

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

До захисту допущено

кафедрою фізики кристалів

протокол №17 від 11.06.2026 р.

завідувач кафедри _____

(підпис)

(ім'я, прізвище)

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

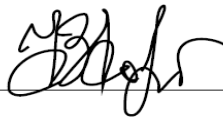
здобувача першого (бакалаврського) рівня вищої освіти
(першого (бакалаврського) / другого (магістерського))

ВПЛИВ РОЗМІРУ НАНОКРИСТАЛІВ НА ПРОЦЕСИ ГАСІННЯ
ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$ ПЕРЕКИСОМ ВОДНЮ
(тема роботи)

Спеціальність (спеціалізація) 104 Фізика та астрономія
(код та найменування спеціальності; спеціалізації спеціальності)

Освітня програма фізика (освітньо-професійна програма)
(назва освітньої програми)

Здобувач  Дар'я ЗАМОЖСЬКА
(підпис) (ім'я, прізвище)

Науковий керівник  Віра КОРШАК
(підпис) (ім'я, прізвище)

Науковий консультант  Владислав СЕМІНЬКО
(підпис) (ім'я, прізвище)

Харків – 2026

Анотація

ЗАМОЖСЬКА Дар'я Станіславівна

“Вплив розміру нанокристалів на процеси гасіння люмінесценції $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$ перекисом водню”

Дипломна робота на здобуття освітньо-кваліфікаційного рівня “Бакалавр” за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія». – Харків: Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2026, 35 стор, 6 рис, 46 джерел.

Перекис водню є сполукою, яка відіграє надзвичайно важливу роль як у технічних застосуваннях, так і в процесах життєдіяльності живих організмів. Саме останній чинник суттєво збільшує інтерес до розробки новітніх високоефективних методів реєстрації слідових концентрацій цієї сполуки. Зважаючи на це, об’єктом досліджень є нанокристали $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$, які є перспективними як сенсори перекису водню завдяки своїм люмінесцентним властивостям, залежність яких від концентрації перекису у водних розчинах є предметом цього дослідження. Метою роботи було встановлення впливу розміру частинок на процеси взаємодії нанокристалів з перекисом водню. В результаті проведення дослідження було показано, що збільшення концентрації перекису водню викликає розмірно залежне зменшення інтенсивності люмінесцентного сигналу іонів Eu^{3+} та перерозподіл інтенсивності смуг $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ та $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, що дозволяє використовувати нанокристали $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$ як люмінесцентні сенсори. Таким чином в роботі встановлено перспективність використання нанокристалів $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$ для люмінесцентного детектування мілімолярних концентрацій H_2O_2 , показано залежність процесів гасіння люмінесценції від розміру наночастинок та запропоновано фізичні уявлення стосовно механізмів детектування.

Ключові слова: наночастинки, перекис водню, фотолюмінесценція, сенсор, розмірний ефект.

Abstract

ZAMOZHSKA Daria Stanislavivna

“The effect of nanocrystal size on the quenching of $\text{CeO}_{2-x}\text{:Eu}^{3+}$ luminescence by hydrogen peroxide”

Bachelor's Thesis in Specialty 104 – Physics and Astronomy. – Kharkiv: V. N. Karazin Kharkiv National University, 2026, 35 pages, 6 figures, 46 references.

Hydrogen peroxide is a substance that plays an extremely important role both in technical applications and in the physiology of living organisms. The last fact significantly increases the interest in the development of new highly efficient methods for recording trace concentrations of this substance. In view of this, the object of research is $\text{CeO}_{2-x}\text{:Eu}^{3+}$ nanocrystals, which are promising as hydrogen peroxide sensors due to their luminescent properties, the dependence of which on the peroxide concentration in aqueous solutions is the subject of this study. The aim of the work was to establish the effect of particle size on the processes of interaction of nanocrystals with hydrogen peroxide. As a result of the study, it was shown that an increase in the concentration of hydrogen peroxide causes size-dependent decrease in the intensity of the luminescent signal of Eu^{3+} ions and a redistribution of the intensity of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ bands, which allows the use of $\text{CeO}_{2-x}\text{:Eu}^{3+}$ nanocrystals as luminescent sensors. Thus, the work establishes the prospects for using $\text{CeO}_{2-x}\text{:Eu}^{3+}$ nanocrystals for luminescent detection of millimolar concentrations of H_2O_2 , shows the dependence of H_2O_2 -induced luminescence quenching processes on the size of nanoparticles, and proposes physical ideas regarding the detection mechanisms.

