

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ

Семінько Владислав Вікторович

УДК 535.373.2 – 022.532

ДЕФЕКТНА СТРУКТУРА, МЕХАНІЗМИ РЕЛАКСАЦІЇ ЕЛЕКТРОННИХ
ЗБУДЖЕНЬ ТА АНТИОКСИДАНТНА АКТИВНІСТЬ
НАНОКРИСТАЛІВ CeO_{2-x}

01.04.10 - фізика напівпровідників і діелектриків

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Харків-2020

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України.

Науковий консультант: член-кореспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор
Малюкін Юрій Вікторович,
Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України,
завідувач відділу наноструктурних матеріалів

Офіційні опоненти: член-кореспондент НАН України,
доктор технічних наук, професор
Рагуля Андрій Володимирович, Інститут проблем
матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,
заступник директора з наукової роботи

доктор фізико-математичних наук
Сіпатов Олександр Юрійович, Національний
технічний університет "Харківський політехнічний
інститут" МОН України, професор кафедри фізики
металів та напівпровідників

доктор фізико-математичних наук, професор
Пашкевич Юрій Георгійович, Донецький фізико-
технічний інститут ім. О.О.Галкіна НАН України,
завідувач відділу теорії динамічних властивостей
складних систем

Захист відбудеться «___» _____ 2020 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.169.01 при Інституті монокристалів НАН України (61072, м. Харків, пр. Науки, 60)

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту монокристалів НАН України за адресою 61072, м. Харків, пр. Науки, 60, та на веб-сайті інституту за адресою http://isc.kharkov.ua/page-specialized_concuil.html.

Автореферат розісланий «___» _____ 2020 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
кандидат фізико-математичних наук

М. В. Добротворська

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи.

Оксидні нанокристали з іонами змінної валентності характеризуються унікальними фізичними властивостями завдяки їх здатності формувати низку стабільних структур з різним ступенем кисневої нестехіометрії, причому ступінь їх кисневої нестехіометрії визначається як зовнішніми факторами, такими як температура та парціальний тиск кисню в зовнішньому середовищі, так і параметрами нанокристалів, зокрема, їх розмірами та морфологією. Істотна залежність кисневої нестехіометрії оксидних нанокристалів з іонами змінної валентності від вмісту кисню у зовнішньому середовищі забезпечує можливість їх використання в каталітичних процесах в якості матеріалів з високою кисневою ємністю, здатних накопичувати або вивільняти кисень в залежності від тиску кисню у середовищі. Нещодавно також була показана здатність нанокристалів з іонами змінної валентності приймати активну участь у вільнорадикальних процесах у живих клітинах, забезпечуючи ефективне знищення активних форм кисню (АФК), що дозволило розглядати дані нанокристали в якості нового класу антиоксидантних матеріалів, дія яких в цілому є подібною до дії біологічних ферментів.

Одними з найбільш досліджуваних типів оксидних нанокристалів з іонами змінної валентності є нанокристали оксиду церію (CeO_{2-x}), які протягом останніх років привертають надзвичайно велику увагу вчених з різних галузей науки починаючи з фізики твердого тіла та фізики поверхні та закінчуючи біохімією і біомедичною інженерією. Суттєва зацікавленість науковців даним матеріалом пояснюється унікальними фізичними властивостями нанокристалічного оксиду церію (CeO_{2-x}), зокрема, високим вмістом кисневих вакансій в даному матеріалі, який може досягати згідно до різних даних до 15-20 %, що, в свою чергу, обумовлює істотну мобільність кисню та значну кисневу ємність нанокристалів CeO_{2-x} навіть за кімнатної температури. Особливо велику увагу нанокристалічному оксиду церію приділяють у зв'язку з його біологічною, зокрема, антиоксидантною активністю при взаємодії з АФК у живій клітині, хоча природа виникнення даної активності на сьогодні залишається дискусійною.

Роль дефектної структури нанокристалів оксиду церію у механізмі їх антиоксидантної дії є предметом значних дискусій, в рамках яких було запропоновано цілу низку моделей, згідно до яких ключову роль в формуванні антиоксидантної активності нанокристалів CeO_{2-x} відіграють або іони $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ на поверхні нанокристалів, або кисневі вакансії, або комплекси $\text{Ce}^{3+}-\text{V}_\text{o}-\text{Ce}^{3+}$, де V_o - киснева вакансія. Ключовою проблемою, котра досі ускладнювала як встановлення природи антиоксидантної активності нанокристалів CeO_{2-x} , так і дослідження мікроскопічних механізмів взаємодії нанокристалів з активними формами кисню, є неможливість дослідити процес взаємодії нанокристалів з АФК у динаміці внаслідок обмежень, притаманних методам, які до сьогоднішнього дня використовувались для подібних досліджень. Так саме незрозумілим залишається запитання щодо унікальності механізмів

антиоксидантної активності нанокристалів оксиду церію або можливості їх узагальнення для всього класу оксидних нанокристалів з іонами змінної валентності. І, нарешті, для практичного застосування ключовою є можливість отримання нанокристалів з керованими антиоксидантними характеристиками, які можна було б змінювати в широкому діапазоні шляхом варіювання параметрів нанокристалу та/або зовнішніх факторів.

Таким чином, зазначені проблеми обумовили **актуальність** розробки нового комплексного підходу до досліджень процесів взаємодії нанокристалів оксиду церію CeO_{2-x} та змішаних оксидів $\text{CeO}_2 - \text{Re}_2\text{O}_3$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$), $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ з активними формами кисню, що базується на широкому застосуванні методів оптичної (зокрема, люмінесцентної) спектроскопії та забезпечує можливість детального дослідження взаємодії нанокристалів з АФК в динаміці, а також відкриває шляхи отримання нанокристалів з керованими антиоксидантними характеристиками.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Робота виконувалась відповідно до планів науково-дослідних робіт Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України в рамках НДР «Створення редокс-активних наноматеріалів з люмінесцентним детектуванням стану активності для біомедичних та технічних застосувань» (Шифр «Скавенджер», 2017-2021 рр., номер держреєстрації 0117U000989); НДР «Механізми сцинтиляційних процесів в об'ємних та плівкових композитних сцинтиляційних матеріалах на основі складних оксидних сполук» (2015 - 2017 рр., номер держреєстрації 0115U000479); НДР для молодих учених «Керування процесами міграції кисню в оксидних нанокристалах з катіонами змінної валентності шляхом введення неізовалентних домішкових іонів» (2015-2016 рр., номер держреєстрації 0115U004423, керівник проекту); НДР для молодих учених «Розробка редокс-активних матеріалів на основі нанокристалів оксидів з катіонами змінної валентності для контролю рівня активних форм кисню у живій клітині» (2018 р., номер держреєстрації 0118U002296).

Під науковим керівництвом здобувача виконано та успішно захищено кандидатську дисертацію Окрушко О.М. «Формування і динаміка кисневих вакансій в нанокристалах CeO_{2-x} , $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$, $\text{CeO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ », 01.04.10 - фізика напівпровідників і діелектриків, 2019 р.

Мета та завдання дослідження.

Метою дисертаційної роботи було розв'язання наукової проблеми щодо встановлення особливостей дефектної структури нанокристалів оксиду церію та змішаних оксидів і механізмів релаксації енергії електронних збуджень в зазначених нанокристалах, визначення впливу дефектної структури на антиоксидантну активність нанокристалів, та дослідження можливостей керування дефектною структурою та антиоксидантними властивостями отриманих нанокристалів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі основні завдання:

- синтезувати нанокристали CeO_{2-x} , $\text{CeO}_2 - \text{Re}_2\text{O}_3$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$), $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ різних розмірів;
- дослідити дефектну структуру отриманих нанокристалів в залежності від розмірів, середовища обробки та концентрації домішкових іонів за допомогою методів люмінесцентної спектроскопії;
- дослідити динаміку антиоксидантної дії нанокристалів CeO_{2-x} у водних розчинах в залежності від розміру та дефектної структури нанокристалів, типу та концентрації АФК;
- встановити шляхи керування антиоксидантними властивостями нанокристалів.

Об'єкт дослідження – дефектна структура оксидних нанокристалів з іонами змінної валентності та її вплив на процеси релаксації електронних збуджень в нанокристалах та їх антиоксидантну активність.

Предмет дослідження – формування дефектних центрів в нанокристалах CeO_{2-x} , $\text{CeO}_2 - \text{Re}_2\text{O}_3$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$), $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ та вплив дефектної структури зазначених нанокристалів на динаміку релаксації електронних збуджень та процеси взаємодії з активними формами кисню різної природи.

Методи дослідження – люмінесцентна спектроскопія, спектроскопія оптичного поглинання, низькотемпературна спектроскопія, лазерна люмінесцентна спектроскопія з часовим розділенням (корельований у часі підрахунок окремих фотонів), просвічувальна електронна мікроскопія, рентгенофазовий аналіз.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в таких вперше встановлених положеннях:

1. Встановлено, що іони Ce^{3+} формують люмінесцентні центри в нанокристалах CeO_{2-x} . Показано, що вміст іонів Ce^{3+} в нанокристалах CeO_{2-x} визначається вмістом кисневих вакансій в нанокристалах і, таким чином, залежить від розміру нанокристала, ступеню кисневої нестехіометрії, а також типу та вмісту домішкових іонів.
2. Встановлено роль кисневих вакансій у формуванні дефектних центрів та динаміці релаксації електронних збуджень в нестехіометричних нанокристалах оксиду церію CeO_{2-x} . Показано, що кисневі вакансії в нанокристалах CeO_{2-x} приймають участь у формуванні F^0 та F^+ -центрів, рівні енергії яких знаходяться на 0,1 та 0,2 еВ нижче дна $4f^0$ підзони, відповідно. Показано, що F^0 -центри мають власну люмінесценцію, тоді як F^+ -центри відіграють роль електронних пасток, забезпечуючи низку актів захоплення-вивільнення електронних збуджень за час життя збудження.
3. Виявлено, що введення домішкових іонів в нанокристали CeO_{2-x} приводить

до перерозподілу вмісту дефектних центрів різних типів. Встановлено, що в змішаних нанокристаллах $\text{CeO}_2 - \text{Re}_2\text{O}_3$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$) головним типом дефектів є комплекси $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Re}^{3+}$, тоді як в нанокристаллах CeO_{2-x} та $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ - комплекси $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$. Показано, що введення 10 ат.% іонів Zr^{4+} приводить до триразового, а 20 ат.% - до майже десятиразового зростання вмісту комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$ в нанокристаллах оксиду церію за рахунок суттєвого зниження енергії формування кисневих вакансій в змішаних нанокристаллах $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

4. Встановлено роль процесів накопичення та вивільнення кисню нанокристаллами оксиду церію у процесах регенерації антиоксидантних властивостей нанокристалів при взаємодії з активними формами кисню. Показано пришвидшення процесів відновлення початкового співвідношення іонів $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ після взаємодії з АФК при зменшенні розміру нанокристала та підвищенні температури внаслідок пришвидшення процесів вивільнення кисню з нанокристалів, встановлено ключову роль кисневої дифузії у зазначених процесах.
5. Показано, що механізми взаємодії нанокристалів CeO_{2-x} та змішаних оксидів $\text{CeO}_2 - \text{Re}_2\text{O}_3$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$), $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ з активними формами кисню визначаються дефектною структурою поверхні нанокристалів. Виявлено, що тип редокс-активності нанокристалів (анти- або прооксидантна) та швидкість нейтралізації АФК залежить від типу дефектів на поверхні нанокристалів (комплекси $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$ або $\text{Re}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$).
6. Встановлено, що опромінення нанокристалів CeO_{2-x} випромінюванням з довжиною хвилі, що відповідає переходам з перенесенням заряду ($\text{Ce}^{4+}\text{-O}^{2-}$) приводить до зміни дефектної структури нанокристалів внаслідок формування додаткових комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$, а також суттєво прискорює процеси вивільнення кисню з нанокристалів після взаємодії з АФК за рахунок пришвидшення процесів кисневої дифузії, що впливає як на динаміку релаксації електронних збуджень в опромінених нанокристаллах, так і на їх антиоксидантну активність.

Практичне значення одержаних результатів.

Проведені у роботі дослідження дозволили значно розширити сучасні уявлення фізики нанокристалів з іонами змінної валентності. На основі аналізу отриманих експериментальних результатів встановлено зв'язок між дефектною структурою, люмінесцентними властивостями та антиоксидантними характеристиками нанокристалів CeO_{2-x} , $\text{CeO}_2 - \text{Re}_2\text{O}_3$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$), $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. В роботі встановлено можливість використання залежності антиоксидантних властивостей нанокристалів CeO_{2-x} від їх дефектної структури для отримання нанокристалів CeO_{2-x} з покращеними антиоксидантними характеристиками та запропоновано шляхи керування антиоксидантними властивостями нанокристалів. Показано можливість використання нанокристалів CeO_{2-x} в якості сенсорів АФК у водних розчинах, що відкриває можливість створення нового класу багатофункціональних матеріалів на основі нанокристалів CeO_{2-x} з

контрольованими антиоксидантними властивостями та здатністю як до нейтралізації АФК, так і до візуалізації зміни концентрації АФК під час процесу розкладання АФК нанокристалом.

Особистий внесок здобувача в одержанні наукових результатів.

У дисертації узагальнено результати досліджень, які було отримано за безпосередньою участю її автора. Всі наведені в дисертації результати отримані автором особисто або у співавторстві. Автор зробив визначальний внесок у постановку мети, визначення завдань та вибір методів дослідження. У наукових працях, що ввійшли у дисертацію, автором здійснено постановку загальної проблеми, обрання та обґрунтування методів досліджень, проведення складних експериментів, аналіз експериментальних результатів, формулювання висновків та підготовку матеріалів до публікування.

Автором дисертації за допомогою методів оптичної спектроскопії проведено дослідження механізмів формування дефектних центрів в нанокристалах оксиду церію [1, 2, 9-11, 16, 19, 23-24] та в нанокристалах змішаних оксидів [12-13, 18, 25, 27-29], динаміки регенерації антиоксидантних властивостей нанокристалів оксиду церію після взаємодії з АФК [3-4, 32], механізмів взаємодії АФК різних типів з нанокристалом оксиду церію та нанокристалом змішаних оксидів [5, 7, 14, 17, 20-22, 26, 30-31], та шляхів керування антиоксидантними властивостями нанокристалів [6, 8, 15].

Апробація результатів дисертації.

Матеріали дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на наступних міжнародних та вітчизняних наукових конференціях (тези доповідей опубліковано): 3rd International conference «Nanotechnologies» (NANO – 2014), Tbilisi, Georgia, 2014; XXI Galyna Puchkovska International School-Seminar «Spectroscopy of Molecules and Crystals (ISSSMC'2015)», Mukachevo, 2015; Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology, Kyiv, Ukraine, 2015; 4th International Conference «Nanotechnologies (Nano – 2016)», Tbilisi, Georgia, 2016; 18th International Conference on Luminescence (ICL-2017), Joao Pessoa, Brazil, 2017; XXIII Galyna Puchkovska International School-Seminar «Spectroscopy of Molecules and Crystals (ISSSMC'2017)», Kyiv, Ukraine, 2017; International Summer School “Nanotechnology: from fundamental research to innovations”, Migove, Ukraine, 2017; VIII International Conference for Professionals and Young Scientists «Low Temperature Physics (ICPYS LTP 2017)», Kharkov, Ukraine, 2017; 5th International Conference «NANOBIOPHYSICS: Fundamental and Applied Aspects (NBP'2017)». – Kharkiv (Ukraine), 2017.

Публікації.

Основні результати дисертації опубліковані у 32 наукових працях; з них 17 статей в міжнародних і вітчизняних фахових журналах (в тому числі 8 статей у виданнях, що належать до першого (Q1) та другого (Q2) квартилю, 7 статей у

виданнях, що належать до третього (Q3) кuartилію), а також 1 стаття за матеріалами конференції та 14 тез доповідей на конференціях.

