнє чітке розуміння механізмів, що приводять до аномально сильної антиоксидантної активності даних нанокристалів, і, зокрема, до їх здатності до регенерації власних антиоксидантних властивостей при взаємодії з активними формами кисню у біологічному оточенні. Більшість робіт у цьому напрямку було проведено для досить складних біологічних систем, що ще ускладнювало розуміння механізмів регенерації співвідношення $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ в нанокристалах при взаємодії з АФК.

Істотною проблемою, що заважає впровадженню даних матеріалів у медичну практику є неможливість контролювати процеси взаємодії нанокристаля оксиду церію з АФК у живій клітині. Наявність $5d \rightarrow 4f$ люмінесценції Ce^{3+} іонів, як буде показано далі, дозволяє досягти значного прогресу у вирішенні як проблеми контролю за процесами взаємодії наночастинки з АФК, так і проблеми встановлення фізичних механізмів антиоксидантної дії наночастинок CeO_{2-x} . Фактично, $5d \rightarrow 4f$ люмінесценція іонів Ce^{3+} відкриває можливості контролю за динамікою взаємодії між наночастинками та молекулами окисника за допомогою методів оптичної спектроскопії.

На сьогодні основними методами, що застосовуються для дослідження зміни валентного стану іонів церію в процесах взаємодії нанокристалів CeO_{2-x} з АФК є методи рентгенівської фотоелектронної спектроскопії та спектроскопії рентгенівського поглинання [175-176, 185]. Ці методи потребують рентгенівського опромінення експериментальних зразків у вакуумних камерах, що може приводити до експериментально отриманих значень вмісту іонів Ce^{3+} та Ce^{4+} , які значно відрізняються від реальних значень для наночастинки у колоїдному розчині. В свою чергу, методи люмінесцентної спектроскопії не потребують ані вакуумного

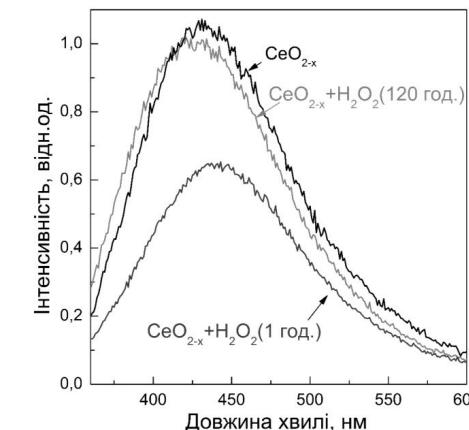


Рисунок 3.3 – Динаміка зміни інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції при взаємодії з АФК (наведені спектри люмінесценції колоїдних розчинів нанокристалів CeO_{2-x} (2 нм) до та після додавання перекису водню).

середовища, ані високоенергетичного опромінення, і, більш того, дають можливість дослідити процеси взаємодії оксиду церію з АФК в динаміці. Наявність $5d \rightarrow 4f$ люмінесценції іонів Ce^{3+} у нанокристалах оксиду церію відкриває можливість використання методів люмінесцентної спектроскопії для дослідження процесів взаємодії нанокристалів CeO_{2-x} з АФК різних типів (цій проблемі присвячено розділ 3.2), а також дає можливість встановити природу механізмів регенерації антиоксидантних властивостей нанокристалів після взаємодії з АФК.

Як було показано в розділі 2, в спектрах люмінесценції нанокристалів оксиду церію (50 нм) за кімнатної температури присутня смуга, обумовлена $5d \rightarrow 4f$ переходами іонів Ce^{3+} (смуга Ce^{3+} люмінесценції). Така ж смуга спостерігається і у колоїдних розчинах малих наночастинок оксиду церію (2 нм та 10 нм), причому, зменшення розміру наночастинок приводить до суттєвого зростання інтенсивності їх люмінесценції.

В наступних експериментах було встановлено, що додавання окисників (зокрема, тих, що відносяться до АФК) до колоїдного розчину

наночастинок оксиду церію приводить до зниження інтенсивності смуги Ce^{3+} люмінесценції через окиснення частини іонів Ce^{3+} ($\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$). На рисунку 3.3. і далі у цьому розділі наведені результати для перекису водню, хоча більшість із зазначених ефектів спостерігалися і для інших АФК. У наступному розділі будуть підкреслені *відмінності* у процесах взаємодії різних типів АФК з наночастинками оксиду церію, тоді як цей розділ присвячено механізмам, *спільним* для різних типів АФК.

Як видно з рис. 3.3., додавання перекису водню приводить до швидкого зниження інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції, причому з часом інтенсивність цієї смуги відновлюється. Спектри люмінесценції до додавання перекису водню та через 120 годин після додавання перекису водню є практично однаковими. Дослідження зміни концентрації перекису водню у водному розчині (наведені у деталях в розділі 3.2) показують, що зниження інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції супроводжується поступовим зниженням вмісту перекису водню у водних розчинах. Коли вміст перекису водню у водному розчині стає нехтовою малим, починається процес відновлення інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції до досягнення початкової інтенсивності, що мала місце до додавання перекису водню. Оскільки інтенсивність Ce^{3+} люмінесценції визначається вмістом іонів Ce^{3+} в нанокристалах, можна однозначно стверджувати, що процес розкладення перекису водню наночастинками оксиду церію супроводжується переходом іонів $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$, тоді як після закінчення процесу розкладення має місце відновлення початкового вмісту іонів Ce^{3+} в нанокристалах. Цей ефект раніше спостерігався у низці біологічних експериментів, що дало можливість авторам [199, 200] говорити про здатність нанокристалів оксиду церію до регенерації їх антиоксидантних властивостей при взаємодії з АФК. Те, що цей процес можна відслідкувати за зміною інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції, відкриває широкі можливості щодо дослідження механізмів цього ефекту.

Загальна динаміка зміни інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції, як вже зазначалося вище, є подібною для різних типів АФК (рис. 3.4) та складається з початкової стадії, яка супроводжується зниженням

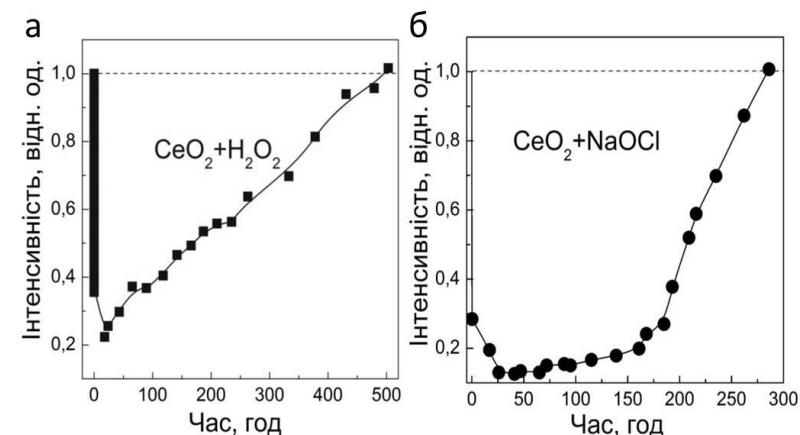


Рисунок 3.4 – Загальна динаміка зміни інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції нанокристалів CeO_{2-x} (2 нм) після додавання перекису водню (а), та гіпохлориту натрію (б). $\lambda_{\text{зб.}} = 325$ нм, $t = 22$ °C. Початкова концентрація АФК - 16 мМ.

інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції та відповідає процесу розкладання АФК наночастинками (для деяких АФК, зокрема, гіпохлорит-аніонів (рис. 3.4. (б)) ця стадія переходить у стадію, на якій інтенсивність Ce^{3+} люмінесценції лишається майже незмінною). Після закінчення розкладання АФК (на рис. 3.4. це приблизно 50 годин для перекису водню та 170 годин для гіпохлорит-аніонів) починається стадія відновлення початкової інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції. Тоді як тривалість першої стадії залежить від початкової концентрації АФК у розчині (чим більшою є концентрація АФК, тим тривалішою є дана стадія), тривалість стадії відновлення Ce^{3+} люмінесценції від концентрації АФК не залежить і (як буде показано далі) визначається виключно параметрами наночастинки та дією зовнішніх факторів (температура, опромінення).

Ключовим параметром, що визначає тривалість стадії відновлення початкової інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції (і, отже, початкового вмісту іонів Ce^{3+} в нанокристалі оксиду церію) є температура водного розчину. На рисунку 5.3 наведено динаміку відновлення інтенсивності Ce^{3+}

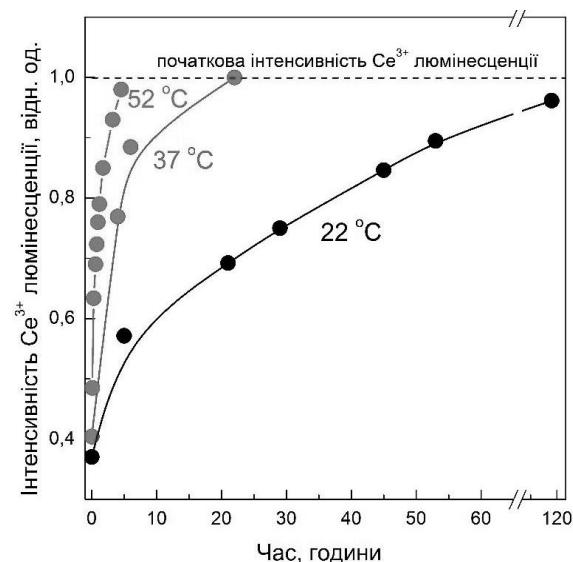


Рисунок 3.5 – Динаміка відновлення початкової інтенсивності Ce³⁺ люмінесценції після закінчення процесу розкладання перекису водню наночастинками CeO_{2-x} (2 нм) в залежності від температури.

люмінесценції після взаємодії з перекисом водню для нанокристалів CeO_{2-x} (2 нм) за умов варіювання температури. Видно, що зростання температури всього на 30 °C (від 22 °C до 52 °C) приводить до скорочення часу відновлення Ce³⁺ люмінесценції з 120 годин до 5 годин. Сильна залежність процесу відновлення Ce³⁺ люмінесценції від температури говорить про те, що цей процес може відноситись до термоактиваційних.

Одним з ключових параметрів нанокристалів CeO_{2-x} є їх здатність до саморегенерації при взаємодії з АФК, яка, в свою чергу, обумовлена оборотним перемиканням валентності іона церію Ce^{3+↔Ce⁴⁺. Ці два ефекти можна пояснити, якщо припустити, що відновлення іонів Ce⁴⁺ до Ce³⁺, яке має відбуватися синхронно з окисненням, щоб забезпечити безперервність антиоксидантної дії нанокристала, відбувається шляхом розщеплення води на окиснених сайтах Ce⁴⁺-V_o-Ce⁴⁺ (рис. 3.6).}

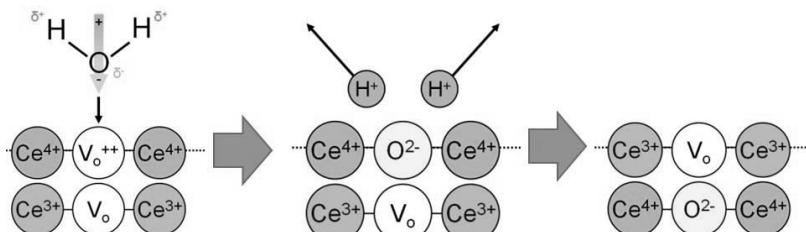


Рисунок 3.6 – Можливий механізм регенерації Ce⁴⁺→Ce³⁺ на поверхні наночастинок CeO_{2-x} шляхом розщеплення води на поверхневих сайтах Ce⁴⁺-V_o-Ce⁴⁺.

Процеси каталітичного розкладення води нанокристалами оксиду церію раніше було показано у низці публікацій [201-203]. Те, що кисень займає позицію кисневої вакансії на поверхні нанокристала, повинно давати суттєвий вигран в енергії. Завдяки великій кисневої нестехіометрії нанокристалів, кисень, отриманий в результаті каталітичного розкладення води на поверхні нанокристалів оксиду церію, може з часом дифундувати вглиб наночастинки. Таким чином одночасно відбувається відновлення поверхневих іонів Ce⁴⁺→Ce³⁺ і окиснення іонів Ce³⁺→Ce⁴⁺ всередині наночастинки CeO_{2-x}. Виходячи з цього, можна зв'язати поступове зниження інтенсивності Ce³⁺ люмінесценції нанокристалів при додаванні окисника з поступовим накопиченням кисню наночастинкою, а затягнуту стадію відновлення після повного розкладання окисника - з поступовим вивільненням кисню з нанокристала. У повній відповідності з цим припущенням, остання стадія супроводжується поступовим підвищенням концентрації розчиненого кисню у водному розчині і відзначається формуванням бульбашок на стінках кювет (рис. 3.7).

Заповнення рівноважних вакансій киснем виводить систему зі стану термодинамічної рівноваги, таким чином згідно до цієї моделі після відносно швидкої стадії окиснення Ce³⁺→Ce⁴⁺ має спостерігатися зворотний процес, а саме вивільнення кисню з наночастинки, що супроводжується захопленням електронів іонами Ce⁴⁺. Таким чином, в цьому процесі змінюється стехіометрія наночастинки в цілому.

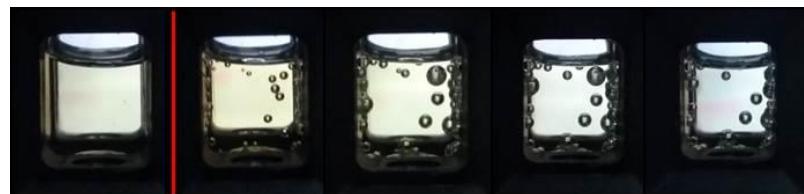


Рисунок 3.7 – Динаміка вивільнення кисню з наночастинок CeO_{2-x} після закінчення процесу розкладання АФК (показано формування кисневих бульбашок на стінках кювет). На фотографіях зображенено одну і ту ж кювету через різні проміжки часу після додавання перекису водню.

Висновок щодо того, що процеси накопичення/вивільнення кисню нанокристалами оксиду церію відіграють важливу роль в редокс-динаміці наночастинок при взаємодії з АФК, можна зробити з аналізу як наших експериментальних даних, так і даних, отриманих іншими авторами. Так, в роботі [151] показано, що після додавання перекису водню до колоїдного розчину нанокристалів оксиду церію має місце червоний зсув у спектрах поглинання, який супроводжується зміною кольору колоїдного розчину. Цей зсув обумовлено окисненням Ce^{3+} до Ce^{4+} за допомогою реакції, що проходить на поверхні наночастинки: $\text{Ce}^{3+} + \text{OH} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{OH}^-$. Зворотня зміна кольору розчину, обумовлена переходом $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$, тривала декілька десятків днів, причому природа цього явища у [151] не знайшла пояснення. Це спостереження авторів [151] цілком можна пояснити, враховуючи процеси накопичення кисню на стадії окиснення ($\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$) та вивільнення кисню на стадії відновлення ($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$) іонів Ce^{3+} в нанокристалах оксиду церію.

В даній роботі процеси відновлення рівноважного вмісту іонів Ce^{3+} і, отже, рівноважного вмісту кисневих вакансій після взаємодії з АФК вивчалися шляхом вимірювання інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції через різні проміжки часу після додавання перекису водню до колоїдних розчинів нанокристалів оксиду церію. Отримані результати для наночастинок розміром 2 нм і 10 нм за температури 22 °C наведено на рис. 3.8 (а) і рис. 3.8 (б), відповідно. З рисунків видно, що як зменшення

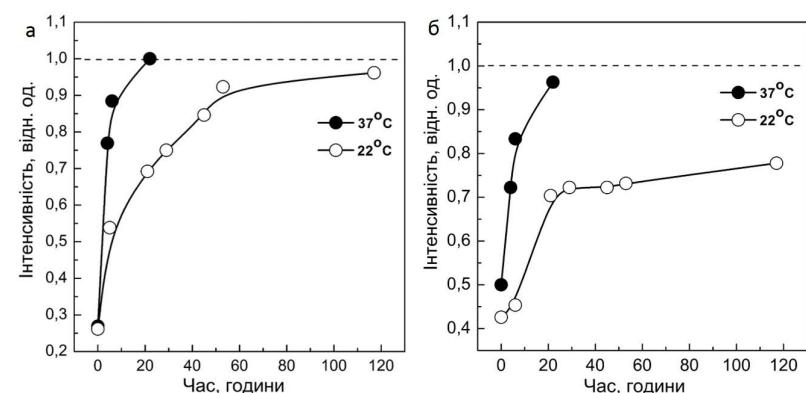


Рисунок 3.8 – Відновлення Ce^{3+} люмінесценції нанокристалів оксиду церію розміром 2 нм (а) і 10 нм (б) за температури 22 °C і 37 °C після додавання перекису водню.

розміру нанокристалів, так і зростання температури приводить до скорочення часу відновлення початкової інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції. Так, через 120 годин інтенсивність Ce^{3+} люмінесценції для нанокристалів оксиду церію розміром 2 нм становила близько 95% від початкової (що мала місце до додавання окисника), тоді як для нанокристалів розміром 10 нм - лише 80% початкової. Підвищення температури (рис. 3.8) приводить до значного скорочення часу відновлення $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ для нанокристалів розміром як 2 нм, так і 10 нм.

Як було зазначено вище, дослідження активності нанокристалів оксиду церію в біологічних системах привели до формування двох протилежних поглядів на окисно-відновні процеси в наночастинках: первого, пов'язаного з оборотним «перемиканням» $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ на поверхні наночастинок оксиду церію, та другого - з формуванням і анігіляцією поверхневих кисневих вакансій. Варто зазначити, що наведені експериментальні результати важко пояснити, якщо не приймати до уваги, що в процесах взаємодії нанокристалів з АФК приймають участь іони та кисневі вакансії не лише на поверхні нанокристала, але і в об'ємі наночастинки. Температурна залежність та залежність від розміру наночастинки процесів відновлення початкового співвідношення $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$

(або, іншими словами, відновлення рівноважної концентрації кисневих вакансій) після додавання перекису водню, що спостерігається в наших експериментах, можуть бути пояснені тільки дифузією кисню з об'єму на поверхню і потім з наночастинки оксиду церію. Саме роль кисневої дифузії визначає суттєву залежність швидкості вивільнення кисню з наночастинки від температури та розміру нанокристалів.

Як вже зазначалося вище, нанокристали оксиду церію характеризуються високими значеннями кисневої ємності, що дозволяє їм накопичувати значні концентрації кисню у середовищі з високим вмістом кисню, та вивільняти цей кисень при зниженні вмісту кисню у середовищі. Саме ця їх властивість дозволяє широко застосовувати оксид церію у автомобільних каталітических конвертерах. Дослідження показали, що накопичення кисню при відпалі в окиснювальній атмосфері (повітря) та його вивільнення при відпалі в нейтральній атмосфері (argon) приводять до тих самих змін спектрів люмінесценції, що й окиснювально-відновлювальні цикли, які мають місце при додаванні перекису водню до водних колоїдних розчинів нанокристалів оксиду церію, що говорить про подібність механізмів накопичення/вивільнення кисню у цих випадках. Втім, через те, що взаємодія колоїдних розчинів нанокристалів оксиду церію з АФК відбувається за температур, близьких до кімнатної, процеси дифузії кисню в нанокристалах в цьому випадку є набагато більш повільними і можуть тривати до декількох тижнів.

Як відомо, швидкість дифузії кисню залежить від температури за законом:

$$D = D_0 \exp(-E_a / kT), \quad (3.5)$$

де E_a - енергія активації дифузії.

Параметри D_0 та E_a сильно залежать від кисневої стехіометрії гратки CeO_{2-x} , згідно з [1] для $\text{CeO}_{1.8}$: $D_0 = 6,2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{c}$, $E_a = 0,16 \text{ eV}$, для $\text{CeO}_{1.92}$: $D_0 = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{c}$, $E_a = 0,52 \text{ eV}$, для CeO_2 : $D_0 = 1,94 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{c}$, $E_a = 1,1 \text{ eV}$. Найкраща апроксимація отриманих даних для наночастинок розміром 2 нм може бути отримана при $D_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{c}$, $E_a = 0,93 \text{ eV}$.

Таблиця 3.1. Розраховані та експериментально отримані часи вивільнення кисню з наночастинок та коефіцієнти дифузії кисню за різних температур для наночастинок CeO_{2-x} (2 нм).

T, °C	$D_{\text{експ}} \text{ см}^2/\text{c}$	$t_{\text{експ}} \text{ год.}$	$D_{\text{розрах}} \text{ см}^2/\text{c}$	$t_{\text{розрах}} \text{ год.}$
22	$2,31 \cdot 10^{-20}$	120	$2,2 \cdot 10^{-20}$	125
37	$1,16 \cdot 10^{-19}$	24	$1,23 \cdot 10^{-19}$	22,5
52	$5,56 \cdot 10^{-19}$	5	$5,87 \cdot 10^{-19}$	4,7

При даних значеннях D_0 та E_a за температури 300 К (22 °C): $D = 1 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(-0,93/0,0258) = 2,2 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2/\text{c}$, $t = x^2/2D = 125 \text{ годин}$; за температури 315 К (37 °C): $D = 1 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(-0,93/0,0271) = 1,23 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2/\text{c}$, $t = x^2/2D = 22,5 \text{ години}$, за температури 330 К (52 °C): $D = 1 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(-0,93/0,028) = 5,87 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2/\text{c}$, $t = x^2/2D = 4,7 \text{ години}$, де середнє квадратичне зміщення x дорівнює радіусу нанокристала.

Ці результати дуже добре узгоджуються з отриманими експериментально значеннями часів відновлення Ce^{3+} люмінесценції нанокристалів оксиду церію розміром 2 нм (порівняння експериментальних та обчислених значень наведено у табл. 3.1). При цьому значення обох параметрів дифузії D_0 і E_a лежать між наведеними в [204] для структур $\text{CeO}_{1.92}$ і CeO_2 у відповідності з приближеною оцінкою кисневої стехіометрії нанокристалів після додавання перекису водню ($\text{CeO}_{1.96}$). Беручи ті ж значення D_0 і E_a для нанокристалів розміром 10 нм і припускаючи, що дифузія кисню відбувається в межах всієї наночастинки ($x = 5 \text{ нм}$), отримаємо за температури 22 °C: $t = x^2/2D = 3100 \text{ годин}$ і за температури 37 °C: $t = x^2/2D = 560 \text{ годин}$, що помітно перевищує отримані експериментально значення часів відновлення Ce^{3+} люмінесценції нанокристалів оксиду церію розміром 10 нм, більш реалістичні результати

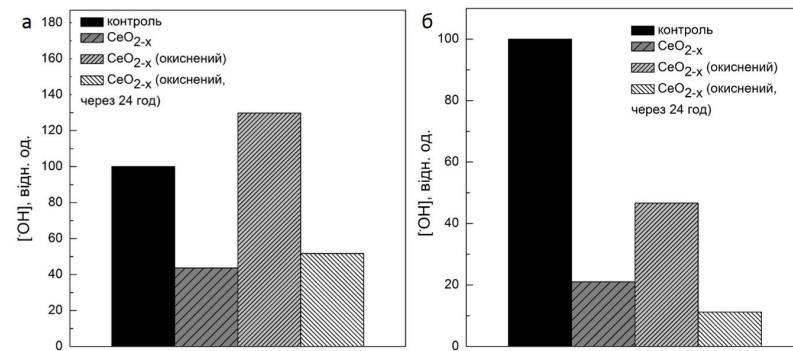


Рисунок 3.9 – Відносна концентрація OH^{\cdot} радикалів в водних розчинах з наночастинками оксиду церію та без них за умов опромінення водних розчинів рентгенівським випромінюванням, визначена за допомогою кумаринового тесту. Концентрація OH^{\cdot} радикалів в опромінених рентгенівським випромінюванням водних розчинах без наночастинок оксиду церію прийнята за 100. Результати наведено для наночастинок оксиду церію розміром 2 нм (а) і 10 нм (б) без додавання перекису водню, через 30 хвилин та 24 години після додавання перекису водню. $t = 37^{\circ}\text{C}$.

можна отримати, вважаючи, що дифузія кисню відбувається тільки в межах шару 1,5-2 нм від поверхні наночастинки.

Дифузія кисню впливає на швидкість відновлення антиоксидантної активності нанокристалів оксиду церію після окиснення. Проте, велика кількість робіт, присвячених антиоксидантній активності нанокристалів оксиду церію, не включала питання про час, необхідний для того, щоб нанокристиали відновили свою здатність до антиоксидантної дії після взаємодії з окисником. Для підтвердження впливу процесів відновлення співвідношення іонів $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ на відновлення антиоксидантних властивостей нанокристалів оксиду церію було використано добре відомий кумариновий тест [205], розроблений для оцінки вмісту гідроксил-радикалів OH^{\cdot} . Цей тест базується на тому, що молекула кумарину, що не має власної флуоресценції, при взаємодії з гідроксил-радикалом переходить у флуоресцентну форму (7-гідроксикумарин), що

дозволяє опосередковано визначити вміст гідроксил-радикалів у водному розчині.

В експерименті проводилося опромінення водних колоїдних розчинів нанокристалів оксиду церію розмірами 2 нм і 10 нм рентгенівським випромінюванням протягом 30 хвилин. Розщеплення молекул води при рентгенівському опроміненні призводить до утворення гідроксил-радикалів згідно рівнянню хімічної реакції:



На рис. 3.9 (а) і рис. 3.9 (б) вміст гідроксил-радикалів після опромінення води, визначений за інтенсивністю флуоресценції 7-гідроксикумарина, приймався за 100%. У присутності нанокристалів концентрація OH^{\cdot} -радикалів знижується до 45% від контролю для нанокристалів розміром 2 нм (рис. 3.9 (а)) і до 21% для нанокристалів розміром 10 нм (рис. 3.9 (б)). Нейтралізація OH^{\cdot} -радикалів нанокристалами оксиду церію добре відома, її залежність від співвідношення іонів $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ в нанокристалах показана в [206].

Як і очікувалося, додавання перекису водню за 30 хвилин до опромінення колоїдного розчину нанокристалів оксиду церію призводить до пригнічення антиоксидантної дії нанокристалів, що проявляється у помітному зниженні їх здатності до нейтралізації OH^{\cdot} -радикалів.

Повне відновлення антиоксидантних властивостей нанокристалів потребувало близько 24 годин за температури 37°C . Саме цей час, як було визначено з динаміки відновлення інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції нанокристалів, є необхідним для відновлення початкового співвідношення $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, а, отже, рівноважної концентрації кисневих вакансій у нанокристалах. Цей експеримент підтверджує ключову роль швидкості вивільнення кисню з наночастинок для забезпечення безперервної дії нанокристалів оксиду церію у ролі антиоксидантів.

Як було вже зазначено вище, вміст іонів Ce^{3+} в нанокристалах оксиду церію може досягати 10-15%, тоді як введення домішкових іонів дозволяє збільшити цей вміст до 30-35 %. Іони церію формуються по всьому об'єму

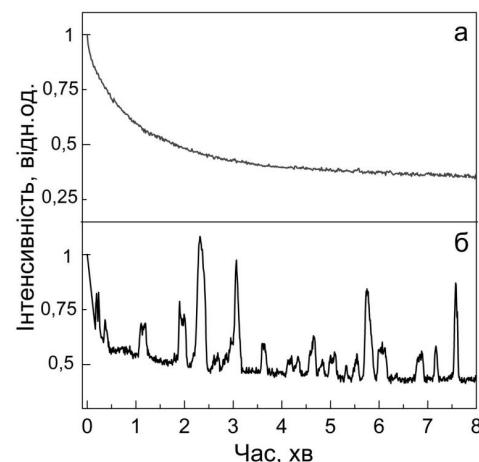


Рисунок 3.10 – а) Динаміка зміни інтенсивності Ce³⁺ люмінесценції на початковій стадії процесу взаємодії нанокристалів CeO_{2-x} (10 нм) з малими (4 мМ) та великими (40 мМ) концентраціями перекису водню.

нанокриста, але при наближенні до поверхні їх концентрація збільшується.

Таким чином, перед додаванням окисника до водних розчинів наночастинок, вміст іонів Ce³⁺ поблизу поверхні нанокриста є істотним, так само як істотним є і вміст кисневих вакансій на поверхні та поблизу поверхні наночастинок.

З іншого боку, динаміка взаємодії нанокристалів оксиду церію з активними формами кисню на початковій стадії взаємодії (рис. 3.10) характеризується високою концентрацією окисника, що приводить до значної кількості актів окиснення-відновлення за одиницю часу. Це відкриває можливість спостереження низки ефектів, які не спостерігаються за звичайних умов взаємодії активних форм кисню з поверхнею наночастинки (наприклад, в біологічних експериментах, для яких характерно є досить низька концентрація АФК).

Високий вміст кисневих вакансій та особливості формування вакансійних кластерів в нанокристалах оксиду церію приводить до

особливої динаміки накопичення кисню наночастинкою на початковій стадії взаємодії з окисником. Як було показано у низці робіт [51, 57], найбільш розповсюдженим типом дефектів в оксиді церію є лінійні одновимірні вакансійні кластери, які формуються переважно у площинах (111). Так, в [51] було виявлено подібні структури на поверхні зразків оксиду церію після високотемпературної обробки за 900 °C, а в [57] було показано, що наявність одномірних вакансійних кластерів значно покращує каталітичні властивості нанокристалів оксиду церію, приводячи до зростання мобільності кисню на поверхні нанокристалів. Формування таких кластерів є однією з можливих причин високої мобільності кисню і для досліджуваних у даній роботі нанокристалів.

Хоча безпосередньо спостерігати присутність або відсутність вакансійних кластерів у колоїдних нанокристалах неможливо, вони можуть мати суттєвий вплив на динаміку взаємодії нанокриста з АФК і, зокрема, на динаміку накопичення/вільнення кисню наночастинками. Як вже зазначалося вище, процеси взаємодії нанокристалів з АФК являють собою послідовність актів окиснення-відновлення, що забезпечує безперервність роботи наночастинки, та супроводжується накопиченням кисню наночастинками. Можливість відновлення окиснених поверхневих сайтів може забезпечуватися або різним характером взаємодії з молекулами АФК (наприклад, для перекису водню, який може бути як окисником, так і відновником в залежності від зовнішніх умов), або розщепленням молекули води на окиснених сайтах Ce⁴⁺-V_o-Ce⁴⁺.

Аналіз початкової стадії взаємодії нанокристалів CeO_{2-x} з активними формами кисню показав, що для деяких нанокристалів (нанокристалів CeO_{2-x} розміром 10 нм, нанокристалів CeO₂ - Y₂O₃ та CeO₂ - Eu₂O₃ (50 нм)) ця стадія добре описується законом t^{0.5} (рис. 3.11).

Як було показано раніше в низці теоретичних та експериментальних робіт, така динаміка є характерною для так званої «однофайлової дифузії» [207]. Цей тип дифузії виникає в тому випадку, коли в кристалі існує чітко виділений напрямок, вздовж якого може спостерігатися переміщення частинок, і в такому випадку вони переміщуються не як окремі частинки,

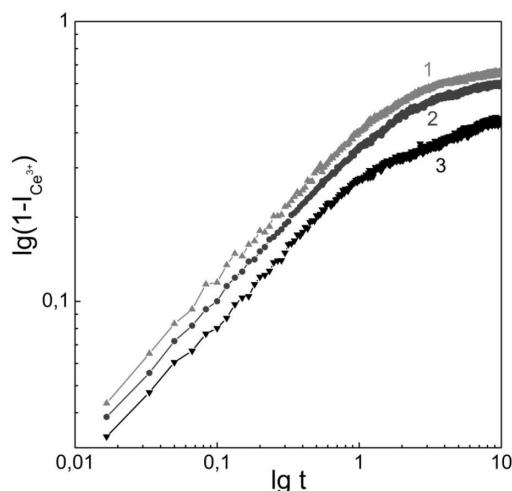


Рисунок 3.11 – Початкова ділянка зміни інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції після додавання перекису водню у логарифмічних координатах $\{\lg t, \lg(1-I(t))\}$ для нанокристалів: 1 – CeO_{2-x} (10 нм), 2 - $\text{CeO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ (50 нм), 3 - $\text{CeO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ (50 нм).

а в рамках файлу або пакету [208-211]. Подібна дифузія, зокрема, є характерною для транспорту молекул в порах, коли розмір пори є співставним з розміром молекули [212, 213]. Вакансійні канали, що формуються в площинках (111) можуть відігравати роль подібних пір, впливаючи на загальну динаміку руху кисню в наночастинці. Те, що подібна динаміка спостерігається саме для цих нанокристалів, пояснюється, з одного боку, високим вмістом кисневих вакансій, а з іншого – достатньо великим розміром наночастинок для спостереження подібної динаміки.

