

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
Фізичний факультет
Кафедра фізики кристалів

«Допущено до захисту»

Оцінка « _____ »

В.о. зав. кафедри фізики кристалів: Голова ЕК: член-кореспондент НАН
академік НАН України, доктор України, доктор фіз.-мат. наук,
технічних наук, професор, директор заступник директора Інституту
Інституту сцинтиляційних матеріалів сцинтиляційних матеріалів НАН
НАН України України

Гриньов Б. В. _____

Сорокін О. В. _____

14 червня 2024 р.

21 червня 2024 р.

Орєхова Єва Денисівна

**Керування редокс-характеристиками нанокристалів оксиду церію за
допомогою УФ-опромінення**

Кваліфікаційна робота на здобуття освітнього
ступеня «Бакалавр» за спеціальністю
104 – «фізика та астрономія»
освітньо-професійна програма «фізика»

Науковий керівник – кандидат фіз.-мат. наук
Богданов В. В.

Консультант – доктор фіз.-мат. наук Семінько В. В.

Рецензент – доктор фіз.-мат. наук Сорокін О. В.

Харків 2024

Анотація

Орехова Є.Д. Керування редокс-характеристиками нанокристалів оксиду церію за допомогою УФ-опромінення. - Рукопис.

Дипломна робота на здобуття освітньо-кваліфікаційного рівня «Бакалавр» за спеціальністю 104 – «фізика та астрономія». - Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2024.- 34 с. - Іл. 13. - Табл. 1.

Дипломна робота присвячена дослідженню впливу УФ-опромінення на редокс-характеристики нанокристалів оксиду церію (CeO_2). Було синтезовано нанокристали CeO_2 та досліджено їх редокс-характеристики до і після УФ-опромінення за допомогою різних методів аналізу. Отримані результати показали, що УФ-опромінення значно впливає на редокс-властивості нанокристалів CeO_2 , що може бути корисним для їх біомедичних застосувань.

Ключові слова: нанокристали, оксид церію, УФ-опромінення, редокс-властивості, антиоксиданти, синтез, наноматеріали.

Abstract

Orehova Y.D. Control of redox properties of cerium oxide nanocrystals using UV irradiation. - Manuscript.

Diploma thesis for obtaining the educational degree «Bachelor» in the field of training 104 - «physics and astronomy» educational and professional program - «physics». – Kharkiv National University named after V. N. Karazin, Kharkiv, 2024. – 34 p. - Fig. 13. - Table. 1.

This thesis is dedicated to investigating the influence of UV irradiation on the redox characteristics of cerium oxide (CeO_2) nanocrystals. CeO_2 nanocrystals were synthesized and their redox characteristics were examined before and after UV irradiation using various analytical methods. The results obtained indicate that UV

irradiation significantly affects the redox properties of CeO₂ nanocrystals, which may be beneficial for their biomedical applications.

Keywords: nanocrystals, cerium oxide, UV irradiation, redox properties, antioxidants, synthesis, nanomaterials.

Анотація	2
Перелік скорочень та умовних позначень	5
Вступ	6
1 Аналітичний огляд джерел	7
1.1 Наноматеріали та їх властивості	7
1.2 Оксид церію: властивості та застосування	8
1.3 Редокс-характеристики нанокристалів	10
1.4 Вплив УФ-опромінення на наноматеріали	12
2 Матеріали та методи досліджень	14
2.1 Синтез нанокристалів оксиду церію	14
2.2 Методи УФ-опромінення	17
2.3. Методи аналізу редокс-характеристик	19
3 Результати та їх аналіз	20
3.1 Залежність редокс-характеристик від параметрів УФ-опромінення	20
3.2 Механізми змін редокс-характеристик	24
3.3 Порівняння з літературними даними	29
Висновки	32
Список використаних джерел	33

Перелік скорочень та умовних позначень

УФ – ультрафіолетовий

CeO₂ – оксид церію

Вступ

Актуальність теми дослідження:

Нанокристали оксиду церію (CeO_2) привертають значну увагу дослідників завдяки їх унікальним редокс-властивостям, які роблять їх перспективними для використання в каталізі, збереженні енергії, медичних застосуваннях та сенсорних технологіях. Вплив ультрафіолетового (УФ) опромінення на редокс-характеристики нанокристалів CeO_2 є важливою областю дослідження, яка може призвести до вдосконалення цих матеріалів для конкретних застосувань.

Мета і задачі дослідження:

Метою даної роботи є дослідження впливу УФ-опромінення на редокс-характеристики нанокристалів оксиду церію. Задачі дослідження включають:

1. Синтез нанокристалів CeO_2 .
2. Проведення УФ-опромінення синтезованих нанокристалів.
3. Аналіз змін редокс-характеристик нанокристалів до і після УФ-опромінення.
4. Порівняння отриманих результатів з літературними даними.

Об'єкт дослідження: нанокристали оксиду церію.

Предмет дослідження: вплив УФ-опромінення на редокс-характеристики нанокристалів оксиду церію.

Методи дослідження:

У роботі використовувалися методи синтезу нанокристалів, методи УФ-опромінення та різні методи аналізу редокс-характеристик.

1 Аналітичний огляд джерел

1.1 Наноматеріали та їх властивості

Наноматеріали – це матеріали, розміри частинок яких знаходяться в діапазоні 1-100 нанометрів. Вони характеризуються унікальними фізико-хімічними властивостями, що виникають через їх високу питому поверхню та квантові ефекти. Ці властивості включають підвищену реакційну здатність, механічну міцність, електропровідність та оптичні властивості.

Основними характеристиками наноматеріалів є висока питома поверхня, яка значно збільшує активність наночастинок, а також квантові розмірні ефекти, що впливають на їх електричні властивості. Наприклад, питома поверхня наночастинок може досягати 100-500 м²/г, що значно більше порівняно із звичайними матеріалами, які мають питому поверхню 1-10 м²/г.

Наноматеріали демонструють високу механічну міцність, яка перевищує міцність традиційних матеріалів. Це робить їх перспективними для використання у високонавантажених конструкціях.

Електропровідність наноматеріалів також може бути значно вищою, особливо для металевих наночастинок. Це відкриває можливості для їх застосування в електроніці, де необхідна висока провідність.

Оптичні властивості наноматеріалів змінюються завдяки квантовим ефектам, що дозволяє створювати нові матеріали з унікальними спектральними характеристиками. Це важливо для розробки нових оптичних пристроїв і сенсорів.