Структура та обсяг дисертації.

Дисертаційна робота складається з вступу, семи розділів, висновків, переліку використаних джерел. Повний обсяг дисертації складає 302 сторінки друкованого тексту, дисертація містить 111 рисунків. Список використаних джерел складається з 339 найменувань.

У **вступі** всебічно проаналізовано сучасний стан проблем, пов'язаних із темою дисертації, обґрунтовано доцільність виконання досліджень та актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і задачі роботи, представлено інформацію про об'єкт, предмет та методи досліджень, основні наукові та практичні результати, показана їх наукова новизна і практична цінність. Висвітлено особистий внесок здобувача, відомості про апробацію результатів роботи та публікації автора за темою дисертації.

У **першому розділі** *«Фізичні та біологічні властивості оксидних нанокристалів з іонами змінної валентності»* викладено літературні дані щодо структури, фізичних та біологічних властивостей оксидних нанокристалів з іонами змінної валентності, і, зокрема, нанокристалів оксиду церію (CeO_{2-x}).

Оксидні нанокристали з іонами змінної валентності привертають досить багато уваги через унікальні властивості, обумовлені їх електронною та дефектною структурою, хімічними та біологічними властивостями. Нанокристали оксиду церію (CeO_{2-x}) є одними з найбільш широко досліджуваних нанокристалів цього типу, але і досі дефектна структура, механізми каталітичної активності та унікальні антиоксидантні властивості оксиду церію та змішаних нанокристалів на основі оксиду церію, залишаються предметом значних дискусій. Атом церію з електронною конфігурацією $4f^2 5d^0 6s^2$ може мати в хімічних сполуках як валентність $4+$, так і валентність $3+$, що приводить до формування подвійного або полуторного оксиду церію, відповідно, в залежності від температури та парціального тиску кисню у зовнішньому середовищі. Також можливим є утворення проміжних оксидів, склад яких варіюється в діапазоні $\text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$, причому в реальних зразках перехід відбувається не різко, а з утворенням оксидів проміжного складу. Зміна зарядового стану іонів $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ супроводжується формуванням кисневих вакансій, концентрація яких в нанокристалах CeO_{2-x} може досягати $\sim 20\%$ при збереженні флюоритоподібної структури оксиду церію, що обумовлює значну рухливість кисневих вакансій, і, відповідно, іонів кисню в зазначених нанокристалах. Саме значний вміст кисневих вакансій, і, отже, висока киснева ємність та істотна рухливість кисню в кристалічній ґратці оксиду церію забезпечує широке використання нанокристалів CeO_{2-x} у каталітичних процесах.

При введенні в оксид церію неізовалентних домішкових іонів та іонів з меншим іонним радіусом, ніж у іона Ce^{4+} , має місце формування додаткових

кисневих вакансій, що, в свою чергу, приводить до подальшого зростання кисневої ємності матеріалу. Так, змішані церій-цирконієві оксиди $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ є одними з найбільш перспективних матеріалів для накопичення кисню в каталітичних процесах, використання яких, зокрема, дозволяє досягати ефективного одночасного розкладення оксиду азоту, оксиду вуглецю та вуглеводнів в автомобільних каталітичних конверторах.

Нещодавно було встановлено, що редокс-активні наноматеріали на основі оксидних нанокристалів з іонами змінної валентності (такі як CeO_2 , Co_3O_4 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MnO_2 та Mn_3O_4) являють собою унікальний клас мультифункціональних наноензимів (nanozymes), здатних виявляти про- або антиоксидантні властивості в залежності від середовища, в якому знаходиться нанокристал (від значення рН середовища та концентрації в ньому кисню), а також від розміру нанокристала, кисневої стехіометрії та співвідношення іонів з різною валентністю. 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 нанокристалом. Останні дослідження показали, що нанокристали CeO_{2-x} можуть демонструвати каталазо-, супероксиддисмутазо- (СОД), оксидазо- та пероксидазоподібну активність, перші дві з яких забезпечують антиоксидантну (знищення АФК), а дві останні – прооксидантну (окиснення біологічних молекул) дію нанокристалів. Окрім цього, нанокристали CeO_{2-x} характеризуються наявністю фотокаталітичної активності, яка спостерігається при опроміненні нанокристалів випромінюванням з довжиною хвилі, близькою до ширини оптичної забороненої зони нанокристала. Хоча кількість попередніх біологічних досліджень нанокристалів оксиду церію є надзвичайно великою, фізичний механізм, який обумовлює їх унікальну антиоксидантну дію, досі залишається дискусійним.

На основі аналізу літературних даних зроблено висновок про необхідність розробки нового комплексного підходу, який дозволив би встановити фізичні механізми виникнення антиоксидантної активності нанокристалів оксиду церію та зв'язок цієї активності з дефектною структурою нанокристалів. Крім того, актуальним є дослідження можливостей керування редокс-активністю оксидних нанокристалів шляхом варіювання параметрів нанокристала та його оточення.

У **другому розділі** *«Експериментальна техніка та методи синтезу нанокристалів»* надано опис експериментального обладнання та методик вимірювання оптичних спектрів поглинання, люмінесценції та збудження люмінесценції, кривих загасання люмінесценції та кривих термостимульованої люмінесценції в широкому діапазоні температур, а також методів синтезу нанокристалів, досліджуваних у роботі.

Нанокристали оксиду церію CeO_{2-x} та змішаних церій-цирконієвих $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, церій – ітрієвих $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, церій – тербієвих $\text{CeO}_2\text{-Tb}_2\text{O}_3$ та церій –

європійєвих CeO_2 - Eu_2O_3 оксидів було синтезовано за допомогою двох методів – методу колоїдного співосадження (нанокристали розмірами 2 нм та 10 нм) та золь-гель метода (нанокристали розміром 50 нм). Розмір отриманих нанокристалів контролювався за допомогою методів просвічувальної електронної мікроскопії (на Рис. 1 показані результати ПЕМ для 2 нм (а) та 10 нм (б) нанокристалів). Наведені результати рентгенофазового аналізу (РФА) (Рис. 1в) свідчать про збереження флюоритоподібної структури, характерної для об'ємних кристалів оксиду церію (CeO_2) в усьому діапазоні розмірів нанокристалів.

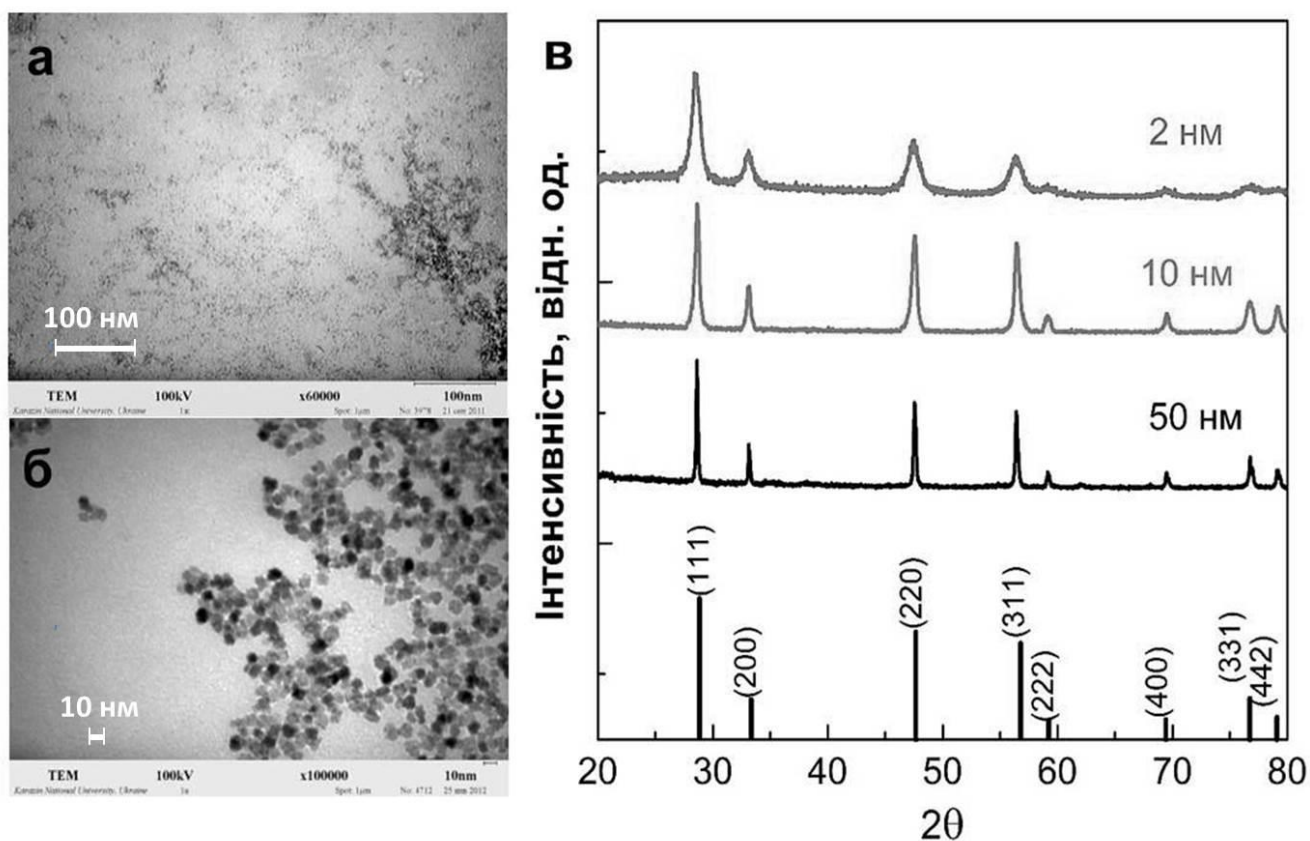


Рис. 1. ПЕМ-зображення нанокристалів CeO_{2-x} : а) 2 нм; б) 10 нм; в) РФА нанокристалів CeO_{2-x} (2, 10 та 50 нм).

Для дослідження спектрально-люмінесцентних властивостей зразків використовувалися спектральний комплекс на базі двох монохроматорів МДР-23 та спектрофлуориметр Lumina (ThermoScientific, США), а як джерела збудження використовувалися лазери (325 нм, 457 нм, 530 нм) та ксенонова лампа. Ці прилади забезпечували вимірювання стаціонарних спектрів люмінесценції та збудження люмінесценції. Спектри поглинання колоїдних розчинів нанокристалів вимірювалися за допомогою спектрофотометра SPECORD 200 (Analytik Jena, Німеччина). Криві загасання люмінесценції вимірювалися з використанням пікосекундного спектрофлуориметра Fluotime 200 (PicoQuant, Німеччина). Низькотемпературні дослідження проводилися з використанням кріостату ARS DE-204AE з можливістю контролю температури зразка з точністю 1 °С. Спектри збудження люмінесценції при збудженні імпульсним (120 пс) синхротронним

випромінюванням з енергією 3,7 – 25 еВ за температур 300 К і 10 К було отримано на станції SUPERLUMI в HASYLAB, DESY (Гамбург, Німеччина). Спектри збудження коректувалися на чутливість монохроматора і детектора.

Третій розділ «Дефектна структура та люмінесцентні властивості нанокристалів CeO_{2-x} » містить результати досліджень процесів формування дефектних центрів різної природи та центрів люмінесценції в нанокристалах CeO_{2-x} .

В цьому розділі за допомогою методів люмінесцентної спектроскопії досліджено дефектну структуру нанокристалів CeO_{2-x} в залежності від кисневої нестехіометрії нанокристалів. Було встановлено, що спектри люмінесценції нанокристалів оксиду церію ($\lambda_{36} = 325$ нм) складаються з двох смуг з максимумами на 390 нм та 620 нм, співвідношення інтенсивностей яких істотно залежить від температури та середовища попередньої обробки нанокристалів (Рис. 2). Характерне розщеплення (~ 2000 cm^{-1}) та часи загасання у наносекундному діапазоні (крива загасання на вставці Рис. 2б) смуги з максимумом на 390 нм дозволили припустити, що дана смуга може бути обумовлена оптичними $5d \rightarrow 4f$ переходами іонів Ce^{3+} .

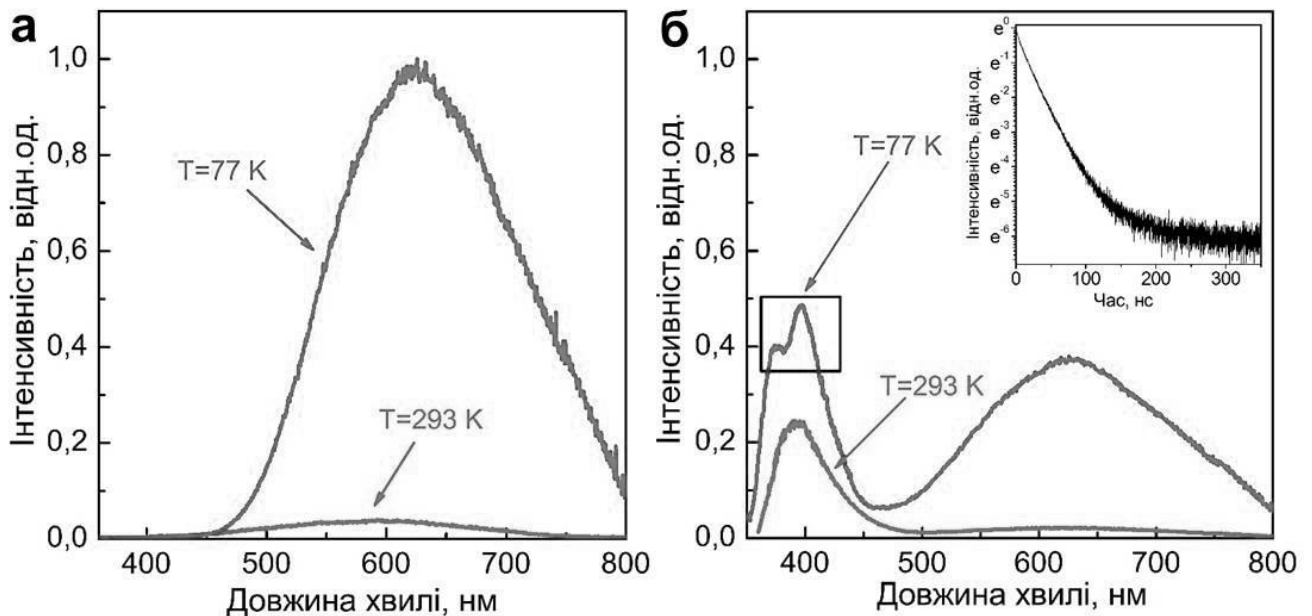


Рис. 2. Спектри люмінесценції нанокристалів CeO_{2-x} (50 нм) після високотемпературної (1000 °С) обробки в різних середовищах (а – окиснювальному, б – відновному), $\lambda_{36} = 325$ нм. На вставці – крива загасання смуги люмінесценції з максимумом на 390 нм.