Енергія активації «однофайльової дифузії» залежить від кількості частинок у «файлі». Зростання кількості частинок у «файлі» приводить до зниження енергії активації дифузії згідно до закону [214]:

$$E(\theta_0) = E - T \ln \left(1 + \frac{\theta_0^2}{(1 - \theta_0)^2} \right), \quad (3.7)$$

де: θ_0 – ступінь заповнення каналу, $\theta_0 = 0 \dots 1$.

Таким чином, зниження енергії активації кисневої дифузії за даним механізмом може мати місце за умов значного вмісту кисневих вакансій в нанокристалі. Цей ефект, зокрема, може слугувати поясненням відносно великої швидкості окиснення, що спостерігається на початковій стадії взаємодії нанокристалів оксиду церію з АФК.

Високе початкове співвідношення іонів $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ в нанокристалах оксиду церію з одного боку та висока концентрація окисника – з іншого, приводить до того, що система «наночастинка-окисник» може проявляти певні ефекти, характерні лише для нерівноважних систем. До таких ефектів відносяться хімічні осциляції, зокрема добре відомі осциляції Білоусова-Жаботинського, які спостерігаються при окисненні лимонної кислоти броматом калію в присутності іонів Ce^{3+} , які виступають в ролі каталізатора [215 - 217]. Хімічні осциляції полягають у періодичній зміні концентрацій реагентів у розчині під час реакції, та їх загальна інтерпретація дається у рамках термодинаміки нерівноважних процесів.

В проведенному нами дослідженні нами спостерігався ефект, подібний до осциляцій Білоусова-Жаботинського, а саме ефект довготривалих осциляцій валентності іонів церію ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) в нанокристалах оксиду церію, що спостерігається безпосередньо після додавання великих концентрацій перекису водню. Цей ефект виникає на стадії відразу після додавання перекису водню до водних розчинів нанокристалів і проявляється у виникненні аперіодичних коливань інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції, причому амплітуда коливань може досягати до 50-60 % від початкової інтенсивності люмінесценції (рис. 3.12).

Було встановлено, що виникнення осциляцій спостерігається при концентраціях перекису водню, що перевищують 30-40 мМ та за температур вище за 37 °C (рис. 3.13).

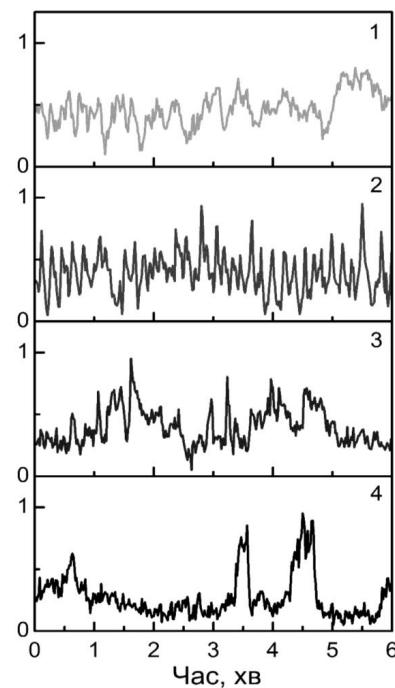


Рисунок 3.12 – Осциляції інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції при додаванні перекису водню до колоїдних розчинів нанокристалів оксиду церію (1 – 2 нм, 2 – 10 нм, 3 - $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (50 нм), 4 - $\text{CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ (50 нм)).

Ці осциляції багато в чому близькі осциляціям Білоусова-Жаботинського (зокрема, в них так само змінюється співвідношення $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$), однак в даному випадку іони церію перебувають не в розчині, а на поверхні і в об'ємі нанокристалів оксиду церію, а в ролі як окисника, так і відновника виступає перекис водню.

Також виявилось, що цей ефект має місце лише для наночастинок з високим вмістом іонів Ce^{3+} (від 5 % і вище). Таким чином, для наночастинок оксиду церію розміром 50 нм (вміст іонів Ce^{3+} - до 1,5 %) осциляції валентності не спостерігалися.

Виникнення осциляцій у такій відносно простій системі, що складалася лише з нанокристалів оксиду церію, перекису водню і води,

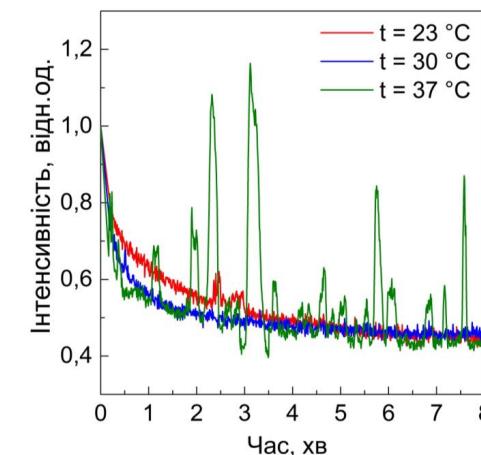


Рисунок 3.13 – Динаміка зміни інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції при додаванні перекису водню ($C = 100 \text{ mM}$) до колоїдних розчинів нанокристалів CeO_{2-x} (2 нм) в залежності від температури. При температурах 37 °C і вище спостерігається переход системи у режим осциляцій співвідношення іонів $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ в нанокристалах.

потребувало додаткових пояснень і у розділі 3.2.1 буде показано можливий механізм переходу процесу взаємодії нанокристалів оксиду церію з перекисом водню в осциляційний режим при високих концентраціях як перекису, так і іонів Ce^{3+} у наночастинці.

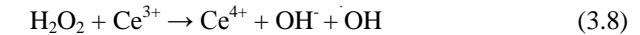
3.2 Механізми антиоксидантної активності нанокристалів оксиду церію при взаємодії з активними формами кисню різних типів (H_2O_2 , ClO^- , O_2^- , $\cdot\text{OH}$)

Для того, щоб прояснити мікроскопічний механізм взаємодії АФК різних типів (H_2O_2 , ClO^- , O_2^- , $\cdot\text{OH}$) з поверхнею нанокристалів оксиду церію та встановити вплив дефектної структури нанокристалів (а саме, вмісту кисневих вакансій, іонів $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ та комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Ce}^{3+}$) на їх антиоксидантну активність було проведено комплексне дослідження процесів розкладення АФК на поверхні нанокристалів CeO_{2-x} , а також

змішаних оксидів CeO_2 - Re_2O_3 ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$), CeO_2 - ZrO_2 за допомогою методів люмінесцентної спектроскопії та спектроскопії оптичного поглинання. Для перекису водню і гіпохлорит-аніонов зміна їх концентрації при взаємодії з оксидом церію визначалася за зміною характерних смуг поглинання на 250 нм (для перекису водню) [218] і 290 нм (для гіпохлориту) [219]. Гідроксил-радикали і супероксиданіони відносяться до проміжних форм АФК, тому динаміка їх формування та нейтралізації нанокристалами CeO_{2-x} визначалася опосередковано, за окисненням органічних молекул, які при цьому переходили в флуоресцентну форму. В роботі для детектування гідроксил-радикалів використовувався кумарин, який при взаємодії з $\cdot\text{OH}$ -радикалами переходить в флуоресціючий 7-гідроксікумарін [205], тоді як для дослідження взаємодії оксиду церію з супероксиданіонами використовувався адреналін, який зазнає автоокиснення за участю супероксиданіонів з формуванням флуоресціючого продукту – адренохрома [220].

3.2.1 Взаємодія нанокристалів оксиду церію з перекисом водню (H_2O_2)

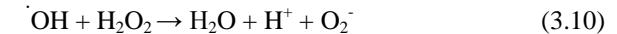
Здатність нанокристалів оксиду церію ефективно розкладати перекис водню на молекулярний кисень і воду ($2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$) була показана в низці публікацій [176, 195]. При цьому механізми розкладання, запропоновані різними авторами, істотно відрізняються. Згідно до різних моделей головну роль в розкладанні перекису водню відіграють іони Ce^{3+} (або Ce^{4+}) на поверхні нанокристала, комплекси $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Ce}^{3+}$, або іони Ce^{3+} , що формуються у колоїдних розчинах нанокристалів оксиду церію внаслідок часткового розчинення наночастинок. Ключовою проблемою для всіх зазначених концепцій є те, що взаємодія перекису водню з окремими іонами Ce^{3+} має приводити не до розкладання перекису водню на молекулярний кисень і воду ($2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$), а до генерації набагато більш реакційноздатних та небезпечних для живих клітин гідроксил-радикалів ($\cdot\text{OH}$) за механізмом Фентона [168]:



Для того, щоб обійти можливість формування гідроксил-радикалів ($\cdot\text{OH}$) при розкладанні H_2O_2 , авторами [195] було запропоновано модель, згідно до якою перекис водню виступає при взаємодії з нанокристалами оксиду церію в ролі відновника, отже, процес взаємодії супроводжується переходом $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ згідно до реакції:



Ця модель не узгоджується з результатами, отриманих у інших публікаціях, в яких було показано, що перекис водню має виступати в ролі окисника, а не відновника в подібних системах (за значень pH, типових для біологічних середовищ) [13]. Іншими авторами було винесено припущення, що формування гідроксил-радикалів ($\cdot\text{OH}$) при розкладанні перекису водню нанокристалами оксиду церію дійсно має місце, але гідроксил-радикали, що формуються на початковій стадії процесу розкладання перекису водню, на наступній стадії взаємодіють з перекисом водню з послідувачим формуванням супероксиданіонів (O_2^{\cdot}) [12]:



Треба зазначити, втім, що обидві ці моделі мали б реалізуватися і для іонів церію, що знаходяться не в наночастинках, а і просто у водних розчинах солей церію, в яких церій знаходиться в іонній формі. Подібна модель, як вже зазначалося вище, також була запропонована низкою авторів [38].

Для того, щоб показати відмінність (або подібність) взаємодії іонів церію з перекисом водню у нанокристалах оксиду церію та у водних розчинах, були отримані водні розчини нанокристалів CeO_{2-x} та хлориду церію (CeCl_3), де церій знаходиться в іонній формі (Ce^{3+}) та проведено порівняння динаміки зміни концентрації перекису водню, концентрації гідроксил-радикалів, та співвідношення $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ в процесі розкладання перекису.

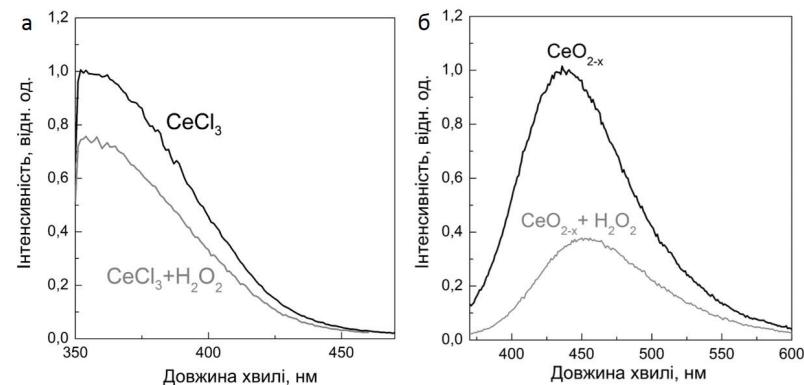


Рисунок 3.14 – Зміна спектрів люмінесценції в процесі взаємодії окремих іонів Ce³⁺ (у водному розчині CeCl₃) (а) та нанокристалів CeO_{2-x} (б) з перекисом водню.

На рис. 3.14 наведено спектри люмінесценції водних розчинів CeCl₃. Максимум люмінесценції іонів Ce³⁺ (350 нм) помітно зміщений у короткохвильовий бік у порівнянні з максимумом люмінесценції іонів Ce³⁺ в нанокристалах оксиду церію.

Як і у випадку нанокристалів CeO_{2-x}, додавання перекису водню приводить до зниження інтенсивності Ce³⁺ люмінесценції. При цьому, якщо для нанокристалів оксиду церію з часом відбувається відновлення початкової інтенсивності Ce³⁺ люмінесценції (механізм цього ефекту описаний детально у розділі 3.1), для іонів Ce³⁺ у розчині CeCl₃, даний ефект не спостерігався (рис. 3.15 (а)).

Більш того, як і очікувалось, розкладання перекису водню іонами Ce³⁺ у розчині CeCl₃ відбувається виключно за механізмом Фентона (3.8), про що свідчить помітне зростання концентрації гідроксил-радикалів в процесі розкладання перекису водню водними розчині хлориду церію (рис. 3.15 (б)). Зміну концентрації гідроксил-радикалів в процесі при розкладання перекису визначали за взаємодією гідроксил-радикалів з молекулами кумарина. Кумарин не має власної флуоресценції, але він перетворюється на флуоресцентний 7-гідроксикумарин (умбелліферон) під час реакції з гідроксил-радикалами, таким чином, інтенсивність

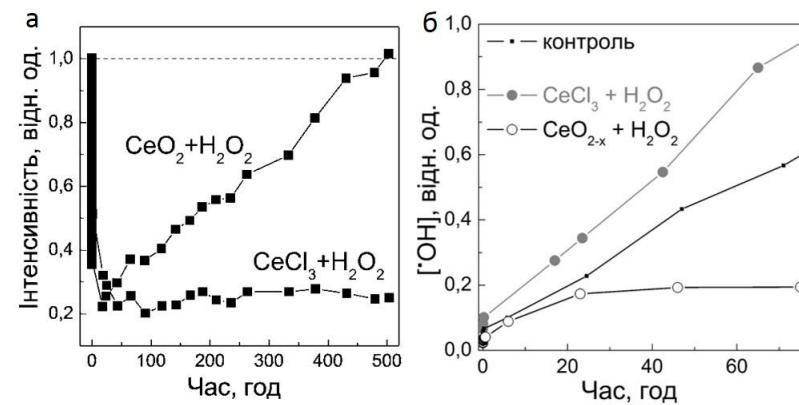


Рисунок 3.15 – а) Динаміка зміни інтенсивності Ce³⁺ люмінесценції після додавання перекису водню до водних розчинів хлориду церію (CeCl₃) та водних розчинів нанокристалів CeO_{2-x}; б) Динаміка зміни концентрації ·OH радикалів у водних розчинах хлориду церію та нанокристалів CeO_{2-x}.

флуоресценції 7-гідроксикумарину є пропорційною до концентрації гідроксил-радикалів у водних розчинах.

При цьому розкладання перекису водню нанокристалами CeO_{2-x} не лише не приводить до формування додаткових гідроксил-радикалів, а, навпаки, рівень гідроксил-радикалів при додаванні нанокристалів CeO_{2-x} виявляється нижчим, ніж у контрольному зразку (водний розчин перекису водню без нанокристалів) (рис. 3.15 (б)). Це свідчить про те, що окремі іони Ce³⁺ не можуть обумовлювати антиоксидантну активність нанокристалів при взаємодії з перекисом водню, адже в такому разі це має призводити до генерації надлишкових гідроксил-радикалів (·OH) за механізмом Фентона. Взаємодія перекису водню з окремими іонами Ce³⁺ на поверхні нанокристалів оксиду церію так само мала б супроводжуватися генерацією гідроксил-радикалів і те, що даний механізм не спостерігається експериментально, говорить про те, що антиоксидантну активність нанокристалів оксиду церію не можуть обумовлювати окремі іони Ce³⁺ на поверхні нанокристала.

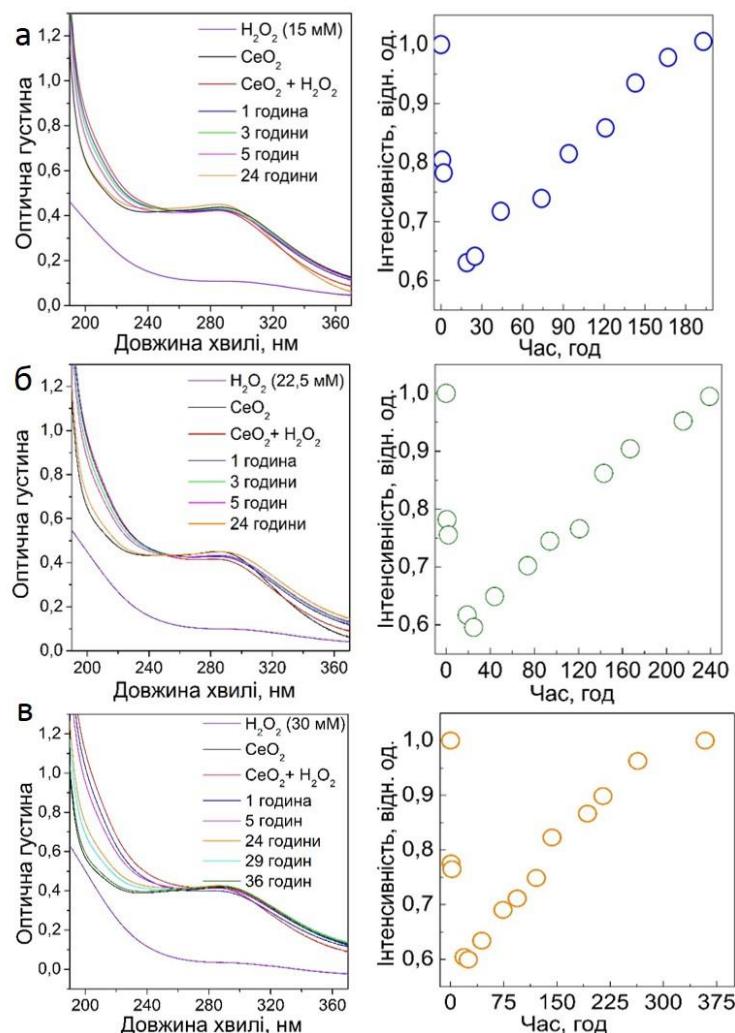


Рисунок 3.16 – Зміна спектрів поглинання та інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції в процесі взаємодії нанокристалів оксиду церію з перекисом водню ($\text{C} = 15 \text{ mM}$ (а), 22.5 mM (б), 30 mM (в)).

Проведені в роботі експерименти так само дали можливість виключити ймовірність того, що розкладання перекису водню

супроводжується не окисненням ($\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$), а відновленням іонів церію ($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$), як було запропоновано у низці робіт [150, 151].

Як видно з результатів дослідження процесів розкладання перекису водню нанокристалами CeO_{2-x} (зміна концентрації перекису водню в процесі взаємодії нанокристалів CeO_{2-x} з H_2O_2 визначалась за зміною інтенсивності смуги поглинання перекису водню на 250 нм), зниження концентрації перекису водню супроводжується окисненням іонів церію ($\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$), а не навпаки (рис. 3.16).

Коли ж концентрація перекису водню стає нехтовою малою, починається зворотній процес ($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$). Як вже було показано в розділі 3.1, цей процес обумовлений вивільненням кисню з наночастинки за дифузійним механізмом. Для того, щоб встановити механізм розкладання перекису водню на поверхні нанокристалів CeO_{2-x} та впливу дефектної структури поверхні нанокристалів на процеси розкладання перекису водню, було досліджено процеси взаємодії перекису водню з нанокристалами як оксиду церію (CeO_{2-x}) різних розмірів, так і з нанокристалами змішаних оксидів ($\text{CeO}_2 - \text{Re}_2\text{O}_3$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$), $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$).

На рис. 3.17 наведено залежності часу розкладання перекису водню нанокристалами оксиду церію при варіюванні початкової концентрації перекису та розмірів нанокристалів. Очікувано, зменшення розмірів нанокристалів приводить до пришвидшення процесів розкладання перекису. Цей результат можна інтерпретувати в рамках будь-якої з чотирьох концепцій антиоксидантної активності нанокристалів оксиду церію (зменшення розмірів нанокристалів приводить до більшого вмісту кисневих вакансій (1), до зростання співвідношення $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ (2), до зростання вмісту комплексів $\text{Ce}^{3+}-\text{V}_o-\text{Ce}^{3+}$ (3), або до більшої розчинності колоїдних наночастинок (4)). Шлях до визначення механізму антиоксидантної дії нанокристалів оксиду церію натомість відкрили дослідження процесів розкладання перекису водню нанокристалами змішаних оксидів $\text{CeO}_2 - \text{Re}_2\text{O}_3$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$), $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$.

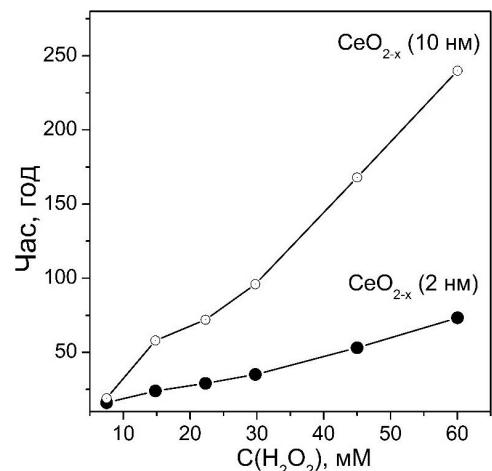


Рисунок 3.17 – Динаміка розкладання перекису водню нанокристалами оксиду церію різних розмірів.

Якщо здатність нанокристалів CeO_{2-x} розкладати перекис водню дійсно визначається лише співвідношенням Ce^{3+}/Ce^{4+} на поверхні нанокристалів, як було запропоновано авторами [150, 151], то зростання співвідношення Ce^{3+}/Ce^{4+} має приводити до зростання швидкості розкладання перекису водню нанокристалами. В цьому разі можна було очікувати, що найбільшу швидкість розкладання перекису будуть демонструвати нанокристали $CeO_2 - Tb_2O_3$, в яких вміст іонів Ce^{3+} є найвищим згідно до спектрів люмінесценції (рис. 3.18 (б)), тоді як швидкість розкладання перекису нанокристалами CeO_{2-x} має бути нижчою, ніж для усіх нанокристалів змішаних оксидів. Втім, дослідження залежності часу розкладання перекису водню нанокристалами CeO_{2-x} та нанокристалами змішаних оксидів $CeO_2 - Re_2O_3$ ($Re = Y, Eu, Tb$), $CeO_2 - ZrO_2$ від початкової концентрації перекису водню у водному розчині показали, що насправді механізм є дещо іншим.

З рис. 3.18 (а), де наведено часи розкладання перекису водню нанокристалами CeO_{2-x} та $CeO_2 - Re_2O_3$ ($Re = Y, Eu, Tb$), $CeO_2 - ZrO_2$, визначені зі спектрів поглинання для різних початкових концентрацій

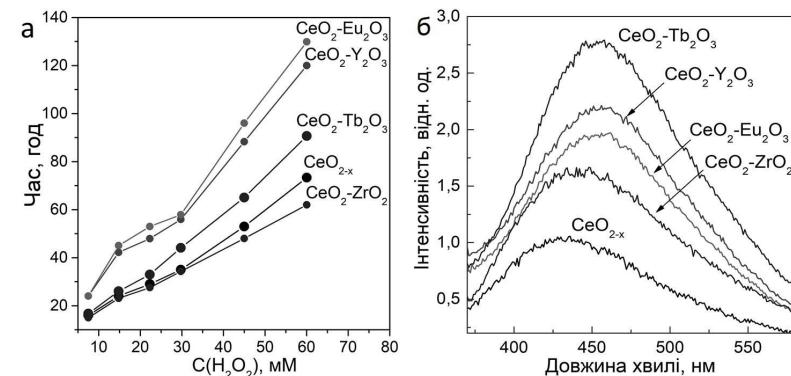
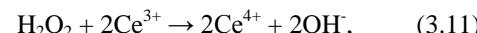


Рисунок 3.18 – а) Залежність часу розкладання перекису водню нанокристалами CeO_{2-x} та нанокристалами змішаних оксидів $CeO_2 - Re_2O_3$ ($Re = Y, Eu, Tb$), $CeO_2 - ZrO_2$ від початкової концентрації перекису водню у водному розчині; б) спектри люмінесценції колоїдних розчинів нанокристалів CeO_{2-x} та нанокристалів змішаних оксидів. Для всіх досліджуваних зразків: розмір нанокристалів – 2 нм, концентрація домішкових іонів – 10 ат.%, $C = 0,5$ г/л.

перекису водню видно, що для нанокристалів оксиду церію з неізовалентними домішковими іонами $CeO_2 - Re_2O_3$ ($Re = Y, Eu, Tb$) швидкість розкладання перекису водню є нижчою, ніж для нанокристалів CeO_{2-x} , тоді як для нанокристалів $CeO_2 - ZrO_2$ спостерігається зростання швидкості розкладання перекису водню у порівнянні з нанокристалами CeO_{2-x} (тобто швидкість розкладання перекису водню не визначається лише вмістом іонів Ce^{3+} на поверхні нанокристала, що протирічить висновкам, зробленим авторами [150, 151]).

Цю залежність неможливо пояснити, якщо вважати, що взаємодія перекису водню відбувається з окремими іонами Ce^{3+}/Ce^{4+} на поверхні нанокристалів, але вона може бути легко пояснена якщо припустити, що молекула перекису водню взаємодіє не з окремими іонами Ce^{3+} , а з комплексом $Ce^{3+} - V_o - Ce^{3+}$ в цілому (рис. 3.19). Подібні ідеї раніше пропонувалися авторами [194] для того, щоб пояснити роль кисневих вакансій в формуванні каталазо- та СОД-подібної активності

нанокристалів оксиду церію, але жодних експериментальних доказів ними не було наведено. При такому механізмі взаємодії перекису водню з поверхнею нанокристалів має відбуватися окиснення відразу двох іонів Ce^{3+} до Ce^{4+} з розщепленням молекули перекису водню на два гідроксид-аніона (OH^-):



що дозволяє запобігти протіканню реакції Фентона (3.8), і, отже, утворенню гідроксил-радикалів, яке було б неминучим при взаємодії молекули перекису водню з окремими іонами Ce^{3+} на поверхні нанокристалів оксиду церію. Наявність комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Ce}^{3+}$ на поверхні нанокристалів оксиду церію, таким чином, є одним з ключових факторів, що забезпечують унікальну антиоксидантну дію цих нанокристалів.

Враховуючи особливу роль комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Ce}^{3+}$ у формуванні антиоксидантних властивостей наночастинок оксиду церію, можна легко пояснити результати щодо зменшення швидкості розкладання перекису водню для нанокристалів $\text{CeO}_2\text{-Re}_2\text{O}_3$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$), та пришвидшення процесів розкладання перекису водню для нанокристалів $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Як було показано в главі 2, вміст кисневих вакансій в нанокристалах $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ є помітно вищим, ніж в нанокристалах CeO_{2-x} того ж розміру завдяки ослабленню кисневих зв'язків при введенні іонів Zr^{4+} , які є значно меншими за радіусом, ніж іони Ce^{4+} . При цьому формування кисневих вакансій супроводжується відновленням іонів Ce^{4+} до Ce^{3+} , внаслідок чого збільшується вміст комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Ce}^{3+}$. Більша кількість комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Ce}^{3+}$ приводить до того, що швидкість розкладання перекису водню нанокристалами $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ є вищою, ніж для нанокристалів CeO_{2-x} .

Для нанокристалів $\text{CeO}_2\text{-Tb}_2\text{O}_3$ має місце зменшення швидкості розкладання перекису водню у порівнянні з нанокристалами CeO_{2-x} , яке, втім, не є настільки істотним як для нанокристалів $\text{CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ та $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. Як зазначалося в главі 2, для нанокристалів $\text{CeO}_2\text{-Tb}_2\text{O}_3$ основним типом дефектів при високих концентраціях тербію (зокрема, при

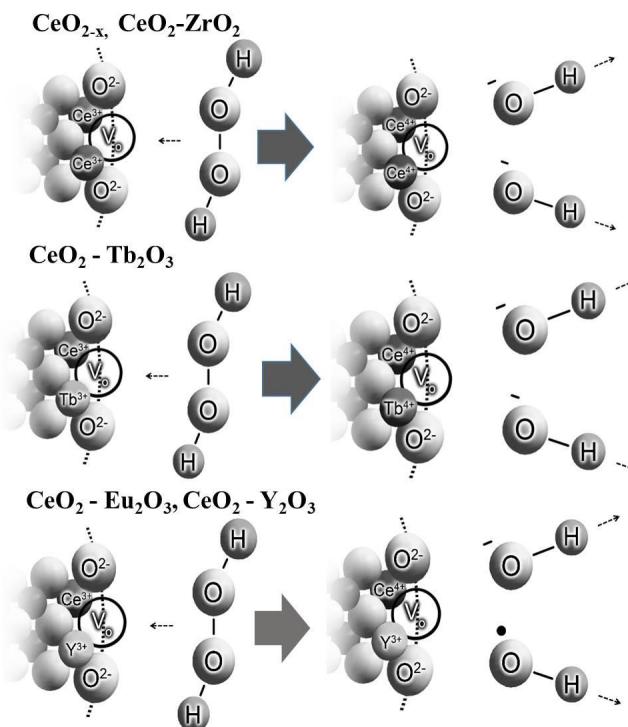
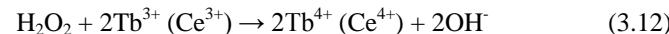


Рисунок 3.19 – Механізми розкладення перекису водню наночастинками CeO_{2-x} , $\text{CeO}_2\text{-Re}_2\text{O}_3$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$), $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

$\text{C} = 10$ at.%, як в цьому експерименті) є комплекси $\text{Tb}^{3+}\text{-V}_o\text{-Ce}^{3+}$. Іони тербію можуть заміщувати як іони Ce^{4+} , так і іони Ce^{3+} , отже зростання концентрації тербію має призводити до зниження вмісту комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Ce}^{3+}$. Але, з іншого боку, іон $\text{Tb}^{3+}/\text{Tb}^{4+}$ також є іоном зі змінною валентністю, таким чином комплекси $\text{Tb}^{3+}\text{-V}_o\text{-Ce}^{3+}$ або $\text{Tb}^{3+}\text{-V}_o\text{-Tb}^{3+}$ можуть відігравати при розкладанні перекису водню роль подібну до ролі комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Ce}^{3+}$ в нанокристалах CeO_{2-x} . Взаємодія молекули перекису водню з подібним комплексом має приводити до окиснення як іонів Ce^{3+} до Ce^{4+} , так і Tb^{3+} до Tb^{4+} з розщепленням молекули перекису водню на два гідроксид-аніони (OH^-):



Зовсім інша картина має спостерігатися для нанокристалів CeO_2 - Eu_2O_3 та CeO_2 - Y_2O_3 . Як було показано в главі 2, для нанокристалів CeO_2 - Eu_2O_3 та CeO_2 - Y_2O_3 основним типом дефектів при високих концентраціях домішкових іонів (зокрема, при концентрації домішки 10 ат.%, як в цьому експерименті) є комплекси Eu^{3+} - V_o - Ce^{3+} та Y^{3+} - V_o - Ce^{3+} , відповідно. При цьому як іон Eu^{3+} , так і іон Y^{3+} не можуть бути окиснені до чотиривалентного стану, таким чином, єдиним можливим механізмом взаємодії молекули перекису водню з комплексом Eu^{3+} - V_o - Ce^{3+} (або Y^{3+} - V_o - Ce^{3+}) є взаємодія за механізмом Фентона: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{OH}^- + \text{OH}$. Цей механізм, яке вже зазначалося вище, супроводжується генерацією гідроксил-радикалів (OH), тобто нанокристали CeO_2 - Eu_2O_3 та CeO_2 - Y_2O_3 на відміну від нанокристалів CeO_{2-x} , CeO_2 - Tb_2O_3 та CeO_2 - ZrO_2 , мають виступати не в ролі антиоксидантів, а, навпаки, прооксидантів.

Це є доволі несподіваним результатом, оскільки на сьогодні більшість авторів [195, 197] притримується думки, що оксид церію може виступати виключно в ролі антиоксиданта (принаймні, при фізіологічних значеннях pH). Для того, щоб перевірити наше припущення щодо можливої прооксидантної ролі нанокристалів CeO_2 - Eu_2O_3 та CeO_2 - Y_2O_3 , було проведено дослідження зміни концентрації гідроксил-радикалів (OH) у водних розчинах при розкладанні перекису водню нанокристалами оксиду церію та нанокристалами змішаних оксидів.

Дослідження показало, що, як і очікувалося з наведених нами припущень щодо особливостей взаємодії нанокристалів CeO_2 - Eu_2O_3 та CeO_2 - Y_2O_3 з перекисом водню, процес розкладання перекису водню зазначеними нанокристалами супроводжується генерацією гідроксил-радикалів (OH) за механізмом Фентона (3.8) (рис. 3.20).