1.2 Оксид церію: властивості та застосування

Прикладом наноматеріалу є оксид церію (CeO_2), який має унікальні фізико-хімічні властивості, що роблять його корисним у багатьох галузях. Оксид церію характеризується високою стабільністю в окисних та відновлювальних умовах і здатністю до оборотної зміни валентності Ce^{4+} до Ce^{3+} , що забезпечує його редокс-властивості. [1]

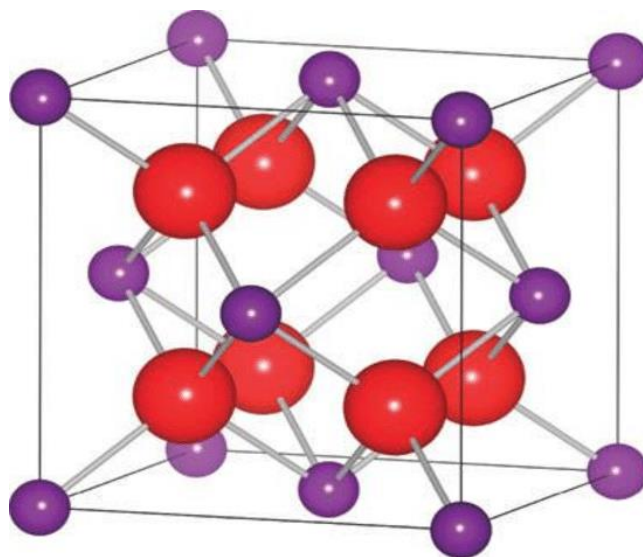


Рисунок 1.1 – Структура CeO_2 . [2]

Цей матеріал має кристалічну структуру фторитного типу (див. рис. 1.1), що сприяє його високій стабільності та редокс-активності. Він також має високу питому поверхню у нанокристалічній формі, що робить його ефективним каталізатором, фотокаталізатором в очищенні води, а також біомедичним антиоксидантом. [3]

Причина успішного використання церію в каталізі і особливо в трикомпонентних каталізаторах пов'язана з його здатністю піддаватися легкому, швидкому та зворотньому відновленню до субстехіометричних фаз. При поглинанні і виділенні кисню в залежності від змін стехіометричного складу вихідного потоку, церій безперервно і швидко піддається циклам відновлення та

окислення, при цьому його кисневий склад чергується між CeO_2 та CeO_{2-x} . Ця характеристика називається здатністю до зберігання/вивільнення кисню або, у більш загальному сенсі, її називають окислювально-відновною поведінкою, яка враховує всі характеристики відновлення і окислення CeO_2 . [4]

Крім того, CeO_2 використовується в електроніці для виготовлення конденсаторів та паливних елементах для поліпшення провідності іонного кисню. Висока стабільність та здатність до відновлення та окислення роблять CeO_2 одним з найбільш перспективних матеріалів для різних технологічних застосувань.

1.3 Редокс-характеристики нанокристалів

Нанокристали оксиду церію (CeO_2) мають унікальні редокс-характеристики завдяки здатності змінювати валентність церію між Ce^{4+} і Ce^{3+} . Збільшення кількості кисневих вакансій (див. рис. 1.2) у структурі нанокристалів CeO_2 сприяє підвищенню їх редокс-активності.

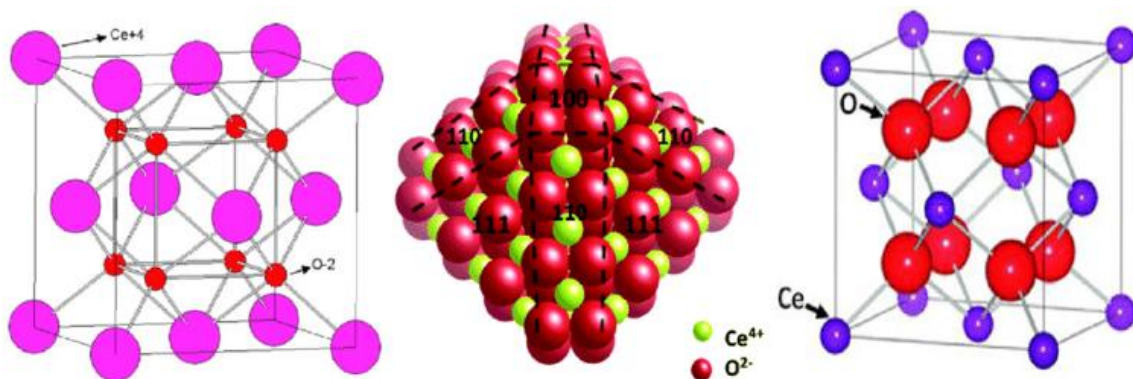


Рисунок 1.2 – Схематичне зображення структури CeO_2 з кисневими вакансіями та іонами Ce^{3+} . [5]

Умови рівноваги для Ce^{3+} і Ce^{4+} :



Метод циклічної вольтамперометрії використовується для вимірювання редокс-потенціалу нанокристалів, що дозволяє оцінити ефективність матеріалу у редокс-реакціях. Нанокристали CeO_2 широко використовуються як каталізатори завдяки їх високій редокс-активності.

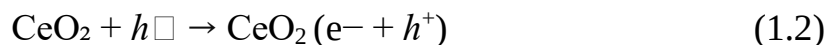
Дослідження показали, що редокс-потенціал CeO_2 змінюється після УФ-опромінення, що впливає на його каталізаторні властивості. Нанокристали CeO_2 можуть використовуватися для зберігання водню завдяки їх здатності до зворотнього зв'язування та вивільнення кисню. Редокс-характеристики CeO_2

визначаються не лише внутрішньою структурою, але й наявністю поверхневих дефектів. Методи синтезу нанокристалів можуть впливати на їх редокс-властивості за рахунок контролю розміру та форми частинок. Перспективним напрямком є використання нанокристалів CeO_2 у біомедицині для регулювання окисно-відновного балансу в клітинах.

1.4 Вплив УФ-опромінення на наноматеріали

УФ-опромінення змінює фізико-хімічні властивості наноматеріалів через фотохімічні реакції, що впливають на їх структуру та склад. Нанокристали CeO_2 під впливом УФ-опромінення змінюють свої редокс-характеристики, що може бути використано для регулювання їх каталізаторних властивостей. Основні механізми впливу УФ-опромінення включають генерацію електронно-діркових пар та зміну концентрації поверхневих дефектів.

Формула фотогенерації електронно-діркової пари:



УФ-опромінення викликає зміни в кристалічній структурі та поверхневих властивостях нанокристалів CeO_{2-x} , збільшуючи кількість кисневих вакансій та активних кисневих видів. Ці зміни сприяють покращенню каталітичної активності нанокристалів у редокс-реакціях. Опромінення також впливає на розмір нанокристалів, їх морфологію та оптичні властивості, що підтверджується результатами різних методів аналізу.

При короткочасному УФ-опроміненні спостерігається підвищення редокс-активності нанокристалів. Збільшення потужності УФ-опромінення призводить до змін у валентних станах церію, підвищуючи його каталітичну активність.