Аналіз спектрів збудження смуги з максимумом на 390 нм, отриманих на станції SUPERLUMI, DESY (Гамбург, Німеччина), дозволив підтвердити, що дана смуга обумовлена саме люмінесценцією іонів Ce^{3+} . Було виявлено, що спектр збудження смуги з максимумом на 390 нм (Рис. 3б) складається з п'яти

спектральних ліній, які можна розділити на дві групи: перша - дві низькоенергетичні на 300 нм і 285 нм (4,1 еВ і 4,35 еВ) і друга - три з більш високою енергією на 260 нм, 246 нм і 234 нм (4,77 еВ, 5,04 еВ і 5,3 еВ) (Рис. 3а). Такі спектри є характерними для оптичних $4f \rightarrow 5d$ переходів рідкісноземельних іонів при повному знятті виродження $5d$ рівня, тому було зроблено висновок, що смуга на 390 нм пов'язана з іонами Ce^{3+} , низька симетрія оточення яких (C_{3v}) визначається наявністю кисневих вакансій у першій координаційній сфері іонів церію (має місце формування комплексів $Ce^{3+}-V_o-Ce^{3+}$, де V_o - киснева вакансія) (Рис. 3б). Формування таких комплексів потребує значно меншої енергії (0,26 еВ) у порівнянні з формуванням окремої кисневої вакансії (3-4 еВ), і, як було показано раніше в низці теоретичних робіт, саме ці комплекси мають бути найбільш розповсюдженим типом дефектів в структурі оксиду церію. Вміст комплексів $Ce^{3+}-V_o-Ce^{3+}$ в нанокристалах оксиду церію зростає при переході від окиснювального до відновного середовища обробки внаслідок істотного зростання вмісту кисневих вакансій при обробці у відновному середовищі.

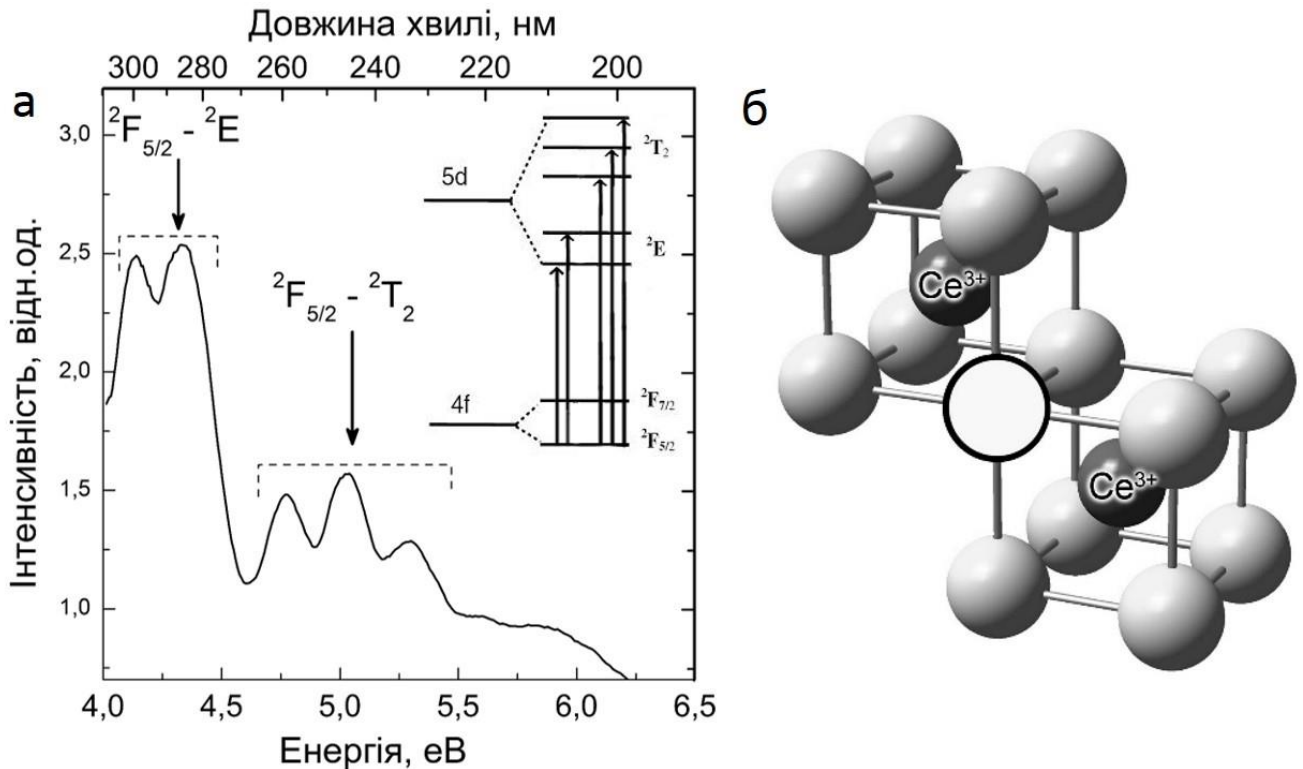


Рис. 3. а) Спектри збудження люмінесценції нанокристалів CeO_{2-x} ($T = 10$ К), отримані на станції SUPERLUMI, DESY (Гамбург, Німеччина), $\lambda_{\text{ресстр}} = 390$ нм; б) комплекси $Ce^{3+}-V_o-Ce^{3+}$.

Аналіз смуги люмінесценції з максимумом на 620 нм показав, що за $T = 77$ К вона складається з двох смуг з максимумами на 570 нм та 650 нм (Рис. 4а). При збудженні довжинами хвиль меншими ніж ширина оптичної забороненої зони нанокристала ($\sim 3,15$ еВ) спектр люмінесценції складається виключно зі смуги з максимумом на 570 нм (2,17 еВ). Аналіз спектрів збудження, отриманих в обох смугах люмінесценції показав, що смуга з максимумом на 570 нм має дефектну

природу, тоді як смуга на 650 нм, яка збуджувалась тільки через $4f^0$ -підзону, може бути віднесена до переходів з перенесенням заряду в комплексі $Ce^{4+}-O^{2-}$.

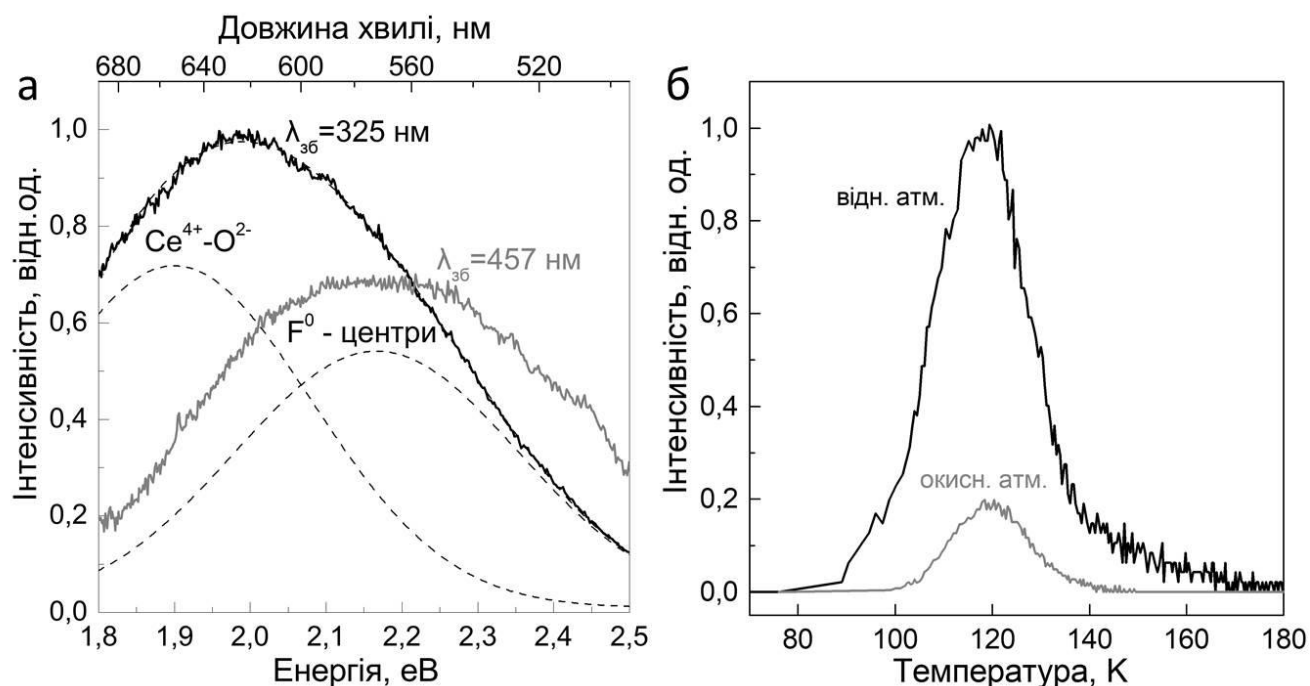


Рис. 4. а) Аналіз спектрів люмінесценції нанокристалів CeO_{2-x} , оброблених в окиснювальному середовищі ($T = 77$ К); б) криві термолюмінесценції нанокристалів CeO_{2-x} після обробки в окиснювальному та відновному середовищах, $\lambda_{\text{реєстр.}} = 650$ нм.

Аналіз процесів температурного гасіння смуги з максимумом на 570 нм показав, що вона обумовлена люмінесценцією з дефектних рівнів, які знаходяться на 0,1 еВ нижче дна $4f^0$ – підзони, що відповідає глибині залягання рівнів F^0 -центрів в нанокристалах CeO_{2-x} , визначеній раніше за допомогою поєднання методів електронного парамагнітного резонансу та оптичної спектроскопії. Криві загасання смуг люмінесценції F^0 -центрів (570 нм) і люмінесценції з переносом заряду (650 нм) є неекспоненційними і можуть бути апроксимовані гіперболічним законом: $I = I_0(1 + pt)^{-\alpha}$. При цьому значна кількість актів пере захоплення збудження (до 25 актів захоплення і повторного вивільнення на один акт випромінювання) свідчить про наявність дрібних електронних пасток поблизу дна $4f^0$ – підзони.

Аналіз кривих термолюмінесценції (Рис. 4б) показав наявність електронних пасток, вміст яких залежить від середовища попередньої обробки нанокристалів. Ці пастки знаходяться на 0,2 еВ нижче дна $4f^0$ -підзони, що відповідає раніше отриманим результатам для глибини залягання рівнів F^+ -центрів в нанокристалах CeO_{2-x} , що дозволило ототожнити їх саме з F^+ -центрами.

Отримані дані дозволили побудувати загальну схему рівнів енергії для нанокристалів CeO_{2-x} (Рис. 5).

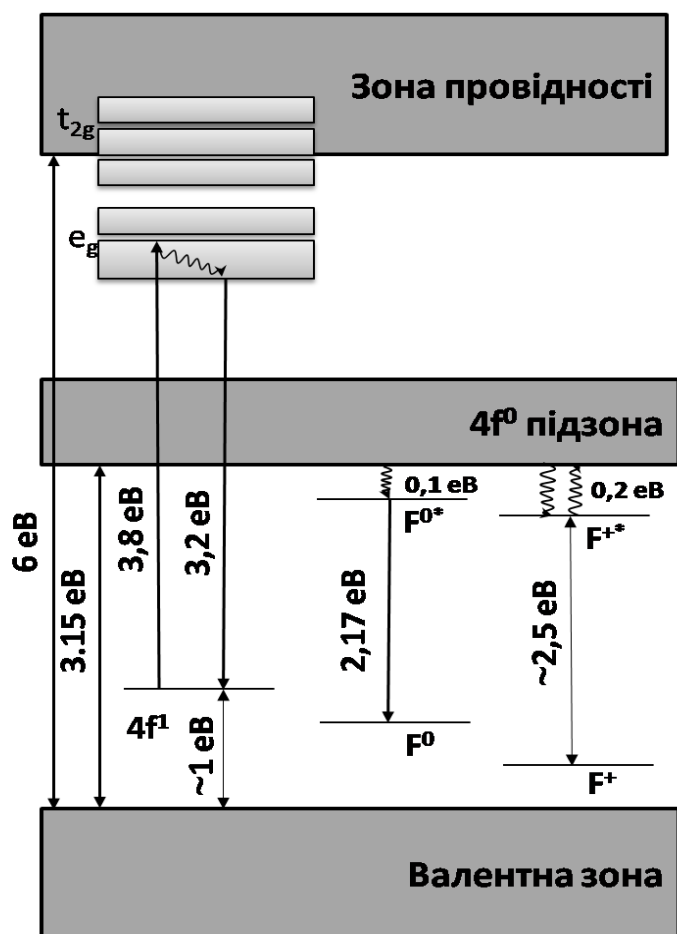


Рис. 5. Схема рівнів енергії нанокристалів CeO_{2-x}

Формування кисневих вакансій в кристалічній ґратці оксиду церію супроводжується захопленням двох електронів іонами Ce^{4+} , що приводить до розщеплення $4f^0$ зони на дві підзони - заповнену ($4f^1$) і порожню ($4f^0$). Відстань між валентною зоною і $4f^1$ зоною за даними різних авторів становить близько 1 eV, таким чином, низькоенергетичні $5d^1$ компоненти Ce^{3+} іонів знаходяться нижче дна зони провідності, а високоенергетичні - у зоні провідності. Кисневі вакансії можуть захоплювати електрони, що приводить до виникнення F^0 - та F^+ -центрів. Ці центри обумовлюють формування дефектних рівнів енергії на 0,1 eV та 0,2 eV нижче дна $4f^0$ підзони, відповідно. При цьому, як було зазначено вище, перший з них є центром люмінесценції, тоді як другий виступає в ролі електронної пастки.

Четвертий розділ *«Вплив введення домішкових іонів на формування дефектної структури нанокристалів змішаних оксидів ($\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$, $\text{CeO}_2 - \text{HfO}_2$, $\text{CeO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2 - \text{Tb}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$)»* містить результати досліджень впливу домішкових іонів на процеси формування кисневих вакансій та люмінесцентних центрів (комплексів $\text{Ce}^{3+} - \text{V}_\text{o} - \text{Ce}^{3+}$ та F^0 -центрів) в нанокристалах CeO_{2-x} , $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$, $\text{CeO}_2 - \text{HfO}_2$, $\text{CeO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2 - \text{Tb}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$.

Введення в нанокристал CeO_{2-x} як неізовалентних іонів (наприклад, іонів ітрію Y^{3+}), так і іонів менших за іонним радіусом, ніж іон Ce^{4+} (наприклад, іонів цирконію Zr^{4+}) має приводити до формування в матеріалі додаткових кисневих вакансій. На Рис. 6 наведено спектри люмінесценції нанокристалів змішаних церій-ітрієвих оксидів з різними концентраціями ітрію ($T = 10 \text{ K}$). При збільшенні концентрації іонів ітрію спостерігається зростання інтенсивності смуги люмінесценції, обумовленої оптичними $5d \rightarrow 4f$ переходами іонів Ce^{3+} , та зниження інтенсивності смуги F^0 -центрів. Таким чином, при малих концентраціях ітрію (1 - 3 ат.%) і, відповідно, малих концентраціях кисневих вакансій,

домінуючим типом дефектів у нанокристалах $\text{CeO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ є F^0 - центри і комплекси $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$, при великих концентраціях – комплекси $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Y}^{3+}$.