Ще більш цікавим було те, що з часом рівень гідроксил-радикалів знижувався та ставав нижче контролю навіть для нанокристалів CeO_2 - Eu_2O_3 та CeO_2 - Y_2O_3 . Це суттєво відрізняється від динаміки взаємодії перекису водню з окремими іонами Ce^{3+} у водних розчинах хлориду церію

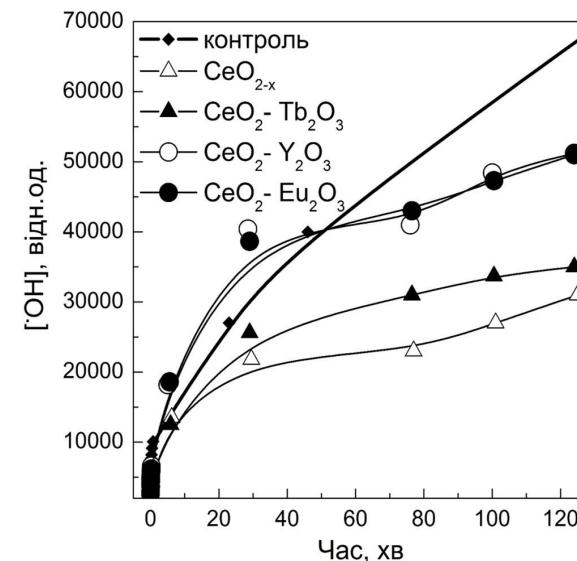


Рисунок 3.20 – Динаміка зміни концентрації гідроксил-радикалів (OH) у водних розчинах при розкладанні перекису водню нанокристалами CeO_{2-x} , CeO_2 - Re_2O_3 ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$).

(рис 3.15), де зростання концентрації гідроксил-радикалів спостерігалося протягом всього процесу розкладання перекису водню.

Таким чином, виходячи з отриманих результатів можна зробити висновок, що нанокристали CeO_2 - Eu_2O_3 та CeO_2 - Y_2O_3 відіграють подвійну роль в процесах розкладання перекису водню. З одного боку, зазначені нанокристали розкладають перекис водню за механізмом Фентона ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{OH}^- + \text{OH}$), що супроводжується генерацією гідроксил-радикалів (OH). Але, з іншого боку, ці ж нанокристали здатні знищувати гідроксил-радикали, що формуються в процесі розкладання перекису (деталі цього механізму обговорюються в розділі 3.2.3). Нейтралізація гідроксил-радикалів (відновлення їх до гідроксид-аніонів) відбувається шляхом окиснення окремих іонів Ce^{3+} на поверхні наночастинок. Оскільки і в процесах розкладання перекису водню, і в процесах нейтралізації гідроксил-радикалів задіяні поверхневі

іони Ce^{3+} , розкладення перекису водню даними нанокристалами відбувається повільніше, ніж для нанокристалів CeO_{2-x} , $\text{CeO}_2 - \text{Tb}_2\text{O}_3$ та $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$.

Таким чином, головну роль в процесах розкладання перекису водню дійсно відіграють комплекси $\text{Ce}^{3+}-\text{V}_o-\text{Ce}^{3+}$ на поверхні нанокристалів оксиду церію. Роль цих комплексів має бути подібною до ролі активних центрів ферментів, що дає можливість використання математичного апарату, який раніше застосовувався для описання кінетики дії ферментів. Позначаючи далі концентрацію перекису водню через $[\text{H}_2\text{O}_2]$, і, беручи до уваги, що кількість комплексів $\text{Ce}^{3+}-\text{V}_o-\text{Ce}^{3+}$ на поверхні нанокристалів значно менша, ніж кількість молекул перекису водню, можна отримати формулу залежності швидкості формування продукту реакції (гідроксид-аніонів) від концентрації перекису водню (ця швидкість, в свою чергу, дорівнює швидкості розкладання перекису водню).

$$v = \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{V_{max}[\text{H}_2\text{O}_2]}{K + [\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (3.13)$$

Ця кінетика є повністю аналогічною до відомої кінетики Міхаеліса-Ментен [221], де K – константа Міхаеліса, що визначається як концентрація субстрата, за якої швидкість розкладання дорівнює половині максимальної; V_{max} – максимальна швидкість розкладання субстрату (перекису водню).

Для того, щоб перевірити адекватність даної математичної моделі експериментальним даним, залежності часу розкладання перекису водню від початкових концентрацій перекису (рис. 3.18 (a)) для нанокристалів CeO_{2-x} , $\text{CeO}_2 - \text{Re}_2\text{O}_3$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$), $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ були перебудовані у вигляді залежностей швидкості розкладання перекису водню від початкових концентрацій перекису (рис. 3.21). З цих залежностей видно, що зростання початкової концентрації перекису водню при малих концентраціях перекису (до 30 mM) приводить до зростання швидкості розкладання перекису водню, оскільки збільшення концентрації перекису за цих умов приводить до зростання відсотку комплексів $\text{Ce}^{3+}-\text{V}_o-\text{Ce}^{3+}$, задіяніх в процесах розкладання перекису водню.

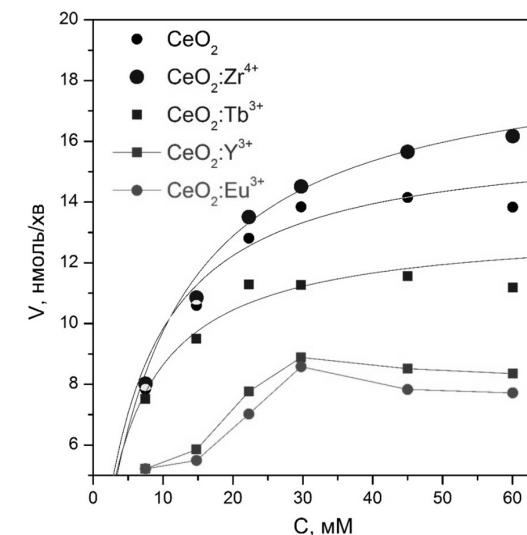


Рисунок 3.21 – Залежність швидкості розкладання перекису водню нанокристалами CeO_{2-x} , $\text{CeO}_2 - \text{Re}_2\text{O}_3$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$), $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ ($C = 0,5 \text{ г/л}$) від початкової концентрації перекису водню у водному розчині.

При значеннях концентрацій перекису вище 30 mM, зростання швидкості з концентрацією сповільнюється і далі виходить на насичення, тобто при цих концентраціях в процесах розкладання перекису водню задіяні всі або майже всі комплекси $\text{Ce}^{3+}-\text{V}_o-\text{Ce}^{3+}$ на поверхні нанокристала.

Для нанокристалів CeO_{2-x} , $\text{CeO}_2 - \text{Tb}_2\text{O}_3$ та $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ залежність швидкості розкладання перекису водню нанокристалами від початкової концентрації перекису водню добре описується в рамках запропонованої математичної моделі. Для нанокристалів $\text{CeO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ та $\text{CeO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ апроксимація формулою (3.13) приводить до незадовільних результатів, що пояснюється тим, що при розкладанні перекису водню комплекси $\text{Re}^{3+}-\text{V}_o-\text{Ce}^{3+}$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Eu}$) на поверхні нанокристалів $\text{CeO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ та $\text{CeO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ взаємодіють не з одним субстратом (що передбачалося при отриманні формули 3.13), а з двома – перекисом водню та гідроксил-

Таблиця 3.2 - Каталітичні параметри наночастинок CeO_{2-x} , $\text{CeO}_2 - \text{Tb}_2\text{O}_3$ та $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ (V_{\max} – максимальна швидкість розкладання перекису водню наночастинками, K – константа Міхаеліса (концентрація перекису водню, за якої швидкість розкладання дорівнює половині максимальної), k_{cat} – швидкість розкладання перекису водню однією наночастинкою, k_{cat}/K – каталітична ефективність наночастинки).

	$\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$	CeO_{2-x}	$\text{CeO}_2 - \text{Tb}_2\text{O}_3$
V_{\max} , нмоль/хв	19	16,2	13,2
K , мМ	9,5	6,5	5,3
k_{cat} , молекул/НК/хв	11	9,5	7,7
k_{cat}/K , $\text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$	24,4	19,3	24,2

радикалами, що приводить до конкуренції між субстратами за активний центр (комплекс $\text{Re}^{3+}-\text{V}_o-\text{Ce}^{3+}$).

Проводячи аналогію між каталітичною дією ферментів та каталітичною дією нанокристалів оксиду церію, та використовуючи апроксимацію експериментальних результатів формулою 3.13, можна визначити каталітичні параметри наночастинок CeO_{2-x} , $\text{CeO}_2 - \text{Tb}_2\text{O}_3$ та $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$, які наведено в табл. 3.2.

Більш детальний розгляд напрямку та механізмів окисно-відновних процесів у системі процесів $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+} + \text{H}_2\text{O}_2$ можливо провести з використанням відомих з електрохімії діаграм Пурбе, які використовуються для визначення напрямку окисно-відновних процесів в хімічних системах в залежності від редокс-потенціалів та pH [89].

Діаграми Пурбе розраховуються на базі рівняння Нернста, яке для пари $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ має вигляд:

$$E (\text{eV}) = 1,44 - 0,059 \log[\text{Ce}^{3+}]/[\text{Ce}^{4+}] \quad (3.14)$$

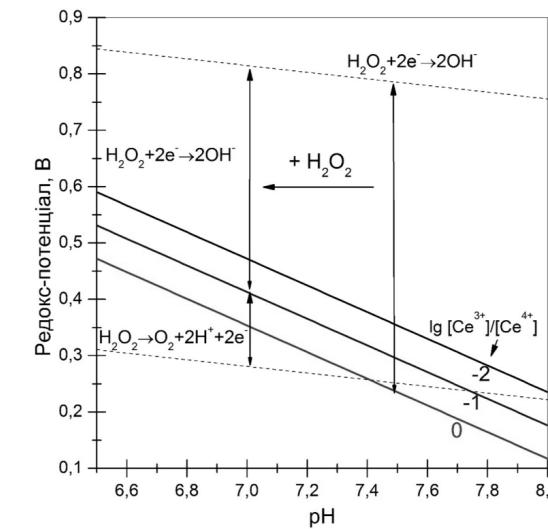


Рисунок 3.22 – Діаграма Пурбе для системи $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+} + \text{H}_2\text{O}_2$

З діаграми Пурбе для пари $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, на яку накладено прямі, відповідні перекису в ролі окисника ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$) і в ролі відновника ($\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$) видно, що при вихідному pH = 7,5 перекис водню виступає виключно в ролі окисника і, отже, значна частина іонів Ce^{3+} має перейти в Ce^{4+} для досягнення електрохімічної рівноваги в системі. При цьому зменшення pH та переход частини іонів Ce^{3+} в Ce^{4+} може приводити до того, що перекис водню починає проявляти свої відновні властивості, що, як буде показано далі, може мати ключову роль, зокрема, у виникненні ефекту осциляцій валентності $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ при додаванні значних концентрацій перекису водню до водних розчинів наночастинок оксиду церію.

Користуючись діаграмою Пурбе, можна зробити висновок, що відсоток іонів Ce^{3+} , що переходить у Ce^{4+} при додаванні перекису водню, має залежати як від початкового pH розчину, так і від початкового співвідношення вмісту іонів $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ в наночастинці. І дійсно, зменшення розмірів наночастинки від 50 нм до 2 нм (рис. 3.23 (а)) та додавання гідроксиду натрію (який має яскраво виражені лужні властивості) до

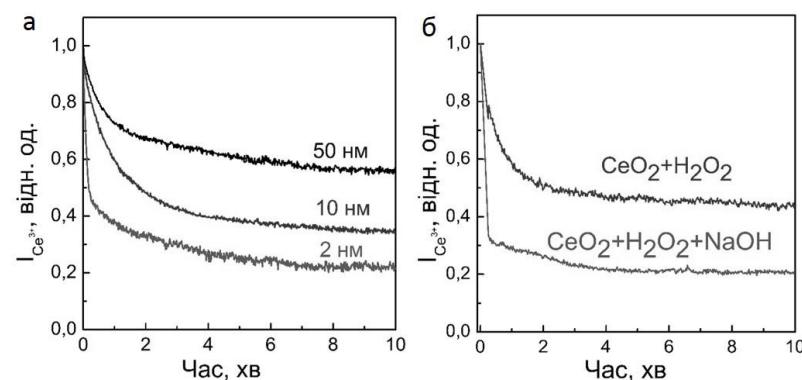


Рисунок 3.23 – Динаміка зміни інтенсивності Ce³⁺ люмінесценції при додаванні перекису водню (50 мМ) до колоїдних розчинів нанокристалів CeO_{2-x} різних розмірів та зміні pH розчину.

водного розчину (рис. 3.23 (б)) приводять до зростання частини іонів Ce³⁺, що переходят у Ce⁴⁺ при додаванні перекису водню. Зростання відсотку іонів Ce³⁺, що переходят у Ce⁴⁺ при додаванні перекису водню у цих випадках обумовлено зростанням вмісту іонів Ce³⁺ при переході до малих наночастинок та зростанням початкового pH при додаванні гідроксиду натрію. З діаграмами Пурбе (рис. 3.22) видно, що і те, і інше має приводити до стабілізації іонів церію у чотиривалентному стані.

При цьому важливо зазначити, що рівновага (під якою мається на увазі перехід відповідної частини іонів Ce³⁺ в Ce⁴⁺) даною системою так і не досягається. Саме той факт, що дана система є нерівноважною, приводить до можливості формування, зокрема, ефекту довготривалих осциляцій інтенсивності Ce³⁺ люмінесценції після додавання великих концентрацій перекису водню, які були описані у розділі 3.1.

Як вже зазначалося, ці осциляції багато в чому близькі відомим осциляціям Білоусова-Жаботинського, що спостерігаються при окисненні лимонної кислоти броматом калію в присутності іонів Ce³⁺, які виступають в системі в ролі катализатора. Однак в нашому випадку іони церію перебувають на поверхні і в об'ємі нанокристалів, а не в розчині,

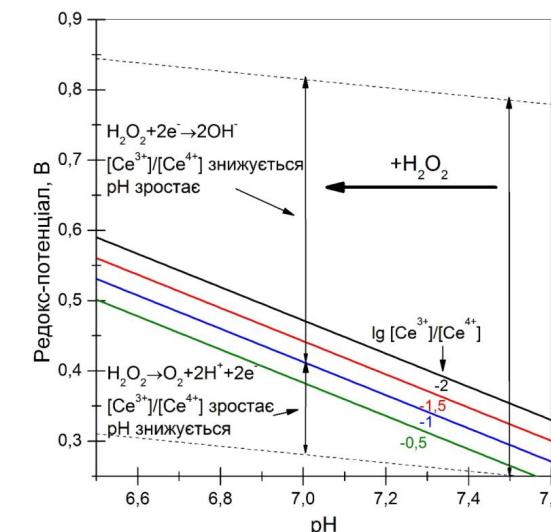


Рисунок 3.24 – Механізм виникнення осциляцій в системі CeO_{2-x} + H₂O₂.

тоді як в ролі і окисника, і відновника виступає перекис водню. Частота коливань залежить від розміру наночастинки і досить добре збігається зі швидкістю розкладання перекису водню даною наночастинкою, що визначається на підставі кінетики Міхаеліса-Ментен (3.13), так, для 2 нм наночастинок це приблизно 10 молекул в хвилину, і, відповідно, приблизно 10 осциляцій за хвилину.

Як вже зазначалося, осциляції спостерігалися тільки для концентрацій вище 40 мМ, що близько до концентрацій, при яких кінетика Міхаеліса-Ментен для даних наночастинок виходить на насичення, тобто коли задіяні практично всі каталітичні сайти на поверхні наночастинки.

Виходячи з вищезазначеного, механізм виникнення осциляцій в даній системі у спрощеному вигляді можна описати таким чином (рис. 3.24). Одномоментне додавання великих концентрацій перекису водню до нанокристалів з високим значенням співвідношення Ce³⁺/Ce⁴⁺ при початковому pH = 7,5, коли перекис

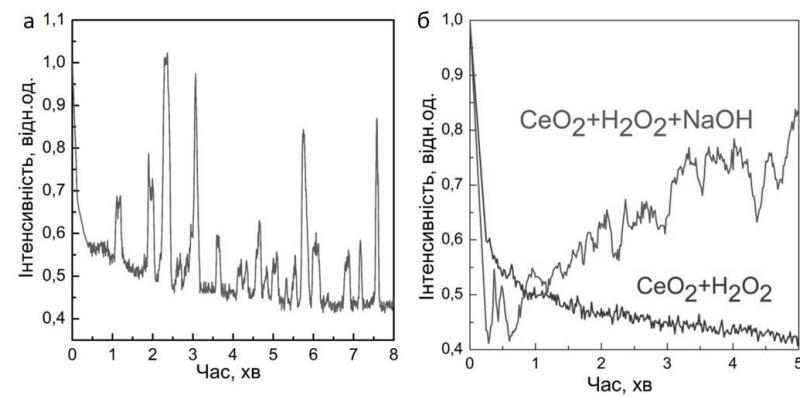


Рисунок 3.25 – Осциляції інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції нанокристалів CeO_{2-x} (10 нм) викликані додаванням перекису водню ($\text{C} = 40 \text{ мМ}$) (а) та зміною рН розчину (б).

виступає виключно в ролі окисника, приводить до переходу переважної частини іонів Ce^{3+} в Ce^{4+} . При цьому одночасно відбувається швидке зниження рН. Обидва ці ефекти призводять до того, що перекис водню і оксид церію «обмінюються ролями» і перекис починає виступати в ролі відновника, а іони Ce^{4+} в ролі окисника.

Синхронне відновлення іонів Ce^{4+} до Ce^{3+} призводить до настільки ж синхронного окиснення іонів Ce^{3+} на наступній стадії і так далі. Частота коливань при цьому визначається швидкістю розкладання перекису нанокристалами, тобто становить приблизно 10 коливань за хвилину для 2 нм наночастинок. Додаткова синхронізація осциляцій окремих нанокристалів в водному розчині досягається тим що розкладання перекису за допомогою того чи іншого механізму супроводжується відповідною зміною рН (підвищеннем рН при переході Ce^{3+} в Ce^{4+} і зниженням рН при зворотному переході), що в результаті і синхронізує динаміку зміни валентності церію в нанокристалах по всьому розчину.

Дана роль рН підтверджується експериментом, в якому до водного розчину нанокристалів додавався перекис водню з концентрацією, недостатньою для того, щоб викликати осциляції. Було виявлено, що якщо

одночасно швидко підвищити рН розчину, наприклад, одномоментним додаванням високої концентрації гідроксиду натрію (NaOH), то в такій системі з'являються осциляції (рис. 3.25 (б)).

Таким чином було виявлено ключову роль комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Ce}^{3+}$ у процесах взаємодії нанокристалів оксиду церію з перекисом водню, та було показано, що саме той факт, що іони Ce^{3+} знаходяться переважно у формі подібних комплексів забезпечує анти-, а не прооксидантну дію при взаємодії з молекулами H_2O_2 .

3.2.2 Взаємодія нанокристалів оксиду церію з гіпохлорит-аніонами (ClO^-)

Гіпохлорити (насамперед, гіпохлорит натрію NaOCl та гіпохлорит кальцію $\text{Ca}(\text{OCl})_2$) широко відомі як високоекспективні відбілюючі та дезінфікуючі засоби. Нещодавно було встановлено і їх важливу біологічну роль [222]. Так, було показано, що імунна активність нейтрофілів і моноцитів супроводжується так званим «респіраторним вибухом» (respiratory burst), який полягає в надзвичайно швидкому споживанні кисню клітинами і подальшій генерації супероксиданіонів (O_2^-) і перекису водню (H_2O_2), які відіграють ключову роль в знищенні інфекційних агентів [223-225]. Останні дослідження в цій галузі показали, що супероксид і перекис водню не беруть безпосередньої участі в знищенні патогенів, оскільки їх мікробіцидна активність досить обмежена, але вони можуть взаємодіяти з іонами хлору (ця реакція каталізується міслопероксидазою) з утворенням гіпохлорит-аніонів (ClO^-), які є набагато більш активними у знищенні патогенів [226]. Аніони гіпохлориту - це сильні неселективні оксиданти, які можуть взаємодіяти з ДНК [227] та ліпідними мембраниами [228], окиснювати амінокислоти цистеїну та метіоніну [229] та взаємодіяти з аміногрупами з утворенням хлорамінів, які, в свою чергу, можуть окиснювати тіоли, тіоетери та геми білків [230], що приводить врешті-решт до руйнування патогенної клітини. Однак, подібно до того як вони руйнують інфекційні агенти, гіпохлорит-аніони можуть призвести і до пошкодження здорових клітин

організму. Окрім того, гіпохлорна кислота (HOCl) і гіпохлорит-аніони (ClO^-), як вважається, провокують запальні захворювання, викликаючи респіраторний дистрес-синдром, ішемічні ураження і артрит [231].

Вивчення механізмів захисту клітин від дії аніонів гіпохлориту показало, що у клітинах відсутня будь-яка система захисту на основі ферментів для видалення гіпохлорит-аніонів, подібна до систем, що використовуються для контролю концентрацій супероксиду та пероксиду водню (супероксиддисмута і каталаза, відповідно). Отже, зростання концентрації гіпохлорит-аніонів призводить до окиснення внутрішньоклітинного глутатіону, який може бути замінений лише повторним синтезом. Таким чином, особливо важлива роль у контролі концентрації гіпохлорит-аніонів може належати специфічним до гіпохлориту штучним антиоксидантам, зокрема, нанокристалам оксиду церію. На сьогодні існують лише поодинокі публікації, присвячені взаємодії нанокристалів оксиду церію з гіпохлорит-аніонами [232], і жодних, в яких було б в деталях досліджено процеси взаємодії гіпохлорит-аніонів з нанокристалами оксиду церію в динаміці. Комбінуючи методи спектроскопії оптичного поглинання та лумінесцентної спектроскопії, ми провели комплексне дослідження механізмів та динаміки взаємодії гіпохлорит-аніонів з нанокристалами оксиду церію при варіюванні концентрації гіпохлориту.

Концентрації нанокристалів оксиду церію у водних розчинах були однаковими в усіх експериментах і рівними 0,1 г/л. В експериментах до 30 мл водних колоїдних розчинів нанокристалів оксиду церію додавали 30 мкл водних розчинів гіпохлориту натрію з концентрацією гіпохлориту 0,5 %, 1 %, 2 % та 4 %. Таким чином, концентрація гіпохлориту в розчинах була, відповідно, 2 мМ, 4 мМ, 8 мМ та 16 мМ.

Процеси розкладання аніонів гіпохлориту наночастинками оксиду церію супроводжувалися зміною інтенсивності смуги поглинання гіпохлорит-аніонів на 290 нм. Розчин гіпохлориту без наночастинок був стабільним і його витримування за кімнатної температури протягом декількох тижнів не приводило до будь-яких змін інтенсивності смуги

поглинання на 290 нм. Також ніяких змін інтенсивності смуги 290 нм протягом 10 днів не спостерігалося при додаванні гіпохлориту до розчинів, що містять наночастинки, відмінні від оксиду церію (зокрема, CePO_4). В свою чергу, наявність наночастинок оксиду церію у розчині значно збільшує швидкість розкладання гіпохлориту, роблячи її відчутою навіть за кімнатної температури (22 °C). На рис. 3.26 показані спектри поглинання водних колоїдних розчинів 2 нм наночастинок оксиду церію ($C = 0,1 \text{ г/л}$) до та після додавання різних концентрацій NaOCl . Інтенсивність смуги на 290 нм зменшується в часі, що вказує на поступове розкладання гіпохлориту наночастинками оксиду церію. Час, необхідний для розкладання гіпохлориту, пропорційний початковій концентрації, і є найменшим для 2 мМ та найбільшим для 16 мМ розчинів.

Процес розкладання гіпохлориту супроводжувався утворенням кисню. Концентрація розчиненого кисню, виміряна за допомогою методу Вінклера після закінчення процесу розкладання гіпохлориту, була близька до максимальної концентрації кисню у воді за температури 22 °C (40 мг/л) для всіх зразків. Цікаво, що розкладання гіпохлориту не приводить до повного відновлення початкових спектрів поглинання оксиду церію, а загальна інтенсивність смуги поглинання з перенесенням заряду ($\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$) після розкладання гіпохлориту була вищою, ніж до додавання гіпохлориту. Ймовірно, цей ефект пов'язаний з модифікацією поверхні оксиду церію при додаванні гіпохлориту (наприклад, хлорування поверхні оксиду церію, запропоноване в [232]).

Часові залежності концентрації гіпохлориту у водних розчинах з наночастинками оксиду церію, визначені за спектрами поглинання, показано на вставках до рис. 3.26. Для всіх концентрацій гіпохлориту спостерігалася аналогічна поведінка концентрації з часом, а саме, швидке розкладання гіпохлориту на початковій стадії з поступовим уповільненням, яке відбувається, скоріш за все, через зниження концентрації гіпохлориту, що призводить до зниження ймовірності взаємодії молекули гіпохлориту з каталітичним сайтом на поверхні нанокристала.

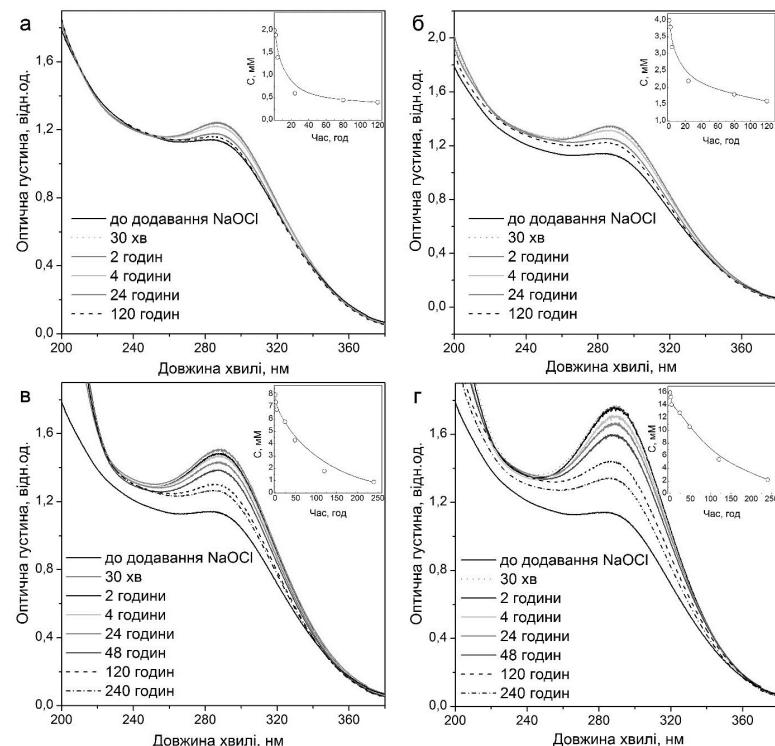


Рисунок 3.26 – Спектри поглинання до та після додавання різних концентрацій NaOCl (а – 2 мМ, б – 4 мМ, в – 8 мМ, г – 16 мМ) до водних колоїдних розчинів 2 нм нанокристалів CeO_{2-x} (0,1 г/л). На вставках - часові залежності концентрації NaOCl у водних розчинах, отримані за зміною інтенсивності смуги поглинання на 290 нм.

На сьогодні в літературі відсутня детальна інтерпретація механізмів взаємодії нанокристалів оксиду церію з аніонами ClO⁻, що приводять до розкладання гіпохлориту. У роботі [232], в якій автори досліджували зміну стану окиснення церію під час розкладання гіпохлориту нанокристалами оксиду церію за допомогою методів рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) та спектроскопії оптичного

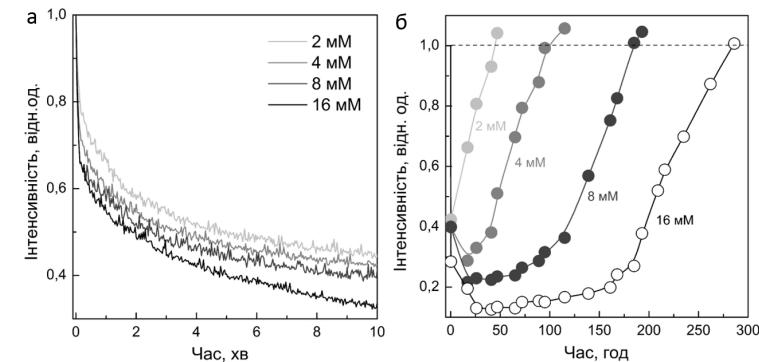
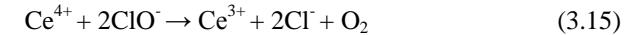


Рисунок 3.27 – Зміна інтенсивності Ce³⁺ люмінесценції нанокристалів оксиду церію після додавання різних концентрацій NaOCl: а) відразу після додавання NaOCl; б) протягом тривалого часу.

поглинання, запропоновано таку реакцію між іонами Ce⁴⁺ та аніоном гіпохлориту:



Отже, згідно до їх припущення, гіпохлорит повинен знижувати валентність з Ce⁴⁺ до Ce³⁺, що досить несподівано, враховуючи, що гіпохлорит зазвичай використовується для окиснення іонів Ce³⁺ до Ce⁴⁺ у водних розчинах, а не навпаки. Також, згідно з рівнянням Нернста (6.7) стандартний потенціал пари Ce^{4+/Ce³⁺ при нейтральних та відновних умовах (початковий pH в наших експериментах становив 7,5) нижчий від відповідного значення для NaOCl (0,89 В) [89], що підтверджує, що NaOCl повинен грати роль окисника.}

Для розуміння деталей взаємодії нанокристалів CeO_{2-x} з гіпохлорит-аніонами було використано комплексний підхід, застосований у розділі 3.2.1 для дослідження процесів взаємодії нанокристалів CeO_{2-x} з перекисом водню, що передбачав використання поряд з методами спектроскопії оптичного поглинання (для дослідження зміни концентрації активних форм кисню в процесі їх взаємодії з нанокристалами CeO_{2-x})

також і методів люмінесцентної спектроскопії для визначення зміни співвідношення іонів $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ в нанокристалах оксиду церію при взаємодії з АФК.

Часові залежності інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції відразу після додавання гіпохлориту показані на рис. 3.27 для різних концентрацій гіпохлориту. Всі залежності складаються з швидкої початкової стадії з наступною стадією відносно повільного окиснення.

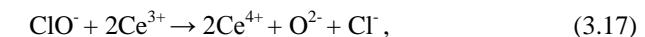
Більш глибоке розуміння процесу взаємодії нанокристалів CeO_{2-x} з аніонами гіпохлориту можна отримати за допомогою аналізу динаміки зміни інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції протягом усього часу, необхідного для розкладання гіпохлориту та відновлення початкового стану наночастинок оксиду церію. Часові залежності інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції, виміряні протягом 300 годин після додавання різних концентрацій гіпохлориту до водних розчинів нанокристалів оксиду церію (2 нм), показано на рис. 3.27. З рисунків видно, що за зниженням інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції, що відповідає домінуючій ролі окиснювальних ($\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$) процесів, слідують етапи повільного, а потім швидкого відновлення інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції (рис. 3.27 (б)), які добре виокремлюються при високій концентрації гіпохлориту. Повний окиснюально-відновний цикл закінчується відновленням початкової інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції, що займає 50 годин при концентрації 2 mM, 100 годин при концентрації 4 mM, 175 годин при концентрації 8 mM і 285 годин при концентрації 16 mM. Варто зазначити, що динаміка відновлення інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції на останній стадії майже не залежить від концентрації гіпохлориту. Частина іонів Ce^{3+} , що залишилася неокисненою після закінчення стадії окиснення, також залежить від концентрації гіпохлориту, та дорівнює 0,4 для 2 mM, 0,3 для 4 mM, 0,22 для 8 mM та 0,13 для 16 mM NaOCl.

Дослідження зміни концентрації гіпохлориту (рис. 3.26) та інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції (рис. 3.27) дозволяють запропонувати механізм взаємодії нанокристалів оксиду церію і гіпохлорит-аніонів. Основна роль у розкладанні гіпохлорит-аніонів належить комплексам

$\text{Ce}^{3+}-\text{V}_o-\text{Ce}^{3+}$, що відіграють роль каталітичних центрів. Згідно до рівняння Нернста та діаграм Пурбе, гіпохлорит може діяти лише як окисник при $\text{pH} = 7,5$. При цьому реакція окиснення іонів Ce^{3+} гіпохлоритом виглядає таким чином:



Ця реакція повинна супроводжуватися утворенням додаткових іонів гідроксиду (OH^-) і, таким чином, підвищеннем pH . Однак додавання наночастинок оксиду церію до водних розчинів гіпохлориту не приводить до жодних спостережуваних змін pH . Отже, можна припустити, що після окиснення, що відбувається на каталітических сайтах $\text{Ce}^{3+}-\text{V}_o-\text{Ce}^{3+}$:



іони кисню (O^{2-}) не повертаються до водного розчину з формуванням гідроксид-аніонів OH^- , а, натомість, залишаються на місці кисневих вакансій і можуть з часом накопичуватись в нанокристалах оксиду церію.