Keywords: nanoparticles, hydrogen peroxide, photoluminescence, sensor, size effect.

Зміст

Вступ	5
1. Перекис водню як біогенна діагностична сполука та методи його реєстрації (Літературний огляд).	7
1.1. Діагностичні можливості пероксиду водню.	7
1.2 . Сенсори перекису водню	8
2. Методика дослідження.....	11
2.1. Синтез колоїдних розчинів	11
2.2. Методика визначення люмінесцентних властивостей колоїдних розчинів на основі наночастинок $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$	12
2.3 ПЕМ та структурні дослідження наночастинок	13
3. Результати та їх обговорення.....	15
3.1. Мікроструктура та фазовий склад нанокристалів $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$...	15
3.2 Люмінесцентні властивості наночастинок $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$	17
Висновки	28
Перелік використаних джерел	29

Вступ

Актуальність роботи. Перекис водню (H_2O_2) є важливою сполукою яка широко використовується в промисловості, а також відіграє ключову роль у сигнальних процесах у живих клітинах. Це вимагає розвитку сенсорних систем, що можуть надійно визначати концентрацію H_2O_2 в широкому інтервалі значень. Розв’язання таких задач є необхідним як з точки зору покращення техногенної безпеки (оскільки H_2O_2 має значний біологічний вплив), так і для вдосконалення відповідних технологічних процесів. Сенсори перекису водню зокрема дозволяють використовувати концентрацію H_2O_2 у видоку людини чи в біологічних рідинах як діагностичний критерій для малоінвазивного контролю здоров’я організму. Особливо важливими в цьому контексті виглядають методи визначення концентрації цієї речовини, адаптовані для використання *in vivo*, тобто безпосередньо в організмі. При цьому розроблювані детектори повинні мати високу чутливість (що є необхідним для реєстрації слідових концентрацій H_2O_2), та бути спроможними до відновлення, що необхідно для багаторазової дії. Одним зі шляхів розв’язку цієї проблеми є використання фотолюмінесцентних властивостей наночастинок, які можуть змінюватись під дією того чи іншого аналіту. Таким чином, тема кваліфікаційної роботи, присвяченої розвитку методів реєстрації H_2O_2 фотолюмінесцентним методом, є актуальною

Метою роботи було дослідження фотолюмінесцентних властивостей наночастинок оксиду церію з домішковими іонами європію ($\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$), що знаходилися в середовищі з мілімолярними концентраціями перекису водню та з’ясування впливу розміру нанокристалів на сенорний відгук. Відповідно **об’єктом досліджень в роботі** стали нанокристали оксиду церію з домішковими іонами європію ($\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$), а **предметом досліджень** — сенсорна активність цих нанокристалів по відношенню до перекису водню в залежності від розміру наночастинки. У роботі встановлено фізичні

механізми формування люмінесцентної відповіді та виконано апробацію можливості використання наночастинок для реєстрації H_2O_2 в концентраціях, які можуть забезпечити розв'язок завдань малоінвазивної діагностики.