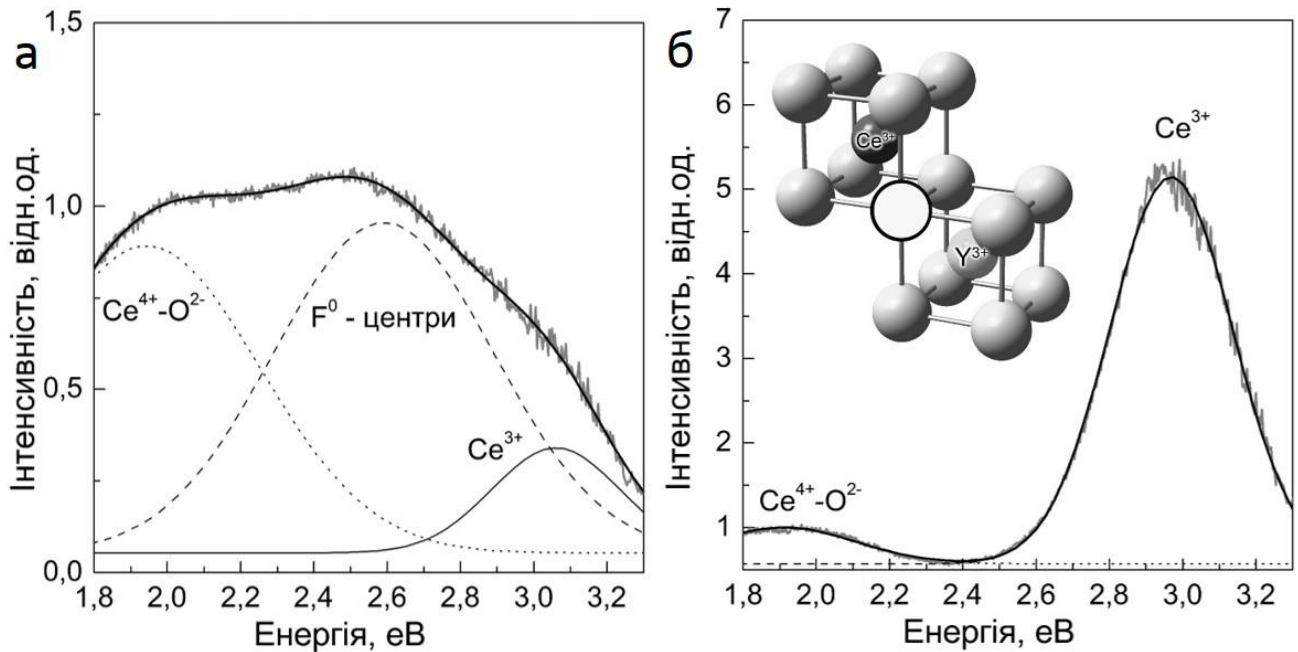


Рис. 6. Спектри люмінесценції нанокристалів $\text{CeO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ ($T = 10$ K) з різним вмістом ітрію: а) 1 ат.%; б) 10 ат.%. На вставці - комплекси $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Y}^{3+}$.

Оскільки при великих концентраціях іонів ітрію, вміст дефектних центрів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$ є значно меншим, ніж дефектних центрів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Y}^{3+}$, 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. Відповідно, подібне зростання інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції спостерігалася і при введенні інших домішкових неізовалентних іонів (Tb^{3+} , Eu^{3+}).

Збільшення вмісту іонів Ce^{3+} , і, отже, інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції спостерігалось і для нанокристалів змішаних церій-цирконієвих оксидів (Рис. 7). Оскільки іон цирконію (Zr^{4+}) має іонний радіус істотно менший за іонний радіус іона Ce^{4+} (0,84 Å та 0,97 Å, відповідно), введення іонів Zr^{4+} приводить до спотворення локального кисневого оточення домішкових іонів, зменшуючи тим самим енергію формування кисневих вакансій, і, таким чином, робить можливим утворення додаткових кисневих вакансій як на поверхні, так і по всьому об'єму нанокристала. При цьому вміст кисневих вакансій, і, отже, дефектних центрів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$ має залежати як від концентрації домішкових іонів, так і від середовища попередньої високотемпературної обробки. Зі спектрів люмінесценції нанокристалів $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ після високотемпературної обробки у відновлювальному середовищі (Рис. 7) видно, що збільшення концентрації іонів Zr^{4+} приводить до зростання інтенсивності як смуги Ce^{3+} люмінесценції, так і смуги люмінесценції F^0 -центрів внаслідок зростання вмісту кисневих вакансій в нанокристалі. Більш детальне дослідження показало, що введення 10 ат.% іонів

Zr^{4+} приводить до триразового, а 20 ат.% - до майже десятиразового зростання вмісту кисневих вакансій і комплексів $Ce^{3+}-V_o-Ce^{3+}$ в нанокристалах оксиду церію.

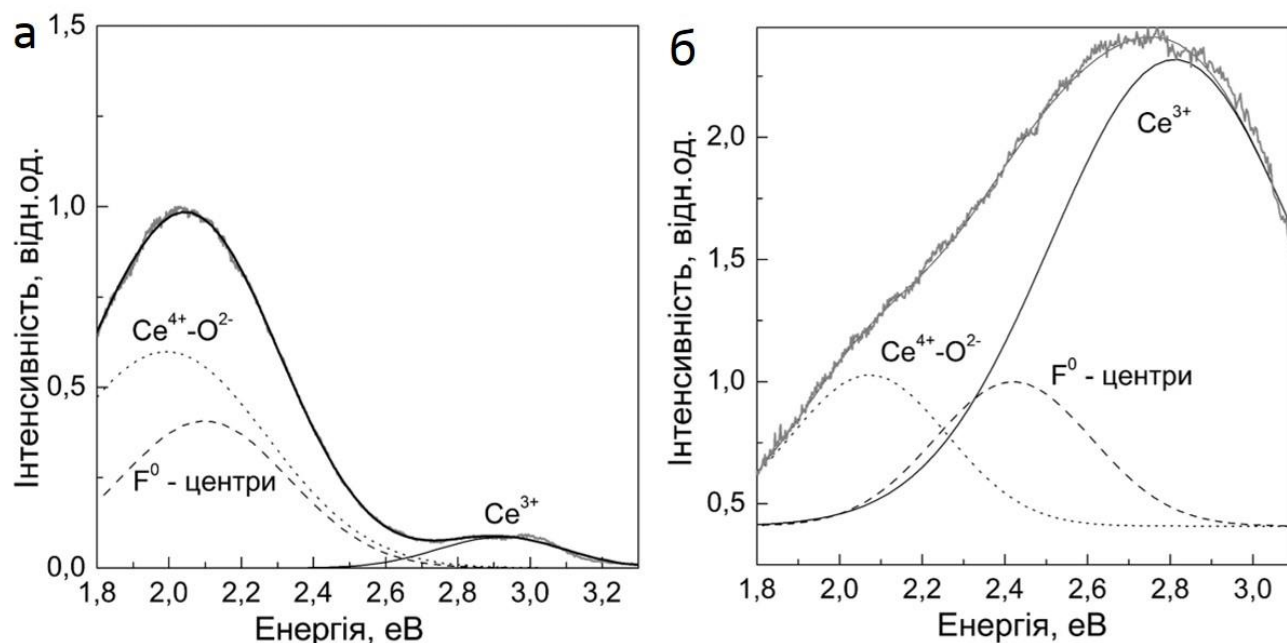


Рис. 7. Спектри люмінесценції нанокристалів $CeO_2 - ZrO_2$ ($T = 10$ К) з різним вмістом цирконію: а) 10 ат.%; б) 20 ат.% після обробки нанокристалів у відновному середовищі.

Так само, як і варіювання середовища обробки, зменшення розміру нанокристалів приводить до зростання інтенсивності смуги Ce^{3+} люмінесценції (Рис. 8а), що повністю узгоджується з даними, отриманими раніше за допомогою методів рентгенівської фотоелектронної спектроскопії та електронного парамагнітного резонансу, які свідчили про те, що зменшення розміру нанокристалів CeO_{2-x} приводить до суттєвого зростання вмісту іонів Ce^{3+} . Таким чином, досягти найбільшого можливого вмісту іонів Ce^{3+} в нанокристалах можна зменшуючи розмір нанокристала та вводячи домішкові неізовалентні іони або домішкові іони меншого радіуса (на Рис. 8б наведені спектри нанокристалів оксиду церію та нанокристалів змішаних оксидів $CeO_2 - ZrO_2$, $CeO_2 - Y_2O_3$, $CeO_2 - Tb_2O_3$, $CeO_2 - Eu_2O_3$) (2 нм) з концентрацією домішкових іонів 10 ат. %, з яких видно, що введення домішкових іонів може приводити до майже 2,5-разового збільшення вмісту іонів Ce^{3+} в нанокристалах).

Оскільки, як вже зазначалося раніше, при великих концентраціях неізовалентних домішкових іонів Re^{3+} основним типом дефектів є комплекси $Ce^{3+}-V_o-Re^{3+}$, вміст іонів Ce^{3+} при великих концентраціях іонів Re^{3+} приблизно відповідає вмісту домішкових іонів, що дозволило порівняти вміст іонів Ce^{3+} у всіх отриманих нанокристалах (табл. 1). Як видно з таблиці, вміст іонів Ce^{3+} може досягати до 30-35 ат.% при збереженні флюоритоподібної структури нанокристала.

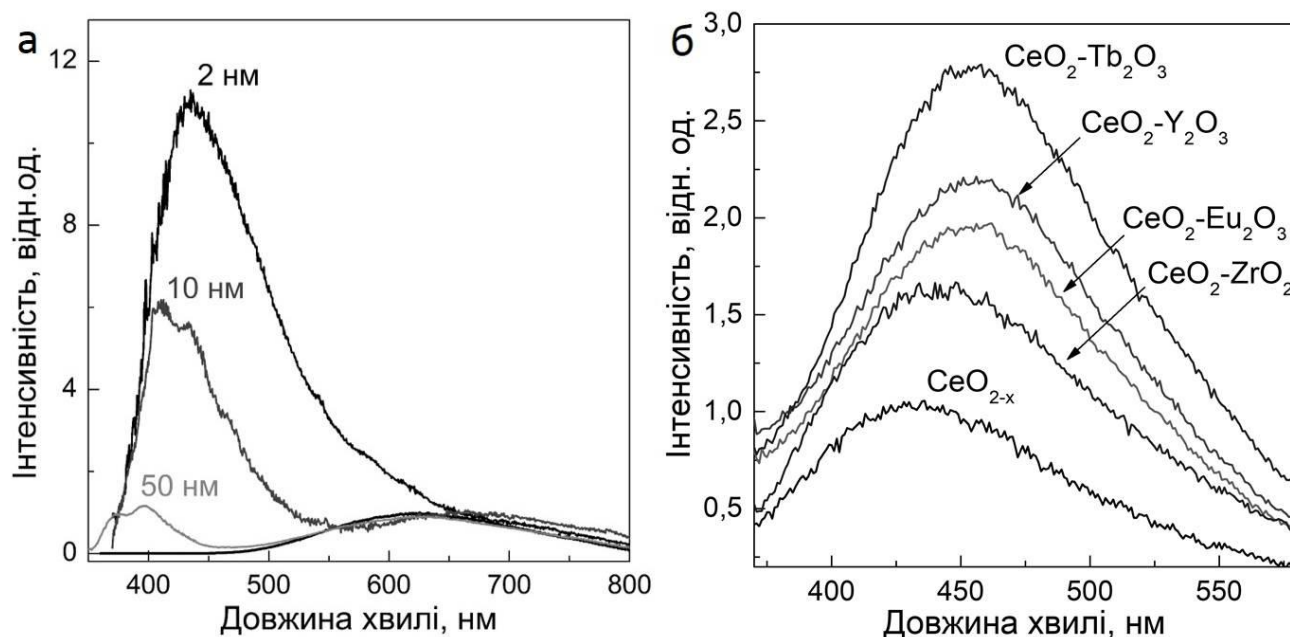


Рис. 8. Спектри люмінесценції нанокристалів оксиду церію при варіюванні: а) розміру нанокристалів (2 нм, 10 нм, 50 нм); б) типу домішкових іонів (вміст домішкових іонів 10 ат. %).

Табл. 1. Вміст іонів Ce^{3+} в нанокристалах в залежності від розміру нанокристалу та типу домішкових іонів (С = 10 ат.%).

	CeO_{2-x}			$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, 2 нм	$\text{CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$, 2 нм	$\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, 2 нм	$\text{CeO}_2\text{-Tb}_2\text{O}_3$, 2 нм
	50 нм (H_2)	10 нм	2 нм				
Ce^{3+} , %	~ 1,5	~ 5	~ 15	~ 22	~ 25	~ 30	~ 35

П'ятий розділ *«Роль дефектної структури нанокристалів CeO_{2-x} у процесах регенерації антиоксидантних властивостей нанокристалів при взаємодії з активними формами кисню»* присвячено дослідженню ролі дефектної структури нанокристалів CeO_{2-x} у процесах відновлення співвідношення іонів $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ після взаємодії з активними формами кисню.

Дослідження процесів взаємодії нанокристалів оксиду церію з АФК (такими, як перекис водню H_2O_2 , супероксиданіони O_2^- та гідроксил-радикали $\cdot\text{OH}$) свідчать про значну антиоксидантну активність даних нанокристалів, причому було неодноразово показано, що нанокристали CeO_{2-x} можуть відновлювати свої антиоксидантні властивості після взаємодії з окисником.

Наявність $5d \rightarrow 4f$ люмінесценції Ce^{3+} іонів у нанокристалах CeO_{2-x} ,

встановлена у результаті досліджень, які описано у третьому розділі, дала змогу дослідити динаміку взаємодії нанокристалів CeO_{2-x} з АФК, і, зокрема, з перекисом водню. Додавання перекису водню до водних розчинів нанокристалів оксиду церію приводить до зниження інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції (Рис. 9а) за рахунок окиснення частини іонів Ce^{3+} до Ce^{4+} . З часом спостерігається зворотній процес переходу іонів Ce^{4+} в іони Ce^{3+} , який супроводжується відновленням початкової інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції (Рис. 9б).

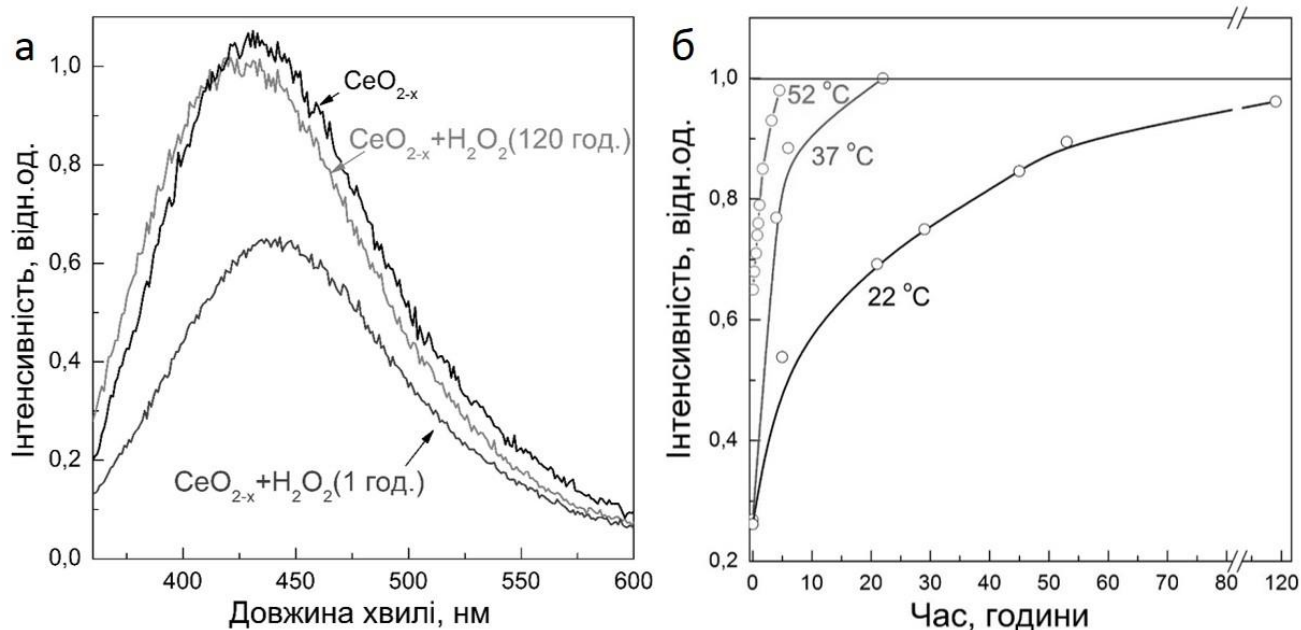


Рис. 9. Динаміка зміни інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції при взаємодії з АФК (наведені результати для перекису водню): а) спектри люмінесценції нанокристалів CeO_{2-x} (2 нм) до, через 1 годину та через 120 годин після додавання перекису водню; б) динаміка відновлення початкової інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції після закінчення процесу розкладання перекису водню нанокристалом за різних температур колоїдного розчину.