Може бути запропонований наступний механізм розкладання гіпохлорит-аніонів за допомогою наночастинок оксиду церію (рис. 3.28). Як було показано в численних публікаціях, що стосуються каталітичної дії оксиду церію, кисневі вакансії на поверхні оксиду церію (в першу чергу, на поверхнях (111) та (100), які є найбільш каталітично активними) можуть слугувати сайтами для адсорбції та наступного каталітичного розщеплення різних молекул [233, 234]. Взаємодія гіпохлорит-аніона з каталітическим сайтом (комплексом $\text{Ce}^{3+}-\text{V}_o-\text{Ce}^{3+}$) на поверхні наночастинки оксиду церію приводить до окиснення суміжних Ce^{3+} іонів до Ce^{4+} відповідно до реакції (3.17).

Високий ступінь кисневої нестехіометрії наночастинок оксиду церію приводить до високої рухливості кисню в цих нанокристалах, так що іони кисню, адсорбовані комплексами $\text{Ce}^{3+}-\text{V}_o-\text{Ce}^{3+}$, можуть дифундувати вглиб наночастинок, залишаючи поверхню вільною для нових активних розщеплення гіпохлорит-аніонів. Таким чином спостерігається швидке зниження інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції на початковій стадії, оскільки

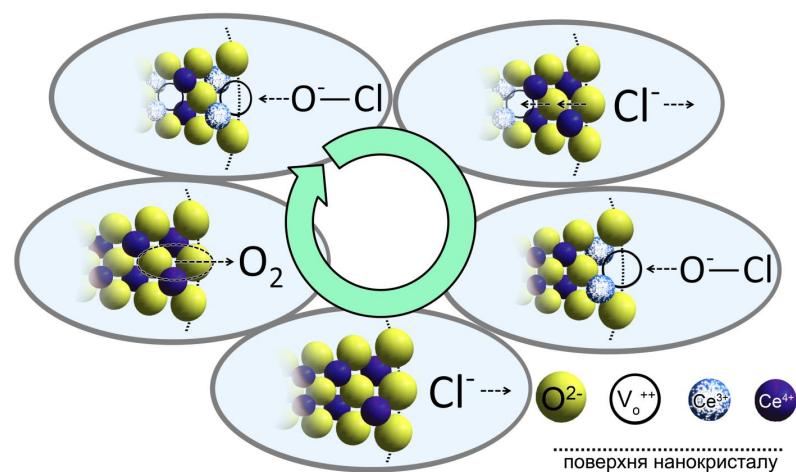


Рисунок 3.28 – Механізм розкладання гіпохлорит-аніонів на поверхні нанокристалів оксиду церію.

всі каталітичні сайти на цьому етапі є вільними, тоді як подальша швидкість каталітичного розщеплення сильно залежить від процесів видалення кисню з поверхневих каталітичних сайтів, тобто контролюється рухливістю кисню в наночастинках оксиду церію. Дифузія кисню в наночастинках оксиду церію призводить до окиснення глибоко розташованих іонів Ce^{3+} , і чим вищою є концентрація гіпохлориту, тим більшою є кількість іонів Ce^{3+} , які зазнають переходів $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ (до 87 % для 16 mM NaOCl).

Положення точки переходу від переважання процесів накопичення кисню, що супроводжується переходами $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ до переважання процесів вивільнення кисню, що супроводжується зворотним переходом $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ визначається зміною балансу між концентрацією молекул гіпохлориту, кількістю комплексів $\text{Ce}^{3+}-\text{V}_o-\text{Ce}^{3+}$ на поверхні наночастинок та кисневою ємністю наночастинок. Поглинання кисню виводить наночастинку з термодинамічної рівноваги через зайняття кисневих вакансій киснем. Таким чином, коли зменшується концентрація гіпохлориту, частина поверхневих каталітичних комплексів $\text{Ce}^{3+}-\text{V}_o-\text{Ce}^{3+}$

залишається незадіяною і починається процес поступового вивільнення кисню. Кисень вивільняється з наночастинок у нейтральній формі, так що кожен атом кисню лише позаду два електрони, що захоплюються знову двома іонами Ce^{4+} . Ці атоми кисню утворюють молекули кисню, збільшуючи рівень розчиненого кисню, що спостеріється експериментально.

У певний момент концентрація гіпохлориту падає до рівня, коли він більше не може впливати на загальний процес, і наступна динаміка зміни інтенсивності люмінесценції Ce^{3+} визначається виключно вивільненням кисню з наночастинок. Швидкість вивільнення кисню на цій стадії майже не залежить від наявності гіпохлориту, що залишився у воді, і визначається лише рухливістю кисню в нанокристалах оксиду церію. Швидкість дифузії кисню на цій стадії значно менша, ніж на стадії накопичення кисню, оскільки поглинання кисню наночастинками призводить до зниження ступеню нестехіометрії наночастинок оксиду церію.

Отже, загальна схема каталітичного розкладання гіпохлориту наночастинками оксиду церію у водних колоїдних розчинах включає окиснення двох іонів Ce^{3+} гіпохлорит-аніонами, що відбувається на каталітичному сайті $\text{Ce}^{3+}-\text{V}_o-\text{Ce}^{3+}$ з подальшим накопиченням кисню (O^{2-}) наночастинками оксиду церію. Рівновага між накопиченням та вивільненням кисню визначається як термодинамікою наночастинок (концентрація кисневих вакансій), так і концентрацією гіпохлориту. Зниження концентрації гіпохлориту приводить до поступового вивільнення кисню з наночастинок, що супроводжується відновленням початкового вмісту іонів Ce^{3+} .

3.2.3 Взаємодія нанокристалів оксиду церію з гідроксил-радикалами ($\cdot\text{OH}$)

В розділі 3.2.1. зазначалося, що каталазоподібна активність нанокристалів оксиду церію має супроводжуватися здатністю до нейтралізації гідроксил-радикалів ($\cdot\text{OH}$), що поряд з взаємодією перекису

водню з відразу двома іонами Ce^{3+} на каталітичних сайтах $\text{Ce}^{3+} - \text{V}_o - \text{Ce}^{3+}$ є одним з ключових механізмів запобігання генерації значних концентрацій гідроксил-радикалів внаслідок реакції Фентона (3.8).

Збільшення вмісту гідроксил-радикалів ($\cdot\text{OH}$), які є найсильнішими окисником серед усіх АФК, може провокувати патологічні процеси всередині клітини від посиленого перекисного окиснення ліпідів клітинних мембрани до пошкодження ДНК [235]. Загалом, гідроксил-радикали утворюються при радіолізі води під час рентгенівського або гамма-опромінення ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \cdot\text{OH}$) або з перекису водню в реакції Фентона ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$) та подібних до неї реакцій, що каталізуються іонами металів [168]. Оскільки клітини переважно складаються з води, високоенергетичне опромінення приводить до формування значної кількості гідроксил-радикалів у клітині, що, в свою чергу, і є одним з ключових факторів, що обумовлює небезпеку високоенергетичного опромінення (рентгенівського або гамма-опромінення) для організму людини. Крім того, через наявність значних концентрацій перекису водню всередині живої клітини (яка, як вже зазначалося раніше, відіграє важливу роль при передачі внутрішньоклітинних сигналів), присутність іонів металів зі змінною валентністю може приводити до формування гідроксил-радикалів за фентоноподібним механізмом. Таким чином, у клітині іони зі змінною валентністю, що є ключовою частиною значної частини біологічно важливих молекул (зокрема, молекули гемоглобіну та низки біологічних ферментів) присутні виключно у зв'язаній формі.

Надзвичайно висока редокс-активність $\cdot\text{OH}$ -радикалів (середній час життя $\cdot\text{OH}$ у біологічному середовищі лише декілька наносекунд) ускладнює його ефективне усунення внутрішніми системами живої клітини, що обумовлює неефективність біологічних ферментів (таких як СОД та каталаза) у знищенні гідроксил-радикалів всередині клітини. Таким чином, нейтралізація гідроксил-радикалів у живих клітинах відбувається переважно за допомогою молекул-антиоксидантів (таких як аскорбінова кислота), що, в свою чергу, також не є особливо ефективним

через те, що концентрація цих молекул у клітинах є обмеженою, а їх відновлення після взаємодії з гідроксил-радикалами відбувається за участі внутрішньоклітинного глутатіону, вміст якого у клітинах також є обмеженим.

Здатність нанокристалів оксиду церію захищати живі клітини від дії гідроксил-радикалів дозволяє запропонувати ці нанокристали в якості нового типу антиоксидантів, здатність яких до відновлення своїх антиоксидантних властивостей після взаємодії з гідроксил-радикалами вигідно відрізняє їх від антиоксидантних молекул (таких, як аскорбінова кислота). Раніше антирадикальну дію нанокристалів оксиду церію (зокрема, по відношенню до гідроксил-радикалів) було показано у низці досліджень на біологічних та модельних системах. У роботі [206] під час дослідження окиснення барвника метиленового фіолетового сумішшю Fe^{2+} і H_2O_2 з наночастинками оксиду церію та без них, було виявлено ефективну нейтралізацію гідроксил-радикалів наночастинками. Також було показано залежність антиоксидантної дії нанокристалів оксиду церію від розміру наночастинок, та встановлено, що вона є більш вираженою для менших за розміром наночастинок. Оскільки зменшення розміру наночастинок оксиду церію супроводжується збільшенням вмісту іонів Ce^{3+} , авторами [206] було винесено припущення, що антирадикальна активність нанокристалів оксиду церію прямо пропорційна до кількості іонів Ce^{3+} на поверхні наночастинки. Втім, інші автори [236] показали, що нанокристали оксиду церію, крім знищення $\cdot\text{OH}$ -радикалів, також можуть утворювати їх з перекису водню шляхом реакції, аналогічної до реакції Фентона. Протилежні результати, отримані у роботах [206, 236] говорять про те, що редокс-активність наночастинок оксиду церію сильно залежить від методу їх отримання, а також від властивостей середовища, в якому вони знаходяться (наприклад, від значення pH середовища).

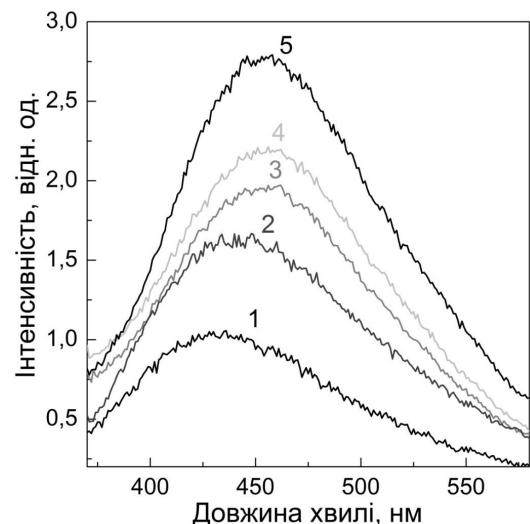


Рисунок 3.29 – Спектри люмінесценції нанокристалів CeO_{2-x} (2 нм) та змішаних нанокристалів: 1 - CeO_{2-x}; 2 - CeO₂ - ZrO₂; 3 - CeO₂ - Eu₂O₃; 4 - CeO₂ - Y₂O₃; 5 - CeO₂ - Tb₂O₃. $\lambda_{\text{зб.}} = 325$ нм.

Для встановлення ролі поверхневих дефектів нанокристала оксиду церію (іонів Ce³⁺/Ce⁴⁺, комплексів Ce³⁺-V_o-Ce³⁺, кисневих вакансій) у формуванні антирадикальної активності нанокристалів, були проведені дослідження, аналогічні до тих, що проводились для дослідження механізмів розкладання перекису водню нанокристалами (розділ 3.2.1). Для проведення дослідження було отримано нанокристали оксиду церію та змішані нанокристали CeO₂ - ZrO₂, CeO₂ - Eu₂O₃, CeO₂ - Y₂O₃, CeO₂ - Tb₂O₃. Всі нанокристали мали розмір 2 нм, вміст домішкових іонів був однаковим та становив 10 %. Тоді як введення в нанокристали оксиду церію неізовалентних іонів (Y³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺) приводить до утворення додаткових кисневих вакансій, необхідних для компенсації надлишкового заряду, введення іонів Zr⁴⁺ (які є меншими за іонним радіусом, ніж іон Ce⁴⁺) знижує енергію утворення кисневих вакансій через спотворення кристалічної гратки та ослаблення кисневих зв'язків [75]. Таким чином, введення неізовалентних іонів (Y³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺) або іонів Zr⁴⁺ має

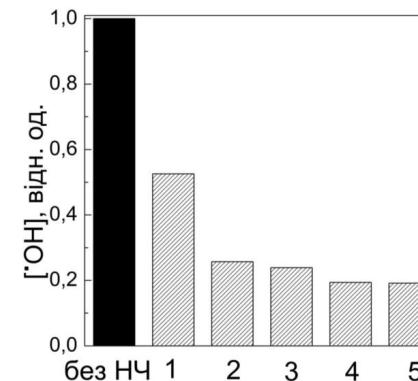


Рисунок 3.30 – Відносна концентрація ·ОН-радикалів у водних розчинах нанокристалів CeO_{2-x} (2 нм) та змішаних нанокристалів CeO₂ - ZrO₂ та CeO₂ - Y₂O₃ (2 нм) при рентгенівському опроміненні, визначена за інтенсивністю флуоресценції 7-гідроксікумарину. Концентрації ·ОН-радикалів у всіх розчинах нормовані на концентрацію ·ОН-радикалів у розчинах без нанокристалів оксиду церію. 1 - CeO_{2-x}; 2 - CeO₂ - ZrO₂; 3 - CeO₂ - Eu₂O₃; 4 - CeO₂ - Y₂O₃; 5 - CeO₂ - Tb₂O₃.

приводити до збільшення кількості іонів Ce³⁺ у структурі оксиду церію, оскільки додаткові кисневі вакансії беруть участь у формуванні комплексів Ce³⁺-V_o-Ce³⁺ у змішаних церій-цирконієвих оксидах та Ce³⁺-V_o-Re³⁺ у змішаних церій-ітрієвих, церій-тербієвих та церій-европієвих оксидах.

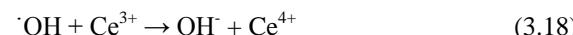
Як видно з рис. 3.29, введення як неізовалентних домішкових іонів (Y³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺), так і ізовалентних іонів меншого радіусом (Zr⁴⁺) приводить до збільшення інтенсивності смуги люмінесценції іонів Ce³⁺. Як було показано в главі 2, зростання інтенсивності Ce³⁺ люмінесценції при введенні домішкових іонів обумовлено зростанням вмісту іонів Ce³⁺ внаслідок збільшення вмісту кисневих вакансій в нанокристалах. Розрахники, наведені в главі 2, показали що вміст іонів Ce³⁺ у змішаних нанокристалах розміром 2 нм становить: 15 % для CeO_{2-x}, 22 % для

CeO_2 - ZrO_2 , 25 % для CeO_2 - Eu_2O_3 ; 30 % для CeO_2 - Y_2O_3 ; 35 % для CeO_2 - Tb_2O_3 .

Як було показано у розділі 3.2.1., здатність змішаних нанокристалів до розкладання перекису водню визначається не вмістом іонів Ce^{3+} , а вмістом комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Ce}^{3+}$. Натомість, здатність нанокристалів до нейтралізації гідроксил-радикалів визначається саме вмістом іонів Ce^{3+} (рис. 3.30). З рис. 3.30 видно, що наявність у розчинах нанокристалів оксиду церію або змішаних оксидів приводить до суттевого зниження вмісту $\cdot\text{OH}$ -радикалів. Так, найбільшу антирадикальну активність виявили нанокристали CeO_2 - Tb_2O_3 , в яких вміст іонів Ce^{3+} є найбільшим (згідно до спектрів люмінесценції на рис. 3.29). Таким чином, введення домішкових іонів в нанокристали оксиду церію приводить до підвищення здатності до знищенння $\cdot\text{OH}$ -радикалів, що корелює з підвищенням вмісту іонів Ce^{3+} .

Загалом, результати експериментів вказують на те, що введення в нанокристали оксиду церію домішкових іонів Re^{3+} ($\text{Re}=\text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$) та Zr^{4+} приводить до одночасного збільшення вмісту іонів Ce^{3+} та до покращення антирадикальних властивостей. Збільшення вмісту Ce^{3+} при введенні неізовалентних іонів Re^{3+} ($\text{Re}=\text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$) обумовлено утворенням комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Re}^{3+}$. Кількість таких комплексів при низькій концентрації іонів Re^{3+} (10% і менше) повинна бути пропорційною до концентрації неізовалентних іонів, тоді як при більш високих - домінуючими є комплекси $\text{Re}^{3+}\text{-V}_o\text{-Re}^{3+}$. При введенні іонів Zr^{4+} в нанокристали оксиду церію, збільшення концентрації Ce^{3+} пов'язане із збільшенням вмісту кисневих вакансій за рахунок зменшення енергії утворення кисневих вакансій поблизу іона Zr^{4+} , введеного до структури оксиду церію, що в свою чергу приводить до утворення додаткових комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Ce}^{3+}$.

Механізм знищенння $\cdot\text{OH}$ -радикалів нанокристалів оксиду церію був запропонований в [206] і полягає в окисненні іонів Ce^{3+} гідроксил-радикалами наступним шляхом:



Таким чином, на відміну від молекул перекису водню або гіпохлорит-аніонів, гідроксил-радикали взаємодіють не з комплексами $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Ce}^{3+}$ або $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Re}^{3+}$, а з окремими іонами Ce^{3+} на поверхні нанокристала. Нанокристали, у яких вміст іонів Ce^{3+} є найбільшим, мають виявляти найбільшу здатність до нейтралізації гідроксил-радикалів, що і було продемонстровано в експерименті. Введення домішкових іонів приводить до зростання вмісту кисневих вакансій в нанокристалах оксиду церію, і, отже, кількості іонів Ce^{3+} , покращуючи антирадикальні властивості наночастинок.

3.2.4 Взаємодія нанокристалів оксиду церію з супероксиданіонами (O_2^-)

Супероксиданіони є одним з найбільш розповсюджені типів АФК у живій клітині. Супероксиданіони (O_2^-) у великих концентраціях формуються у живій клітині внаслідок недосконалості електронно-транспортного ланцюжка у дихальній системі клітини, що приводить до можливого захоплення електронів молекулами кисню з формуванням супероксиданіонів за реакцією:



Супероксиданіони є значно менш реакційноздатними, ніж гідроксил-радикали, але вони можуть легко перетворюватись на інші АФК, які можуть бути шкідливими для живої клітини [237, 238]. Окрім того, супероксиданіони можуть посилювати здатність іонів зі змінною валентністю до генерації гідроксил-радикалів за механізмом Фентона завдяки їх ролі як відновлювального агента.

Контроль рівню супероксиданіонів у живій клітині здійснюється за допомогою фермента супероксиддисмутази (СОД), що перетворює супероксиданіони на перекис водню без формування гідроксил-радикалів в якості проміжних продуктів. Згідно до низки публікацій нанокристали оксиду церію також можуть проявляти СОД-подібну дію [175, 195].

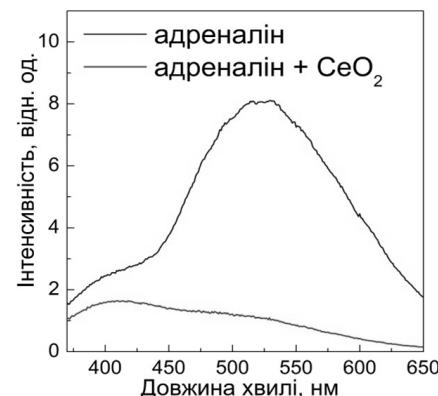


Рисунок 3.31 – Спектри люмінесценції адреналіну без та з нанокристалами оксиду церію (2 нм). На спектрах видно зниження вмісту аденохрому (флюоресцентного продукту автоокиснення адреналіну) при додаванні нанокристалів оксиду церію.

Для того, щоб встановити здатність нанокристалів оксиду церію до СОД-подібної активності, було використано реакцію автоокиснення адреналіну до аденохрому. Ця реакція супроводжується формуванням супероксиданіонів на початковій стадії, які використовуються для окиснення на наступній стадії реакції. Таким чином, додавання будь-якого агенту, що перехоплює супероксиданіони, повинно приводити до пригнічення цієї реакції, і, отже, до зниження вмісту кінцевого продукту реакції – аденохрому. Аденохром, в свою чергу, характеризується наявністю інтенсивної флюоресценції з максимумом на 520 нм, що дає можливість використовувати методи оптичної спектроскопії для дослідження СОД-подібної активності нанокристалів.

З рис. 3.31 видно, що додавання нанокристалів оксиду церію (2 нм) значно знижує інтенсивність флюоресценції аденохрома (520 нм). Цей результат свідчить про ефективну нейтралізацію супероксиданіонів нанокристалами оксиду церію, що корелює з результатами, отриманими у публікаціях [175, 185], де було встановлено, що біологічна активність

нанокристалів оксиду церію є подібною до активності супероксиддисмутази.

При цьому треба зазначити, що люмінесценція іонів Ce³⁺ є набагато менш інтенсивною, ніж інтенсивність флюоресценції адреналіну, яка знаходиться у тому саме спектральному діапазоні, що не дає можливість використовувати динаміку зміни Ce³⁺ люмінесценції для встановлення детальних механізмів антиоксидантної (СОД-подібної) активності нанокристалів оксиду церію. Альтернативний підхід до цієї проблеми буде запропоновано у наступній главі.

ГЛАВА 4
КЕРУВАННЯ ДЕФЕКТНОЮ СТРУКТУРОЮ ТА
АНТИОКСИДАНТНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ НАНОКРИСТАЛІВ
 CeO_{2-x}

4.1 Вплив УФ-опромінення на дефектну структуру та редокс-властивості нанокристалів CeO_{2-x}

4.1.1 Вплив селективного УФ-опромінення на дефектну структуру нанокристалів CeO_{2-x}

Як було показано в главі 3, ефективність нанокристалів CeO_{2-x} та нанокристалів змішаних оксидів як антиоксидантів безпосередньо залежить від їх дефектної структури, а саме, від вмісту комплексів Ce^{3+} - $\text{V}_o\text{-Ce}^{3+}$ або іонів Ce^{3+} та швидкості накопичення та вивільнення кисню наночастинками. Оскільки процеси взаємодії активних форм кисню з поверхнею нанокристалів CeO_{2-x} відбуваються саме на каталітичних сайтах $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Ce}^{3+}$, зростання вмісту комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Ce}^{3+}$ повинно посилювати антиоксидантну активність наночастинок, тоді як приширення процесів виходу кисню з наночастинок повинно пришищувати відновлення вихідного вмісту комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Ce}^{3+}$ в наночастинках після закінчення розкладання АФК.

Одним з шляхів впливу на дефектну структуру нанокристалів оксиду церію є тривале опромінення випромінюванням з довжинами хвиль, що відповідає переходам з перенесенням заряду з валентної зони на порожні $4f^0$ рівні іонів чотиривалентного церію ($\text{O}^{2-}\rightarrow\text{Ce}^{4+}$) (рис. 4.1). Як відомо для напівпровідників опромінення випромінюванням з довжинами хвиль, більшими за ширину забороненої зони, приводить до формування електронно-діркових пар (електрон у зоні провідності та дірка у валентній зоні), які далі можуть або рекомбінувати з випроміненням фотона, або

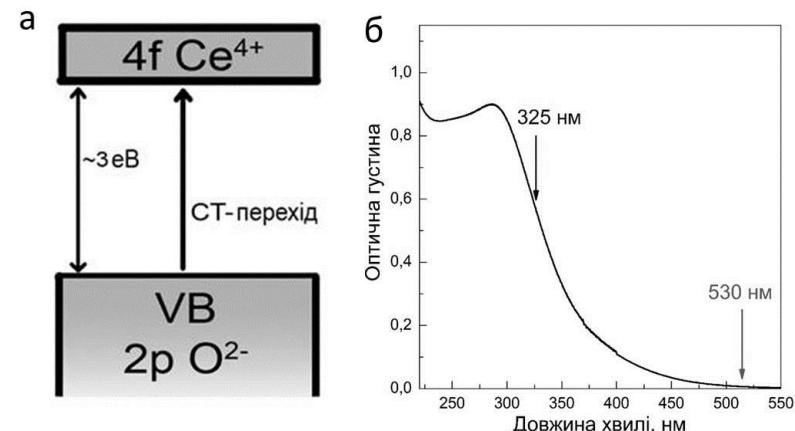


Рисунок 4.1 – Переходи з перенесенням заряду $\text{O}^{2-}\rightarrow\text{Ce}^{4+}$ на спрощеній схемі енергетичних рівнів оксиду церію (а) та на спектрах поглинання (б).

локалізуватися поблизу дефектів кристалічної гратки, або мігрувати на поверхню нанокристала, де вони можуть взаємодіяти з різними молекулами, водою або киснем. Останнє широко використовується для потреб фотокаталізу, і, як було показано у низці робіт, оксид церію може також виступати в ролі ефективного фотокаталітичного матеріалу [239-243].

Було показано, що оксид церію як матеріал для фотокаталізу за певними параметрами може бути кращим навіть за найбільш широко використовуваний в цій галузі матеріал – оксид титану (TiO_2), оскільки час життя електрона та дірки в оксиді церію значно вищий, ніж в оксиді титану [241]. Миттєва рекомбінація електрона та дірки в оксиді церію ускладнюється тим, що перенесення електрона з валентної зони на порожні $4f^0$ рівні іонів Ce^{4+} супроводжується сильною локалізацією електрона. В більшості робіт, присвячених процесам електронного транспорту в оксиді церію [244, 245], комплекси $(\text{Ce}^{4+}\text{+e}^-)$ розглядаються як полярони малого радіусу, транспорт яких здійснюється виключно за стрибковим механізмом. Електронна структура комплексів $(\text{Ce}^{4+}\text{+e}^-)$ є в цілому аналогічною електронній структурі іонів Ce^{3+} (або повністю

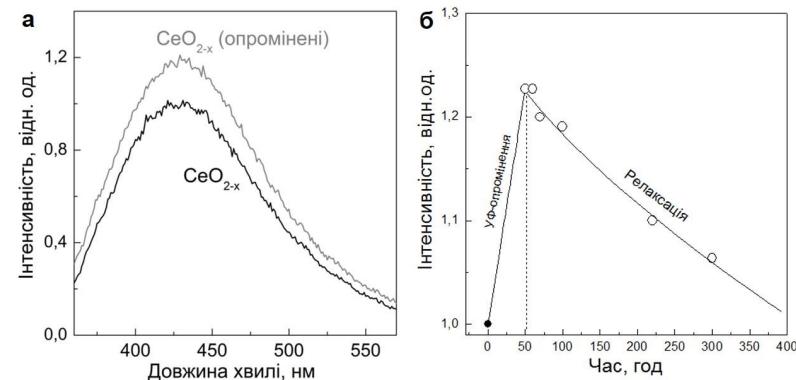


Рисунок 4.2 – а) Оборотна зміна смуги Ce^{3+} люмінесценції колоїдних розчинів наночастинок CeO_{2-x} (2 нм) при УФ-опроміненні б) Динаміка зміни інтенсивності смуги Ce^{3+} люмінесценції ($\lambda_{\text{реєстр}} = 430 \text{ нм}$) під час опромінення / релаксації (джерело опромінення – ртутна лампа).

аналогічною, якщо вважати вірною модель локалізації електронів на рівнях іонів церію при формуванні кисневих вакансій), і можна очікувати, що за високої щільності фотонів збудження, перехід окремих іонів з Ce^{4+} в Ce^{3+} внаслідок перенесення заряду повинен супроводжуватися формуванням кисневих вакансій і комплексів $\text{Ce}^{3+}-\text{V}_o-\text{Ce}^{3+}$, оскільки, як було показано раніше, дана конфігурація є найбільш стабільною в структурі оксиду церію.

Для того, щоб дослідити вплив УФ-опромінення на дефектну структуру та редокс-активність нанокристалів CeO_{2-x} використовувалися джерела як широкосмугового УФ-опромінення, так і лазерні джерела з різною довжиною хвилі (325 нм, 410 нм, 530 нм). При широкосмуговому УФ-опроміненні ртутною лампою спостерігалося поступове зростання інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції (рис. 4.2), а також поступове зниження інтенсивності смуги з перенесенням заряду $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ на спектрах поглинання водних колоїдних розчинів наночастинок оксиду церію (рис. 4.3). Ця спектральна зміна була оборотною, і після припинення опромінення з часом відбувся зворотний процес $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$, що займає

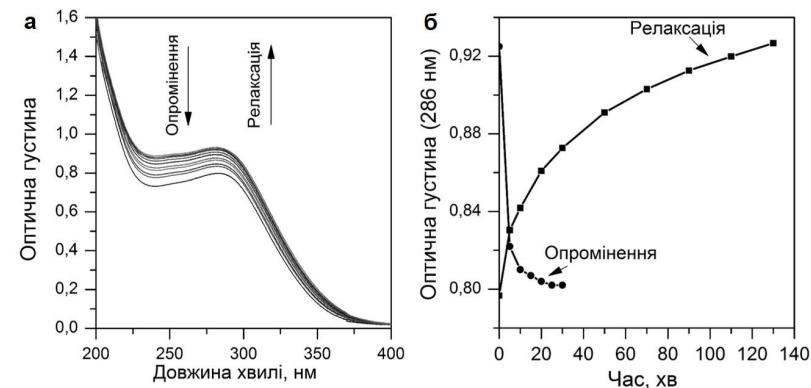


Рисунок 4.3 – а) Оборотна зміна смуги з перенесенням заряду ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$) на спектрах поглинання колоїдних розчинів наночастинок CeO_{2-x} (2 нм) при широкосмуговому УФ-опроміненні (джерело – ртутна лампа). б) Динаміка зміни інтенсивності смуги з перенесенням заряду ($\lambda_{\text{реєстр}} = 286 \text{ нм}$) під час опромінення / релаксації (джерело опромінення – ртутна лампа).

декілька годин і приводив до зниження інтенсивності смуги Ce^{3+} люмінесценції та зростання смуги з перенесенням заряду $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ на спектрах поглинання до значень, що мали місце до початку опромінювання.

Таким чином, опромінення нанокристалів CeO_{2-x} з довжиною хвилі, що відповідає переходам з перенесенням заряду ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$) приводить до захоплення електронів іонами Ce^{4+} з переходом в Ce^{3+} . При цьому те, що після опромінення не спостерігається швидкий зворотній перехід у вигляді люмінесценції з перенесенням заряду, або безвипромінюальної релаксації, говорить про те, що отримані комплекси є стабільними, що може, зокрема, відбуватися в тому випадку, коли опромінення супроводжується формуванням комплексів $\text{Ce}^{3+}-\text{V}_o-\text{Ce}^{3+}$, що приводить до стабілізації дефектів, отриманих при опроміненні.

Цей ефект критичним чином залежить від довжини хвилі опромінення. Фотовідновлення нанокристалів спостерігалося при опроміненні лазерним випромінюванням з довжинами хвиль 325 нм та 410

нм (ці довжини хвиль відповідають смузі з перенесенням заряду $O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$ на спектрах поглинання (рис. 4.1)), але було відсутнє при лазерному опроміненні з довжиною хвилі 530 нм, яка не потрапляє в зазначену смугу.

Вплив лазерного опромінення на утворення комплексів Ce^{3+} - V_o - Ce^{3+} в структурі оксиду церію був показаний раніше в [129]. Автори [129] зауважили, що опромінення порошків і плівок оксиду церію у вакуумній камері приводило до помітного збільшення інтенсивності люмінесценції, яка була приписана екситонам, захопленим комплексами Ce^{3+} - V_o - Ce^{3+} . Введення кисню у вакуумну камеру приводило до зворотного процесу. Несподівано, але для нанокристалів оксиду церію ефект був протилежним - тобто зниження інтенсивності люмінесценції при опроміненні у вакуумній камері з подальшим відновленням люмінесценції в атмосфері кисню. Для всіх зразків фотовідновлення / фотоокиснення спостерігалося лише при лазерному опроміненні 325 нм, тоді як опромінення іншими довжинами хвиль не впливало на спектри. Автори [129] запропонували два можливі механізми впливу лазерного опромінення на процеси люмінесценції: або високі концентрації та рухливість дірок, що утворюються при опроміненні, приводять до можливості випадкової зустрічі двох дірок поблизу іона O^{2-} з подальшою десорбцією кисню та утворенням кисневих вакансій або лазерне опромінення довжиною хвилі 325 нм саме по собі може привести до утворення кисневих вакансій на поверхнях (100) оксиду церію.