Рисунок 1.3 – Ємність зберігання кисню каталізатора CeO_2 . [5]

Опромінення нанокристалів CeO_2 при різних довжинах хвиль УФ-світла дає змогу оптимізувати їх властивості для конкретних застосувань. Фотодисоціація молекул на поверхні нанокристалів під впливом УФ-світла змінює їх хімічну активність. Наноматеріали, оброблені УФ-опроміненням, можуть бути використані для створення нових високоефективних фотокаталізаторів (див. рис. 1.3). УФ-опромінення також застосовується для створення антибактеріальних покриттів на основі наноматеріалів. [6]

2 Матеріали та методи досліджень

2.1 Синтез нанокристалів оксиду церію

Для отримання водного колоїдного розчину нанокристалів CeO_{2-x} , 100 мл розчину CeCl_3 ($c = 0,002$ 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 NH_4OH і 0,6 мл H_2O_2 , розчин переливають в колбу зі зворотним холодильником і нагрівають протягом 5 годин за температури 100°C . В результаті отримують безбарвний прозорий розчин.

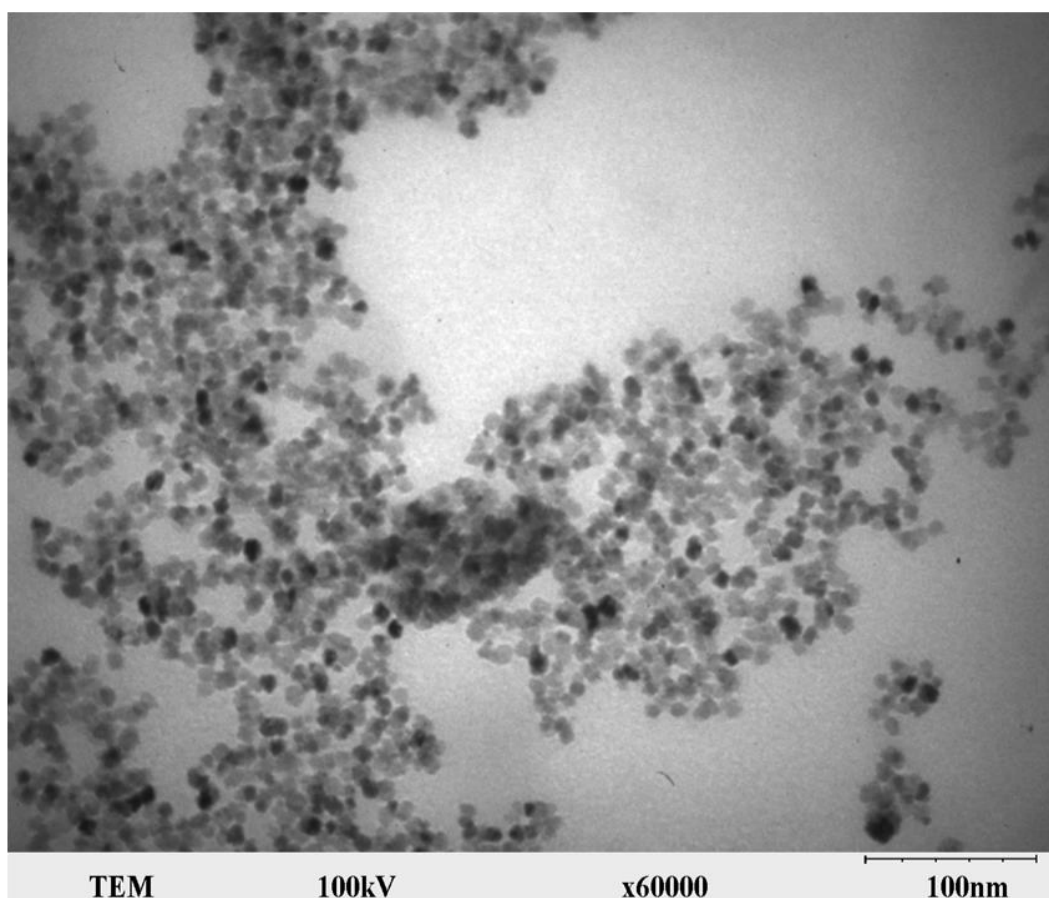


Рисунок 2.1 – ПЕМ зображення нанокристалів CeO_{2-x} отриманих методом колоїдного осадження з водних розчинів (середній розмір наночастинок ~ 10 нм).

Отриманий розчин упарюють в колбі роторного випарника під вакуумом за температури лазні 70 °С 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 очищення осаду повторюють тричі.

Після останньої стадії центрифугування до осаду додають розчин цитрату натрію в молярному співвідношенні $\text{CeO}_{2-x}/\text{Na}_3\text{Cit}$ як 1:1. Таким 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.

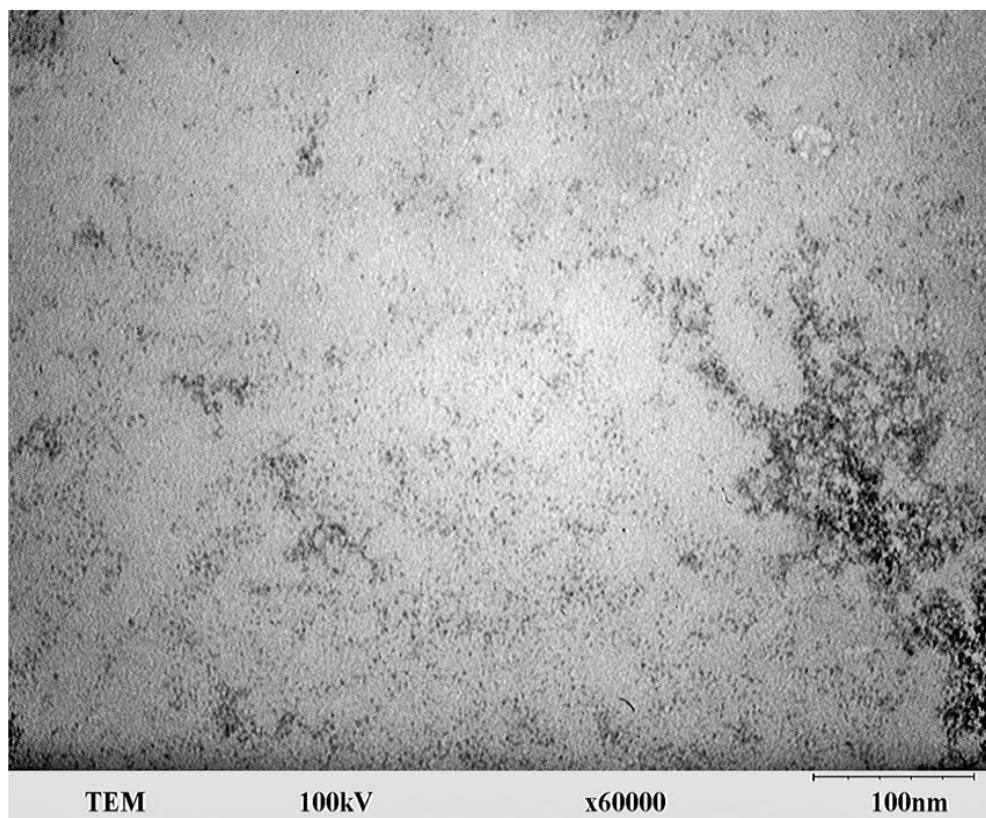


Рисунок 2.2 – ПЕМ зображення нанокристалів CeO_{2-x} отриманих методом колоїдного осадження з водних розчинів (середній розмір наночастинок ~ 2 нм).