Дослідження показали, що у процесах окиснення/відновлення приймають участь не лише іони Ce^{3+} , які знаходяться поблизу поверхні нанокристала, але і ті іони, які знаходяться по всьому об'єму нанокристала. Це дозволило запропонувати модель відновлення іонів Ce^{4+} до Ce^{3+} на поверхні нанокристалів після взаємодії з АФК, що відбувається за рахунок каталітичного розщеплення молекули води на окиснених сайтах $\text{Ce}^{4+}-\text{V}_o-\text{Ce}^{4+}$ (Рис. 10). При цьому має місце відновлення комплексу $\text{Ce}^{4+}-\text{V}_o-\text{Ce}^{4+}$ до $\text{Ce}^{3+}-\text{V}_o-\text{Ce}^{3+}$, який може знову взаємодіяти з АФК. Кисень, отриманий при розщепленні води, може накопичуватися в нанокристалах, що і приводить до зниження з часом загальної інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції. Вказане накопичення кисню нанокристалом після закінчення розкладання відповідної активної форми кисню змінюється процесами вивільнення кисню, причому швидкість регенерації початкового співвідношення $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ контролюється дифузією кисню і, отже, істотно залежить від температури (Рис. 9б).

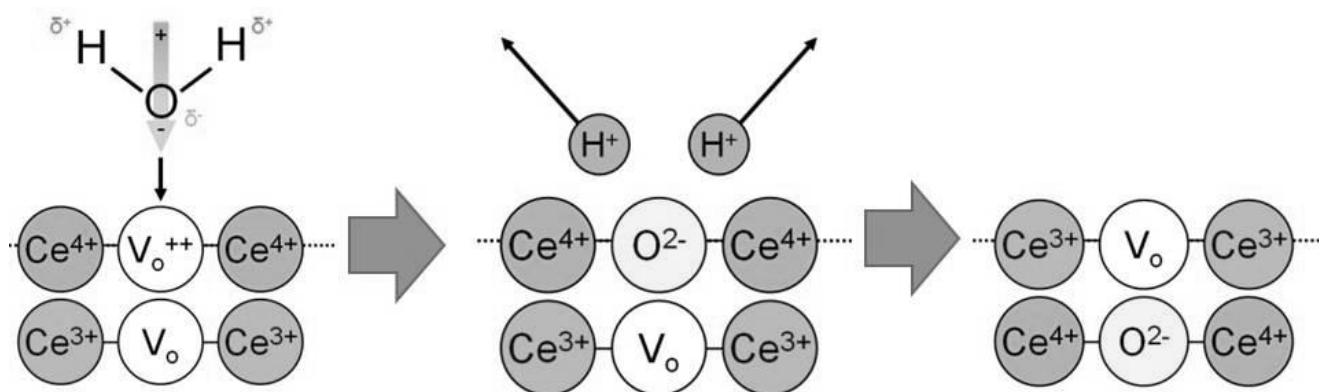


Рис. 10. Механізм регенерації поверхневих сайтів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_o\text{-Ce}^{3+}$ шляхом розщеплення води на окиснених сайтах $\text{Ce}^{4+}\text{-V}_o\text{-Ce}^{4+}$, що супроводжується накопиченням кисню нанокристалом.

Як відомо, коефіцієнт дифузії залежить від температури за законом $D=D_0\exp(-E_a/kT)$, де E_a – енергія активації. Параметри E_a та D_0 залежать від кисневої стехіометрії, яка, в свою чергу, визначається розміром нанокристала. Взнявши значення $D_0 \approx 1 \cdot 10^{-4}$ см²/с, $E_a \approx 0,93$ еВ та дифузне зміщення, що дорівнювало радіусу нанокристала, були розраховані значення часів дифузії за формулою $t=X^2/2D$, де D – коефіцієнт дифузії, X – дифузне зміщення. Отримані результати добре корелюють з експериментальними даними щодо часів відновлення початкової інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції (120 годин за $t = 22$ °С, 24 години за $t = 37$ °С, 5 годин за $t = 52$ °С) (Рис. 9б).

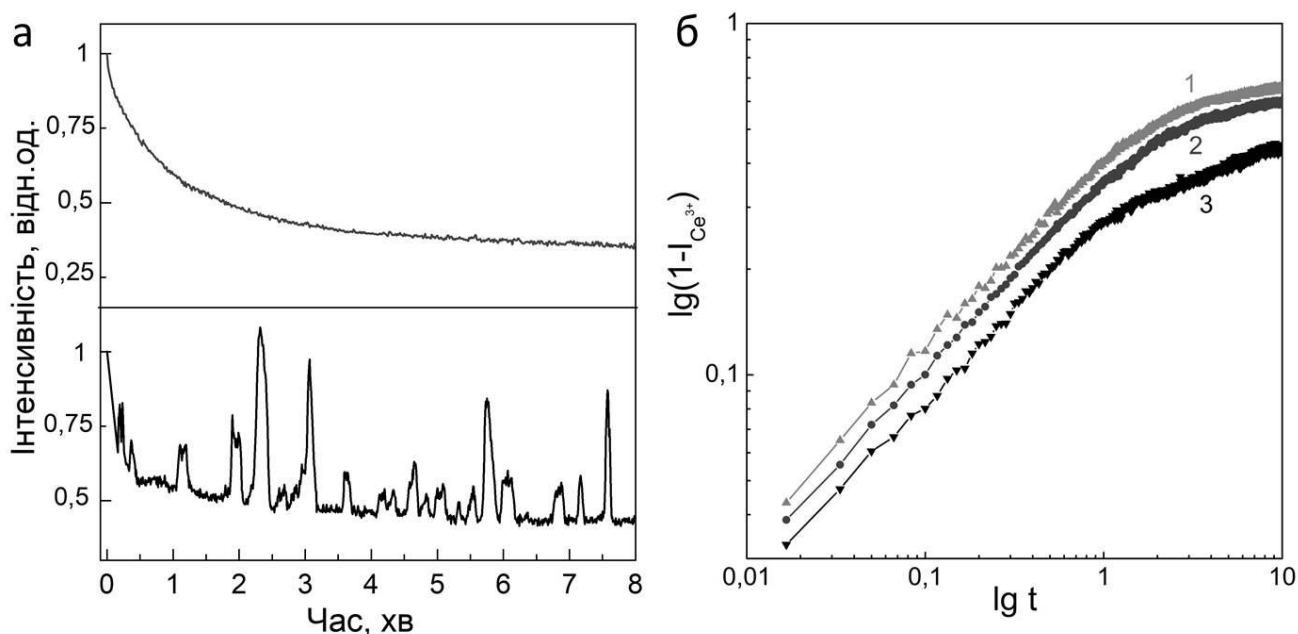


Рис. 11. а) Динаміка зміни інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції на початковій стадії процесу взаємодії нанокристалів CeO_{2-x} з малими (4 мМ) та великими (40 мМ) концентраціями перекису водню; б) початкова ділянка зміни інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції у логарифмічних координатах $\{\lg t, \lg(1-I(t))\}$ в нанокристалах: 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).

Динаміка зниження інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції при взаємодії з АФК (зокрема, перекисом водню) істотно залежить від розміру нанокристалів та концентрації АФК. При концентраціях перекису водню вище ніж 30-40 мМ та температурах вище ~ 37 °С на тлі зниження інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції в процесі окиснення ($\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$) спостерігався ефект формування аперіодичних осциляцій інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції (Рис. 11 а). Цей ефект можна пояснити взявши до уваги, що перекис водню може виступати як в ролі окисника, так і в ролі відновника, і, отже, напрямок окисно-відновлювальних процесів ($\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$) залежить від низки факторів, таких як співвідношення $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, рН та температура водного розчину.

Початкова ділянка кривої $1 - I_{\text{Ce}^{3+}}(t)$ для деяких нанокристалів пропорційна $t^{0.5}$, що є нетиповим для звичайної дифузії, і відповідає динаміці т.зв. однофайлової дифузії (Рис. 11 б). Подібна динаміка може спостерігатися у випадку, коли дифузія відбувається вздовж одновимірних вакансійних кластерів. При цьому має місце зниження енергії активації дифузії окремих іонів за рахунок формування «файлів», які складаються з декількох іонів. Вище було зазначено, що утворення подібних одновимірних вакансійних кластерів має місце в нанокристалах CeO_{2-x} за умов високого ступеня кисневої нестехіометрії та збереження флюоритоподібної структури нанокристалів.

Шостий розділ *«Механізми антиоксидантної активності нанокристалів оксиду церію при взаємодії з активними формами кисню різних типів (H_2O_2 , ClO_2 , O_2 , $\cdot\text{OH}$)»* присвячено дослідженню впливу дефектної структури нанокристалів CeO_{2-x} , $\text{CeO}_2 - \text{Re}_2\text{O}_3$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$), $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ на формування антиоксидантних властивостей нанокристалів оксиду церію при взаємодії з активними формами кисню різних типів.

Комплексне дослідження процесів розкладення АФК на поверхні нанокристалів CeO_{2-x} , $\text{CeO}_2 - \text{Re}_2\text{O}_3$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$), $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$, проведене за допомогою методів люмінесцентної спектроскопії та спектроскопії оптичного поглинання, виявило, що ключову роль в здатності нанокристалів нейтралізувати АФК відіграють комплекси $\text{Ce}^{3+} - \text{V}_o - \text{Ce}^{3+}$ на поверхні нанокристалів.

Результати, отримані при дослідженні процесів розкладення перекису водню нанокристалом CeO_{2-x} , $\text{CeO}_2 - \text{Re}_2\text{O}_3$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$), $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$, показали що введення іонів Y^{3+} або Eu^{3+} помітно знижує швидкість розкладення перекису водню, а введення іонів Zr^{4+} , навпаки, пришвидшує процес розкладення (Рис. 12). Це пояснюється визначальною роллю, яку відіграють комплекси $\text{Ce}^{3+} - \text{V}_o - \text{Ce}^{3+}$ у даних процесах. Взаємодія молекули H_2O_2 з комплексом $\text{Ce}^{3+} - \text{V}_o - \text{Ce}^{3+}$ приводить до окиснення відразу двох іонів Ce^{3+} до Ce^{4+} , що супроводжується переходом молекули H_2O_2 у два гідроксид-аніона (OH^-) (Рис. 13). Це дозволяє запобігти розкладення перекису водню за механізмом Фентона ($\text{Ce}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{OH}^- + \cdot\text{OH}$), який мав би місце при взаємодії молекули H_2O_2 з окремим іоном Ce^{3+} , і призводив би до генерації гідроксил-радикалів ($\cdot\text{OH}$), які є надзвичайно небезпечними для живої клітини. Саме за механізмом Фентона відбувається розкладання перекису водню нанокристалом $\text{CeO}_2 - \text{Re}_2\text{O}_3$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Eu}$), оскільки,

на відміну від нанокристалів CeO_{2-x} та $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, основним типом дефектів в даних нанокристалах, як було показано в розділі 4, є не комплекси $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$, а комплекси $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Re}^{3+}$.

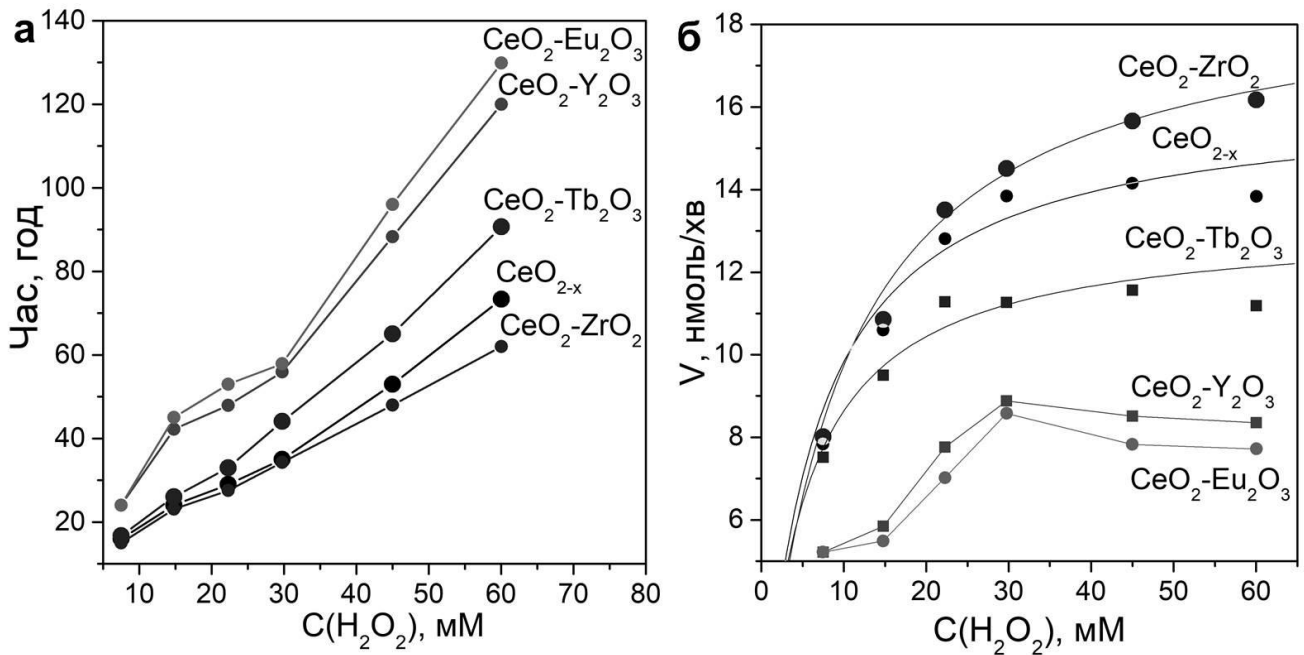


Рис. 12. Залежність часу (а) та швидкості (б) розкладання перекису водню нанокристаломі оксиду церію (2 нм, $C = 0,5$ г/л) від початкової концентрації перекису водню у водному розчині

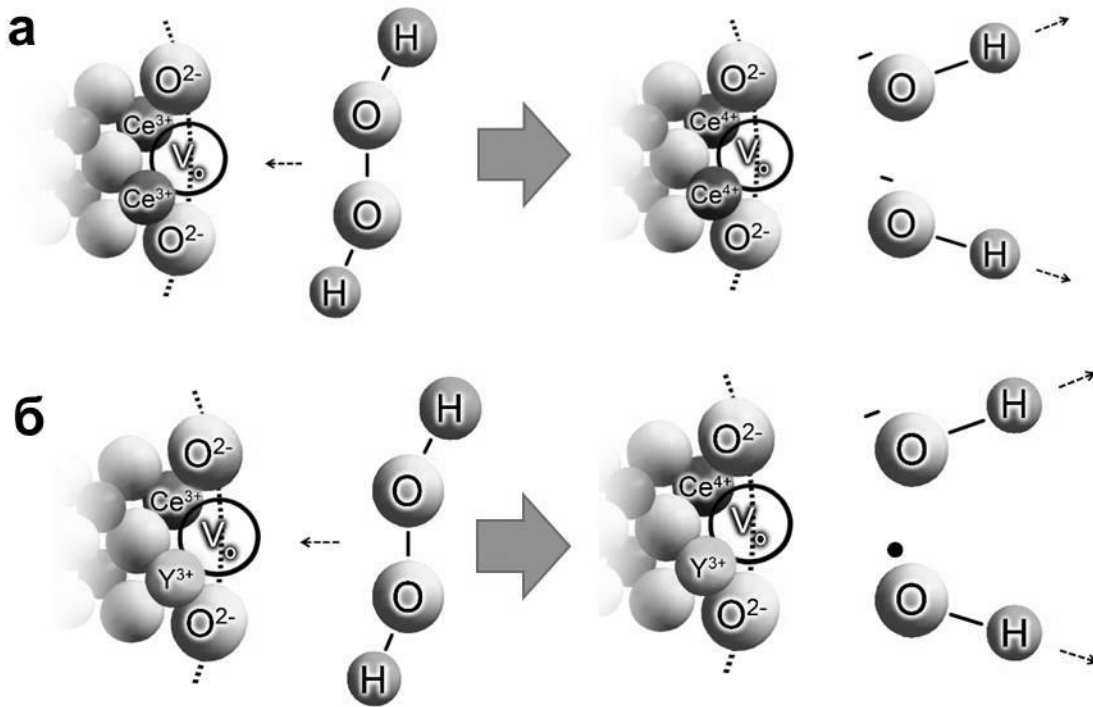


Рис. 13. Механізми розкладання перекису водню на поверхні нанокристалів: а) CeO_{2-x} (механізм для нанокристалів $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ та $\text{CeO}_2\text{-Tb}_2\text{O}_3$ є аналогічним); б) $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (механізм для нанокристалів $\text{CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ є аналогічним).