Аналогічний ефект спостерігався для об'ємних кристалів $SrTiO_3$ [246] та нанокристалів MgO [247]. Таким чином, можна стверджувати з великим ступенем імовірності, що і в наших експериментах стабільність комплексів ($Ce^{4+}+e^-$), отриманих при опроміненні випромінюванням з довжиною хвилі, що відповідає переходам з перенесенням заряду ($O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$), пояснюється як сильною локалізацією електрона при захопленні на $4f^0$ рівні, так і тим, що процес захоплення електрона може супроводжуватись вивільненням кисню з наночастинки з формуванням комплексів Ce^{3+} - V_o - Ce^{3+} . В свою чергу, вміст комплексів Ce^{3+} - V_o - Ce^{3+} в

наночастинках оксиду церію має впливати на антиоксидантну активність наночастинок при взаємодії з активними формами кисню, що і було перевірено в низці експериментів, викладених в наступному розділі.

4.1.2 Вплив селективного УФ-опромінення на антиоксидантні властивості нанокристалів CeO_{2-x}

Оскільки УФ-опромінення приводить до формування додаткових комплексів Ce^{3+} - V_o - Ce^{3+} внаслідок перенесення електрону ($O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$) з іона кисню на іон церію, це має приводити до зростання антиоксидантної активності наночастинок оксиду церію, яка залежить або від вмісту комплексів Ce^{3+} - V_o - Ce^{3+} (при взаємодії з перекисом водню або гіпохлорит-аніонами) або від співвідношення Ce^{3+}/Ce^{4+} (при взаємодії з гідроксил-радикалами або супероксиданіонами). Для всіх зазначених типів АФК, зростання вмісту комплексів Ce^{3+} - V_o - Ce^{3+} на поверхні наночастинок оксиду церію має приводити до зростання швидкості їх розкладання у водних розчинах.

Для з'ясування впливу попереднього опромінення на здатність нанокристалів оксиду церію знищувати ·OH-радикали було використано кумариновий тест. Кумарин не має власної флуоресценції, але він перетворюється на флуоресцентний 7-гідроксикумарин під час реакції з гідроксил-радикалами. Гідроксил-радикали утворювались під дією рентгенівського випромінювання ($U = 30$ кВ, $I = 20$ мА), а флуоресценція 7-гідроксикумарину використовувалась для моніторингу здатності наночастинок знищувати ·OH-радикали. Як було показано у главі 3, здатність наночастинок оксиду церію знищувати ·OH-радикали корелює із вмістом іонів Ce^{3+} на поверхні нанокристалів.

В експерименті водні розчини нанокристалів оксиду церію опромінювали лазером з довжиною хвилі 325 нм протягом 1,5 години, а їх люмінесцентні та антиоксидантні властивості порівнювали з неопроміненими зразками. На рис. 4.4 (а) наведено спектри люмінесценції опромінених та неопромінених нанокристалів. Лазерне опромінення приводить до підвищення інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції в 1,2 рази, а

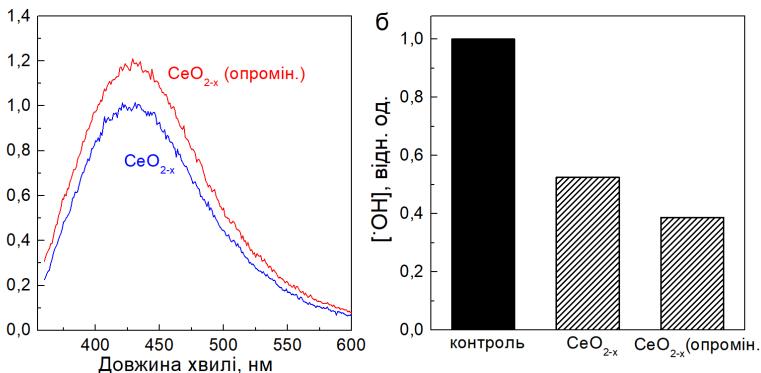


Рисунок 4.4 – а) Спектри люмінесценції нанокристалів CeO_{2-x} (2 нм) без попереднього опромінення та попередньо опромінені (1,5 години) при $\lambda_{\text{зб.}} = 325 \text{ нм}$ (2); б) Концентрація OH^{\cdot} -радикалів у водних розчинах нанокристалів, опромінених рентгенівськими випромінюванням. Контрольний зразок - водні розчини без нанокристалів оксиду церію.

кумариновий тест показав збільшення здатності знищувати OH^{\cdot} -радикали у опромінених зразків у 1,4 рази порівняно з неопроміненими.

Таким чином, попереднє лазерне опромінення розчинів нанокристалів перед взаємодією з OH^{\cdot} -радикалами прискорює процес їх нейтралізації, поліпшуючи антирадикальні властивості нанокристалів внаслідок збільшення співвідношення $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ при лазерному опроміненні наночастинок.

Супероксиданіони (O_2^{\cdot}) є нестабільною формою АФК, таким чином вміст супероксиданіонів у водному розчині можна визначати лише опосередковано – за окисненням різних органічних молекул. Так, автоокиснення адреналіну супроводжується формуванням флуоресцентного продукту – аденохрому. Процес автоокиснення супроводжується формуванням супероксиданіонів (O_2^{\cdot}) на початковій стадії, які далі приймають участь в процесі автоокиснення. Таким чином, зниження вмісту супероксиданіонів (O_2^{\cdot}) за рахунок їх нейтралізації

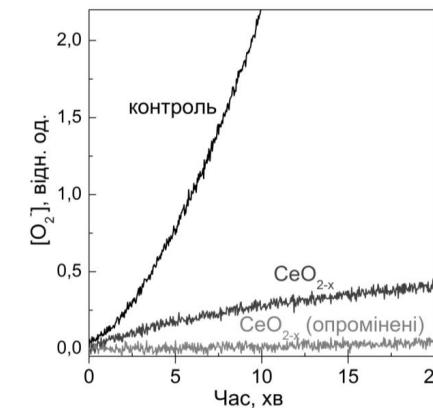


Рисунок 4.5 – Динаміка зміни концентрації супероксиданіонів (O_2^{\cdot}) при додаванні нанокристалів CeO_{2-x} (2 нм), визначена за інтенсивністю флуоресценції аденохрому (520 нм).

нанокристалами CeO_{2-x} очікувано приводить до зниження рівня флуоресценції аденохрому.

В експерименті було досліджено вплив неопромінених та попередньо опромінених водних розчинів нанокристалів CeO_{2-x} на процеси автоокиснення адреналіну. На рис. 4.5 наведено динаміку зростання вмісту аденохрома (окисненого продукту адреналіну) для неопромінених та попередньо опромінених водних розчинів нанокристалів CeO_{2-x} . Видно, що попереднє опромінення наночастинок (1,5 години, 325 нм) приводить до зростання їх здатності до нейтралізації супероксиданіонів. Таким чином, можна зробити висновок, що здатність нанокристалів CeO_{2-x} до нейтралізації супероксиданіонів корелює зі співвідношенням $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, тому як і при взаємодії з гідроксил-радикалами, зростання співвідношення $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ внаслідок опромінення приводить до зростання здатності нанокристалів до зниження вмісту супероксиданіонів (O_2^{\cdot}) у водних розчинах. Загалом, нейтралізація супероксиданіонів може відбуватися двома можливими шляхами:



Проведені експерименти дають можливість надати перевагу саме першому механізму нейтралізації супероксиданіонів (4.1), оскільки згідно до цього механізму зростання вмісту іонів Ce^{3+} повинно приводити до зростання антиоксидантної активності наночастинок, що і спостерігається експериментально. Таким чином, дослідження попередньо опромінених наночастинок дало можливість зробити висновки щодо конкретного механізму СОД-подібної активності наночастинок.

Треба зазначити, що вплив попереднього опромінення нанокристалів на їх антиоксидантну активність мав місце, як і очікувалось, лише протягом перших годин після опромінення, після чого антиоксидантна активність опромінених і неопромінених нанокристалів зрівнювалась. Через це помітного експериментально впливу опромінення на процеси нейтралізації довгоживучих активних форм кисню (таких як перекис водню та гіпохлорит-аніони) зафіковано не було, хоча для малих концентрацій цих АФК подібний ефект також повинен мати місце.

4.1.3 Прискорення процесів регенерації антиоксидантних властивостей наночастинок CeO_{2-x} за допомогою селективного УФ-опромінення

Встановлена в розділі 4.1.1 роль УФ-опромінення у формуванні додаткових кисневих вакансій та комплексів $\text{Ce}^{3+}-\text{V}_o-\text{Ce}^{3+}$ в нанокристалах оксиду церію може бути також використана для пришвидшення процесів відновлення початкового співвідношення $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ після закінчення розкладання АФК наночастинками. Відновлення початкової інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції (а, отже, і початкового співвідношення $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) після додавання активних форм кисню (зокрема, перекису водню) за кімнатної температури потребує декількох днів, а швидкість відновлення інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції істотно залежить від температури (рис. 4.6). Як було показано в главі 3, це обумовлено тим, що під час розкладання АФК нанокристалами CeO_{2-x} , відбувається поступове накопичення кисню наночастинками, який після закінчення процесу розкладання поступово вивільняється наночастинкою за дифузійним

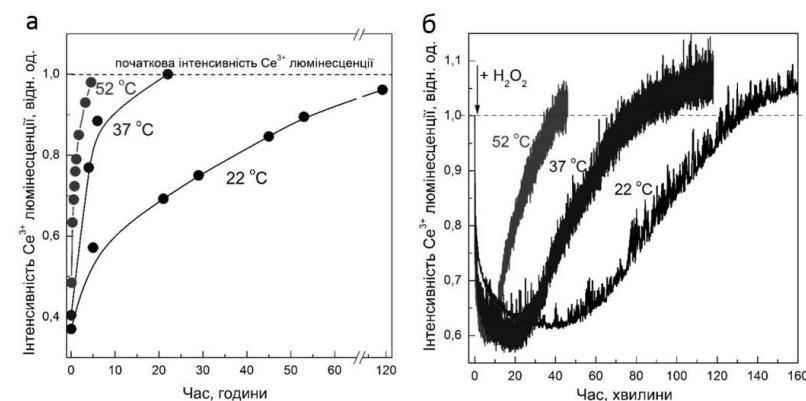


Рисунок 4.6 – Динаміка відновлення початкової інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції ($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$) після додавання перекису водню до колоїдних розчинів нанокристалів CeO_{2-x} (2 нм) за температур 22 °C, 37 °C та 52 °C: а) за відсутності безперервного лазерного опромінення; б) за наявності безперервного лазерного опромінення (325 нм).

механізмом. В свою чергу, формування додаткових кисневих вакансій в структурі CeO_{2-x} повинно пришвидшувати дифузію кисню, і, отже, сприяти вивільненню кисню наночастинками.

Динаміка відновлення початкової інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції ($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$) після додавання перекису водню до колоїдних розчинів нанокристалів CeO_{2-x} (2 нм) за різних температур показана на рис. 4.6 (а). Точки відповідають значенням інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції (425 нм) у різний час після додавання перекису водню (використовуючи короткочасне ввімкнення лазера з $\lambda_{36}=325$ нм для збудження люмінесценції). Подібні залежності при безперервному лазерному опроміненні (325 нм) показані на рис. 4.6 (б). Як більш високі температури, так і безперервне лазерне опромінення зменшують час, необхідний для відновлення початкової інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції. А саме, за 22 °C відновлення початкового співвідношення $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ займає близько 120 годин без опромінення і лише 90 хвилин при безперервному опроміненні; за 37 °C – 24 години без опромінення і 60

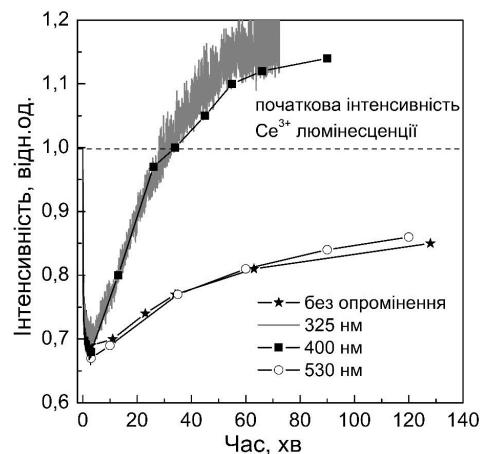


Рисунок 4.7 – а) Спектр поглинання колоїдних розчинів нанокристалів CeO_{2-x} (2 нм); б) Динаміка відновлення початкової інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції ($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$) після додавання перекису водню до колоїдних розчинів нанокристалів CeO_{2-x} (2 нм) за наявності безперервного лазерного опромінення з різними довжинами хвиль (325, 400 та 530 нм), $t = 52^\circ\text{C}$.

хвилин при безперервному опроміненні, тоді як за 52°C – 5 годин без опромінення і 30 хвилин при безперервному опроміненні.

Подальше опромінення приводить до збільшення інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції до значень вище, ніж початкове, що відповідає значенням співвідношення $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ вище, ніж те, що мали місце до додавання перекису водню. Спектр люмінесценції, отриманий після відновлення Ce^{3+} люмінесценції при безперервному лазерному опроміненні, був таким самим, як і до додавання перекису водню, і додаткових смуг не спостерігалося.

Ефект прискорення відновлення люмінесценції Ce^{3+} може виникати як за рахунок впливу лазерного опромінення на динаміку кисню в наночастинках, так за рахунок більш швидкого розкладання перекису водню при лазерному опроміненні. Останній ефект повинен бути незалежним від довжини хвилі, тому для виключення такої можливості в

експерименті у широкому діапазоні варіювалася довжина хвилі опромінення.

Ніякого впливу лазерного опромінення на процеси відновлення Ce^{3+} люмінесценції не спостерігалося для довжин хвиль лазера, які не потрапляли в спектральний діапазон, що відповідав смузі поглинання з перенесенням заряду ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$) оксиду церію (рис. 4.1). Як видно з рис. 4.7, прискорення відновлення початкової інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції спостерігається при безперервному лазерному опроміненні з довжинами хвилі 325 нм та 400 нм, тоді як при лазерному опроміненні з довжиною хвилі 530 нм динаміка відновлення інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції була такою ж, як і без будь-якого безперервного опромінення, незважаючи на те, що потужність лазерного діода 530 нм (50 мВт) була навіть більшою, ніж для He-Cd лазера 325 нм (6 мВт).

Така залежність динаміки відновлення люмінесценції Ce^{3+} від довжини хвилі опромінення вказує на те, що більш висока рухливість кисню в нанокристалах оксиду церію при лазерному опроміненні визначається зміною локальної електронної структури навколо іонів кисню за рахунок перерозподілу заряду у комплексах з перенесенням заряду $\text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-}$. Цей перерозподіл, у свою чергу, може зменшити значення енергії активації дифузії кисню та забезпечити швидше відновлення початкового вмісту кисневих вакансій і, таким чином, іонів Ce^{3+} у нанокристалах.

Якщо взяти до уваги, що поглинання фотона (325 нм) одним комплексом з перенесенням заряду $\text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-}$ може лише незначно змінити динаміку вивільнення кисню з наночастинки в цілому, цей ефект повинен критично залежати від кількості фотонів, поглинutих наночастинками оксиду церію, тобто має залежати від інтенсивності лазерного опромінення. Динаміка зростання інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції після додавання перекису водню помітно залежить від інтенсивності лазерного опромінення.

На рис. 4.8 наведена динаміка відновлення початкової інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції ($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$) після додавання перекису водню при

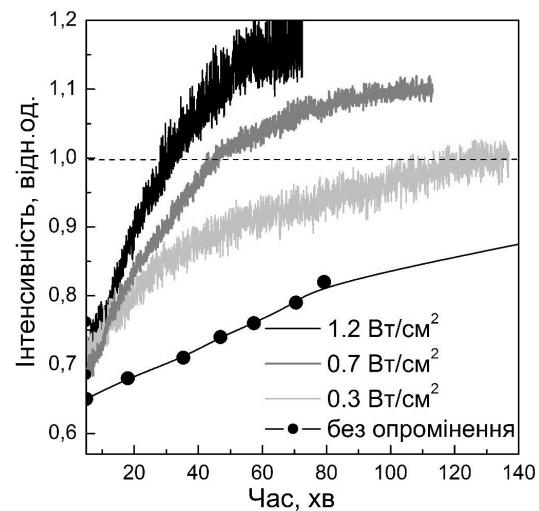


Рисунок 4.8 – Динаміка відновлення Ce³⁺ люмінесценції (Ce⁴⁺ → Ce³⁺) після додавання перекису водню до колоїдних розчинів нанокристалів CeO_{2-x} (2 нм) за різної інтенсивності безперервного лазерного опромінення (325 нм), t = 52 °C.

опроміненні лазером 325 нм за умов варіювання інтенсивності опромінювання. Зростання інтенсивності опромінення від 0,3 до 1,2 Вт/см² (що відповідає зростанню потоку фотонів від $0,5 \cdot 10^{18}$ до $2 \cdot 10^{18}$ фотонів/с·см²) приводить до значного пришвидшення відновлення початкової інтенсивності Ce³⁺ люмінесценції (Ce⁴⁺ → Ce³⁺).

Цикли окиснення і фотовідновлення можуть повторюватися багаторазово, в той час як спектр люмінесценції, а також окиснюально-відновна динаміка залишаються незмінними (рис. 4.9).

Механізм пришвидшення процесів відновлення початкової інтенсивності Ce³⁺ люмінесценції після додавання АФК за допомогою безперервного лазерного опромінення, що потрапляє в спектральний діапазон, що відповідає смузі поглинання з перенесенням заряду (O²⁻ → Ce⁴⁺), є в цілому аналогічним до механізму зростання інтенсивності Ce³⁺ люмінесценції та покращення антиоксидантних властивостей

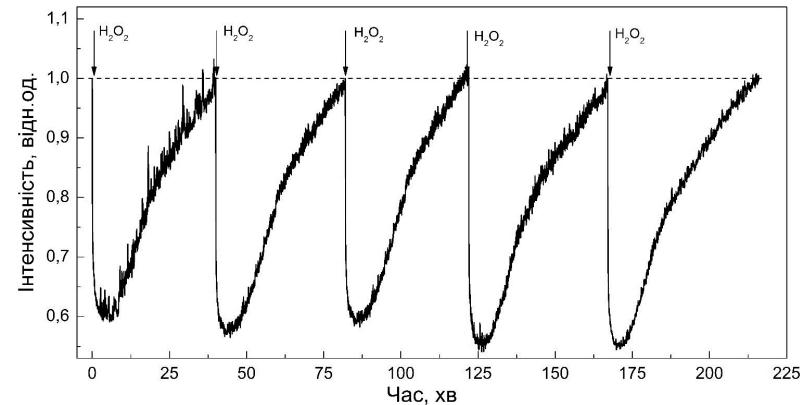


Рисунок 4.9 – Цикли окиснення (Ce³⁺ → Ce⁴⁺) та фотовідновлення (Ce⁴⁺ → Ce³⁺) при багаторазовому додаванні перекису водню та за наявності безперервного лазерного опромінення (325 нм).

нанокристалів оксиду церію при опроміненні випромінюванням з того ж спектрального діапазону. Втім, вплив опромінення в цьому випадку відрізняється як від описаного в розділі 4.1.1, оскільки в цьому випадку концентрація вакансій кисню та іонів Ce³⁺ у нанокристалах оксиду церію була далеко не рівноважною вже на початку лазерного опромінення. Опромінення нанокристалів, описане у розділах 4.1.1 і 4.1.2, викликало утворення нерівноважних вакансій кисню, і таким чином, після відключення джерела опромінення, з часом мав спостерігатися зворотний перехід Ce³⁺ → Ce⁴⁺.

У описаному ж тут випадку додавання перекису водню приводить до заповнення рівноважних кисневих вакансій киснем, що виводить систему з рівноваги, таким чином лазерне опромінення та більш висока температура, навпаки, прискорюють процеси досягнення рівноважного стану.

Стадія відновлення інтенсивності Ce³⁺ люмінесценції після додавання перекису водню контролюється дифузією кисню з подальшим вивільненням кисню з наночастинок, таким чином і більш високі температури, і лазерне опромінення пришвидшують процеси дифузії.

Таблиця 4.1. Часи вивільнення кисню та коефіцієнти дифузії кисню за відсутності та за наявності безперервного лазерного опромінення (325 нм) для наночастинок CeO_{2-x} (2 нм).

	За відсутності лазерного опромінення		За наявності лазерного опромінення	
	<i>t, год.</i>	<i>D, см²/с</i>	<i>t, хв.</i>	<i>D, см²/с</i>
22 °C	120	$2,31 \cdot 10^{-20}$	90	$1,85 \cdot 10^{-18}$
37 °C	24	$1,16 \cdot 10^{-19}$	60	$2,77 \cdot 10^{-18}$
52 °C	5	$5,56 \cdot 10^{-19}$	30	$5,55 \cdot 10^{-18}$

Відповідно до стандартного закону дифузії: $D = D_0 \exp(-E_a/kT)$, де E_a – енергія активації кисневої дифузії, що дає можливість оцінити швидкість дифузії кисню у нанокристалах оксиду церію за різних температур. Коефіцієнти дифузії кисню, визначені за динамікою відновлення інтенсивності Ce³⁺ люмінесценції при безперервному лазерному опроміненні, дорівнюють $1,85 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}$ за 22 °C, $2,77 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}$ за 37 °C і $5,55 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}$ за 52 °C. Значення коефіцієнтів дифузії, отриманих експериментально за температур 22 °C, 37 °C та 52 °C за відсутності та у присутності безперервного лазерного опромінення наведено в таблиці 4.1.

Як видно з табл. 4.1., тоді як без лазерного опромінення підвищення температури від 22 °C до 52 °C приводить до 20-разового збільшення коефіцієнта дифузії, за наявності безперервного лазерного опромінення ця зміна температури приводить лише до трикратної зміни часу відновлення. Отже, при лазерному опроміненні роль самого опромінення стає домінуючою в динаміці вивільнення кисню з наночастинок оксиду церію. Беручи значення потоку фотонів ($2 \cdot 10^{18} \text{ фотонів}/\text{с} \cdot \text{см}^2$), експериментальні значення поперечного перерізу лазерної плями ($0,5 \text{ мм}^2$) і довжини треку

(3 мм), можна приблизно оцінити, що протягом 1 с одна наночастинка поглинає ~ 1500-2000 фотонів, що є достатньо високим значенням, щоб впливати на рухливість кисню в наночастинках в цілому (кількість іонів кисню в наночастинках 2 нм становить ~ 200).

Отже, безперервне лазерне опромінення з довжиною хвилі, що відповідає переходам з перенесенням заряду Ce⁴⁺-O²⁻, може забезпечити швидше відновлення початкової інтенсивності Ce³⁺ люмінесценції. Прискорення процесів відновлення початкового співвідношення Ce^{3+}/Ce⁴⁺ при безперервному лазерному опроміненні може бути обумовлено кількома механізмами. По-перше, як було сказано вище, лазерне опромінення може приводити до безпосереднього утворення кисневих вакансій на поверхні наночастинок оксиду церію. Оскільки дифузія кисню за вакансійним механізмом вимагає наявності вакансії кисню у сусідньому положенні до іона, коефіцієнт дифузії пропорційний концентрації кисневих вакансій у нанокристалі, а утворення додаткових вакансій кисню повинно посилювати мобільність кисню.}

Енергія утворення кисневої вакансії на поверхні (100) становить 3,1-3,3 еВ [248], що відповідає діапазону довжин лазерних хвиль, для яких спостерігалось прискорення відновлення інтенсивності Ce³⁺ люмінесценції. По-друге, лазерне опромінення може сприяти дифузії іонів кисню, зменшуючи енергію активації дифузії. Перерозподіл густини заряду за рахунок перенесення заряду O²⁻ → Ce⁴⁺ повинен зменшувати енергію зв'язку іона кисню, а отже, і енергію активації дифузії. Таким самим чином, перерозподіл заряду приводить до зменшення радіусу іона кисню (радіус іона O²⁻ приблизно 1,4 Å, а радіус нейтрального атома кисню - приблизно 0,73 Å). Зниження іонного радіусу також збільшує концентрацію вакансій відповідно до закону: C = C₀ exp(-pV/2kT), де V - об'єм іона [249]. Зниження енергії зв'язку аніонів та іонного радіусу неминуче має привести до збільшення мобільності кисню всередині нанокристалів оксиду церію та, отже, до прискорення відновлення початкового співвідношення Ce^{3+}/Ce⁴⁺ для нанокристалів оксиду церію.}

В цілому, незалежно від конкретного механізму прискорення мобільності кисню в нанокристалах оксиду церію під дією безперервного лазерного опромінення, слід зазначити, що, хоча участь процесів дифузії кисню в регенерації окиснювально-відновних властивостей нанокристалів оксиду церію після взаємодії з окисником приводить до істотного обмеження його каталітичної та антиоксидантної активності, лазерне опромінювання пришвидшує відновлення редокс-властивостей нанокристалів оксиду церію після взаємодії з АФК.

4.2 Вплив значення pH на редокс-властивості нанокристалів CeO_{2-x}

Тип редокс-активності оксидних нанокристалів може змінюватися в залежності від зовнішніх умов (зокрема, при зміні pH середовища), що раніше обговорювалося у низці публікацій [250, 251]. Було встановлено, що наночастинки CeO_{2-x} за високих значень pH демонструють як СОД-подібну (перетворення аніонів O₂⁻ в молекули H₂O₂), так і каталазоподібну активність (розкладення H₂O₂ на воду і кисень), тоді як за низьких значень pH - лише СОД-подібну активність, що призводить з часом до різкого зростання концентрації перекису водню. В свою чергу, завдяки оксидазота пероксидазоподібній активності наночастинок CeO_{2-x} за низьких значень pH, отриманий в результаті СОД-подібної дії надлишковий перекис водню використовується для окиснення біологічних молекул, що може призводити до загибелі клітини.

Можлива роль нанокристалічного оксиду церію в якості подвійного агента, здатного до знищенння ракових клітин (які мають низький рівень pH) та захисту нормальних клітин (рівень pH в яких є більш високим) від оксидативного стресу була запропонована, зокрема, в [252]. Здатність нанокристалів CeO_{2-x} до селективного захисту нормальних (не ракових) клітин від впливу АФК підтверджується низкою біологічних досліджень [253] за умов генерації АФК рентгенівським випромінюванням (що моделює процес радіотерапії онкологічних новоутворень). В деяких публікаціях було показано, що наночастинки CeO_{2-x} в ракових клітинах

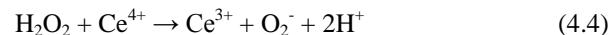
демонструють прооксидантну активність, сприяючи їх знищенню [254]. Втім інші автори спостерігали при введенні CeO_{2-x} як в здорові, так і в ракові клітини лише антиоксидантну активність наночастинок [255]. Така розбіжність в експериментальних результатах свідчить, зокрема, про ключову роль параметрів конкретної наночастинки (розмір, форма, морфологія поверхні, киснева стехіометрія та ін.) в формуванні її редокс-властивостей.

Тип редокс-активності оксидних нанокристалів з іонами змінної валентності (зокрема, нанокристалів CeO_{2-x}) безпосередньо залежить від характеристик оточуючого середовища (таких як pH та концентрація кисню) і за певних значень pH має спостерігатися перехід від про- до антиоксидантної активності нанокристалів. Цей факт може мати ключове значення при отриманні нанокристалів для потреб онкології, оскільки pH ракових і здорових клітин відрізняється (pH здорових клітин становить 7,3-7,4, ракових – 6,2-6,9), і, отже одні і ті самі наночастинки можуть виступати в якості прооксидантів в ракових клітинах та захищати здорові клітини від дії АФК.

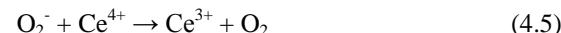
Як вже зазначалося у главі 3, процеси розкладення перекису водню нанокристалами оксиду церію можуть бути як каталазоподібними (без утворення гідроксил-радикалів), так і йти за механізмом, подібним до фентонівського (супроводжується утворенням гідроксил-радикалів). Розкладення перекису водню за механізмом, подібним до фентонівського:



може бути небезпечним для живих клітин, оскільки супроводжується формуванням гідроксил-радикалів ($\cdot\text{OH}$), окиснювальна здатність яких значно перевищує окиснювальну здатність перекису водню. Отже, реакція, подібна до фентонівської, може привести до перекисного окиснення ліпідних мембран і пошкодження різних клітинних органел гідроксил-радикалами. Інший можливий шлях взаємодії оксиду церію з перекисом водню включає утворення супероксиданіонів як проміжного продукту:



Цей шлях є менш шкідливим для клітини, оскільки супероксиданіони можуть нейтралізуватися нанокристалами оксиду церію (СОД-подібна активність нанокристалів оксиду церію):



i



Отже, типи АФК, що утворюються під час розкладення перекису водню нанокристалами оксиду церію, визначають загальну біологічну активність цих наночастинок. Одним з основних факторів, що контролюють реалізацію специфічної реакції нейтралізації/утворення АФК, є pH водного розчину перекису водню з нанокристалами оксиду церію.

Динаміку розкладання перекису водню нанокристалами оксиду церію у водних розчинах вимірювали за допомогою селективного сенсора на перекис водню ДФПФ (дифеніл-1-піренілфосфіну). Окислюючись до оксиду фосфіну, сенсор переходить у флуоресцентну форму з широкою смужкою з максимумом на 380 нм. Під час експерименту 980 мкл водного розчину перекису водню з нанокристалами оксиду церію, взятого через різний час після додавання перекису водню, додавали у кювети з подальшим додаванням 20 мкл розчину ДФПФ-ДМСО (1 мМ). Отриманий розчин витримували протягом 30 хв для завершення реакції сенсора з перекисом водню, а потім знімали спектр флуоресценції. Інтенсивність флуоресценції сенсора, таким чином, була пропорційною до концентрації перекису водню на даний момент часу. На рис. 4.10 показана динаміка зміни концентрації перекису водню при взаємодії перекису водню з нанокристалами оксиду церію при pH = 4, 7,5 і 10. Динаміка складається з двох чітко визначених етапів, що відповідають зменшенню і подальшому підвищенню (для pH = 7,5 і 10) концентрації перекису водню. Цю

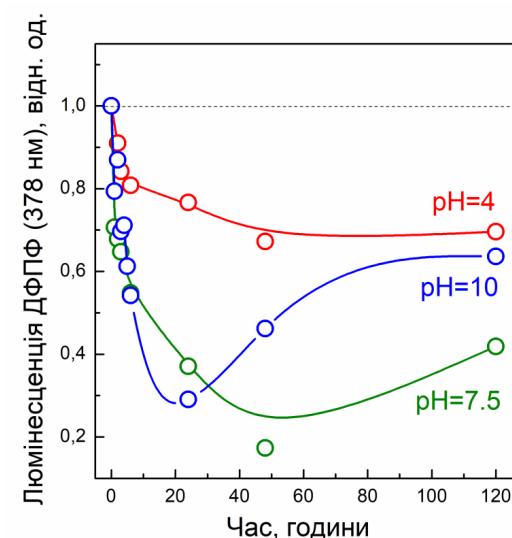


Рисунок 4.10 – Динаміка розкладення перекису водню нанокристалами оксиду церію при різних значеннях pH, визначений за допомогою зміни інтенсивності люмінесценції сенсору ДФПФ ($\lambda = 378$ нм) після додавання перекису водню.

специфічну динаміку можна розглядати як результат поєднання каталазоподібної та СОД-подібної активності нанокристалів оксиду церію.

Збільшення значення pH приводить до помітного збільшення швидкості розкладання перекису водню на першому етапі розкладання.

Взаємодія молекул перекису водню з комплексами $\text{Ce}^{3+}-\text{V}_o-\text{Ce}^{3+}$ (або $\text{Ce}^{4+}-\text{V}_o-\text{Ce}^{4+}$ в окисненому стані), які є найпоширенішим типом дефектів на поверхні оксиду церію, забезпечує розкладання перекису водню на воду та кисень без утворення проміжних АФК. При цьому взаємодія з окремими іонами $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ повинна супроводжуватися утворенням АФК. Отже, в процесі розкладення перекису водню, крім утворення кисню, за реакцією (4.4) можуть утворюватися також супероксиданіони (O_2^-).