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.

Формула синтезу CeO_2 :



2.2 Методи УФ-опромінення

УФ-опромінення наноматеріалів проводиться за допомогою джерел УФ-світла різної довжини хвиль. Використовуються лампи з довжинами хвиль 254 нм та 365 нм для дослідження впливу УФ-опромінення на нанокристали CeO_2 . Потужність УФ-опромінення може варіюватися від 10 до 100 мВт/см² в залежності від експериментальних умов. Час опромінення впливає на зміни у фізико-хімічних властивостях нанокристалів і може становити від кількох хвилин до кількох годин. УФ-опромінення проводиться у спеціальних камерах для забезпечення рівномірного розподілу світла. Зміни у властивостях нанокристалів після УФ-опромінення аналізуються за допомогою спектроскопічних методів. УФ-опромінення може використовуватися для модифікації нанокристалів, підвищуючи їх активність у фотокаталітичних процесах. УФ-опромінення також застосовується для створення антибактеріальних покриттів на основі наноматеріалів.

Вплив УФ-опромінення на редокс-характеристики нанокристалів CeO_2 був досліджений при різних параметрах опромінення. Було встановлено, що зміни в редокс-потенціалі і струмі залежать від довжини хвилі, потужності та часу опромінення.

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. 3.1). 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 випромінюванням фотона, або локалізуватися поблизу дефектів кристалічної ґратки, 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.

Для дослідження впливу УФ-опромінення на нанокристали CeO_2 використовувалися джерела широкосмугового УФ-випромінювання та лазерні джерела з різними довжинами хвиль (325 нм, 410 нм, 530 нм). Опромінення проводилося протягом години за різних інтенсивностей випромінювання.

Таблиця 2.1 – Параметри УФ-опромінення.

Довжина хвилі (нм)	Інтенсивність (мВт/см ²)	Час опромінення (хв)
325	10	60
410	15	60
530	20	60

Для з'ясування впливу попереднього ультрафіолетового опромінення на здатність нанокристалів оксиду церію знищувати $\cdot\text{OH}$ – 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 $\cdot\text{OH}$ -радикали. Як було показано в розділі 6, здатність наночастинок оксиду церію знищувати $\cdot\text{OH}$ – 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.

2.3. Методи аналізу редокс-характеристик

Редокс-характеристики водних розчинів нанокристалів оксиду церію досліджувалися при взаємодії з молекулами гідроксил-радикалів та супероксиданіонів. Для цього використовували люмінесцентні сенсори - кумарин та адреналін. Дослідження здатності нанокристалів до нейтралізації гідроксил-радикалів базувалося 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 рентгенівським випромінюванням протягом 30 хвилин, що супроводжувалось формуванням гідроксил-радикалів з води. Ці молекули потім взаємодіяли з молекулами кумарину, тоді як введення наночастинок пригнічувало цей процес. Для того, щоб встановити здатність нанокристалів оксиду церію до нейтралізації супероксиданіонів, було використано реакцію автоокиснення адреналіну до адренохрому. 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 – адренохрому. Адренохром, в свою чергу, характеризується наявністю інтенсивної флуоресценції з максимумом на 520 нм, що дає можливість використовувати методи оптичної спектроскопії для дослідження антирадикальної активності нанокристалів.

3 Результати та їх аналіз

3.1 Залежність редокс-характеристик від параметрів УФ-опромінення

Ефективність нанокристалів CeO_{2-x} та нанокристалів змішаних оксидів як антиоксидантів безпосередньо залежить від їх дефектної структури, а саме, від вмісту комплексів $\text{Ce}^{3+}-\text{V}_\text{o}-\text{Ce}^{3+}$ 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 $\text{Ce}^{3+}-\text{V}_\text{o}-\text{Ce}^{3+}$, зростання вмісту комплексів $\text{Ce}^{3+}-\text{V}_\text{o}-\text{Ce}^{3+}$ повинно посилювати антиоксидантну активність наночастинок, тоді як пришвидшення процесів виходу кисню з наночастинок повинно пришвидшувати відновлення вихідного вмісту комплексів $\text{Ce}^{3+}-\text{V}_\text{o}-\text{Ce}^{3+}$ в наночастинках після закінчення розкладання АФК.

Дослідження показали, що УФ-опромінення має значний вплив на редокс-характеристики нанокристалів оксиду церію. Після УФ-опромінення спостерігалось зниження потенціалу піку відновлення до -0.4 В, що свідчить про збільшення концентрації Ce^{3+} та утворення кисневих вакансій.

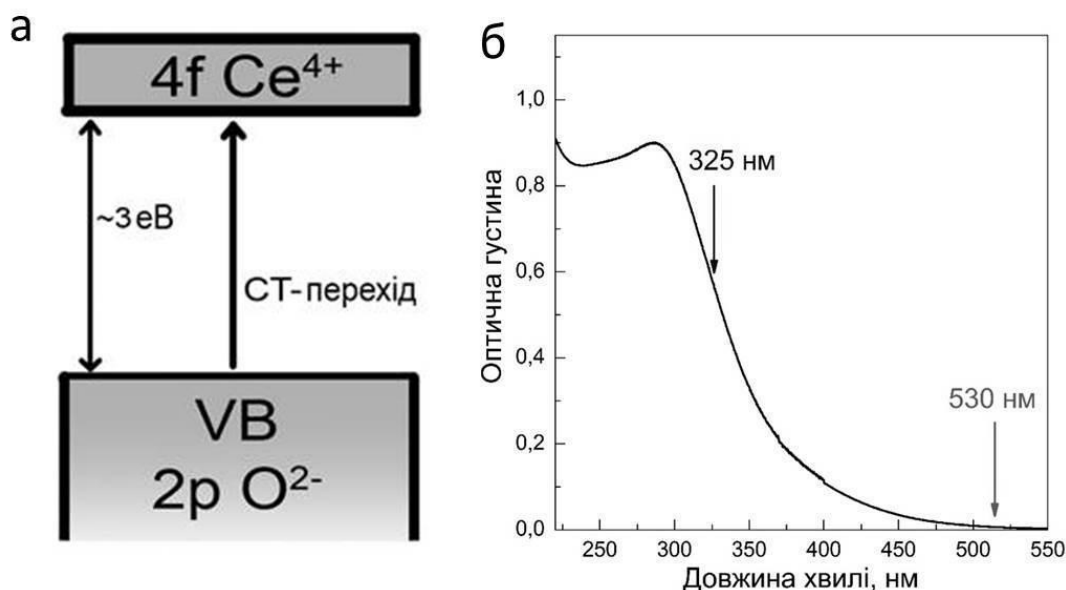


Рисунок 3.1 – Переходи з перенесенням заряду $O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$ на спрощеній схемі енергетичних рівнів оксиду церію (а) та на спектрах поглинання (б).