Це підтверджується зростанням концентрації гідроксил-радикалів ($\text{OH}\cdot$) на початковій стадії розкладення перекису водню нанокристаллами $\text{CeO}_2 - \text{Re}_2\text{O}_3$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Eu}$), причому з часом їх концентрація знижується за рахунок взаємодії з іонами Ce^{3+} ($\text{Ce}^{3+} + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{OH}^-$). Те, що іони Ce^{3+} задіяні як в розкладенні перекису водню, так і в нейтралізації $\text{OH}\cdot$ -радикалів приводить до сповільнення процесів розкладення перекису водню нанокристаллами $\text{CeO}_2 - \text{Re}_2\text{O}_3$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Eu}$).

Табл. 2. Каталітичні параметри нанокристалів CeO_{2-x} , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ та $\text{CeO}_2 - \text{Tb}_2\text{O}_3$, визначені за кінетикою розкладання перекису водню відповідними нанокристаллами (Рис. 12). V_{max} – максимальна швидкість розкладання перекису водню, K_m – концентрація перекису водню, за якої швидкість дорівнює половині максимальної, k_{cat} – швидкість розкладання у перерахунку на один нанокристал, k_{cat}/K_m – каталітична ефективність.

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

Швидкість розкладення перекису водню зростає при збільшенні початкової концентрації перекису, при цьому при концентраціях 30-40 мМ швидкість досягає максимальних значень і далі майже не змінюється. Для нанокристалів CeO_{2-x} , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ та $\text{CeO}_2 - \text{Tb}_2\text{O}_3$ ця залежність добре описується кінетикою, яка є аналогічною до добре відомої кінетики Міхаеліса-Ментен: $V = V_{\text{max}}[S]/(K_m + [S])$ (де $[S]$ – концентрація субстрату), що використовується для опису каталітичної дії ферментів, для яких існує обмежена кількість активних центрів (в ролі таких центрів для нанокристалів CeO_{2-x} виступають комплекси $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$). Це дає можливість оцінити каталітичні параметри нанокристалів CeO_{2-x} , зокрема максимальну швидкість розкладення перекису водню, яка досягає до 10 молекул $\text{H}_2\text{O}_2/\text{хв}$ на один нанокристал оксиду церію (табл. 2). Саме за концентрацій перекису водню, за яких швидкість розкладання досягає максимального можливого значення (тобто коли задіяні практично всі сайти $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$ на поверхні нанокристала), можливим є спостереження осциляційного режиму антиоксидантної дії нанокристалів CeO_{2-x} , показаного в розділі 5 (Рис. 11 а).

В роботі було вперше встановлено здатність нанокристалів CeO_{2-x} до каталітичного розкладення гіпохлорит-аніонів (ClO^-). Як для перекису водню, головну роль в процесі розкладення гіпохлорит-аніонів відіграють комплекси

$\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$. Взаємодія гіпохлорит-аніонів з комплексом $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$ на поверхні нанокристала приводить до розщеплення аніона ClO^- , причому кисень з часом накопичується в нанокристалі (Рис. 14).

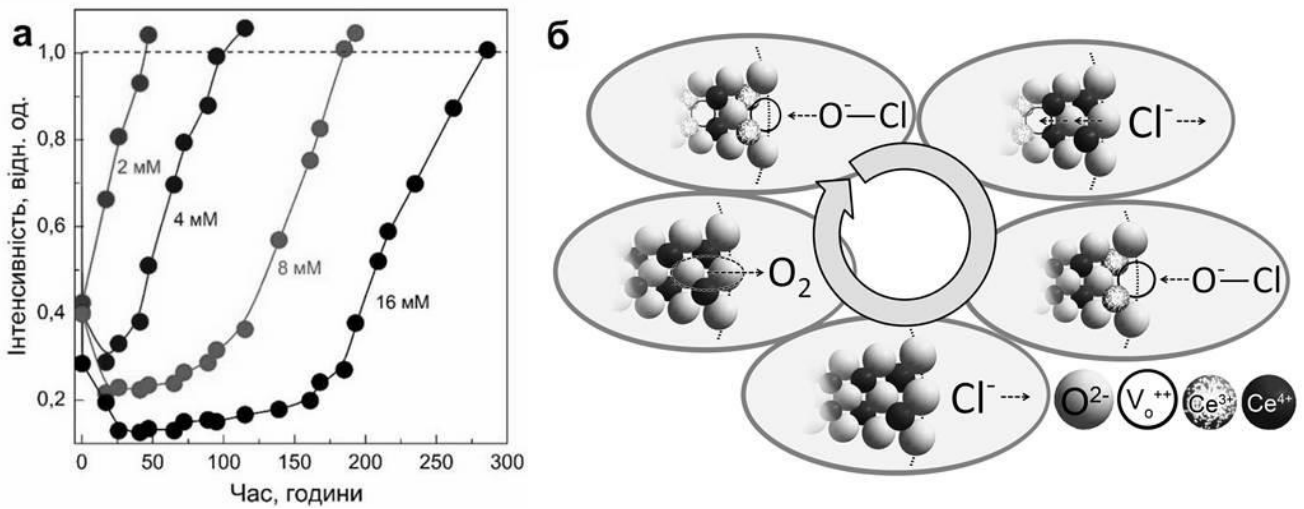


Рис. 14. (а) Динаміка зміни інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції нанокристалів оксиду церію при взаємодії з гіпохлорит-аніонами; (б) механізм розкладання гіпохлорит-аніонів (ClO^-) на поверхні нанокристалів CeO_{2-x} .

Після закінчення процесу розкладення, має місце поступове вивільнення кисню з нанокристалу за дифузійним механізмом аналогічним до описаного в розділі 5, що і приводить з часом до зростання вмісту кисню у водному розчині. Узагальнений механізм взаємодії аніонів ClO^- з нанокристалом CeO_{2-x} показано на Рис. 14 б.

Було встановлено, що на відміну від перекису водню та гіпохлорит-аніонів, гідроксил-радикали ($\cdot\text{OH}$) та супероксиданіони (O_2^-) взаємодіють не з комплексом $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$ в цілому, а з окремими іонами Ce^{3+} в комплексі, що приводить до нейтралізації відповідних АФК: $\text{Ce}^{3+} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{OH}^-$ та $\text{Ce}^{3+} + \text{O}_2^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{H}_2\text{O}_2$. При цьому відновлення іонів $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ відбувається згідно до механізму, описаного в п'ятому розділі (розщеплення води на окиснених комплексах $\text{Ce}^{4+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{4+}$ або $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{4+}$, що супроводжується накопиченням кисню нанокристалом). Перехід від нанокристалів CeO_{2-x} до нанокристалів змішаних оксидів $\text{CeO}_2 - \text{Re}_2\text{O}_3$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$), $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, в яких співвідношення вмісту іонів $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ вище, ніж в нанокристалах CeO_{2-x} , приводить до покращення їх антирадикальних властивостей, причому чим вище є співвідношення $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, тим більш вираженими є антирадикальні властивості нанокристалів, що повністю узгоджується з запропонованим механізмом.

Сьомий розділ «Керування дефектною структурою та антиоксидантними властивостями нанокристалів CeO_{2-x} » присвячено встановленню можливостей використання залежності антиоксидантних властивостей нанокристалів CeO_{2-x} від їх дефектної структури для отримання нанокристалів CeO_{2-x} з покращеними

антиоксидантними характеристиками, а також дослідженню шляхів використання нанокристалів CeO_{2-x} в якості сенсорів активних форм кисню у водних розчинах.

Як було показано у попередніх розділах, антиоксидантна активність нанокристалів CeO_{2-x} визначається їх дефектною структурою (вмістом дефектних центрів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$) та динамікою вивільнення кисню з нанокристалів після завершення процесу розкладення АФК.

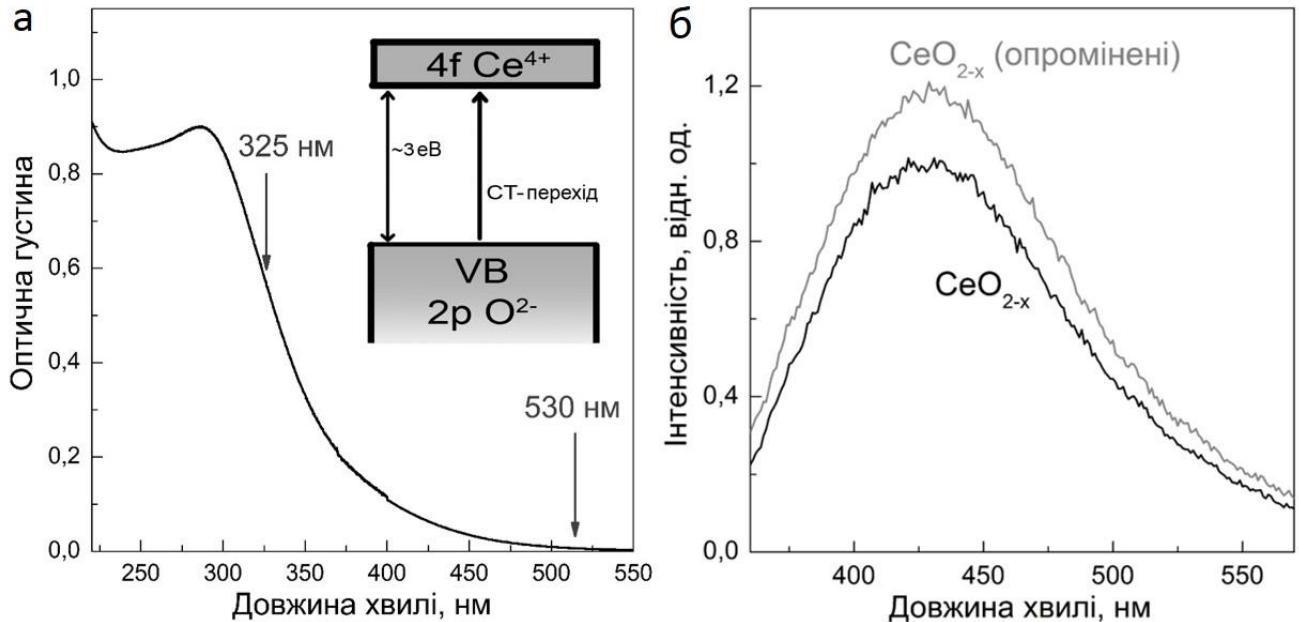


Рис. 15. Керування дефектною структурою нанокристала шляхом селективного лазерного опромінення: а) Спектр поглинання водних розчинів нанокристалів CeO_{2-x} (2 нм); б) Спектри люмінесценції нанокристалів CeO_{2-x} до і після лазерного опромінення (325 нм) у смугу з перенесенням заряду ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$).

Збільшення кількості дефектних центрів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$ та/або пришвидшення процесів вивільнення кисню з нанокристалів повинно приводити до покращення їх антиоксидантних характеристик. Було встановлено, що досягти як збільшення вмісту дефектних центрів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$, так і пришвидшення процесів вивільнення кисню з нанокристалів можна шляхом їх довготривалого опромінення випромінюванням з довжинами хвиль, які відповідають поглинанню з перенесенням заряду ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$) (Рис. 15 а).

Попереднє опромінення водних розчинів нанокристалів CeO_{2-x} (перед додаванням АФК) протягом кількох годин приводить до зростання інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції (Рис. 15 б) внаслідок формування додаткових кисневих вакансій на поверхні і в об'ємі нанокристала, і, відповідно, додаткових комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$. Це приводить як до зростання антиоксидантної активності нанокристалів в цілому (визначеної за проведеними біологічними експериментами за зміною рівню дієнових кон'югатів при автоокисненні лецитину), так і до більш ефективної нейтралізації окремих типів АФК (гідроксил-радикалів, супероксиданіонів) (Рис. 16). Цей ефект спостерігався лише при опроміненні випромінюванням з довжинами хвиль, що відповідали

поглинанню з перенесенням заряду ($O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$), тоді як при іншому опроміненні (зокрема, 530 нм) зростання вмісту комплексів $Ce^{3+}-V_o-Ce^{3+}$ та антиоксидантної активності нанокристалів не відбувалося. Опромінення водних розчинів нанокристалів CeO_{2-x} випромінюванням з довжинами хвиль, які відповідають поглинанню з перенесенням заряду ($O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$) після закінчення процесу розкладання АФК, в свою чергу, прискорює відновлення початкового співвідношення Ce^{3+}/Ce^{4+} (і, отже, антиоксидантної активності) нанокристалів CeO_{2-x} (табл. 3).

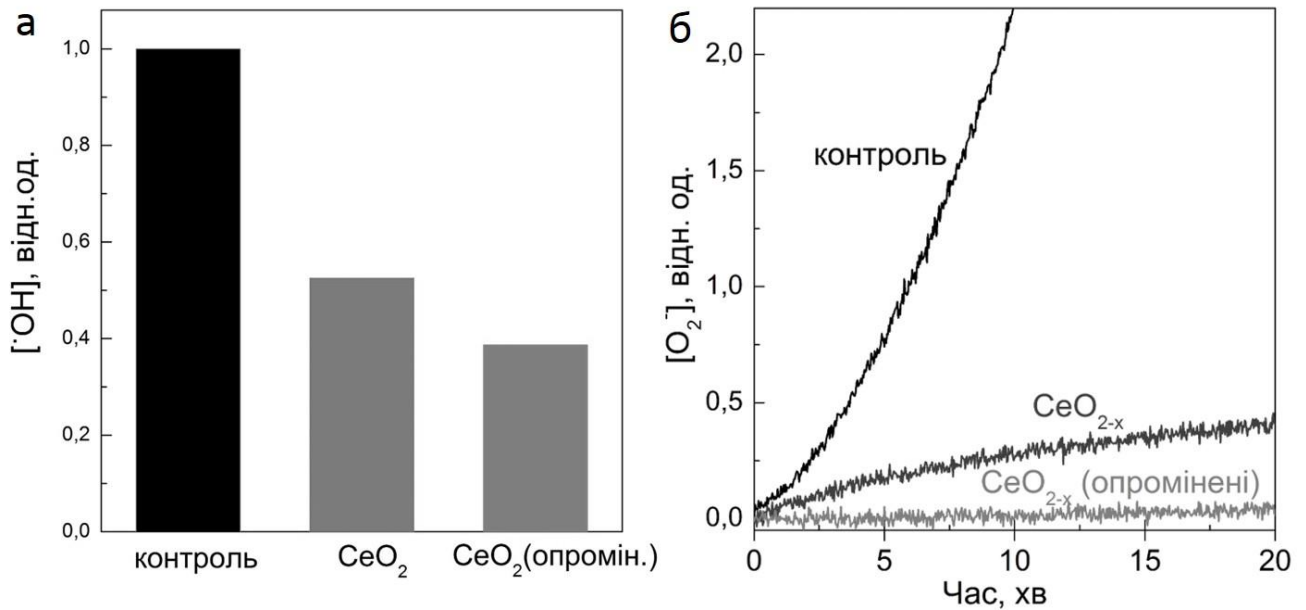


Рис. 16. Покращення антиоксидантних властивостей нанокристалів шляхом селективного лазерного опромінення: а) нейтралізація гідроксил-радикалів (визначено за формуванням 7-гідроксикумарину при радіолізі води у розчинах кумарину без та з нанокристалом CeO_{2-x}); б) нейтралізація супероксиданіонів (визначено за формуванням адренохрому при автоокисненні адреналіну без та з нанокристалом CeO_{2-x}).