Так, на другому етапі розкладення перекису водню домінує СОД-подібна активність нанокристалів оксиду церію, що приводить до

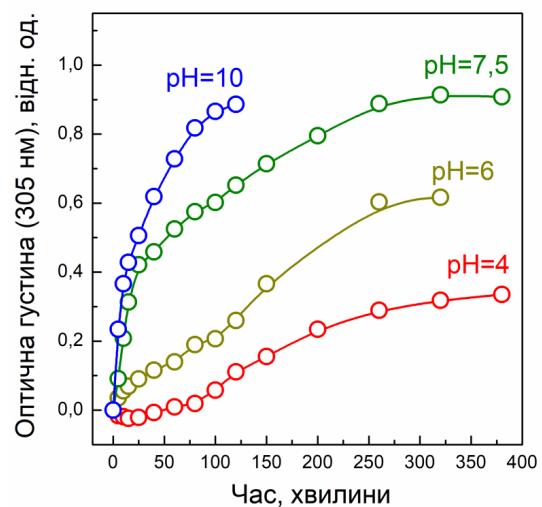


Рисунок 4.11 – Концентрація супероксиданіонів (O_2^-) у водних розчинах перекис водню - нанокристали оксиду церію з різними значеннями pH, визначений за зміною поглинання адренохрому ($\lambda = 305$ нм).

утворення додаткового перекису водню, але його вміст значно менше початкової концентрації перекису водню.

Утворення супероксиданіонів при розкладанні перекису водню нанокристалами оксиду церію досліджували за зміною спектрів поглинання адреналіну після додавання перекису водню. Смуга поглинання на 305 нм відповідає поглинанню адренохрому (аденохром є продуктом взаємодії адреналіну з аніонами O_2^-). В розчинах адреналіну з перекисом водню без нанокристалів оксиду церію окиснення адреналіну до адренохрому не спостерігалося.

Додавання нанокристалів оксиду церію приводить до швидкого розкладення перекису водню за реакцією (4.4), що супроводжується утворенням супероксиданіонів (рис. 4.11). Вміст аніонів O_2^- , що утворюються при розкладенні перекису водню, залежить від pH і є найвищим при pH 10.

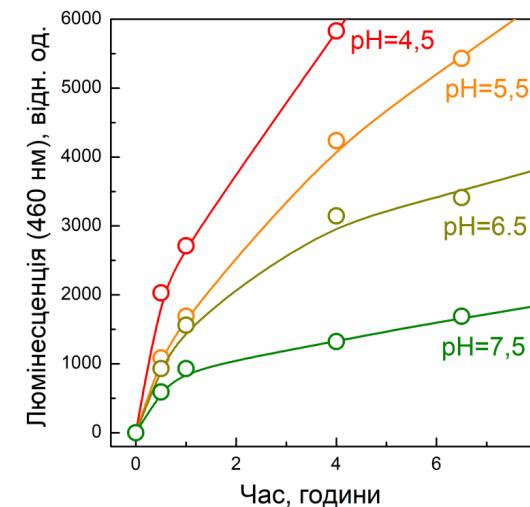


Рисунок 4.12 – Концентрація гідроксил-радикалів ($\cdot OH$) у водних розчинах перекис водню - нанокристали оксиду церію з різними значеннями pH визначений за зміною люмінесценції 7-гідроксикумарину ($\lambda = 460$ нм).

Використовуючи кумарин як сенсор гідроксил-радикалів, досліджували процеси утворення $\cdot OH$ радикалів при розкладенні перекису водню нанокристалами оксиду церію при різних значеннях pH. Зниження pH збільшує вміст гідроксил-радикалів, що утворюються при розкладенні перекису водню (рис. 4.12) у присутності нанокристалів оксиду церію.

У той же час нейтралізація $\cdot OH$ радикалів нанокристалами оксиду церію може усунути велику частину гідроксил-радикалів, що утворюються під час розкладення перекису водню. Для нанокристалів оксиду церію при pH = 7 вміст гідроксил-радикалів є меншим, ніж у контрольному розчині вода-перекис водню без нанокристалів оксиду церію протягом усього процесу розкладання перекису водню.

У главі 3 було показано два фактори, що зменшують утворення гідроксил-радикалів у присутності нанокристалів оксиду церію: по-перше, високий вміст поверхневих комплексів Ce^{3+} -V_o-Ce³⁺, здатних розкладати

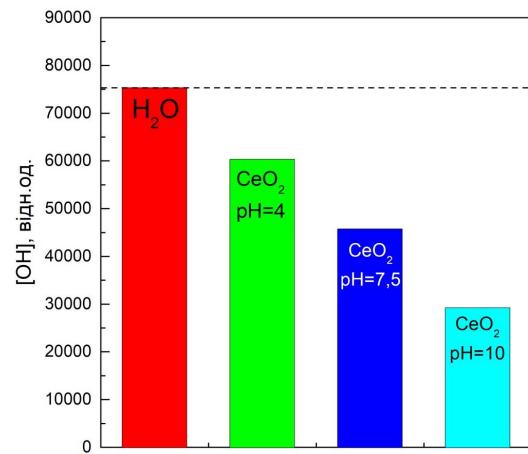


Рисунок 4.13 – Нейтралізація гідроксил-радикалів ($\cdot\text{OH}$), що формуються під дією рентгенівського опромінювання у водних розчинах нанокристалами оксиду церію.

перекис водню без утворення гідроксил-радикалів, і, по-друге, висока здатність до нейтралізації гідроксил-радикалів.

Здатність нанокристалів оксиду церію до нейтралізації гідроксил-радикалів також має бути pH-залежною. В експерименті водні розчини кумарину з наночастинками оксиду церію при різних значеннях pH опромінювалися рентгенівським випромінюванням ($U = 30 \text{ кВ}$, $I = 20 \text{ мА}$), яке приводило до радіолізу води з формуванням гідроксил-радикалів. Флуоресценція 7-гідроксикумарину використовувалась для оцінки вмісту гідроксил-радикалів у розчинах. Було показано, що зниження pH знижує здатність нанокристалів оксиду церію до нейтралізації гідроксил-радикалів (рис. 4.13). Таким чином, нанокристали оксиду церію можуть як розкладати перекис водню з утворенням гідроксил-радикалів, так і нейтралізувати радикали, отримані у процесі розкладення перекису і кінцевий прооксидантний або антиоксидантний ефект нанокристалів оксиду церію має бути результатом комбінованої дії процесів утворення та нейтралізації $\cdot\text{OH}$ радикалів при певному значенні pH.

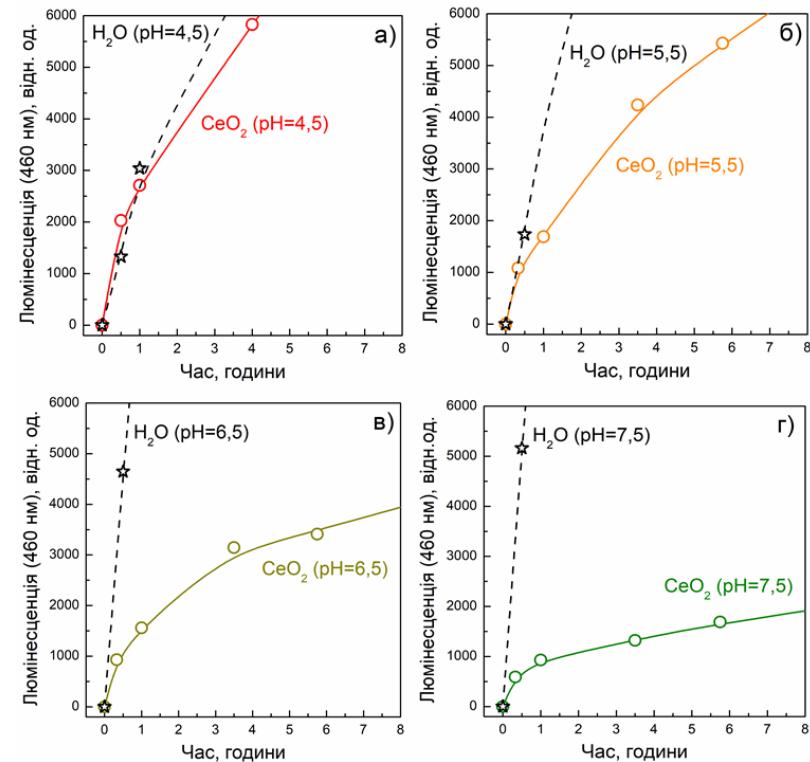


Рисунок 4.14 – Порівняння вмісту гідроксил-радикалів ($\cdot\text{OH}$) у водних розчинах перекису водню з різними значеннями pH (а-д) з нанокристали оксиду церію та без них, що визначався за зміною люмінесценції 7-гідроксикумарину ($\lambda = 460 \text{ нм}$).

Для того, щоб виявити домінуючий тип окиснюально-відновної активності нанокристалів оксиду церію при різних значеннях pH, порівнювали зміну вмісту $\cdot\text{OH}$ у водних розчинах перекису водню з нанокристалами оксиду церію та без них. Відомо, що генерація $\cdot\text{OH}$ радикалів з перекису водню є можливою навіть без нанокристалів оксиду церію за рахунок наявності невеликих кількостей неконтрольованих домішок (розчинених іонів тощо). Порівняння між зразками з нанокристалами оксиду церію та без них показує, що, незважаючи на здатність нанокристалів до утворення гідроксил-радикалів, нейтралізація

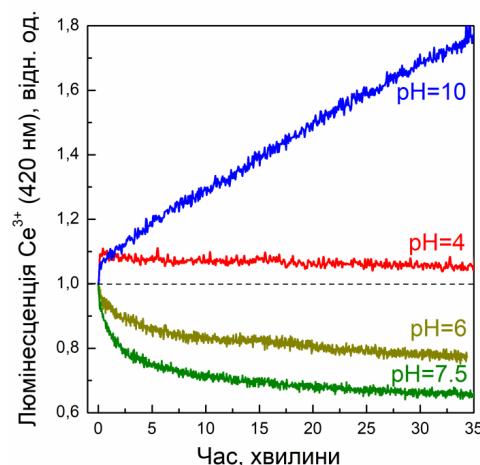


Рисунок 4.15 – Динаміка інтенсивності люмінесценції Ce^{3+} після додавання перекису водню для водних розчинів наноцерію з різними значеннями pH.

гідроксил-радикалами нанокристалами оксиду церію переважає майже при всіх значеннях pH (рис. 4.14, а-г).

При цьому різниця між вмістом $\cdot\text{OH}$ радикалів, що утворюються у водних розчинах з нанокристалами оксиду церію та без них, зменшується при зниженні pH від 7,5 до 4,5. Так, при більш низькому значенні pH захист, що забезпечують нанокристали оксиду церію від $\cdot\text{OH}$ радикалів зменшується, а при pH = 4,5 на першому етапі розкладення перекису водню прооксидантні властивості нанокристалів оксиду церію навіть переважають над антиоксидантними (рис. 4.14 (а)).

Моніторинг співвідношення $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ у нанокристалах оксиду церію за допомогою люмінесцентних методів може дати глибше уявлення про механізм утворення та нейтралізації конкретних типів АФК під час розкладення перекису водню при різних значеннях pH.

Перекис водню може діяти і як окисник, і як відновник, утворюючи різні типи АФК ($\cdot\text{OH}$ або O_2^-) під час взаємодії з активними поверхневими сайтами (іонами $\text{Ce}^{3+}\rightarrow\text{Ce}^{4+}$ або комплексами $\text{Ce}^{3+} - \text{V}_o - \text{Ce}^{3+}$).

На рис. 4.15 показано зміну інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції після додавання перекису водню при різних значеннях pH. При pH = 7,5 і pH = 6 додавання перекису водню приводить до швидкого окиснення $\text{Ce}^{3+}\rightarrow\text{Ce}^{4+}$, при pH = 10 до швидкого відновлення $\text{Ce}^{3+}\rightarrow\text{Ce}^{4+}$, а при pH = 4 співвідношення $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ залишається таким самим, як і перед додаванням перекису водню. Ці результати відкривають шлях до розуміння всього механізму pH-залежного утворення $\cdot\text{OH}$ радикалів або супероксиданіонів під час розкладення перекису водню.

Як видно з рис. 4.11 і рис. 4.12, шлях розкладення перекису водню нанокристалами оксиду церію (відповідно до реакції (4.3) або реакції (4.4)) можна контролювати за допомогою pH. Підвищення вмісту іонів OH^- (pH = 10) може стимулювати розкладення за реакцією (4.4), оскільки ця реакція приводить до збільшення вмісту іонів H^+ , компенсиуючи початковий надлишок іонів OH^- . Ця реакція має супроводжуватися утворенням супероксиданіонів та відновленням іонів Ce^{4+} до Ce^{3+} , що узгоджується із збільшенням вмісту іонів O_2^- та збільшенням інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції на рис. 4.11 та рис. 4.15, відповідно.

При слабко кислих значеннях pH (pH = 6) надлишок іонів H^+ , у свою чергу, забезпечує більш ефективне розкладення перекису водню за реакцією (4.3), що призводить до утворення аніонів OH^- . Реакція (4.3) включає утворення $\cdot\text{OH}$ радикалів та окиснення іонів Ce^{3+} до Ce^{4+} , що пояснює більший вміст $\cdot\text{OH}$ радикалів при нижчих значеннях pH та зниження інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції, що видно на рис. 4.13 та рис. 4.15, відповідно. Для pH = 4 концентрація $\cdot\text{OH}$ радикалів є високою, але оборотність $\text{Ce}^{4+}\leftrightarrow\text{Ce}^{3+}$ порушується через високий вміст іонів H^+ [152], тому співвідношення $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ (і, отже, інтенсивність люмінесценції Ce^{3+}) залишається майже постійним під час розкладання перекису водню.

Результатуюча динаміка розкладання перекису водню (рис. 4.10) нанокристалами оксиду церію при певному значенні pH є результатом його каталазо- та СОД-подібної активності разом зі здатністю до утворення супероксиданіонів. Чим вище значення pH, тим вищим є вміст аніонів O_2^- , що утворюються при розкладанні перекису водню. При певній

концентрації супероксиданіонів у водному розчині починає переважати СOD-подібна активність наноцерію (реакції (4.5), (4.6)), що приводить до утворення додаткового перекису водню, що видно на рис. 4.10 по збільшенню інтенсивності флуоресценції сенсора на перекис водню. Оскільки вміст супероксиданіонів при pH = 10 є найвищим, при цьому значенні pH спостерігається найістотніше збільшення вмісту перекису водню. Навпаки, для pH = 4 утворення додаткового перекису водню не спостерігалося, оскільки розкладення перекису водню при цьому pH відбувається переважно за реакцією (4.3) і не супроводжується утворенням супероксиду. Таким чином, зміна pH водного розчину нанокристалів оксиду церію змінює не тільки швидкість, а й механізм розкладення перекису водню.

Отже, як швидкість, так і специфічні механізми розкладення перекису водню нанокристалами оксиду церію залежать від значення pH водних розчинів перекису водню з нанокристалами оксиду церію. Чим вище значення pH, тим більше швидкість розкладення перекису водню. Виявлено два різних шляхи розкладення перекису водню нанокристалами оксиду церію: перший з утворенням супероксиданіонів, що переважає при високих значеннях pH, а другий з утворенням гідроксил-радикалів, що домінує при низьких значеннях pH. Висока здатність нанокристалів оксиду церію до нейтралізації ·OH радикалів приводить до майже повного видалення з розчину гідроксил-радикалів, що утворюються при розкладенні перекису водню при нейтральному та слабокислому pH. При цьому, при pH = 4,5 виявляється прооксидантна активність нанокристалів оксиду церію, що може бути пов'язано з пригніченням процесів окиснення-відновлення іонів Ce³⁺/Ce⁴⁺ на поверхні нанокристалів, що призводить до низької ефективності нейтралізації ·OH радикалів.

4.3 Сенсори перекису водню на основі нанокристалів оксиду церію

Зміна інтенсивності Ce³⁺ лумінесценції нанокристалів CeO_{2-x} при додаванні окисників (зокрема, АФК), відкриває можливість використання

даніх матеріалів не лише в якості антиоксидантів, але і в якості сенсорів концентрації відповідних окисників у водних розчинів. Зокрема, найбільший інтерес як з біологічної, так і з технічної точки зору є створення сенсорів для детектування концентрації найбільш розповсюдженої форми АФК – перекису водню (H₂O₂).

На сьогодні прямі і непрямі методи детектування H₂O₂ представлені флуориметрією [256], хемілюмінесценцією [257] і спектрофотометрією [258]. В останні роки було розроблено велику кількість нових сенсорів (зокрема на основі Prussian blue (PB) [259, 260], гемових білків [261], вуглецевих нанотрубок [262] і різних наночастинок металів [263]), завдяки чому була підвищена чутливість і ефективність методів виявлення перекису водню.

Люмінесцентні сенсори зарекомендували себе як найбільш надійні сенсори для детектування перекису водню в живих клітинах [264-266]. Наприклад, одним з найбільш поширеніх сенсорів є флуоресцеїн, дія якого заснована на переході нефлуоресцентної форми флуоресцеїну в флуоресціючу (дихлорофлуоресцеїн) при додаванні перекису водню [267]. Аналіз за допомогою дихлорофлуоресцеїну визнаний одним з найважливіших у нанотоксикології для кількісного визначення окиснювального стресу, викликаного різними факторами (включаючи зовнішню дію, проникнення наночастинок тощо). Однак, цей аналіз має ряд обмежень, що визначаються низькою селективністю та ймовірною здатністю дихлорофлуоресцеїну генерувати АФК. Високу селективність показують біосенсори перекису водню на основі ферментів, однак вони мають обмежений час життя.

Обмеження, притаманні сенсорам на основі органічних молекул, обумовлюють необхідність розробки сенсорів перекису водню, які були б стабільними у водних розчинах та біологічних рідинах на протязі довгого часу, та мали б оборотні окисно-відновні властивості, що дозволило б їх багаторазове використання.

Унікальні окисно-відновні властивості наночастинок оксиду церію, що показані в ряді робіт, дозволяють використовувати цей матеріал не

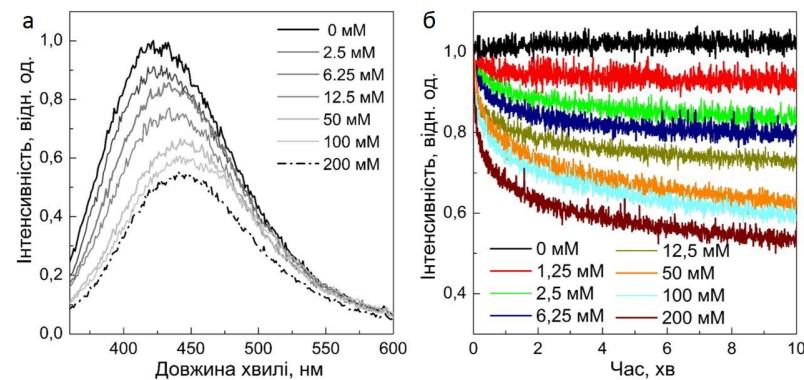


Рисунок 4.16 – (а) Спектри люмінесценції колоїдних розчинів нанокристалів 2 нм CeO_{2-x} ($\lambda_{\text{зб.}} = 325$ нм) в залежності від концентрації перекису водню у водному розчині, (б) Часові залежності Ce^{3+} люмінесценції (430 нм) після додавання різних концентрацій перекису водню до колоїдних розчинів нанокристалів розміром 2 нм.

тільки для нейтралізації АФК, але й для ефективного виявлення АФК (у тому числі перекису водню) у біологічних зразках. У роботі [268] був запропонований амперометричний датчик перекису водню, що складається з робочого електрода, вкритого наночастинками оксиду церію розміром 3–5 нм, електроду відліку Ag/AgCl та золотого зустрічного електрода на скляній підкладці. Сенсор випробовували в діапазоні концентрацій H_2O_2 від 1 мкМ до 30 мМ. Висока чутливість і лінійна відповідь, що спостерігалась в діапазоні від 1 мкМ до 50 мкМ, дозволили авторам говорити про перспективність даного сенсора для детектування малих концентрацій перекису водню

Наявність Ce^{3+} люмінесценції у нанокристалах оксиду церію, яка була показана в попередніх розділах, відкриває можливість детектування перекису водню в водних розчинах за допомогою методів оптичної спектроскопії, що у багатьох застосуваннях (перш за все, біологічних) є набагато більш зручним, ніж використання амперометричних методів, подібно до запропонованих у роботі [268].

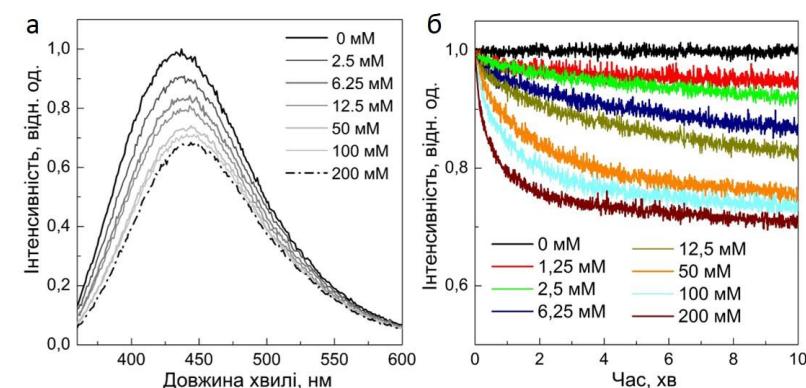
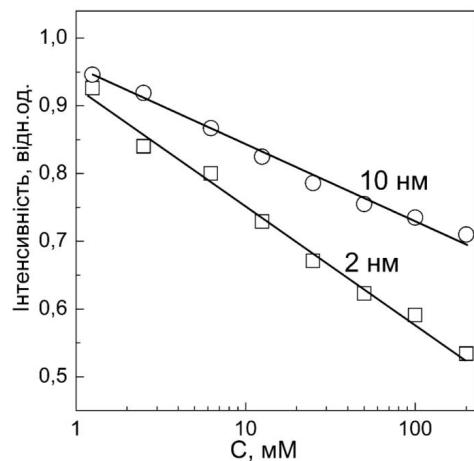


Рисунок 4.17 – (а) Спектри люмінесценції колоїдних розчинів нанокристалів розміром 10 нм CeO_{2-x} ($\lambda_{\text{зб.}} = 325$ нм) в залежності від концентрації перекису водню у водному розчині, (б) Часові залежності Ce^{3+} люмінесценції (440 нм) після додавання різних концентрацій перекису водню до колоїдних розчинів нанокристалів розміром 10 нм.

Для кількісного визначення впливу вмісту перекису водню у водних розчинах на інтенсивність Ce^{3+} люмінесценції у нанокристалах оксиду церію, до колоїдних розчинів нанокристалів оксиду церію додавали різні концентрації перекису водню. Спектри люмінесценції нанокристалів оксиду церію вимірювали до і через 10 хвилин після додавання перекису. Щоб запобігти ефекту неоднорідного розподілу окисника при його додаванні до кювети з колоїдним розчином оксиду церію, кювету розміщували на магнітній мішалці.

На рисунках рис. 4.16 (а) та рис. 4.17 (а) наведені спектри люмінесценції нанокристалів оксиду церію розміром 2 нм та 10 нм в залежності від концентрації перекису водню в колоїдних розчинах оксиду церію. Інтенсивність Ce^{3+} люмінесценції монотонно зменшується при збільшенні концентрації H_2O_2 від 1,25 мМ до 200 мМ як для нанокристалів розміром 2 нм, так і для нанокристалів розміром 10 нм. Зниження інтенсивності люмінесценції супроводжується незначним зміщенням максимуму смуги - з 425 нм до 440 нм для наночастинок розміром 2 нм та для наночастинок розміром 10 нм з 430 нм до 445 нм. Часові залежності



Ce^{3+} люмінесценції, отримані на довжині хвилі 430 нм для наночастинок розміром 2 нм і на 440 нм для 10 нм нанокристалів оксиду церію, наведені на рисунках рис. 4.16 (б) та рис. 4.17 (б), відповідно.

Часові залежності можна розділити на два етапи: стадія швидкого загасання Ce^{3+} люмінесценції (1-2 хв.) та стадія відносно повільного загасання Ce^{3+} люмінесценції. Інтенсивність Ce^{3+} люмінесценції після додавання перекису безпосередньо залежить від концентрації H_2O_2 в отриманому розчині.

На рис. 4.18 наведена залежність інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції від концентрації перекису водню (через 10 хвилин після додавання) для колоїдних розчинів наночастинок оксиду церію розміром 2 нм та 10 нм. В напівлогарифмічній шкалі обидві залежності близькі до лінійних у всьому діапазоні концентрацій. Збільшення концентрації перекису водню від 1,25 мМ до 200 мМ приводить до зменшення інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції в 1,7 та 1,4 рази для наночастинок оксиду церію розміром 2 нм та 10 нм відповідно.

Як було показано у главі 3, нанокристали оксиду церію здатні відновлювати початкове співвідношення іонів $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ після взаємодії з активними формами кисню. Отже, і отримані на їх основі люмінесцентні сенсори будуть мати здатність до регенерації своїх властивостей після взаємодії з АФК (зокрема, з перекисом водню), що відкриває змогу їх багаторазового використання. Відновлення початкового співвідношення іонів $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ в наночастинках оксиду церію забезпечуватиме регенерацію сенсора, причому це відновлення, як було показано у цій главі, може бути значно пришвидшено як збільшенням температури, так і додатковим лазерним опроміненням колоїдних розчинів нанокристалів.

Одним з найбільш цікавих і перспективних застосувань отриманих люмінесцентних нанокристалів, інтенсивність люмінесценції яких визначається концентрацією АФК в оточуючому середовищі, є їх використання для біологічних досліджень процесів, що супроводжуються зміною концентрації АФК у живих клітинах. На сьогодні дослідження таких процесів є досить складним через відсутність стабільних та селективних сенсорів АФК і нанокристали оксиду церію можуть стати саме тим типом сенсорів, що дозволить оптимізувати процес детектування концентрації різних типів АФК у різних типах вільнорадикальних процесів всередині клітини.

Таким чином, нанокристали оксиду церію можуть використовуватись як для нейтралізації різних типів активних форм кисню, так і для детектування їх концентрації у водних розчинах, а також, потенційно, і у живих клітинах. Отже, отримані результати відкривають можливість створення нового класу багатофункціональних матеріалів на основі нанокристалів CeO_{2-x} з контролюваними антиоксидантними властивостями та здатністю як до (1) нейтралізації активних форм кисню, так і до (2) візуалізації зміни концентрації АФК під час процесу розкладання АФК наночастинкою, що повинно значно розширити і без того доволі широкий діапазон практичних застосувань нанокристалів оксиду церію.

ПІСЛЯМОВА

Результати, викладені у цій монографії, були отримані її авторами з 2012 по 2021 роки у відділі наноструктурних матеріалів Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України під безпосереднім керівництвом член-кореспондента НАН України, професора **Малюкіна Юрія Вікторовича** (1957-2020). Також автори висловлюють подяку доктору технічних наук **I.I. Беспаловій** та кандидату хімічних наук **В.К. Кличкову** за допомогу у отриманні досліджених в роботі нанокристалів.

Більш детальну інформацію щодо наведених у роботі досліджень читач може отримати з наших наукових публікацій, присвячених люмінесцентним та антиоксидантним властивостям нанокристалів оксиду церію:

- отримання неактивованих та активованих нанокристалів оксиду церію (у тому числі, методом катіонного обміну) [269-271];
- люмінесцентні властивості та дефектна структура нанокристалів оксиду церію [269, 272-274];
- вплив домішкових іонів на люмінесцентні та редокс-властивості нанокристалів оксиду церію [270, 275-276];
- динаміка взаємодії нанокристалів оксиду церію з АФК [277-280];
- осциляції валентності іонів $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ в нанокристалах оксиду церію [277-281];
- вплив УФ-опромінення та pH на редокс-характеристики нанокристалів [282-285];
- сенсори АФК на базі нанокристалів оксиду церію [286].

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. A. Trovarelli, *Catalysis by ceria and related materials*. London: Imperial College Press, 1998.
2. Y. Huang, J. Ren, and X. Qu, “Nanozymes: classification, catalytic mechanisms, activity regulation, and applications”, *Chemical reviews*, vol. 119, no. 6, pp. 4357-4412, 2019.
3. K. Reed, A. Cormack, A. Kulkarni, M. Mayton, D. Sayle, F. Klaessig, and B. Stadler, “Exploring the properties and applications of nanoceria: is there still plenty of room at the bottom?”, *Environmental Science: Nano*, vol. 1, no. 5, pp. 390-405, 2014.
4. T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, and P. Fornasiero, “Fundamentals and catalytic applications of CeO_2 -based materials”, *Chemical reviews*, vol. 116, no. 10, pp. 5987-6041, 2016.
5. H. C. Yao and Y. Y. Yao, “Ceria in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen storage”, *Journal of catalysis*, vol. 86, no. 2, pp. 254-265, 1984.
6. Y.C. Zhang, Z. Li, L. Zhang, L. Pan, X. Zhang, L. Wang, Fazal-e-Aleem, J.-J. Zou, “Role of oxygen vacancies in photocatalytic water oxidation on ceria oxide: experiment and DFT studies”, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 224, pp. 101–108, 2018.
7. G.R. Bamwenda, H. Arakawa, “Cerium dioxide as a photocatalyst for water decomposition to O_2 in the presence of $\text{Ce}^{4+}_{\text{aq}}$ and $\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}$ species”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 161, pp. 105–113, 2000.
8. N. Mahato, A. Gupta, and K. Balani, “Doped zirconia and ceria-based electrolytes for solid oxide fuel cells: a review”, *Nanomaterials and Energy*, vol. 1, no. 1, pp. 27-45, 2012.
9. H. Yahiro, Y. Baba, K. Eguchi, and H. Arai, “High Temperature fuel cell with ceria-yttria solid electrolyte”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 135, no. 8, pp. 2077, 1988.

10. P. Jasinski, T. Suzuki, and H. U. Anderson, "Nanocrystalline undoped ceria oxygen sensor", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 95, no. 1-3, pp. 73-77, 2003.
11. A. S. Karakoti, N. A. Monteiro-Riviere, R. Aggarwal, J. P. Davis, R. J. Narayan, W. T. Self, and S. Seal, "Nanoceria as antioxidant: synthesis and biomedical applications", *JOM*, vol. 60, no. 3, pp. 33-37, 2008.
12. S. S. Lee, W. Song, M. Cho, H. L. Puppala, P. Nguyen, H. Zhu, and V. L. Colvin, "Antioxidant properties of cerium oxide nanocrystals as a function of nanocrystal diameter and surface coating", *ACS nano*, vol. 7, no. 11, pp. 9693-9703, 2013.
13. E. Grulke, K. Reed, M. Beck, X. Huang, A. Cormack, S. Seal, "Nanoceria: factors affecting its pro-and anti-oxidant properties", *Environmental Science: Nano*, vol. 1, no. 5, pp. 429-444, 2014.
14. Y. Xu, S. S. Mofarah, R. Mehmood, C. Cazorla, P. Koshy, C. C. Sorrell, "Design strategies for ceria nanomaterials: untangling key mechanistic concepts", *Materials Horizons*, vol. 8, no. 1, pp. 102-123, 2021.
15. M. Zinkevich, D. Djurovic, F. Aldinger, Thermodynamic modelling of the cerium–oxygen system, *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 11-12, pp. 989-1001, 2006.
16. M. Hillert, B. Jansson, Thermodynamic Model for Nonstoichiometric Ionic Phases—Application to CeO_{2-x} , *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 69, no. 10, pp. 732-734, 1986.
17. S. Ling, High-concentration point-defect chemistry: Statistical-thermodynamic approach applied to nonstoichiometric cerium dioxides. *Physical Review B*, vol. 49, no. 2, p. 864 (1994).
18. B. Bulfin, A. J. Lowe, K. A. Keogh, B. E. Murphy, O. Lubben, S. A. Krasnikov, I. V. Shvets, "Analytical model of CeO_2 oxidation and reduction", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 46, pp. 24129-24137, 2013.
19. R. J. Panlener, R. N. Blumenthal, J. E. Garnier, A thermodynamic study of nonstoichiometric cerium dioxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 36, no. 11, pp. 1213-1222 (1975).