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.

Фотовідновлення нанокристалів спостерігалось 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. 5.1)), але було відсутнє при лазерному опроміненні з довжиною хвилі 530 нм, яка не потрапляє в зазначену смугу. Так само, швидкість зростання інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції залежала від інтенсивності лазерного опромінення, зростання інтенсивності опромінення очікувано приводило до зростання швидкості фотовідновлення (рис. 3.2).

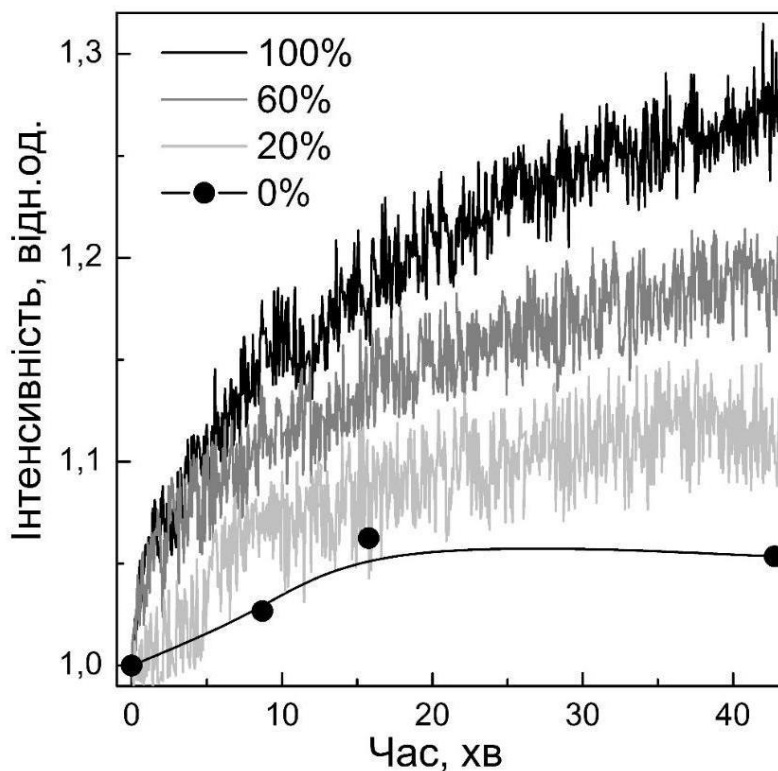
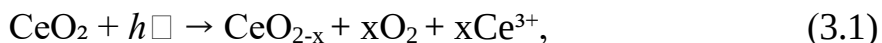


Рисунок 3.2 – Динаміка зміни інтенсивності смуги Ce^{3+} люмінесценції ($\lambda_{\text{ресстр}} = 430 \text{ нм}$) під час опромінення (джерело опромінення – He-Cd лазер, $\lambda = 325 \text{ нм}$).

Формула зміни редокс-стану під впливом УФ-опромінення:



де $h\nu$ – квант УФ-випромінювання, x – кількість вакансій кисню, що утворилися.

Результати показали, що збільшення інтенсивності та тривалості УФ-опромінення призводить до зростання концентрації кисневих вакансій і зміни редокс-потенціалу нанокристалів CeO_2 .

На рис. 3.3 (а) наведено спектри люмінесценції опромінених та неопромінених нанокристалів. Лазерне опромінення приводить до підвищення інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції в 1,2 рази, а кумариновий тест (зростання інтенсивності флуоресценції 7-гідроксикумарину) показав збільшення здатності знищувати $\cdot\text{OH}$ -радикали у опромінених зразків у 1,4 рази порівняно з неопроміненими.

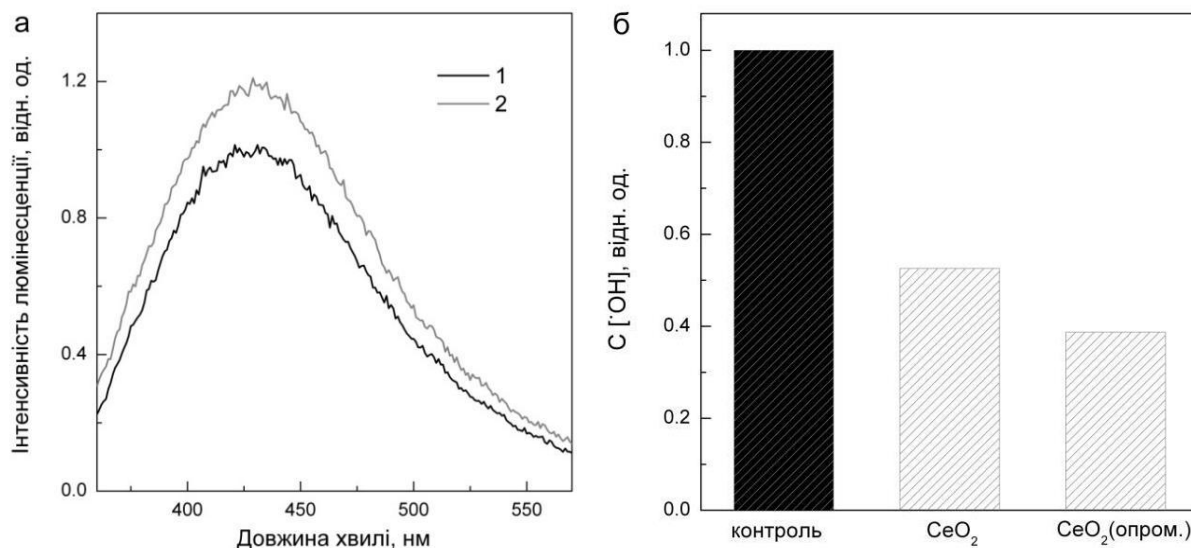


Рисунок 3.3 – а) Спектри люмінесценції нанокристалів CeO_{2-x} (2 нм) без попереднього опромінення (1) та попередньо опромінені (1,5 години) при $\lambda_{\text{зб.}} = 325$ нм (2); б) Концентрація $\cdot\text{OH}$ -радикалів у водних розчинах нанокристалів, опромінених рентгенівськими випромінюванням. Контрольний зразок - водні розчини без нанокристалів оксиду церію.