Табл. 3. Часи відновлення початкового співвідношення Ce^{3+}/Ce^{4+} в нанокристаліях CeO_{2-x} після додавання перекису водню та відповідні коефіцієнти дифузії кисню за відсутності та наявності опромінення за різних температур.

	За відсутності лазерного опромінення		За наявності лазерного опромінення (325 нм)	
	t , год.	D , cm^2/c	t , хв.	D , cm^2/c
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	$5,55 \cdot 10^{-18}$

Як і у випадку з попереднім опроміненням розчинів, роль опромінення в цьому випадку полягає, по-перше, у формуванні додаткових кисневих вакансій і, відповідно, додаткових комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$, і, по-друге, у зменшенні енергії активації дифузії кисню внаслідок часткового переносу заряду з іона кисню на іон церію, що пришвидшує вивільнення кисню з нанокристалів.

Додавання АФК до колоїдних розчинів нанокристалів оксиду церію приводить до переходу частини іонів Ce^{3+} в іони Ce^{4+} , причому кількість іонів, які зазнають даний перехід, збільшується при зростанні концентрації окисника, що приводить до відповідного зниження інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції. Залежність інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції у нанокристалах CeO_{2-x} від вмісту перекису водню у водному розчині відкриває можливість використання колоїдних розчинів нанокристалів оксиду церію не лише в якості антиоксидантів, але й в якості сенсорів концентрації перекису водню. На Рис. 17 а наведено спектри люмінесценції колоїдних розчинів нанокристалів CeO_{2-x} після додавання різних концентрацій перекису водню. Залежність інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції від концентрації перекису водню у водному розчині має лінійний характер у напівлогарифмічній шкалі (Рис. 17 б). Лінійна залежність інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції від концентрації перекису водню забезпечує лінійний відклик отриманих сенсорів в широкому діапазоні концентрацій перекису.

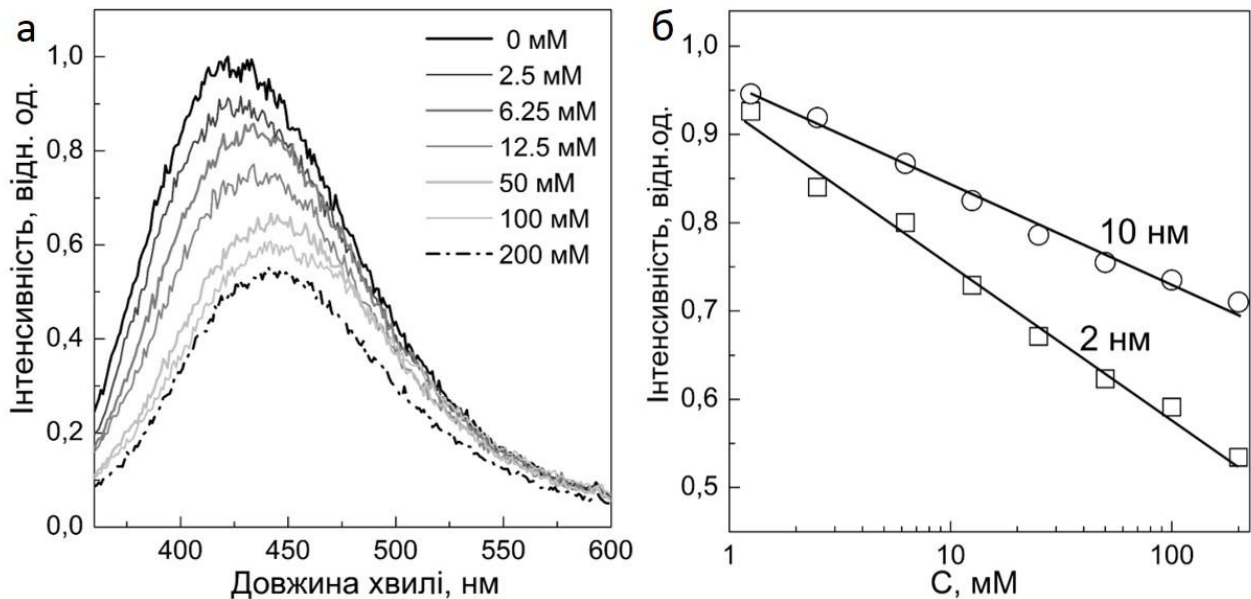


Рис. 17. а) Спектри люмінесценції нанокристалів CeO_{2-x} (2 нм) після додавання різних концентрацій перекису водню; б) залежність інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції (430 нм) нанокристалів CeO_{2-x} різного розміру від концентрації перекису водню у водних розчинах.

Таким чином, отримані у цьому розділі результати відкривають можливість створення нового класу багатофункціональних матеріалів на основі нанокристалів CeO_{2-x} з контрольованими антиоксидантними властивостями та здатністю як до нейтралізації активних форм кисню, так і до візуалізації зміни концентрації АФК під час процесу розкладання АФК нанокристалом.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розв'язано наукову проблему стосовно встановлення особливостей дефектної структури нанокристалів оксиду церію та змішаних оксидів і механізмів релаксації енергії електронних збуджень в зазначених нанокристалах, визначення впливу дефектної структури на антиоксидантну активність нанокристалів, та дослідження можливостей керування дефектною структурою та антиоксидантними властивостями отриманих нанокристалів.

Основними науковими та практичними результатами є такі:

1. Вперше показано наявність $5d \rightarrow 4f$ люмінесценції іонів Ce^{3+} в нанокристалах CeO_{2-x} . Показано, що іони Ce^{3+} присутні в нанокристалах CeO_{2-x} переважно у вигляді комплексів $\text{Ce}^{3+}-\text{V}_\text{o}-\text{Ce}^{3+}$.
2. Показано, що кисневі вакансії в нанокристалах CeO_{2-x} утворюють два типи дефектних центрів - F^0 та F^+ -центри. Встановлено, що F^0 -центри виступають в ролі центрів люмінесценції, тоді як F^+ - центри відіграють роль неглибоких електронних пасток, змінюючи кінетику релаксації збудження та забезпечуючи низку актів захоплення-вивільнення за час життя збудження.
3. Встановлено, що введення домішкових іонів, які відрізняються від іона Ce^{4+} валентністю (Y^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}) або іонним радіусом (Zr^{4+}) приводить до збільшення вмісту кисневих вакансій в нанокристалах і до перерозподілу співвідношення дефектних центрів люмінесценції різної природи (комплекси $\text{Ce}^{3+}-\text{V}_\text{o}-\text{Ce}^{3+}$, комплекси $\text{Re}^{3+}-\text{V}_\text{o}-\text{Ce}^{3+}$, F^0 -центри). Показано, що введення домішкових іонів дозволяє збільшити вміст іонів Ce^{3+} в 50 нм нанокристалах CeO_{2-x} з 1,5% до 15 %, а в 2 нм нанокристалах CeO_{2-x} з 15 % до 35 %.
4. Показано, що каталітичне розкладання активних форм кисню на поверхні нанокристалів CeO_{2-x} супроводжується зміною співвідношення $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ не лише на поверхні, а й по всьому об'єму нанокристала. На основі отриманих експериментальних даних встановлено роль транспорту кисню в нанокристалах CeO_{2-x} в окисно-відновлювальних процесах. Показано, що тоді як процеси окиснення ($\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$) супроводжуються накопиченням кисню нанокристалом, відновлення ($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$) супроводжується вивільненням кисню з нанокристала.
5. Визначено, що процеси вивільнення кисню з нанокристалів, які контролюються дифузією кисню, є ключовим фактором, що обмежує швидкість відновлення антиоксидантних властивостей нанокристалів CeO_{2-x} після взаємодії з окисником. Виявлено, що зменшення розміру нанокристала, підвищення температури, а також лазерне опромінення з довжиною хвилі, що відповідає переходам з перенесенням заряду ($\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$), пришвидшує процеси відновлення початкового співвідношення іонів

- $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ в нанокристалі внаслідок пришвидшення процесів вивільнення кисню з нанокристала.
6. Показано, що на відміну від окремих іонів Ce^{3+} у водних розчинах, що розкладають молекули перекису водню за механізмом Фентона, нанокристали CeO_{2-x} розкладають молекули H_2O_2 без утворення $\cdot\text{OH}$ радикалів в якості проміжного продукту реакції. Встановлено, що відсутність генерації $\cdot\text{OH}$ радикалів при розкладенні перекису водню забезпечується тим, що в цьому процесі задіяні не окремі іони Ce^{3+} на поверхні нанокристала, а комплекси $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$. Варіювання розміру нанокристалів, а також типу та вмісту домішкових іонів дозволяє досягти швидкості розкладання перекису водню до 20 нмоль/хв (10-12 молекул/хв/НЧ).
 7. Встановлено, що здатність нанокристалів CeO_{2-x} до нейтралізації гідроксил-радикалів ($\cdot\text{OH}$) та супероксиданіонів (O_2^-) у водних розчинах збільшується при збільшенні вмісту іонів Ce^{3+} в нанокристалах. Показано, що введення домішкових іонів, а також попереднє опромінення нанокристалів випромінюванням з довжинами хвиль в діапазоні, що відповідає переходам з перенесенням заряду ($\text{Ce}^{4+}\text{-O}^{2-}$), приводить до одночасного збільшення інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції нанокристалів та посилення їх антирадикальної активності.
 8. Вперше показано можливість реалізації розкладення перекису водню у режимі довготривалих осциляцій при значеннях концентрацій окисника, за яких у процесах взаємодії з перекисом водню задіяні майже всі каталітичні сайти $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$ на поверхні нанокристала та виявлена ключова роль концентрації окисника, температури та значення рН розчину у виникненні осциляцій валентності іонів $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ та їх синхронізації.
 9. Вперше показано здатність нанокристалів CeO_{2-x} до каталітичного розкладення гіпохлорит-аніонів (ClO^-) та встановлено визначальну роль комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$ на поверхні нанокристалів у цьому процесі. Виявлено, що процес каталітичного розкладення гіпохлорит-аніонів супроводжується накопиченням іонів кисню нанокристалом з послідовним вивільненням кисню після закінчення процесу розкладення.
 10. Показано можливість використання нанокристалів оксиду церію для визначення концентрації перекису водню у водних розчинах. Отримано люмінесцентні сенсори на основі нанокристалів оксиду церію, які мають лінійний відгук в широкому діапазоні концентрацій перекису водню у розчинах.

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ РОБІТ

1. Formation of luminescent centers in CeO₂ nanocrystals / A. Masalov, O. Viagin, P. Maksimchuk, V. Seminko, I. Bespalova, A. Aslanov, Yu Malyukin, and Yu Zorenko // **Journal of Luminescence**. – 2014. – V. 145, № 1. – P. 61-64. **Q1**
2. Defect and intrinsic luminescence of CeO₂ nanocrystals / V. Seminko, P. Maksimchuk, I. Bespalova, A. Masalov, O. Viagin, E. Okrushko, N. Kononets, Yu. Malyukin // **Physica Status Solidi (b)**. – 2017. – V. 254. – P. 1600488:1-6. **Q2**
3. Yu.Malyukin, V. Klochkov, P. Maksimchuk, V. Seminko, N. Spivak Oscillations of Cerium Oxidation State Driven by Oxygen Diffusion in Colloidal Nanoceria (CeO_{2-x}) // **Nanoscale Research Letters** – 2017. – V. 12. – P. 566-571. **Q2**
4. Limitations of Self-Regenerative Antioxidant Ability of Nanoceria Imposed by Oxygen Diffusion/ Y. Malyukin, P. Maksimchuk, V. Seminko, E. Okrushko and N. Spivak // **The Journal of Physical Chemistry C**. – 2018. – Vol. 122, №28. – P. 16406–16411. **Q1**
5. Hydrogen peroxide sensing using Ce³⁺ luminescence of cerium oxide (CeO_{2-x}) nanoparticles / Y.Malyukin, V. Seminko, P. Maksimchuk, E. Okrushko, O. Sedyh and Y. Zorenko // **Optical Materials**. – 2018. – Vol. 85. – P. 303-307. **Q2**
6. Oxidation-reduction processes in CeO_{2-x} nanocrystals under UV irradiation / V. K. Klochkov, Yu.V. Malyukin, G.V. Grygorova, O.O. Sedyh, N.S. Kavok, V.V. Seminko, V.P. Semynozhenko // **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** – 2018. – V. 364. – P. 282-287. **Q2**
7. Catalytic Decomposition of Hypochlorite Anions by Ceria Nanoparticles Visualized by Spectroscopic Techniques / V. Seminko, P. Maksimchuk, G. Grygorova, O. Avrunin, V. Semenets, V. K. Klochkov, Yu.V. Malyukin // **Journal of Physical Chemistry C** - 2019. – V. 123 (33). – P. 20675–20681. **Q1**
8. Wavelength-Selective Photoreduction of Colloidal CeO_{2-x} Nanocrystals / V. Seminko, P. Maksimchuk, O. Avrunin, V. Semenets, Yu.V. Malyukin // **Physica Status Solidi (b)**. – 2019. – V. 256. – P.1900325:1-7. **Q2**
9. Influence of size of CeO₂ nanocrystals on the processes of vacancies formation determined by spectroscopic techniques / P.O. Maksimchuk, V.V. Seminko, I.I. Bespalova, A.A. Masalov // **Functional Materials**. – 2014. – V. 21, № 3. – P. 254-259. **Q3**
10. Role of shallow electronic traps formed by oxygen vacancies in formation of luminescent properties of CeO_{2-x} nanocrystals / P.O. Maksimchuk, V.V. Seminko, I.I. Bespalova, A.A. Masalov // **Functional Materials**. – 2014. – V. 21, № 2. – P. 152-157. **Q3**
11. Structural rearrangement and change of cerium valence in cerium dioxide (CeO₂) nanocrystals / Yu.I. Boyko, V.V. Seminko, P.O. Maksimchuk, Yu.V. Malyukin // **Functional Materials**. – 2016. – 23. – C. 202-205. **Q3**
12. Low-temperature spectroscopy of optical centers in cerium-yttrium (Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}) and cerium-zirconium (Ce_{1-x}Zr_xO₂) oxides / E.N. Okrushko, V.V. Seminko, P.O. Maksimuchuk, I.I. Bespalova, N.V. Kononets, O.G. Viagin, Yu.V. Malyukin // **Low Temperature Physics**. – 2017. – Vol. 43. – P. 636–640. **Q3**