20. J. E. Spanier, R. D. Robinson, F. Zhang, S. W. Chan and I. P. Herman, "Size-dependent properties of CeO_{2-y} nanoparticles as studied by Raman scattering", *Physical Review B*, vol. 64, no. 24, pp. 245407:1-8, 2001.
21. G. Li, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield, and L. Li, "Evidence of linear lattice expansion and covalency enhancement in rutile TiO_2 nanocrystals", *Applied physics letters*, vol. 85, no. 11, pp. 2059-2061, 2004.
22. S. Tsunekawa, K. Ishikawa, Z. Q. Li, Y. Kawazoe, and A. Kasuya, "Origin of anomalous lattice expansion in oxide nanoparticles", *Physical Review Letters*, vol. 85, no. 11, pp. 3440:1-8, 2000.
23. R. K. Hailstone, A. G. DiFrancesco, J. G. Leong, T. D. Allston, and K. J. Reed, "A study of lattice expansion in CeO_2 nanoparticles by transmission electron microscopy" *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 34, pp. 15155-15159, 2009.
24. S. Tsunekawa, R. Sivamohan, S. Ito, A. Kasuya, and T. Fukuda, "Structural study on monosize CeO_{2-x} nanoparticles" *Nanostructured materials*, vol. 11, no. 1, pp. 141-147, 1999.
25. P. Dutta, S. Pal, M. S. Seehra, Y. Shi, E. M. Eyring, and R. D. Ernst, "Concentration of Ce^{3+} and oxygen vacancies in cerium oxide nanoparticles", *Chemistry of Materials*, vol. 18, no. 21, pp. 5144-5146, 2006.
26. S. Deshpande, S. Patil, S. V. Kuchibhatla, and S. Seal, "Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide", *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 13, p. 133113:1-4, 2005.
27. L. Wu, H. J. Wiesmann, A. R. Moodenbaugh, R. F. Klie, Y. Zhu, D. O. Welch, and M. Suenaga, "Oxidation state and lattice expansion of CeO_{2-x} nanoparticles as a function of particle size", *Physical Review B*, vol. 69, no. 12, pp. 125415, 2004.
28. G. E. Murgida, V. Ferrari, M. V. Ganduglia-Pirovano, and A. M. Llois, "Ordering of oxygen vacancies and excess charge localization in bulk ceria: A DFT+ U study", *Physical Review B*, vol. 90, no. 11, pp. 115120, 2014.

29. N. V. Skorodumova, S. I. Simak, B. I. Lundqvist, I. A. Abrikosov, and B. Johansson, “Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria”, *Physical Review Letters*, vol. 89, no. 16, p. 166601, 2002.
30. A.E. Sokolov, A.E. Baranchikov, D.O. Gil, V.K. Ivanov, G.P. Kopitsa, A.A. Petrunin, and E.V. Fomin, “On the size effect in nanocrystalline cerium dioxide: is the Tsunekawa model correct?”, *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, vol. 8, no. 5, pp. 997–1001, 2014.
31. P.M. Diehm, P. Agoston, and K. Albe, “Size-dependent lattice expansion in nanoparticles: reality or anomaly?”, *ChemPhysChem.*, vol. 13, no. 10, pp. 2443–2454, 2012.
32. L. Qiu, F. Liu, L. Zhao, Y. Ma, and J. Yao, “Comparative XPS study of surface reduction for nanocrystalline and microcrystalline ceria powder”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 14, pp. 4931–4935, 2006.
33. B. Santara, P. K. Giri, K. Imakita, and M. Fujii, “Microscopic origin of lattice contraction and expansion in undoped rutile TiO_2 nanostructures”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 47, no. 21, pp. 215302, 2014.
34. M. Ali, M. Winterer, “ZnO nanocrystals: surprisingly alive”, *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 1, pp. 85-91, 2010.
35. E. K. Akdogan, C. J. Rawn, W. D. Porter, E. A. Payzant, A. Safari, “Size effects in $PbTiO_3$ nanocrystals: effect of particle size on spontaneous polarization and strains”, *Journal of applied physics*, vol. 97, no. 8, pp. 084305, 2005.
36. R. N. Bhowmik, R. Ranganathan, R. Nagarajan, “Lattice expansion and noncollinear to collinear ferrimagnetic order in a $MnCr_2O_4$ nanoparticle”, *Physical Review B*, vol. 73, no. 14, pp. 144413, 2006.
37. V. Perebeinos, S.-W. Chan, F. Zhang, “Madelung model’s prediction for dependence of lattice parameter on nanocrystal size”, *Solid state communications*, vol. 123, no. 6-7, pp. 295-297, 2002.
38. A. B. Shcherbakov, N. M. Zholobak, and V. K. Ivanov, “Biological, biomedical and pharmaceutical applications of cerium oxide”. In *Cerium*

- Oxide (CeO_2): Synthesis, Properties and Applications*. Elsevier, pp. 279-358, 2020.
39. J. D. Cafun, K. O. Kvashnina, E. Casals, V. F. Puntes, and P. Glatzel, “Absence of Ce^{3+} sites in chemically active colloidal ceria nanoparticles”, *ACS nano*, vol. 7, no. 12, pp. 10726-10732, 2013.
 40. L. J. Gauckler, M. Go, and D. Schneider, “Nonstoichiometry and defect chemistry of ceria solid solutions”, *Journal of Electroceramics*, vol. 1, no. 2, pp. 165-172, 1997.
 41. T. Zacherle, A. Schriever, R. A. De Souza, and M. Martin, “Ab initio analysis of the defect structure of ceria”, *Physical Review B*, vol. 87, no. 13, pp. 134104, 2013.
 42. A. Filtschew, K. Hofmann, and C. Hess, “Ceria and its defect structure: new insights from a combined spectroscopic approach” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 12, pp. 6694-6703, 2016.
 43. S. Grieshammer, T. Zacherle, and M. Martin, “Entropies of defect formation in ceria from first principles”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 38, pp. 15935-15942, 2013.
 44. B. Wang, X. Xi, and A. N. Cormack, “Chemical strain and point defect configurations in reduced ceria”, *Chemistry of Materials*, vol. 26, no. 12, pp. 3687-3692, 2014.
 45. L. Minervini, M.O. Zacate, and R. W. Grimes, “Defect cluster formation in M_2O_3 -doped CeO_2 ”, *Solid State Ionics*, vol. 116, no. 3-4, pp. 339-349, 1999.
 46. D. J. M. Bevan, and J. Kordis, “Mixed oxides of the type MO_2 (fluorite)— M_2O_3 —I oxygen dissociation pressures and phase relationships in the system CeO_2 - Ce_2O_3 at high temperatures”, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 26, no. 9, pp. 1509-1523, 1964.
 47. D. J. M. Bevan, “Ordered intermediate phases in the system CeO_2 - Ce_2O_3 ”, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 1, no. 1-2, pp. 49-59, 1955.

48. G. Brauer, and K. A. Gingerich, “Über die oxyde des cers—V: Hochtemperatur-Röntgenuntersuchungen an ceroxyden”, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 16, no. 1-2, pp. 87-99, 1960.
49. G. Brauer, and H. Gradinger, “Über heterotype mischphasen bei seltenerdoxyden. I.”, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 276, no. 5-6, pp. 209-226, 1954.
50. J. F. Jerratsch, X. Shao, N. Nilius, H. J. Freund, C. Popa, M. V. Ganduglia-Pirovano, and J. Sauer, “Electron localization in defective ceria films: A study with scanning-tunneling microscopy and density-functional theory”, *Physical review letters*, vol. 106, no. 24, p. 246801, 2011.
51. F. Esch, S. Fabris, L. Zhou, T. Montini, C. Africh, P. Fornasiero, and R. Rosei, “Electron localization determines defect formation on ceria substrates”, *Science*, vol. 309, no. 5735, pp. 752-755, 2005.
52. C. Zhang, A. Michaelides, D. A. King, and S. J. Jenkins, “Oxygen vacancy clusters on ceria: Decisive role of cerium f electrons”, *Physical Review B*, vol. 79, no. 7, p. 075433, 2009.
53. L. Wang, Y. Yu, H. He, Y. Zhang, X. Qin, and B. Wang, “Oxygen vacancy clusters essential for the catalytic activity of CeO₂ nanocubes for o-xylene oxidation”, *Scientific reports*, vol. 7, no. 1, pp. 1-11, 2017.
54. D. R. Ou, T. Mori, F. Ye, T. Kobayashi, J. Zou, G. Auchterlonie, and J. Drennan, “Oxygen vacancy ordering in heavily rare-earth-doped ceria”, *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 17, pp. 171911, 2006.
55. F. Ye, T. Mori, D. R. Ou, A. N. Cormack, R. J. Lewis, and J. Drennan, “Simulation of ordering in large defect clusters in gadolinium-doped ceria”, *Solid State Ionics*, vol. 179, no. 35-36, pp. 1962-1967, 2008.
56. S. Torbrügge, M. Reichling, A. Ishiyama, S. Morita, and O. Custance, “Evidence of subsurface oxygen vacancy ordering on reduced CeO₂ (111)”, *Physical review letters*, vol. 99, no. 5, p. 056101, 2007.
57. X. Liu, K. Zhou, L. Wang, B. Wang, and Y. Li, “Oxygen vacancy clusters promoting reducibility and activity of ceria nanorods”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 9, pp. 3140-3141, 2009.

58. Y. Namai, K. I. Fukui, and Y. Iwasawa, “Atom-resolved noncontact atomic force microscopic and scanning tunneling microscopic observations of the structure and dynamic behavior of CeO₂ (111) surfaces”, *Catalysis today*, vol. 85, no. 2-4, pp. 79–91, 2003.
59. Y. Namai, K. Fukui, Y. Iwasawa, “Atom-resolved noncontact atomic force microscopic observations of CeO₂ (111) surfaces with different oxidation states: Surface structure and behavior of surface oxygen atoms”, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 42, pp. 11666-11673, 2003.
60. K. Zhou, X. Wang, X. Sun, Q. Peng, and Y. Li, “Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes”, *Journal of Catalysis*, vol. 229, no. 1, pp. 206-212, 2005.
61. A. Migani, G. N. Vayssilov, S. T. Bromley, F. Illas, and K. M. Neyman, “Dramatic reduction of the oxygen vacancy formation energy in ceria particles: a possible key to their remarkable reactivity at the nanoscale”, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 46, pp. 10535-10546, 2010.
62. J. Zhang, H. Kumagai, K. Yamamura, S. Ohara, S. Takami, A. Morikawa, and A. Suda, “Extra-low-temperature oxygen storage capacity of CeO₂ nanocrystals with cubic facets”, *Nano letters*, vol. 11, no. 2, pp. 361-364, 2011.
63. D. Wang, Y. Kang, V. Doan-Nguyen, J. Chen, R. Küngas, N. L. Wieder, and C. B. Murray, “Synthesis and oxygen storage capacity of two-dimensional ceria nanocrystals”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 19, pp. 4378-4381, 2011.
64. G. B. Fisher, J. R. Theis, M. V. Casarella and S. T. Mahan, “The role of ceria in automotive exhaust catalysis and OBD-II catalyst monitoring”, *SAE Technical Paper*, no. 931034, 1993.
65. P. Marecot, A. Fakche, L. Pirault, C. Geron, G. Mabilon, M. Prigent, and J. Barbier, “Effect of the preparation procedure on the properties of three-way automotive platinum—rhodium/alumina—ceria catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 5, no. 1-2, pp. 43-55, 1994.

66. J. C. Conesa, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, and J. Soria, "Surface structure and redox chemistry of ceria-containing automotive catalytic systems", *Research on Chemical Intermediates*, vol. 26, no. 1, pp. 103-111, 2000.
67. G. Kim, N. Lee, K. B. Kim, B. K. Kim, H. Chang, S. J. Song, and J. Y. Park, "Various synthesis methods of aliovalent-doped ceria and their electrical properties for intermediate temperature solid oxide electrolytes", *International journal of hydrogen energy*, vol. 38, no. 3, pp. 1571-1587, 2013.
68. Y. C. Wu, and C. C. Lin, The microstructures and property analysis of aliovalent cations (Sm^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) co-doped ceria-base electrolytes after an aging treatment", *International journal of hydrogen energy*, vol. 39, no. 15, pp. 7988-8001, 2014.
69. T. Vinodkumar, B. G. Rao and B. M. Reddy, "Influence of isovalent and aliovalent dopants on the reactivity of cerium oxide for catalytic applications", *Catalysis Today*, vol. 253, pp. 57-64, 2015.
70. K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue, and H. Arai, "Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics*, vol. 52, no. 1-3, pp. 165-172, 1992.
71. M. Sugiura, "Oxygen storage materials for automotive catalysts: ceria-zirconia solid solutions", *Catalysis Surveys from Asia*, vol. 7, no. 1, pp. 77-87, 2003.
72. H. W. Jen, G. W. Graham, W. Chun, R. W. McCabe, J. P. Cuif, S. E. Deutsch, and O. Touret, "Characterization of model automotive exhaust catalysts: Pd on ceria and ceria-zirconia supports", *Catalysis Today*, vol. 50, no. 2, pp. 309-328, 1999.
73. S. Bedrane, C. Descorme, and D. Duprez, "Investigation of the oxygen storage process on ceria-and ceria-zirconia-supported catalysts", *Catalysis Today*, vol. 75, no. 1-4, pp. 401-405, 2002.
74. T. Masui, T. Ozaki, K. I. Machida and G. Y. Adachi, "Preparation of ceria-zirconia sub-catalysts for automotive exhaust cleaning" *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 303, pp. 49-55, 2000.
75. G. Vlaic, P. Fornasiero, S. Geremia, J. Kašpar, and M. Graziani, "Relationship between the Zirconia-Promoted reduction in the Rh-loaded $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ mixed oxide and the Zr-O local structure" *Journal of Catalysis*, vol. 168, no. 2, pp. 386-392, 1997.
76. R. Di Monte, P. Fornasiero, J. Kašpar, P. Rumori, G. Gubitosa, and M. Graziani, "Pd/ $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ as advanced materials for three-way catalysts: part 1. Catalyst characterisation, thermal stability and catalytic activity in the reduction of NO by CO", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 24, no. 3-4, pp. 157-167, 2000.
77. Y. Madier, C. Descorme, A. M. Le Govic, and D. Duprez, "Oxygen Mobility in CeO_2 and $\text{Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$ Compounds: Study by CO Transient Oxidation and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopic Exchange", *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, no. 50, pp. 10999-11006, 1999.
78. D. Martin, R. Taha, and D. Duprez, "Effects of sintering and of additives on the oxygen storage capacity of PtRh catalysts", *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 96, pp. 801-811, 1995.
79. M. Dudek, and J. Molenda, "Ceria-yttria-based solid electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell", *Materials Science-Poland*, vol. 24, no. 1, pp. 45-52, 2006.
80. Z. Fan, C. C. Chao, F. Hossein-Babaei, and F. B. Prinz, "Improving solid oxide fuel cells with yttria-doped ceria interlayers by atomic layer deposition", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 29, pp. 10903-10906, 2011.
81. D. Wang, D. Park, J. Griffith, and A. Nowick, "Oxygen-ion conductivity and defect interactions in yttria-doped ceria", *Solid State Ionics*, vol. 2, no. 2, pp. 95-105, 1981.
82. J. van Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, and M. Dokuya, "Sintering behaviour and ionic conductivity of yttria-doped ceria," *Journal of the european ceramic society*, vol. 16, no. 9, pp. 961-973, 1996.
83. J. Koettgen, T. Zacherle, S. Grieshammer, M. Martin, "Ab initio calculation of the attempt frequency of oxygen diffusion in pure and

- samarium doped ceria”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, no. 15, pp. 9957–9973, 2017.
84. S. Beschnitt, T. Zacherle, and R. A. De Souza, “Computational study of cation diffusion in ceria”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 49, pp. 27307-2731, 2015.
 85. S. Grieshammer, B. O. Grope, J. Koettgen, and M. Martin, “A combined DFT+U and Monte Carlo study on rare earth doped ceria”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 21, pp. 9974-9986, 2014.
 86. J. Koettgen, S. Grieshammer, P. Hein, B. O. Grope, M. Nakayama, and M. Martin, “Understanding the ionic conductivity maximum in doped ceria: trapping and blocking”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, no. 21, pp.14291-14321, 2018.
 87. D. A. Andersson, S. I. Simak, N. V. Skorodumova, I. A. Abrikosov, and B. Johansson, “Optimization of ionic conductivity in doped ceria”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 103, no. 10, pp. 3518-3521, 2006.
 88. M. Nakayama and M. Martin, “First-principles study on defect chemistry and migration of oxide ions in ceria doped with rare-earth cations”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, no. 17, p. 3241, 2009.
 89. P. Yu, S. A. Hayes, T. J. O’Keefe, M. J. O’Keefe, and J. O. Stoffer, “The phase stability of cerium species in aqueous systems II. The systems. Equilibrium considerations and Pourbaix diagram calculations”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, no. 1, pp. C74-C79, 2006.
 90. T. X. T. Sayle, S. C. Parker, C. R. A. Catlow, “The role of oxygen vacancies on ceria surfaces in the oxidation of carbon monoxide”, *Surface Science*, vol. 316, no. 3, pp. 329-336, 1994.
 91. J. Conesa, “Computer modeling of surfaces and defects on cerium dioxide”, *Surface Science*, vol. 339, no. 3, pp. 337-352, 1995.
 92. Z. L. Wang, X. Feng, “Polyhedral shapes of CeO₂ nanoparticles”, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 49, pp. 13563-13566, 2003.
 93. H. X. Mai, L. D. Sun, Y. W. Zhang, R. Si, W. Feng, H. P. Zhang, and C. H. Yan, “Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria

- nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes”, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 51, pp. 24380-24385, 2005.
94. S. Wang, L. Zhao, W. Wang, Y. Zhao, G. Zhang, X. Ma, J. Gong, “Morphology control of ceria nanocrystals for catalytic conversion of CO₂ with methanol”, *Nanoscale*, vol. 5, no. 12, pp. 5582-5588, 2013.
 95. M. Yamazaki and K. Kojima, “Up-conversion fluorescence and electron spin resonance in Er³⁺-doped CeO₂ heated gel prepared via a sol-gel process,” *Journal of Materials Science Letters*, vol. 14, no. 11, pp. 813–815, 1995.
 96. R. I. Zakharchenya, “Influence of peptization on the properties of alumina produced from boehmite sols”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 6, no. 2, pp. 179–186, 1996.
 97. B. E. Yoldas, “Alumina sol preparation from alkoxides”, *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 54, no. 3, pp. 286–288, 1975.
 98. W. Zhang, P. Xie, C. Duan, K. Yan, M. Yin, L. Lou, and J. C. Krupa, “Preparation and size effect on concentration quenching of nanocrystalline Y₂SiO₅:Eu”, *Chemical physics letters*, vol. 292, no. 1–2, pp. 133–136, 1998.
 99. J.B. Rivest, P.K. Jain, “Cation exchange on the nanoscale: an emerging technique for new material synthesis, device fabrication, and chemical sensing”, *Chemical Society Reviews*, vol. 42, pp. 89–96, 2013.
 100. L. De Trizio, L. Manna, “Forging colloidal nanostructures via cation exchange reactions”, *Chemical Reviews*, vol. 116, pp. 10852–10887, 2016.
 101. D.H. Son, S.M. Hughes, Y. Yin, A.P. Alivisatos, “Cation exchange reactions in ionic nanocrystals”, *Science*, vol. 306, pp. 1009–1012, 2004.
 102. B. Mukherjee, A. Peterson, V.R. Subramanian, “1D CdS/PbS heterostructured nanowire synthesis using cation exchange”, *Chemical Communications*, vol. 48, pp. 2415–2417, 2012.
 103. K. Lambert, B.D. Geyter, I. Moreels, Z. Hens, “PbTe|CdTe core|shell particles by cation exchange, a HR-TEM study”, *Chemistry of Materials*, vol. 21, pp. 778–780, 2009.

104. J. Ning, G. Xiao, L. Wang, B. Zou, B. Liu, G. Zou, "Facile synthesis of magnetic metal (Mn, Fe, Co, and Ni) oxides nanocrystals via a cation-exchange reaction", *Nanoscale*, vol. 3, pp. 741–745, 2011.
105. C. Tiseanu, V.I. Parvulescu, M. Sanchez-Dominguez, M. Boutonnet, "Temperature induced conversion from surface to "bulk" sites in Eu³⁺-impregnated CeO₂ nanocrystals", *Journal of Applied Physics*, vol. 112, pp. 013521, 2012.
106. J. Malleshappa, H. Nagabhushana, S.C. Sharma, D.V. Sunitha, N. Dhananjaya, C. Shivakumara, B.M. Nagabhushana, "Self-propagating combustion synthesis and luminescent properties of nanocrystalline CeO₂:Tb³⁺ (1–10 mol%) phosphors", *The Journal of Alloys and Compounds*, vol. 590, pp. 131–139, 2014.
107. G. Grygorova, V. Klochkov, O. Sedyh, Yu Malyukin, "Aggregative stability of colloidal ReVO₄: Eu³⁺ (Re= La, Gd, Y) nanoparticles with different particle sizes", *Colloids and Surfaces A*, vol. 457, pp. 495–501, 2014.
108. S. Scire, and L. Palmisano, *Cerium Oxide (CeO₂): Synthesis, Properties and Applications*. Elsevier, 2019.
109. Z. C. Orel, B. Orel, "Optical Properties of Pure CeO₂ and Mixed CeO₂/SnO₂ Thin Film Coatings", *Physica Status Solidi B*, vol. 186, pp. K33-K36, 1994.
110. F. Marabelli, P. Wachter, "Covalent insulator CeO₂: Optical reflectivity measurements", *Physical Review B*, vol. 36, pp. 1238-1243, 1987.
111. F. Goubin, X. Rocquefelte, M.-H. Whangbo, "Characterization of the optical properties of CeO₂, SrCeO₃, and Sr₂CeO₄ containing Ce⁴⁺ (f⁰) Ions", *Chemistry of materials*, vol. 16, pp. 662-669, 2004.
112. S. Fabris, S. de Gironcoli, S. Baroni, "Taming multiple valency with density functionals: A case study of defective ceria", *Physical Review B*, vol. 71, no. 4, pp. 041102-1–041102-4, 2005.
113. M. Nolan, J. E. Fearon, and G. W. Watson, "Oxygen vacancy formation and migration in ceria", *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 35-36, pp. 3069-3074, 2006.

114. C. Loschen, J. Carrasco, K. M. Neyman, and F. Illas, "First-principles LDA+U and GGA+U study of cerium oxides: dependence on the effective U parameter", *Physical Review B*, vol. 75, no. 3, p. 035115, 2007.
115. J. L. Da Silva, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer, V. Bayer, and G. Kresse, "Hybrid functionals applied to rare-earth oxides: The example of ceria", *Physical Review B*, vol. 75, no. 4, p. 045121, 2007.
116. L. Z. Liu, J. W. Allen, O. Gunnarsson, N. E. Christensen, and O. K. Andersen, "α-γ transition in Ce: a detailed analysis of electron spectroscopy", *Physical Review B*, vol. 45, no. 16, p. 8934, 1992.
117. B. Johansson, "The α-γ transition in cerium is a Mott transition", *Philosophical Magazine*, vol. 30, no. 3, pp. 469-482, 1974.
118. B. Johansson, I. A. Abrikosov, M. Aldén, A. V. Ruban, and H. L. Skriver, "Calculated Phase Diagram for the γ ⇌ α Transition in Ce", *Physical review letters*, vol. 74, no. 12, p. 2335, 1995.
119. S. Aškrabić, Z. D. Dohčević-Mitrović, V. D. Araújo, G. Ionita, Jr. M. M. de Lima, and A. Cantarero, "F-centre luminescence in nanocrystalline CeO₂", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, no. 49, p. 495306, 2013.
120. X. Wei, W. Pan, L. Cheng, and B. Li, "Atomistic calculation of association energy in doped ceria", *Solid State Ionics*, vol. 180, no. 1, pp. 13-17, 2009.
121. H. Yoshida, H. Deguchi, K. Miura, M. Horiuchi, and T. Inagaki, "Investigation of the relationship between the ionic conductivity and the local structures of singly and doubly doped ceria compounds using EXAFS measurement", *Solid State Ionics*, vol. 140, no. 3-4, pp. 191-199, 2001.
122. W. M. Yen, S. Shionoya, and H. Yamamoto, *Phosphor Handbook (Laser & Optical Science & Technology)*. London: CRC Press, 1997.
123. B. N. Figgis, and M. A. Hitchman, *Ligand field theory and its applications*. New York: Wiley-VCH, 2000.

124. B. F. Aull, and H. P. Janssen, "Impact of ion-host interactions on the 5d-to-4f spectra of lanthanide rare-earth-metal ions. I. A phenomenological crystal-field model", *Physical Review B*, vol. 34, no. 10, p. 6640, 1986.
125. E. Nakazawa, "The lowest 4f-to-5d and charge-transfer transitions of rare earth ions in YPO₄ hosts", *Journal of Luminescence*, vol. 100, no. 1-4, pp. 89-96, 2002.
126. X. Hao, A. Yoko, C. Chen, K. Inoue, M. Saito, G. Seong, and Y. Ikuhara, "Atomic-Scale Valence State Distribution inside Ultrafine CeO₂ Nanocubes and Its Size Dependence", *Small*, vol. 14, no. 42, pp. 1802915, 2018.
127. L. Li, H. K. Yang, B. K. Moon, Z. Fu, C. Guo, J. H. Jeong, H. S. Lee, "Photoluminescence properties of CeO₂: Eu³⁺ nanoparticles synthesized by a sol-gel method", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 2, pp. 610-617, 2009.
128. O. Viagin, A. Masalov, I. Ganina, and Y. Malyukin, "Mechanism of energy transfer in Sr₂CeO₄:Eu³⁺ phosphor", *Optical Materials*, vol. 31, no. 12, pp. 1808-1810, 2009.
129. S. Mochizuki, and F. Fujishiro, "The photoluminescence properties and reversible photoinduced spectral change of CeO₂ bulk, film and nanocrystals", *Physica status solidi (b)*, vol. 246, no. 10, pp. 2320-2328, 2009.
130. C. K. Jørgensen, "Electron Transfer Spectra", pp. 101–158, 2007.
131. C. Chai, S. Yang, Z. Liu, M. Liao, and N. Chen, "Violet/blue photoluminescence from CeO₂ thin film," *Chinese Science Bulletin*, vol. 48, no. 12, pp. 1198–1200, 2003.
132. M. N. Berberan-Santos, E. N. Bodunov, and B. Valeur, "Mathematical functions for the analysis of luminescence decays with underlying distributions: 2. Becquerel (compressed hyperbola) and related decay functions", *Chemical Physics*, vol. 317, no. 1, pp. 57-62, 2005.
133. E. I. Adirovitch, "La formule de Becquerel et la loi élémentaire du déclin de la luminescence des phosphores cristallins", *Journal de Physique et le Radium*, vol. 17, no. 8-9, pp. 705-707, 1956.

134. S.W.S. McKeever, *Thermoluminescence of solids*. London:Cambridge university press, 1985.
135. R. Chen, Y. Kirsh, *The Analysis of Thermally Stimulated Processes*. New-York:Oxford Pergamon Press, 1981.
136. M. Radović, B. Stojadinović, N. Tomić, "Investigation of surface defect states in CeO_{2-y} nanocrystals by Scanning-tunneling microscopy/spectroscopy and ellipsometry," *Journal of Applied Physics*, vol. 116, no. 23, p. 234305, 2014.
137. M. A. Henderson, C. L. Perkins, M. H. Engelhard, S. Thevuthasan, and C. H. F. Peden, "Redox properties of water on the oxidized and reduced surfaces of CeO₂," *Surface Science*, vol. 526, no. 1–2, pp. 1–18, 2003.
138. D. Avram, C. Gheorghe, C. Rotaru, B. Cojocaru, M. Florea, V. Parvulescu, and C. Tiseanu, "Lanthanide–lanthanide and lanthanide–defect interactions in co-doped ceria revealed by luminescence spectroscopy," *Journal of alloys and compounds*, vol. 616, pp. 535–541, 2014.
139. G. Balducci, J. Kašpar, P. Fornasiero, M. Graziani, and M. S. Islam, "Surface and reduction energetics of the CeO₂–ZrO₂ catalysts", *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, no. 3, pp. 557-561, 1998.
140. P. Fornasiero, G. Balducci, S. Meriani, R di Monte, and M. Graziani, "Metal-loaded CeO₂-ZrO₂ solid solutions as innovative catalysts for automotive catalytic converters", *Catalysis today*, vol. 29, no. 1-4, pp. 47-52, 1996.
141. E. Bekyarova, P. Fornasiero, J. Kašpar, and M. Graziani, "CO oxidation on Pd/CeO₂-ZrO₂ catalysts", *Catalysis today*, vol. 45, no. 1-4, pp. 179-183, 1998.
142. G. Vlaic, R. Di Monte, P. Fornasiero, E. Fonda, J. Kaspar, and M. Graziani, "The CeO₂-ZrO₂ system: Redox properties and structural relationships", *Catalysis and Automotive Pollution Control IV: Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 116, pp. 185-195, 1998.
143. M. F. Trubelja, and V. S. Stubican, "Ionic conductivity in the hafnia-R₂O₃ systems", *Solid State Ionics*, vol. 49, pp. 89-97, 1991.

144. F. Dong, A. Suda, T. Tanabe, Y. Nagai, H. Sobukawa, H. Shinjoh, and D. Duprez, "Dynamic oxygen mobility and a new insight into the role of Zr atoms in three-way catalysts of Pt/CeO₂–ZrO₂", *Catalysis Today*, vol. 93, no. 1, pp. 827-832, 2004.
145. G. Blasse, *Luminescent Materials*. Santa Clara: Springer-Verlag Telos, 1994.
146. M. Buijs, A. Meyerink, and G. Blasse, "Energy transfer between Eu³⁺ ions in a lattice with two different crystallographic sites: Y₂O₃:Eu³⁺, Gd₂O₃:Eu³⁺ and Eu₂O₃", *Journal of luminescence*, vol. 37, no. 1, pp. 9-20, 1987.
147. G. Jia, C. Wang, and S. Xu, "Local site symmetry determination of scheelite-type structures by Eu³⁺ spectroscopy", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 41, pp. 17905-17913, 2010.
148. R. Cao, S. Liu, L. Xie, Y. Pan, J. Cao, and Y. Liu, "Influence of different site symmetries of Eu³⁺ centers on the luminescence properties of Anderson-based compounds", *Inorganica Chimica Acta*, vol. 361, no. 7, pp. 2013-2018, 2008.
149. B. A. Rzigalinski, "Nanoparticles and Cell Longevity", *Technology in cancer research & treatment*, vol. 4, no. 6, pp. 651–659, 2005.
150. R. W. Tarnuzzer, J. Colon, S. Patil, and S. Seal, "Vacancy engineered ceria nanostructures for protection from radiation-induced cellular damage", *Nano letters*, vol. 5, no. 12, pp. 2573-2577, 2005.
151. M. Das, S. Patil, N. Bhargava, J. F. Kang, L. M. Riedel, S. Seal, and J. J. Hickman, "Auto-catalytic ceria nanoparticles offer neuroprotection to adult rat spinal cord neurons", *Biomaterials*, vol. 28, no. 10, pp.1918-1925, 2007.
152. J. M. Perez, A. Asati, S. Nath, and C. Kaittanis, "Synthesis of biocompatible dextran-coated nanoceria with pH-dependent antioxidant properties", *Small*, vol. 4, no. 5, pp. 552-556, 2008.
153. A. S. Karakoti, S. Singh, A. Kumar, M. Malinska, S. V. Kuchibhatla, K. Wozniak, and S. Seal, "PEGylated nanoceria as radical scavenger with

- tunable redox chemistry", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 40, pp.14144-14145, 2009.
154. J. Chen, S. Patil, S. Seal, and J. F. McGinnis, "Nanoceria particles prevent ROI-induced blindness". In *Recent advances in retinal degeneration*. New York: Springer , pp. 53-59, 2008.
155. L. Kong, X. Cai, X. Zhou, L. L. Wong, A. S. Karakoti, S.Seal, and J. F. McGinnis, "Nanoceria extend photoreceptor cell lifespan in tubby mice by modulation of apoptosis/survival signaling pathways", *Neurobiology of disease*, vol. 42, no. 3, pp. 514-523, 2011.
156. S. Das, S. Chigurupati, J. Dowding, P. Munusamy, D. R. Baer, J. F. McGinnis, and S. Seal, "Therapeutic potential of nanoceria in regenerative medicine", *MRS Bulletin*, vol. 39, no. 11, pp.976-983, 2014.
157. J. Chen, S. Seal, S. A. Sezate, M. Ramsey, R. Elias, L. Wong, and J. F. McGinnis, "Nanoceria particles confer neuroprotection in retinal cells in vitro", *Investigative Ophthalmology & Visual Science*, vol. 43, no. 13, pp.186-186, 2005.
158. A. Y. Estevez, and J. S. Erlichman, "The potential of cerium oxide nanoparticles (nanoceria) for neurodegenerative disease therapy", *Nanomedicine*, vol. 9, no. 10, pp.1437-1440, 2014.
159. B. Halliwell and J. M. Gutteridge, *Free radicals in biology and medicine*. Oxford University Press, 2015.
160. K. Apel and H. Hirt, "Reactive Oxygen Species: Metabolism, Oxidative Stress, and Signal Transduction", *Annual Review of Plant Biology*, vol. 55, no. 1, pp. 373–399, 2004.
161. J. Lee, N. Koo, and D. B. Min, "Reactive oxygen species, aging, and antioxidative nutraceuticals", *Comprehensive reviews in food science and food safety*, vol. 3, no. 1, pp. 21-33, 2004.
162. S. Papa, and V. P. Skulachev, "Reactive oxygen species, mitochondria, apoptosis and aging". In *Detection of mitochondrial diseases*. Boston, MA: Springer, pp. 305-319, 1997.