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

3.2 Механізми змін редокс-характеристик

Механізми змін редокс-характеристик нанокристалів CeO_2 під впливом УФ-опромінення включають генерацію електронно-діркових пар та зміну концентрації поверхневих дефектів.

Генерація електронно-діркових пар: УФ-опромінення створює електронно-діркові пари в нанокристалах CeO_2 . Електрони переходять до провідної зони, залишаючи дірки у валентній зоні.

Фотодисоціація поверхневих молекул: УФ-опромінення може викликати розрив хімічних зв'язків поверхневих молекул, що призводить до утворення кисневих вакансій (Vo) на поверхні нанокристалів.

Формула утворення кисневих вакансій:



Кисневі вакансії активують поверхневі атоми, збільшуючи їхню редокс-активність. Це підвищує здатність нанокристалів до каталізу та інших редокс-процесів.

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 спостерігалось поступове зростання інтенсивності Ce^{3+} люмінесценції (рис. 3.4), 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. 3.5).

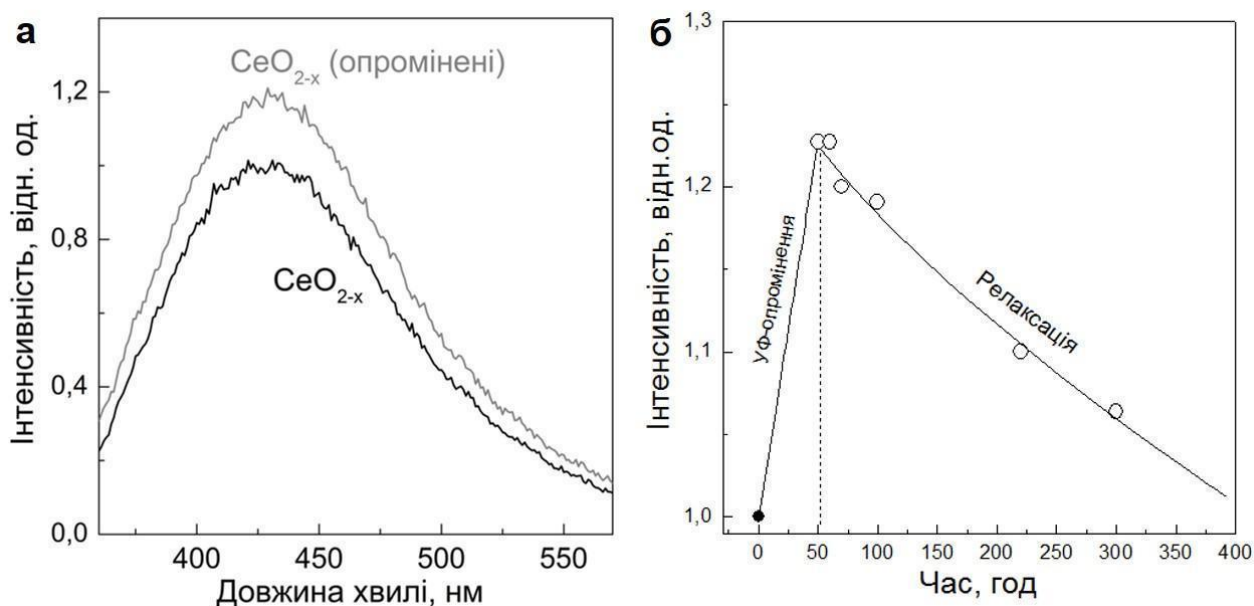


Рисунок 3.4 – а) Оборотна зміна смуги Ce^{3+} люмінесценції колоїдних розчинів наночастинок CeO_{2-x} (2 нм) при УФ-опроміненні б) Динаміка зміни інтенсивності смуги Ce^{3+} люмінесценції ($\lambda_{\text{реєстр}} = 430$ нм) під час опромінення / релаксації (джерело опромінення – ртутна лампа).

Ця спектральна зміна була оборотною, і після припинення опромінення з часом відбувся зворотний процес $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$, що займав 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.

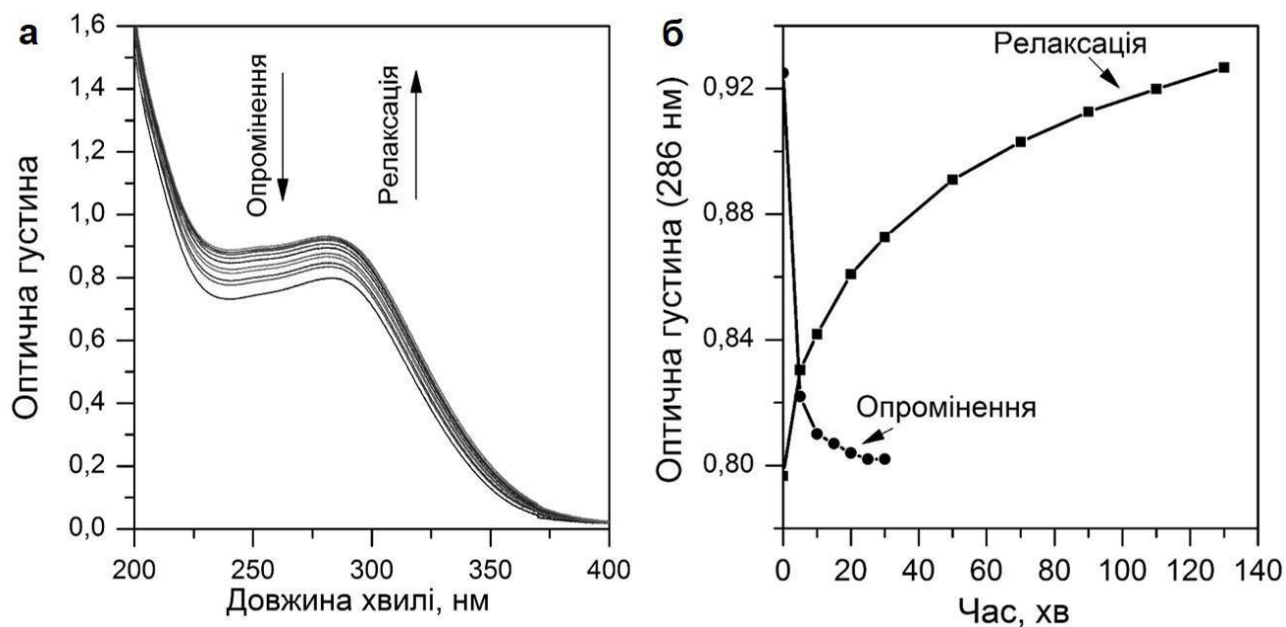


Рисунок 3.5 – а) Оборотна зміна смуги з перенесенням заряду ($O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$) на спектрах поглинання колоїдних розчинів наночастинок CeO_{2-x} (2 nm) при широкосмуговому УФ-опроміненні (джерело – ртутна лампа). б) Динаміка зміни інтенсивності смуги з перенесенням заряду ($\lambda_{реєстр} = 286$ nm) під час опромінення / релаксації (джерело опромінення – ртутна лампа).