13. Formation of oxygen vacancies in ceria-zirconia nanocrystals studied by spectroscopic techniques / E.N. Okrushko, V.V. Seminko, P.O. Maksimchuk, I.I. Bespalova, Yu.V. Malyukin // **Functional Materials**. – 2018. – Vol. 25, №3. – P. 439–444. **Q3**
14. Interaction of oxyhalide anions with Ce^{3+} ions and CeO_{2-x} nanoparticles in water solutions / V. Seminko, P. Maksimchuk, G. Grygorova, O. Sedyh, A. Aslanov, O. Avrunin, V. Semenets, Yu. Malyukin. // **Functional Materials** - 2019. – V. 26. – P. 466-471. **Q3**
15. Improving $\cdot OH$ scavenging properties of nanoceria by doping and pre-irradiation / V.V. Seminko, P.O. Maksimchuk, O.O. Sedyh, A.V. Aslanov, Yu.V. Malyukin // **Functional Materials** - 2020. – V. 27. – P. 6-11. **Q3**
16. Luminescence of F^0 centers in CeO_2 nanocrystals / V. V. Seminko, P.O. Maksimchuk, N. V. Kononets, E.N. Okrushko, I.I. Bespalova, A. A. Masalov, Yu. V. Malyukin and Yu.I.Boyko // **Вестник ХНУ**. – 2016. – 24. – С. 21-24.
17. Spectroscopic properties of nanoceria allowing visualization of its antioxidant action / V. Seminko, A. Masalov, P. Maksimchuk, V. Klochkov, I. Bespalova, O. Viagin, and Yu. Malyukin // **Nanomaterials for Security**. – 2016. – P. 149-157.
18. Influence of Zr-doping on the luminescence properties of ceria nanocrystals / E. Okrushko, V. Seminko, P. Maksimchuk, I. Bespalova, N. Kononets, A. Puzan, Yu. Malyukin // **Nanomaterials: Application & Properties. International Conference**. – 2016. – P. 02NAESP02:1-3.
19. Luminescence centres in stoichiometric and non-stoichiometric CeO_2 nanocrystals / P.O. Maksimchuk, A.A. Masalov, I.I. Bespalova, O.G. Viagin, V.V. Seminko, N.V. Kononets, A.V. Aslanov, Yu.V. Malyukin // **3rd International conference «Nanotechnologies» (NANO-14), 20-24 October 2014: book of abstracts** – Tbilisi (Georgia), 2014. – P.77-78.
20. CeO_{2-x} nanocrystals as luminescent probes for detection of reactive oxygen species / V.V. Seminko, I. Yu. Ropakova, A.A. Masalov, P.O. Maksimchuk, Yu.V. Malyukin // **Ukrainian Conference with international participation «Chemistry, Physics and Technology of Surface»**, May 13-15, 2015, Kyiv, p. 181.
21. Structure and mechanisms of redox-active properties of CeO_2 nanocrystals / A.Masalov, V. Klochkov, N. Kavok, P. Maksimchuk, V. Seminko, N. Spivak, Yu. Malyukin // **Ukraine-Germany Symposium**, Kyiv, 21-25 September 2015, p.174
22. New luminescent probes for ROS detection based on CeO_{2-x} nanocrystals / V.V. Seminko, I. Yu. Ropakova, A.A. Masalov, P.O. Maksimchuk, I. I. Bespalova, Yu.V. Malyukin. // **XXI Galyna Puchkovska International School-Seminar «Spectroscopy of Molecules and Crystals (ISSMC'2015)**, Mukachevo, September 27 – October 4, 2015, p.216.
23. The effect of oxygen stoichiometry and nanocrystal size on the luminescence properties of CeO_2 nanocrystals / I. Ropakova, P. Maksimchuk, A. Masalov, I. Bespalova, O. Viagin, V. Seminko, N. Kononets, A. Aslanov, Yu. Malyukin. // **XXI Galyna Puchkovska International School-Seminar «Spectroscopy of Molecules and Crystals (ISSMC'2015)**, Mukachevo, September 27 – October 4, 2015, p.244.

24. Luminescence of F-centers in CeO_{2-x} nanocrystals / N. V. Kononets, V. V. Seminko, P. O. Maksimchuk, E. N. Okrushko, A. A. Masalov, I. I. Bespalova, A.V. Aslanov, Yu.V.Malyukin // **4th International Conference “Nanotechnologies” Nano – 2016**, Tbilisi, Georgia, October 24 – 27, 2016, p. 107.
25. Luminescence properties of redox active $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ nanoparticles / E. N. Okrushko, V. V. Seminko, P. O. Maksimchuk, I. I. Bespalova, N. V. Kononets, Yu.V.Malyukin // **4th International Conference “Nanotechnologies” Nano – 2016**, Tbilisi, Georgia, October 24 – 27, 2016, p. 160.
26. ROS - sensitive luminescence of cerium dioxide nanocrystals / V. V. Seminko, P. O. Maksimchuk, E. N. Okrushko, N. V. Kononets, I. I. Bespalova, A. A. Masalov, Yu.V.Malyukin // **4th International Conference “Nanotechnologies” Nano – 2016**, Tbilisi, Georgia, October 24 – 27, 2016, p. 186.
27. Luminescence centers in Zr-doped ceria nanocrystals / E.N. Okrushko, V.V. Seminko, P.O. Maksimchuk, I.I. Bespalova, N.V. Kononets, O.G. Viagin, Yu.V.Malyukin // **Book of abstracts of 18th International Conference on Luminescence (ICL-2017)**. – Brazil, August– September, 2017. – P. P.1.4.
28. Optical Centers of Different Types in Zr^{4+} - and Y^{3+} - Doped Ceria Nanocrystals / E. Okrushko, V.Seminko, P. Maksimchuk, I. Bespalova, Yu. Malyukin // **XXIII Galyna Puchkovska International School-Seminar «Spectroscopy of Molecules and Crystals (ISSMC’2017)»**, 20-25 September, 2017: book of abstract. – Kyiv, Ukraine, 2017. – P. 140.
29. Luminescence of Ce^{3+} ions and F-centers in mixed $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ nanocrystals / E.N. Okrushko, V.V. Seminko, P.O. Maksimchuk, I.I. Bespalova, N.V. Kononets, Yu.V.Malyukin // **VIII International Conference for Professionals and Young Scientists «Low Temperature Physics (ICPYS LTP 2017)»**, 29 May - 2 June, 2017: book of abstract. – Kharkov, Ukraine, 2017. – P. 141.
30. ROS-sensitive luminescence of Ce^{3+} ions in nanoceria allowing visualization of its antioxidant action by spectroscopic techniques / V.V. Seminko, P.O. Maksimchuk, N.V. Kononets, E.N. Okrushko, I. Bespalova, Yu.V. Malyukin // **Book of abstracts of the International Summer School “Nanotechnology: from fundamental research to innovations”**. – Migove-Chernivtsi region (Ukraine), 19-26 August, 2017. – P. 65.
31. Sensing reactive oxygen species using Ce^{3+} luminescence of cerium dioxide nanocrystals / V.V. Seminko, P.O. Maksimchuk, I.I. Bespalova, E.N. Okrushko, N.V. Kononets, Yu.V.Malyukin. // **Book of abstracts of the 5th International Conference «NANOBIOPHYSICS: Fundamental and Applied Aspects (NBP’2017)»**. – Kharkov (Ukraine), 2-5 October 2017. – P. 59.
32. Динамика регенерации антиоксидантных характеристик нанокристаллического оксида церия в зависимости от температуры и размера нанокристаллов / В.В. Семинько, Е.Н. Окрушко, П.О. Максимчук, Ю.В. Малюкин // **International school-seminar for young scientists "Functional materials for technical and biomedical applications"**. – Martove-Kharkiv region (Ukraine), 5-8 September, 2018. – P. 11.

АНОТАЦІЯ

Семінко В.В. Дефектна структура, механізми релаксації електронних збуджень та антиоксидантна активність нанокристалів CeO_{2-x} . – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників та діелектриків. – Інститут монокристалів НАН України, Харків, 2020.

У дисертаційній роботі за допомогою методів оптичної спектроскопії досліджено механізми формування дефектних центрів в нанокристалах оксиду церію (CeO_{2-x}) та змішаних оксидів ($\text{CeO}_2 - \text{Re}_2\text{O}_3$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$), $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) і виявлено вплив дефектної структури на механізми антиоксидантної активності нанокристалів, а також показано можливі шляхи керування як дефектною структурою, так і антиоксидантними властивостями нанокристалів. Виявлено кілька типів дефектних центрів (комплекси $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$, F^0 та F^+ -центри), співвідношення вмісту яких в нанокристалах оксиду церію залежить від середовища термічної обробки, розміру нанокристалів, наявності та концентрації домішкових іонів. Показано, що наявність $5d \rightarrow 4f$ люмінесценції іонів Ce^{3+} в нанокристалах CeO_{2-x} відкриває можливість контролювати процеси взаємодії АФК з нанокристалом CeO_{2-x} . Встановлено, що здатність нанокристалів CeO_{2-x} до відновлення своїх антиоксидантних характеристик при взаємодії з АФК пов'язана з процесами накопичення та вивільнення кисню нанокристалом. Виявлено роль дефектної структури поверхні нанокристалів оксиду церію (наявність комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$, $\text{Re}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$, іонів $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) в нейтралізації різних типів активних форм кисню та показано можливість покращення антиоксидантних властивостей нанокристалів шляхом їх лазерного опромінення. Показано можливість створення сенсорів активних форм кисню на основі нанокристалів CeO_{2-x} з одночасною здатністю до нейтралізації АФК та детектування концентрації АФК у водному розчині.

Ключові слова: оксид церію, дефектна структура, кисневі вакансії, люмінесценція, активні форми кисню.

АННОТАЦИЯ

Семинько В.В. Дефектная структура, механизмы релаксации электронных возбуждений и антиоксидантная активность нанокристаллов CeO_{2-x} . - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.10 - физика полупроводников и диэлектриков. - Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, 2020.

В диссертационной работе при помощи методов оптической спектроскопии исследованы механизмы формирования дефектных центров в нанокристаллах оксида церия и смешанных оксидов и выявлено влияние дефектной структуры на механизмы антиоксидантной активности нанокристаллов, а также показаны возможные пути управления как дефектной структурой, так и антиоксидантными свойствами нанокристаллов. Выведено несколько типов дефектных центров (комплексы $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$, F^0 - и F^+ -центры), соотношение содержания которых

в нанокристаллах оксида церия зависит от среды термической обработки, размера нанокристаллов, наличия и концентрации примесных ионов. Показано, что наличие $5d \rightarrow 4f$ люминесценции ионов Ce^{3+} в нанокристаллах оксида церия открывает возможность контролировать процессы взаимодействия активных форм кислорода с нанокристаллами CeO_{2-x} . Установлено, что способность нанокристаллов CeO_{2-x} восстанавливать свои антиоксидантные характеристики при взаимодействии с активными формами кислорода связана с процессами накопления и высвобождения кислорода нанокристаллами. Выявлена роль дефектной структуры поверхности нанокристаллов оксида церия (наличие комплексов $Ce^{3+} - V_o - Ce^{3+}$, $Re^{3+} - V_o - Ce^{3+}$, ионов Ce^{3+} / Ce^{4+}) в нейтрализации различных типов АФК и показана возможность улучшения антиоксидантных свойств нанокристаллов при помощи их лазерного облучения. Показана возможность создания сенсоров активных форм кислорода на основе нанокристаллов CeO_{2-x} с одновременной способностью к нейтрализации АФК и детектированию концентрации АФК в водном растворе.

Ключевые слова: оксид церия, дефектная структура, кислородные вакансии, люминесценция, активные формы кислорода.

ABSTRACT

Seminko V.V. Defect structure, mechanisms of relaxation of electronic excitations, and antioxidant activity of CeO_{2-x} nanocrystals. - The manuscript.

The thesis for the degree of Doctor of Physics and Mathematics, specialty 01.04.10 - Physics of Semiconductors and Dielectrics. - Institute of Single Crystals of NAS of Ukraine, Kharkiv, 2020.

In the thesis the methods of optical spectroscopy were used to study the mechanisms of formation of defect centers in cerium oxide nanocrystals and mixed oxides. The influence of defect structure on the mechanisms of antioxidant activity of nanocrystals was revealed, and possible ways to control both the defect structure and antioxidant properties of nanoparticles were shown. Several types of defect centers ($Ce^{3+} - V_o - Ce^{3+}$ complexes, F^0 - and F^+ -centers) were observed, the ratio of which in cerium oxide nanocrystals depends on the atmosphere of heat treatment, the size of the nanocrystals, and concentration of impurity ions.

The content of Ce^{3+} ions in nanocerium increases significantly at incorporation of both non-isovalent (Y^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}) or smaller (Zr^{4+}) ions into ceria lattice. For CeO_2 - ZrO_2 nanocrystals as well as for ceria nanocrystals, $Ce^{3+} - V_o - Ce^{3+}$ complexes, and F^0 centers are the most common defects, while for $CeO_2 - Re_2O_3$ ($Re = Y, Eu, Tb$) nanocrystals at high concentrations of doped ions the $Re^{3+} - V_o - Ce^{3+}$ complexes prevail. The incorporation of doped ions and decrease of the nanocrystal size allow obtaining the concentrations of Ce^{3+} ions as high as 30-35 at. %.

$5d \rightarrow 4f$ luminescence of Ce^{3+} ions in CeO_{2-x} nanocrystals opens the possibility of controlling the interaction of reactive oxygen species with ceria nanocrystals. Using this approach was found that the ability of CeO_{2-x} nanoparticles to recover their antioxidant characteristics after interaction with reactive oxygen species is associated with a process of accumulation and release of oxygen by ceria nanoparticles. ROS-nanocerium

interaction leads to $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ oxidation accompanied by quenching of Ce^{3+} luminescence of nanoceria, and after ROS decomposition the recovery of initial Ce^{3+} luminescence intensity occurs with sufficient time delay (up to few days). The role of oxygen transport within ceria nanoparticles in regeneration of antioxidant properties of nanoceria after interaction with an oxidant was determined. Involvement of oxygen diffusion into recovery of nanoceria antioxidant properties hampers the redox activity of ceria nanoparticles making it size- and temperature-dependent. The accumulation of oxygen for some nanocrystals proceeds via single-file diffusion, and at high temperatures and high oxidant concentrations the long-lasting oscillations of $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ratio were observed.

The antioxidant activity of ceria and ceria-based mixed ($\text{CeO}_2 - \text{Re}_2\text{O}_3$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$), $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) colloidal nanoparticles depends strongly on the temperature, size of nanoparticle, type and concentration of doped ions, and laser irradiation. The key role of $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$ complexes in H_2O_2 decomposition by ceria-based nanoparticles was revealed. While for $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ nanoparticles the rate of H_2O_2 decomposition was higher than in CeO_{2-x} nanoparticles, for other mixed nanocrystals the sufficient slowing-down of H_2O_2 decomposition was observed. This effect was explained by the main role of $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$ complexes in the processes of hydrogen peroxide decomposition, which role is similar to the role of active sites of enzymes. The number of $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$ complexes increases at Zr^{4+} incorporation due to increase of the content of oxygen vacancies, but decreases at incorporation of isovalent ions ($\text{Y}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) leading thereby to higher or lower rate of H_2O_2 decomposition, respectively. On the contrary, for hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) and superoxide anions (O_2^-) the antiradical activity of ceria nanoparticles is determined not by the content $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$ complexes, but merely by $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ratio on the nanoceria surface. The continuous laser irradiation with specific wavelengths leads to formation of additional oxygen vacancies, and so, of additional $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$ complexes providing better antioxidant activity of pre-irradiated ceria nanoparticles.

Finally, a new application of nanoceria as a luminescent sensor of hydrogen peroxide concentration in water solutions was found. Hydrogen peroxide sensing was based on the reversible shift of $\text{Ce}^{3+}\leftrightarrow\text{Ce}^{4+}$ balance in ceria nanoparticles as a result of nanoceria-oxidant interaction. Intensity of $5d\rightarrow 4f$ luminescence of Ce^{3+} ions in nanoceria decreases at increase of hydrogen peroxide concentration in water solutions and, the dependence of Ce^{3+} luminescence intensity on HP concentration is linear in semi-log coordinates. So, this nanoparticles presents a new type of antioxidants with ability both to scavenge reactive oxygen species and to visualize the change in ROS concentration during this process.

Key words: cerium oxide, defective structure, oxygen vacancies, luminescence, reactive oxygen species.