163. E. R. Stadtman., and B. S. Berlett, "Reactive oxygen-mediated protein oxidation in aging and disease", *Chemical research in toxicology*, vol. 10, no. 5, pp.485-494, 1997. **163**
164. S. G. Rhee, "H₂O₂, a necessary evil for cell signaling", *Science*, vol. 312, no. 5782, pp.1882-1883, 2006.
165. H. Sies, "Role of metabolic H₂O₂ generation in redox signaling and oxidative stress", *Journal of Biological Chemistry*, vol. 289, no. 13, pp.8735-8741, 2014.
166. J. Cadet, T. Delatour, T. Douki, D. Gasparutto, J. P. Pouget, J. L. Ravanat, and S. Sauvaigo, "Hydroxyl radicals and DNA base damage", *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, vol. 42, no. 1-2, pp. 9-21, 1999.
167. B. Poeggeler, R. J. Reiter, D. X. Tan, L. D. Chen, and L. C. Manchester, "Melatonin, hydroxyl radical-mediated oxidative damage, and aging: a hypothesis", *Journal of pineal research*, vol. 14, no. 4, pp.151-168, 1993.
168. P. Wardman, and L. P. Candeias, "Fenton chemistry: an introduction", *Radiation research*, vol. 145, no. 5, pp.523-531, 1996.
169. B. Halliwell, and J. Gutteridge, "Oxygen toxicity, oxygen radicals, transition metals and disease", *Biochemical journal*, vol. 219, no. 1, p. 1, 1984.
170. M. Chevion, "A site-specific mechanism for free radical induced biological damage: the essential role of redox-active transition metals", *Free Radical Biology and Medicine*, vol. 5, no. 1, pp. 27-37, 1988.
171. E. Vidrio, H. Jung, and C. Anastasio, "Generation of hydroxyl radicals from dissolved transition metals in surrogate lung fluid solutions", *Atmospheric Environment*, vol. 42, no. 18, pp. 4369-4379, 2008.
172. J. M. Matés, C. Pérez-Gómez, and I. N. De Castro, "Antioxidant enzymes and human diseases", *Clinical biochemistry*, vol. 32, no. 8, pp.595-603, 1999.
173. Y. Sun, "Free radicals, antioxidant enzymes, and carcinogenesis", *Free Radical Biology and Medicine*, vol. 8, no. 6, pp.583-599, 1990.

174. J. M. Gutteridge, and B. Halliwell, "Antioxidants: molecules, medicines, and myths", *Biochemical and biophysical research communications*, vol. 393, no. 4, pp. 561-564, 2010.
175. E. G. Heckert, A. S. Karakoti, S. Seal, and W. T. Self, "The role of cerium redox state in the SOD mimetic activity of nanoceria", *Biomaterials*, vol. 29, no. 18, pp. 2705-2709, 2008.
176. T. Pirmohamed, J. M. Dowding, S. Singh, B. Wasserman, E. Heckert, A. S. Karakoti, and W. T. Self, "Nanoceria exhibit redox state-dependent catalase mimetic activity", *Chemical communications*, vol. 46, no. 16, pp. 2736-2738, 2010.
177. H. Wei, and E. Wang, "Nanomaterials with enzyme-like characteristics (nanozymes): next-generation artificial enzymes", *Chemical Society Reviews*, vol. 42, no. 14, pp. 6060-6093, 2013.
178. X. Wang, Y. Hu, and H. Wei, "Nanozymes in bionanotechnology: from sensing to therapeutics and beyond", *Inorganic Chemistry Frontiers*, vol. 3, no. 1, pp. 41-60, 2016.
179. Y. Huang, Z. Liu, C. Liu, E. Ju, Y. Zhang, J. Ren, and X. Qu, "Self-assembly of multi-nanozymes to mimic an intracellular antioxidant defense system", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 5, no. 23, pp. 6646-6650, 2016.
180. N. Singh, M. A. Savanur, S. Srivastava, P. D'Silva, and G. Mugesh, "A redox modulatory Mn₃O₄ nanozyme with multi-enzyme activity provides efficient cytoprotection to human cells in a Parkinson's disease model", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, no. 45, pp. 14267-14271, 2017.
181. J. Wu, X. Wang, Q. Wang, Z. Lou, S. Li, Y. Zhu, and H. Wei, "Nanomaterials with enzyme-like characteristics (nanozymes): next-generation artificial enzymes (II)", *Chemical Society Reviews*, vol. 48, no. 4, pp. 1004-1076, 2019.
182. H. Cheng, S. Lin, F. Muhammad, Y. W. Lin, and H. Wei, "Rationally modulate the oxidase-like activity of nanoceria for self-regulated bioassays", *ACS Sensors*, vol. 1, no. 11, pp. 1336-1343, 2016.

183. W. Guo, M. Zhang, Z. Lou, M. Zhou, P. Wang, and H. Wei, “Engineering nanoceria for enhanced peroxidase mimics: A solid solution strategy”, *ChemCatChem*, vol. 11, no. 2, pp.737-743, 2019.
184. N. M. Zholobak, V. K. Ivanov, A. B. Shcherbakov, A. S. Shaporev, O. S. Polezhaeva, A. Y. Baranchikov, and Y. D. Tretyakov, “UV-shielding property, photocatalytic activity and photocytotoxicity of ceria colloid solutions”, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, vol. 102, no. 1, pp. 32-38, 2011.
185. S. Singh, T. Dosani, A. S. Karakoti, A. Kumar, S. Seal, and W. T. Self, “A phosphate-dependent shift in redox state of cerium oxide nanoparticles and its effects on catalytic properties,” *Biomaterials*, vol. 32, no. 28, pp. 6745–6753, 2011.
186. A. Y. Estevez, S. Pritchard, K. Harper, J.W. Aston, “Neuroprotective mechanisms of cerium oxide nanoparticles in a mouse hippocampal brain slice model of ischemia,” *Free Radic. Biol. Med.*, vol. 51, no. 6, pp. 1155–1163, 2011.
187. C. K. Kim, T. Kim, I. Y. Choi, M. Soh, D. Kim, Y. J. Kim, and S. P. Park, “Ceria nanoparticles that can protect against ischemic stroke”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, no. 44, pp. 11039-11043, 2012.
188. Y. Y. Tsai, J. Oca-Cossio, S. M. Lin, K. Woan, P. C. Yu, and W. Sigmund, “Reactive oxygen species scavenging properties of $ZrO_2\text{-CeO}_2$ solid solution nanoparticles”, *Nanomedicine*, vol. 3, no. 5, pp. 637–645, 2008.
189. A.L. Popov, A.B. Shcherbakov, N.M. Zholobak, A.Y. Baranchikov, V.K. Ivanov, “Cerium dioxide nanoparticles as third-generation enzymes (nanozymes)”, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, vol. 8, no. 6, pp. 760–781, 2017.
190. A.B. Shcherbakov, N.M. Zholobak, A.E. Baranchikov, A.V. Ryabova, V.K. Ivanov, “Cerium fluoride nanoparticles protect cells against oxidative stress”, *Materials Science and Engineering C*, vol. 50, pp. 151–159, 2015.

191. T. V. Plakhova, A. Y. Romanchuk, S. M. Butorin, A. D. Konyukhova, A. V. Egorov, A. A. Shiryaev, and S. Bauters, “Towards the surface hydroxyl species in CeO_2 nanoparticles”, *Nanoscale*, vol. 11, no. 39, pp.18142-18149, 2019.
192. T.V. Plakhova, A.Y. Romanchuk, S.N. Yakunin, T. Dumas, S. Demir, and S. Wang, “Solubility of nanocrystalline cerium dioxide: experimental data and thermodynamic modeling”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 39, pp. 22615-22626, 2016.
193. I. Celardo, J. Z. Pedersen, E. Traversa, and L. Ghibelli, “Pharmacological potential of cerium oxide nanoparticles”, *Nanoscale*, vol. 3, no. 4, pp. 1411-1420, 2011.
194. I. Celardo, M. De Nicola, C. Mandoli, J. Z. Pedersen, E. Traversa, and L. Ghibelli, “ Ce^{3+} ions determine redox-dependent anti-apoptotic effect of cerium oxide nanoparticles”, *ACS nano*, vol. 5, no. 6, pp. 4537-4549, 2011.
195. A. Karakoti, S. Singh, J. M. Dowding, S. Seal, and W. T. Self, “Redox-active radical scavenging nanomaterials”, *Chemical Society Reviews*, vol. 39, no. 11, pp. 4422-4432, 2010.
196. R. A. Yokel, S. Hussain, S. Garantziotis, P. Demokritou, V. Castranova, and F. R. Cassee, “The yin: an adverse health perspective of nanoceria: uptake, distribution, accumulation, and mechanisms of its toxicity”, *Environmental Science: Nano*, vol. 1, no. 5, pp. 406-428, 2014.
197. A. Kumar, S. Das, P. Munusamy, W. Self, D. R. Baer, D. C. Sayle, and S. Seal, “Behavior of nanoceria in biologically-relevant environments”, *Environmental Science: Nano*, vol. 1, no. 6, pp. 516-532, 2014.
198. D. Andreeescu, G. Bulbul, R. E. Özel, A. Hayat, N. Sardesai, and S. Andreeescu, “Applications and implications of nanoceria reactivity: measurement tools and environmental impact”, *Environmental Science: Nano*, vol. 1, no. 5, pp. 445-458, 2014.

199. A. Dhall, and W. Self, “Cerium oxide nanoparticles: a brief review of their synthesis methods and biomedical applications”, *Antioxidants*, vol. 7, no. 8, p. 97, 2018.
200. C. Li, X. Shi, Q. Shen, C. Guo, Z. Hou, and J. Zhang, “Hot topics and challenges of regenerative nanoceria in application of antioxidant therapy”, *Journal of Nanomaterials*, vol. 2018, pp. 4857461:1-12, 2018.
201. F. Dvořák, L. Szabová, V. Johánek, M. Farnesi Camellone, V. Stetsovych, M. Vorokhta, and J. Mysliveček, “Bulk hydroxylation and effective water splitting by highly reduced cerium oxide: the role of O vacancy coordination”, *ACS Catalysis*, vol. 8, no. 5, pp. 4354-4363, 2018.
202. L. J. Venstrom, N. Petkovich, S. Rudisill, A. Stein, and J. H. Davidson, “The effects of morphology on the oxidation of ceria by water and carbon dioxide”, *Journal of solar energy engineering*, vol. 134, no. 1, pp. 49-54, 2012.
203. A. R. Parent, R. H Crabtree, and G. W. Brudvig, “Comparison of primary oxidants for water-oxidation catalysis”, *Chemical Society Reviews*, vol. 42, no. 6, pp. 2247-2252, 2013.
204. B. C. H. Steele, J. M. Floyd, *Oxygen Self-Diffusion and Electrical Transport Properties of Nonstoichiometric Ceria and Ceria Solid Solutions*. London: Coll. of Science and Tech, 1971.
205. M. Payá, B. Halliwell, ,and J. R. S. Hoult, “Interactions of a series of coumarins with reactive oxygen species: scavenging of superoxide, hypochlorous acid and hydroxyl radicals”, *Biochemical pharmacology*, vol. 44, no. 2, pp. 205-214, 1992.
206. Y. Xue, Q. Luan, D. Yang, X. Yao, and K. Zhou, “Direct Evidence for Hydroxyl Radical Scavenging Activity of Cerium Oxide Nanoparticles,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 11, pp. 4433–4438, 2011.
207. L. J. Venstrom, N. Petkovich, S. Rudisill, A. Stein, and J. H. Davidson, “Propagation Dynamics of a Particle Phase in a Single-File Pore”, *MRS Online Proceedings Library Archive*, vol. 651, 2000.

208. K. Hahn, J. Kärger and V. Kukla, “Single-file diffusion observation”, *Physical review letters*, vol. 76, no. 15, p. 2762, 1996.
209. Q. H. Wei, C. Bechinger, and P. Leiderer, “Single-file diffusion of colloids in one-dimensional channels”, *Science*, vol. 287, no. 5453, pp. 625-627, 2000.
210. V. Kukla, J. Kornatowski, D. Demuth, I. Girnus, H. Pfeifer, L. Rees, and J. Kärger, “NMR studies of single-file diffusion in unidimensional channel zeolites”, *Science*, vol. 272, no. 5262, pp. 702-704, 1996.
211. J. Kärger, M. Petzold, H. Pfeifer, S. Ernst, and J. Weitkamp, “Single-file diffusion and reaction in zeolites”, *Journal of Catalysis*, vol. 136, no. 2, pp. 283-299, 1992.
212. V. Gupta, S. S. Nivarthi, A. V. McCormick, and H. T. Davis, “Evidence for single file diffusion of ethane in the molecular sieve AlPO₄-5”, *Chemical Physics Letters*, vol. 247, no. 4-6, pp. 596-600, 1995.
213. S. Y. Yang, J. A. Yang, E. S. Kim, G. Jeon, E. J. Oh, K. Y. Choi, and J. K. Kim, “Single-file diffusion of protein drugs through cylindrical nanochannels”, *ACS nano*, vol. 4, no. 7, pp. 3817-3822, 2010.
214. V. D. Borman, V. V. Teplyakov, V. N. Tronin, I. V. Tronin, and V. I. Troyan, “Molecular transport in subnanometer channels”, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, vol. 90, no. 6, pp. 950-963, 2000.
215. Y. Kuramoto, *Chemical oscillations, waves, and turbulence*. Courier Corporation, 2003.
216. G. Nicolis, and J. Portnow, “Chemical oscillations”, *Chemical Reviews*, vol. 73, no. 4, pp. 365-384, 1973.
217. A. M. Zhabotinsky, “A history of chemical oscillations and waves”, *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*, vol. 1, no. 4, pp. 379-386, 1991.
218. H. C. Urey, L. H. Dawsey, and F. O. Rice, “The absorption spectrum and decomposition of hydrogen peroxide by light”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 51, no. 5, pp. 1371-1383, 1929.

219. M. Anbar, and I. Dostrovsky, "Ultra-violet absorption spectra of some organic hypohalites", *Journal of the Chemical Society*, pp. 1105-1108, 1954.
220. M. Sun, and S. Zigman, "An improved spectrophotometric assay for superoxide dismutase based on epinephrine autoxidation", *Analytical biochemistry*, vol. 90, no. 1, pp. 81-89, 1978.
221. L. Michaelis, and M. L. Menten, "Die Kinetik der Invertinwirkung", *Biochemische Zeitschrift*, vol. 49, pp. 333-369, 1913.
222. J. M. Pullar, M. C. Vissers, C. C. Winterbourn, "Living with a killer: the effects of hypochlorous acid on mammalian cells", *IUBMB life*, vol. 50, no. 4-5, pp. 259-266, 2000.
223. B. M. Babior, "The respiratory burst of phagocytes", *The Journal of clinical investigation*, vol. 73, no. 3, pp. 599-601, 1984.
224. C. Dahlgren, and A. Karlsson, "Respiratory burst in human neutrophils", *Journal of immunological methods*, vol. 232, no. 1-2, pp. 3-14, 1999.
225. M. Baggolini, and M. P. Wymann, "Turning on the respiratory burst", *Trends in biochemical sciences*, vol. 15, no. 2, pp. 69-72, 1990.
226. I. U. Schraufstätter, K. Browne, A. Harris, P. A. Hyslop, J. H. Jackson, O. Quehenberger, and C. Cochrane, "Mechanisms of hypochlorite injury of target cells", *The Journal of clinical investigation*, vol. 85, no. 2, pp. 554-562, 1990.
227. J. P. Spencer, M. Whiteman, A. Jenner, B. Halliwell, "Nitrite-induced deamination and hypochlorite induced oxidation of DNA in intact human respiratory tract epithelial cells", *Free Radical Biol. Med.*, vol. 28, pp. 1039-1050, 2000.
228. A. C. Carr, J. J. M. van den Berg, C. C. Winterbourn, "Chlorination of cholesterol in cell membranes by hypochlorous acid", *Archives of Biochemistry and Biophysics*, vol. 332, no. 1, pp. 63-69, 1996.
229. D. A. Armstrong, J. D. Buchanan, "Reactions of O_2^- , H_2O_2 and other oxidants with sulphhydryl enzymes", *Photochemistry and photobiology*, vol. 28, no. 4-5, pp. 743-755, 1978.

230. M. B. Grisham, M. M. Jefferson, D. F. Melton, E. L. Thomas, "Chlorination of endogenous amines by isolated neutrophils. Ammonia-dependent bactericidal, cytotoxic and cytolytic activities of the chloramines", *Journal of Biological Chemistry*, vol. 259, no. 16, pp. 10404-10413, 1984.
231. H. L. Malech, J. I. Gallin, "Neutrophils in human diseases", *The New England Journal of Medicine*, vol. 317, no. 11, pp. 687-694, 1987.
232. G. Pulido-Reyes, S. Das, F. Leganés, S. O. Silva, S. Wu, W. Self, and S. Seal, "Hypochlorite scavenging activity of cerium oxide nanoparticles", *RSC Advances*, vol. 6, pp. 62911-62915, 2016.
233. D. Jampaiah, P. Venkataswamy, V. E. Coyle, B. M. Reddy, and S. K. Bhargava, "Low-temperature CO oxidation over manganese, cobalt, and nickel doped CeO_2 nanorods", *RSC Advances*, vol. 6, no. 84, pp. 80541-80548, 2016.
234. S. Wada, K. Oka, K. Watanabe, Y. Izumi, "Catalytic conversion of carbon dioxide into dimethyl carbonate using reduced copper-cerium oxide catalysts as low as 353 K and 1.3 MPa and the reaction mechanism", *Frontiers in chemistry*, vol. 1, no. 8, 2013.
235. J. Cadet, T. Delatour, T. Douki, D. Gasparutto, J. P. Pouget, J. L. Ravanat, S. Sauvaigo, "Hydroxyl radicals and DNA base damage", *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, vol. 424, no. 1-2, pp. 9-21, 1999.
236. M. Lu, Y. Zhang, Y. Wang, M. Jiang, and X. Yao, "Insight into several factors that affect the conversion between antioxidant and oxidant activities of nanoceria", *ACS applied materials & interfaces*, vol. 8, no. 36, pp. 23580-23590, 2016.
237. I. Fridovich, "Superoxide anion radical (O_2^-), superoxide dismutases, and related matters", *Journal of Biological Chemistry*, vol. 272, no. 30, pp. 18515-18517, 1997.
238. I. Fridovich, "Biological effects of the superoxide radical", *Archives of biochemistry and biophysics*, vol. 247, no. 1, pp. 1-11, 1986.

239. M. Vatanparast, L. Saedi, "Sonochemical-assisted synthesis and characterization of CeO₂ nanoparticles and its photocatalytic properties", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 29, pp. 7107–7113, 2018.
240. S. Yuan, B. Xu, Q. Zhang, S. Liu, J. Xie, M. Zhang, T. Ohno, "Development of the visible-light response of CeO_{2-x} with a high Ce³⁺ content and its photocatalytic properties", *ChemCatChem*, vol. 10, pp. 1267–1271, 2018.
241. J.B. Zhong, D. Ma, X.Y. He, J.Z. Li, Y.Q. Chen, "Preparation, characterization and photocatalytic performance of TiO₂/Ce_xZr_{1-x}O₂ toward the oxidation of gaseous benzene", *Applied surface science*, vol. 256, pp. 2859–2862, 2010.
242. F.B. Li, X.Z. Li, M.F. Hou, K.W. Cheah, W.C.H. Choy, "Enhanced photocatalytic activity of Ce³⁺-TiO₂ for 2-mercaptopbenzothiazole degradation in aqueous suspension for odour control", *Applied Catalysis A: General*, vol. 285, pp. 181–189, 2005.
243. R. Fiorenza, M. Bellardita, L. D'Urso, G. Compagnini, L. Palmisano, S. Scire, "Au/TiO₂-CeO₂ catalysts for photocatalytic water splitting and VOCs oxidation reactions", *Catalysts*, vol. 6, p. 121, 2016
244. J. J. Plata, A. M. Márquez, and J. F. Sanz, "Electron mobility via polaron hopping in bulk ceria: a first-principles study", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 28, pp. 14502–14509, 2013.
245. C. W. Castleton, A. L. Lee, J. Kullgren, and K. Hermansson, "Description of polarons in ceria using Density Functional Theory", *In Journal of Physics: Conference Series*, vol. 526, no. 1, p. 012002, 2014.
246. S. Mochizuki, F. Fujishiro, and S. Minami, "Photoluminescence and reversible photo-induced spectral change of SrTiO₃", *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 17, no. 6, p. 923, 2005.
247. P.E. Trevisanutto, P.V. Sushko, A.L. Shluger, K.M. Beck, M. Henyk, A.G. Joly, and W. P. Hess, "A mechanism of photo-induced desorption of oxygen atoms from MgO nano-crystals", *Surface science*, vol. 593, no. 1-3, pp. 210-220, 2005.

248. B. Herschend, M. Baudin, and K. Hermansson, "Electronic structure of the CeO₂(110) surface oxygen vacancy", *Surface science*, vol. 599, no. 1-3, pp. 173-186, 2005.
249. P. Shewmon, *Diffusion in Solids*. New York: Wiley, 1991.
250. A. B. Shcherbakov, N. M. Zholobak, N. Y. Spivak, and V. K. Ivanov, "Advances and prospects of using nanocrystalline ceria in cancer theranostics", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 59, no. 13, pp.1556-1575, 2014.
251. E. Alpaslan, H. Yazici, N. H. Golshan, K. S. Ziemer, and T. J. Webster, "pH-dependent activity of dextran-coated cerium oxide nanoparticles on prohibiting osteosarcoma cell proliferation", *ACS Biomaterials Science & Engineering*, vol. 1, no. 11, pp. 1096-1103, 2015.
252. C. Xu, Y. Lin, J. Wang, L. Wu, W. Wei, J. Ren, and X. Qu, "Nanoceria-Triggered Synergetic Drug Release Based on CeO₂-Capped Mesoporous Silica Host-Guest Interactions and Switchable Enzymatic Activity and Cellular Effects of CeO₂", *Advanced healthcare materials*, vol. 2, no. 12, pp. 1591-1599, 2013.
253. J. Colon, L. Herrera, J. Smith, S. Patil, C. Komanski, P. Kupelian, and C. H. Baker, "Protection from radiation-induced pneumonitis using cerium oxide nanoparticles", *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, vol. 5, no. 2, pp. 225-231, 2009.
254. C. Tapeinos, M. Battaglini, M. Prato, G. La Rosa, A. Scarpellini, and G. Ciofani, "CeO₂ nanoparticles-loaded pH-responsive microparticles with antitumoral properties as therapeutic modulators for osteosarcoma", *ACS omega*, vol. 3, no. 8, pp. 8952-8962, 2018.
255. L. Rubio, R. Marcos, A. Hernández, "Nanoceria acts as antioxidant in tumoral and transformed cells", *Chemico-biological interactions*, vol. 291, pp. 7-15, 2018.
256. J. H. Lee, I. N. Tang, and J. B. Weinstein-Lloyd, "A non-enzymatic method for the determination of hydrogen peroxide in atmospheric samples", *Analytical Chemistry*, vol. 62, no. 21, pp. 2381–2384, 1990.

257. S. Hanaoka, J.-M. Lin, and M. Yamada, "Chemiluminescent flow sensor for H_2O_2 based on the decomposition of H_2O_2 catalyzed by cobalt(II)-ethanolamine complex immobilized on resin," *Analytica Chimica Acta*, vol. 426, no. 1, pp. 57–64, 2001.
258. R. Nogueira, M. Oliveira, and W. Paterlini, "Simple and fast spectrophotometric determination of H_2O_2 in photo-Fenton reactions using metavanadate," *Talanta*, vol. 66, no. 1, pp. 86–91, 2005.
259. A. A. Karyakin, E.A. Puganova, I.A. Budashov, "Prussian Blue Based Nanoelectrode Arrays for H_2O_2 Detection", *Analytical chemistry*, vol. 76, no. 2, pp. 474–478, 2004.
260. I. L. de Mattos, L. Gorton, T. Ruzgas, and A. A. Karyakin, "Sensor for Hydrogen Peroxide Based on Prussian Blue Modified Electrode. Improvement of the Operational Stability", *Analytical sciences*, vol. 16, no. 8, pp. 795–798, 2000.
261. T. Tatsuma and T. Watanabe, "Peroxidase model electrodes: heme peptide modified electrodes as reagentless sensors for hydrogen peroxide", *Analytical chemistry*, vol. 63, no. 15, pp. 1580–1585, 1991.
262. B. Šljukić, C. E. Banks, and R. G. Compton, "Iron Oxide Particles Are the Active Sites for Hydrogen Peroxide Sensing at Multiwalled Carbon Nanotube Modified Electrodes", *Nano Letters*, vol. 6, no. 7, pp. 1556–1558, 2006.
263. S. Chen, R. Yuan, Y. Chai, and F. Hu, "Electrochemical sensing of hydrogen peroxide using metal nanoparticles: a review," *Microchimica Acta*, vol. 180, no. 1–2, pp. 15–32, 2013.
264. O. S. Wolfbeis, A. Dürkop, M. Wu, and Z. Lin, "A Europium-Ion-Based Luminescent Sensing Probe for Hydrogen Peroxide", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 41, no. 23, pp. 4495–4498, 2002.
265. X. Chen, X. Tian, I. Shin, and J. Yoon, "Fluorescent and luminescent probes for detection of reactive oxygen and nitrogen species", *Chemical Society Reviews*, vol. 40, no. 9, p. 4783, 2011.

266. B. C. Dickinson and C. J. Chang, "A Targetable Fluorescent Probe for Imaging Hydrogen Peroxide in the Mitochondria of Living Cells", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 30, pp. 9638–9639, 2008.
267. H. Wang and J. A. Joseph, "Quantifying cellular oxidative stress by dichlorofluorescein assay using microplate reader", *Free Radical Biology and Medicine*, vol. 27, no. 5–6, pp. 612–616, 1999.
268. A. Mehta, S. Patil, H. Bang, H. J. Cho, and S. Seal, "A novel multivalent nanomaterial based hydrogen peroxide sensor", *Sensors and Actuators A*, vol. 134, no. 1, pp. 146–151, 2007.
269. A. Masalov, O. Viagin, P. Maksimchuk, V. Seminko, I. Bespalova, A. Aslanov, Yu. Malyukin, and Yu. Zorenko, "Formation of luminescent centers in CeO_2 nanocrystals", *Journal of Luminescence*, vol. 145, no. 1, pp. 61–64, 2014.
270. V. Seminko, P. Maksimchuk, G. Grygorova, E. Okrushko, O. Sedyh, O. Avrunin, V. Semenets, Y. Malyukin, "Switching the type of redox activity of colloidal nanoceria by Re^{3+} ($Re=Y, Eu, Tb$) doping", *Chemical Physics Letters*, vol. 767, pp. 138363, 2021.
271. V. Seminko, P. Maksimchuk, V. Klochkov, S. Yefimova, "Luminescent colloidal ceria nanoparticles doped with RE^{3+} ions ($RE=Eu, Tb$) via cation exchange mechanism", vol. 242, pp. 118605, 2022.
272. V. Seminko, P. Maksimchuk, I. Bespalova, A. Masalov, O. Viagin, E. Okrushko, N. Kononets, and Yu. Malyukin, "Defect and intrinsic luminescence of CeO_2 nanocrystals", *Physica Status Solidi (b)*, vol. 254, pp. 1600488:1–6, 2017.
273. P.O. Maksimchuk, V.V. Seminko, I.I. Bespalova, and A.A. Masalov, "Influence of size of CeO_2 nanocrystals on the processes of vacancies formation determined by spectroscopic techniques", *Functional Materials*, vol. 21, no. 3, pp. 254–259, 2014.
274. P.O. Maksimchuk, V.V. Seminko, I.I. Bespalova, and A.A. Masalov, "Role of shallow electronic traps formed by oxygen vacancies in formation of luminescent properties of CeO_{2-x} nanocrystals", *Functional Materials*, vol. 21, no. 2, pp. 152–157, 2014.

275. E.N. Okrushko, V.V. Seminko, P.O. Maksimchuk, I.I. Bespalova, N.V. Kononets, O.G. Viagin, and Yu.V. Malyukin, "Low-temperature spectroscopy of optical centers in cerium-yttrium ($\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$) and cerium-zirconium ($\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$) oxides", *Low Temperature Physics*, vol. 43, pp. 636–640, 2017.
276. E.N. Okrushko, V.V. Seminko, P.O. Maksimchuk, I.I. Bespalova, and Yu.V. Malyukin, "Formation of oxygen vacancies in ceria-zirconia nanocrystals studied by spectroscopic techniques", *Functional Materials*, vol. 25, no. 3, pp. 439–444, 2018.
277. Yu. Malyukin, V. Klochkov, P. Maksimchuk, V. Seminko, and N. Spivak, "Oscillations of Cerium Oxidation State Driven by Oxygen Diffusion in Colloidal Nanoceria (CeO_{2-x})", *Nanoscale Research Letters*, vol. 12, pp. 566-571, 2017.
278. Y. Malyukin, P. Maksimchuk, V. Seminko, E. Okrushko and N. Spivak, "Limitations of Self-Regenerative Antioxidant Ability of Nanoceria Imposed by Oxygen Diffusion", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 28, pp.16406–16411, 2018.
279. V. Seminko, P. Maksimchuk, G. Grygorova, O. Avrunin, V. Semenets, V. K. Klochkov, Yu.V. Malyukin, "Catalytic Decomposition of Hypochlorite Anions by Ceria Nanoparticles Visualized by Spectroscopic Techniques", *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 33, pp. 20675–20681, 2019.
280. V. Seminko, A. Masalov, P. Maksimchuk, V. Klochkov, I. Bespalova, O. Viagin, and Yu. Malyukin, "Spectroscopic properties of nanoceria allowing visualization of its antioxidant action", *Nanomaterials for Security*, pp. 149-157, 2016.
281. V. Seminko, P. Maksimchuk, G. Grygorova, E. Okrushko, O. Avrunin, V. Semenets, Y. Malyukin, "Mechanism and dynamics of fast redox cycling in cerium oxide nanoparticles at high oxidant concentration", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 125, no. 8, pp. 4743-4749, 2021.
282. V. K. Klochkov, Yu.V. Malyukin, G.V. Grygorova, O.O. Sedyh, N.S. Kavok, V.V. Seminko, and V.P. Semynozhenko, "Oxidation-reduction processes in CeO_{2-x} nanocrystals under UV irradiation", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 364, pp. 282-287, 2018.
283. V. Seminko, P. Maksimchuk, O. Avrunin, V. Semenets, Yu.V. Malyukin, "Wavelength-Selective Photoreduction of Colloidal CeO_{2-x} Nanocrystals", *Physica Status Solidi (b)*, vol. 256, p. 1900325:1-7, 2019.
284. V.V. Seminko, P.O. Maksimchuk, O.O. Sedyh, A.V. Aslanov, and Yu.V. Malyukin, "Improving ·OH scavenging properties of nanoceria by doping and pre-irradiation", *Functional Materials*, vol. 27, no. 1, pp. 6-11, 2020.
285. V.V. Seminko, P.O. Maksimchuk, G.V. Grygorova, K.O. Hubenko, S.L. Yefimova, "Features of ROS generation during hydrogen peroxide decomposition by nanoceria at different pH values", *Functional Materials*, vol. 28, no. 3, pp. 420-426.
286. Y.Malyukin, V. Seminko, P. Maksimchuk, E. Okrushko, O. Sedyh and Y. Zorenko, "Hydrogen peroxide sensing using Ce^{3+} luminescence of cerium oxide (CeO_{2-x}) nanoparticles", *Optical Materials*, vol. 85, pp. 303-307, 2018.

Національна академія наук України
Інститут сцинтиляційних матеріалів

Стан та перспективи розвитку функціональних
матеріалів для науки і техніки ®

В. В. Семінсько, П.О. Максимчук

ДЕФЕКТНА СТРУКТУРА, ЛЮМИНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ
ТА АНТИОКСИДАНТНА АКТИВНІСТЬ НАНОКРИСТАЛІВ ОКСИДУ
ЦЕРІЮ (CeO_{2-x})

Відповідальний секретар Є.В. Щербіна
Комп'ютерна верстка С.В. Бараннік

Здано в набір 25.08.2022. Підписано до друку 28.11.2022.

Формат 60x84 1/16. Бумага типограф. Гарнітура Times.

Друк високий з ФПФ. Умов. друк. л.14

Тираж 300 екз