Таким чином, опромінення нанокристалів CeO_{2-x} з довжиною хвилі, що відповідає переходам з перенесенням заряду ($O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$) 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 безвипромінювальної релаксації, говорить про те, що отримані комплекси є стабільними, що може, зокрема, відбуватися в тому випадку, коли опромінення супроводжується формуванням комплексів $Ce^{3+} - V_o - Ce^{3+}$, що приводить до стабілізації дефектів, отриманих при опроміненні.

В експерименті було досліджено вплив неопромінених та попередньо опромінених водних розчинів нанокристалів CeO_{2-x} на процеси автоокиснення адреналіну. На рис. 3.6 наведено динаміку зростання вмісту адренохрома (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.

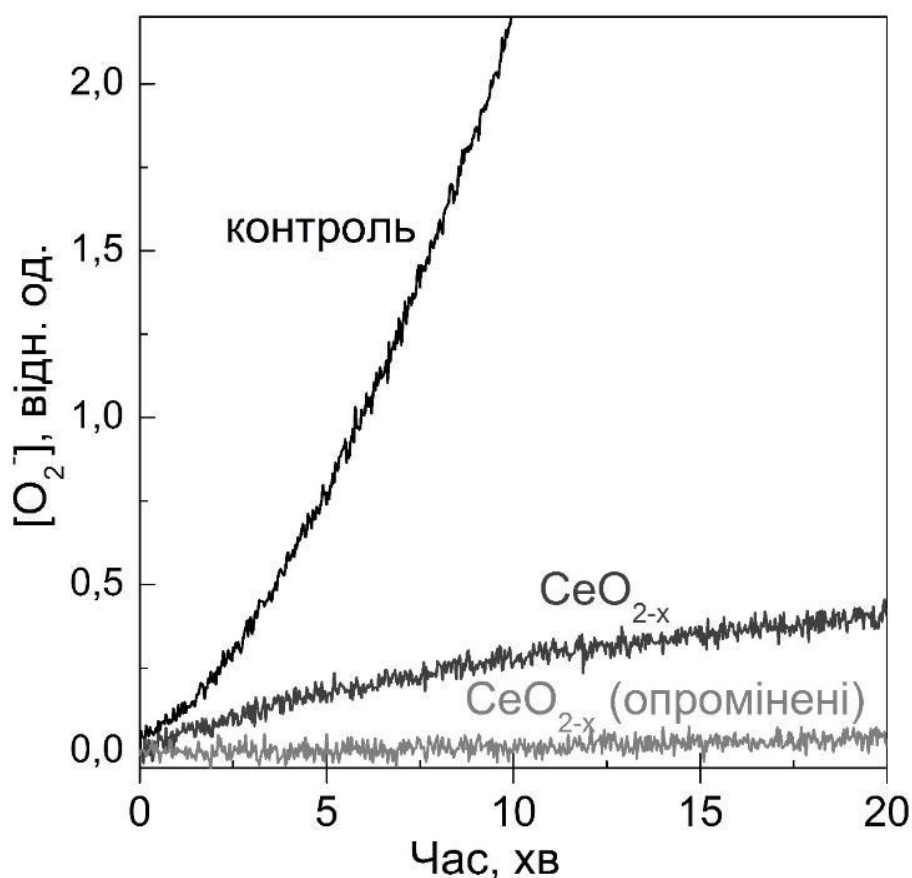


Рисунок 3.6 – Динаміка зміни концентрації супероксиданіонів (O_2^-) при додаванні нанокристалів CeO_{2-x} (2 нм), визначена за інтенсивністю флуоресценції адренохром (520 нм).

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^-) у водних розчинах. Загалом, нейтралізація супероксиданіонів може відбуватися двома можливими шляхами:



Проведені експерименти дають можливість надати перевагу механізму нейтралізації супероксиданіонів шляхом розкладання перекису водню нанокристалами оксиду церію у водних розчинах за допомогою селективного сенсора на перекис водніДФПФ (дифеніл-1-піренілфосфіну), 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.

3.3 Порівняння з літературними даними

Результати нашого дослідження узгоджуються з даними літератури, де також показано вплив УФ-опромінення на редокс-характеристики нанокристалів CeO_2 . Наприклад, у дослідженні [8] показано, що УФ-опромінення призводить до збільшення концентрації кисневих вакансій, що збігається з нашими спостереженнями.

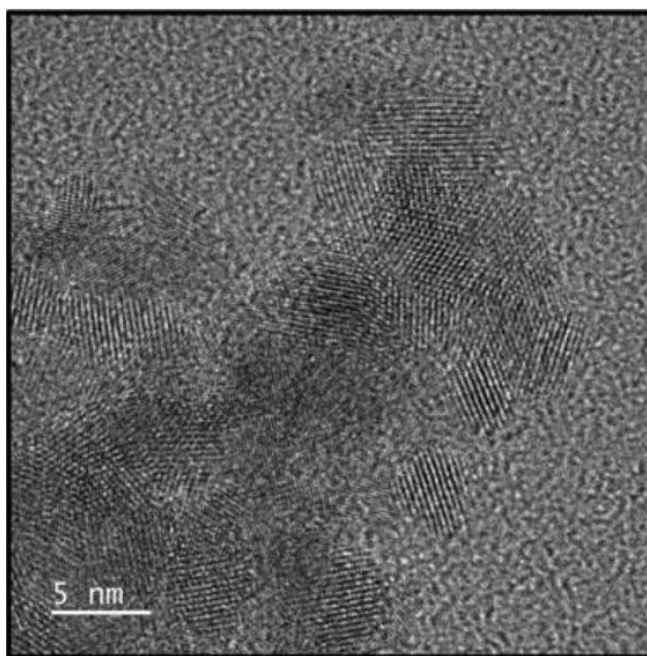


Рисунок 3.7 – ПЕМ-мікрофотографія опроміненого зразка CeO_2 . [9]

Вплив лазерного опромінення на утворення комплексів $\text{Ce}^{3+}-\text{V}_\text{o}-\text{Ce}^{3+}$ в структурі оксиду церію був показаний раніше в [10]. Автори зауважили, що опромінення порошків і плівок оксиду церію у вакуумній камері приводило до помітного збільшення інтенсивності люмінесценції, яка була приписана екситонам, захопленим комплексами $\text{Ce}^{3+}-\text{V}_\text{o}-\text{Ce}^{3+}$. 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 спостерігалось лише при лазерному опроміненні 325 нм, тоді як опромінення іншими довжинами хвиль не впливало на спектри. Було запропоноване 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.

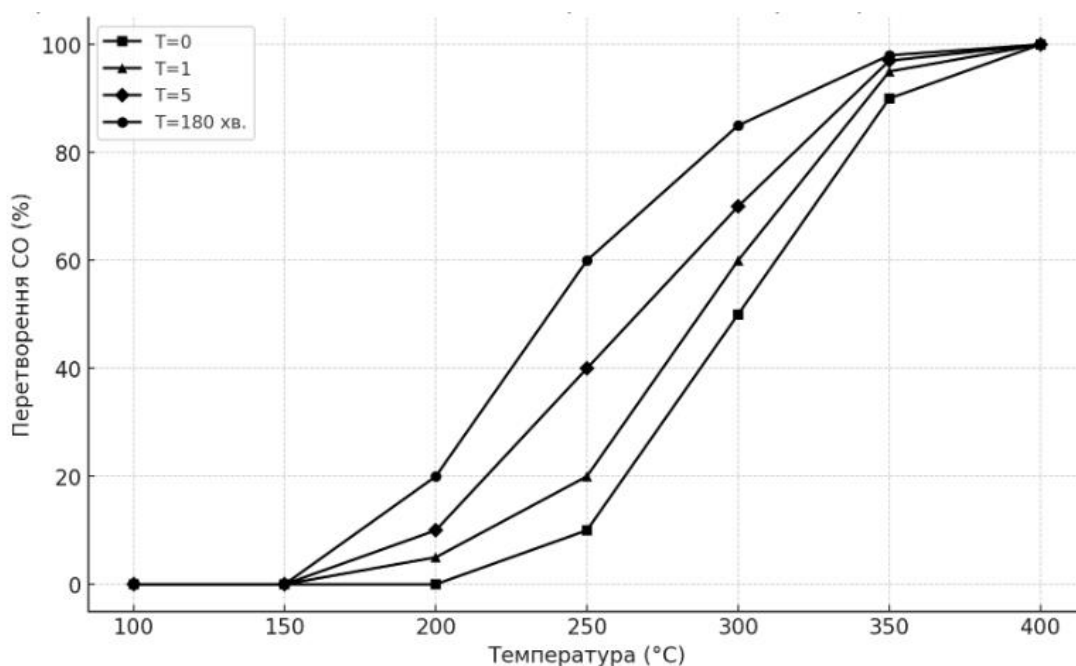


Рисунок 3.8 – Порівняння каталітичної активності вихідного зразка SeO_2 з активністю зразків, опромінених УФ-світлом за різного часу опромінення.

Порівняння з науковою літературою підтверджує збіг отриманих результатів із даними інших досліджень, що свідчить про достовірність проведених експериментів та правильність зроблених висновків. Особливо,

узгодженість з літературними даними щодо впливу УФ-опромінення на редокс-властивості нанокристалів оксиду церію (CeO_2) підтверджує можливість виникнення значних змін у їх характеристиках внаслідок цього виду опромінення.

Висновки

В цьому дослідженні було оцінено вплив ультрафіолетового опромінення на редокс-характеристики нанокристалів оксиду церію. Результати експериментів показали, що інтенсивність та тривалість ультрафіолетового опромінення значно впливають на редокс-властивості нанокристалів, збільшуючи концентрацію іонів Ce^{3+} за рахунок відновлення Ce^{4+} . Зміни редокс-характеристик можна пояснити генерацією електронно-діркових пар під впливом УФ-світла, що призводить до збільшення концентрації Ce^{3+} та утворення кисневих вакансій. Показано, що зростання концентрації іонів Ce^{3+} в результаті УФ-опромінення покращує антиоксидантні властивості нанокристалів, що проявляється у більш ефективній нейтралізації гідроксил-радикалів та супероксиданіонів.

Список використаних джерел

1. Li H., Wang J., Liu X., Zhao Y. Influence of UV radiation on the redox state of nanocrystalline CeO₂. *Frontiers in Chemistry*. 2022, vol. 10, art. 1089708.
2. Amiri M., Gharibshahi E., Salehi S. Photocatalytic Performance of CeO₂ Nanoparticles under UV Irradiation. *Catalysts*. 2022, vol. 12, no. 5, art. 452.
3. Brustad, E. M., Bingol, K., White, A. D. Selective enrichment of biocatalysts for site-selective C–H functionalization. *Journal of Materials Chemistry B*, 2021, vol. 9, no. 13, pp. 2986–2997. DOI: 10.1039/D1TB00248A.
4. Prasad, A.S., Bao, Y., Beck, F.W.J., Kucuk, O., Sarkar, F.H. Antioxidant effects of zinc in human body // *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. – 2004. – T. 18, № 2. – С. 119–134. – DOI: 10.1016/j.jtemb.2004.01.005.
5. Dey, S. Cerium catalysts: applications in carbon monoxide oxidations [Electronic resource]. – 2019.
6. Wang, X., Wang, J., Sun, Y., Li, K., Shang, T., Wan, Y. "Quantum Mechanical Insights into the Design of Lithium-Ion Conductors: A Comparative Study of Li₁₀GeP₂S₁₂ and Li₃PS₄", *Frontiers in Chemistry*, 2022. DOI: 10.3389/fchem.2022.1089708.
7. Dziembaj, R., Molenda, M., Chmielarz, L. Synthesis and Specific Properties of the Ceria and Ceria-Zirconia Nanocrystals and Their Aggregates Showing Outstanding Catalytic Activity in Redox Reactions—A Review // *Catalysts*. – 2023. – T. 13, № 8. – С. 1165. DOI: 10.3390/catal13081165.
8. Cheng, R., Fan, G., Bai, T., Li, Y., Ding, Z., Cheng, Y., Guo, M., Zhang, Z., Jia, Z., Guo, F., Deng, J., Li, B., Liu, Q. Temperature-driven phase transformation of cesium lead iodide perovskite nanocrystals // *Scientific Reports*. – 2019. – Vol. 9. – No. 1. – Article number 10922. – DOI: 10.1038/s41598-019-44543-2.
9. Garcia, H.D., Fernandez, J.C. Microwave-assisted Solvent-free Synthesis of Pyrazole Derivatives Catalyzed by CeO₂ Nanoparticles // *Journal of the*

- Brazilian Chemical Society. – 2019. – T. 30, № 4. – C. 744-751. – DOI: 10.21577/0103-5053.20190010.
10. Mochizuki S. The photoluminescence properties and reversible photoinduced spectral change of CeO₂ bulk, film and nanocrystals / S. Mochizuki and F. Fujishiro // *Physica status solidi (b)*. – 2009. – 246 (10). – P. 2320-2328.
 11. Chatzidimitriou, M., Charalambopoulou, G.C., Pavlatou, E., Gournis, D., Pissis, P. Thermally reduced graphene oxide–epoxy nanocomposites as dielectric materials // *Polymer Degradation and Stability*. – 2014. – T. 108. – C. 158-165. – DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.07.028.