Для досягнення мети дипломної роботи було необхідно виконати такі технічні та наукові завдання:

- Провести фотолюмінесцентні дослідження колоїдних розчинів наночастинок $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$ різних розмірів
- Проаналізувати отримані спектри люмінесценції з метою визначення їх залежності від концентрації перекису водню
- Виокремити вплив розмірного фактору на процеси взаємодії нанокристалів з молекулами перекису водню
- Оцінити можливість прикладного використання створених колоїдних розчинів

Серед основних результатів, отриманих у роботі, варто відзначити такі:

- Встановлено, що спектри люмінесценції колоїдних наночастинок $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$ виявляють залежність від концентрації перекису водню, при цьому спостерігається як зниження інтенсивності люмінесценції в цілому, так і перерозподіл інтенсивностей окремих смуг люмінесценції
- Показано вплив розміру нанокристалів $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$ на сенсорні властивостей наночастинок
- Запропоновано фізичні механізми зміни фотолюмінесцентних властивостей наночастинок при дії слідових концентрацій перекису водню.
- Показано можливість використання створених колоїдних розчинів для реєстрації H_2O_2 в концентраціях, достатніх для розв'язку проблем малоінвазивної діагностики терапевтичних станів.

1. Перекис водню як біогенна діагностична сполука та методи його реєстрації (Літературний огляд).

1.1. Діагностичні можливості перексиду водню.

Перекис водню є не тільки технологічно важливою сполукою, яка широко використовується в різноманітних технологічних процесах [1, 2, 3], а й виникає в організмах внаслідок нормальної життєдіяльності чи хворобливого стану [4, 5]. Біогенна природа перекису водню робить його важливим діагностичним маркером, що може бути використано для діагностики багатьох терапевтичних станів. Зокрема в науковій праці [6] запропоновано внутріклітинний сенсор H_2O_2 який може бути використано для встановлення факту клітинної гіпоксії, що у свою чергу є фактором багатьох нейродегенеративних захворювань [7]. Загалом перекис водню розглядається як вискоєфективний маркер оксидативного стресу [9, 10, 11, 12], що забезпечує методикам високу діагностичну ефективність. Зокрема в науковій праці [13] показано, що відстежування рівня перекису водню можна розглядати як діагностичний критерій для діагностики простудних захворювань, для яких характерним є оксидативний стрес.

Спостереження за активними формами кисню, які безпосереднім чином пов'язані з перекисом водню, запропоновано авторами праці [13] як метод діагностики такого важкого нейродегенеративного захворювання як хвороба Альцгеймера [13]. Розроблений ними дворежимний флуоресцентний сенсор виявився застосовним для *in vivo* досліджень та продемонстрував високу ефективність при *in situ* визначенні концентрації H_2O_2 .

У науковій праці [8] показано, що концентрація перекису водню може бути маркером такого складного стану як депресія, ефективність лікування якого на даний час визначається переважно за суб'єктивними критеріями. Можливість використання концентрації перекису водню для діагностики неалкогольної хвороби печінки розглянули автори праці [14].

Запропонований підхід може застосовуватись *in vivo* та показує високу ефективність на мишиних моделях.

Неінвазивний метод, заснований на реєстрації вмісту перекису водню у повітрі, що видихається людиною для діагностики астми розглянули автори оглядової наукової праці [15]. Ними показано, що H_2O_2 не є ключовим чинником для діагностики астми, проте він є важливим маркером для її ефективного контролю.

Разом з тим, перекис водню є токсичною сполукою [16, 17], що є цілком закономірно з огляду на біогенну природу цієї сполуки. Таким чином, важливим завданням стає розробка сенсорів, які можуть реєструвати цю сполуку в різних середовищах, зокрема у водних розчинах.

1.2. Сенсори перекису водню

На сьогодні для визначення концентрації перекису водню в різних середовищах застосовують велику кількість методів, серед яких найкращу точність забезпечують лабораторні хроматографічні методи реєстрації. Однак обмеження їх застосування поза межами наукової лабораторії вимагає розробки сенсорних методів, які зможуть забезпечити масове впровадження.

Зокрема до класичного способу реєстрації цього аналіту можна віднести електрохімічні сенсори, які запропоновано та проаналізовано, наприклад, в наукових працях [18, 19, 20]. Значною перевагою сенсорів цього типу є використання резистивної реєстрації, яка забезпечується стандартними та поширеними електротехнічними рішеннями. Ще однією важливою особливістю резистивних сенсорів є їх простота інтеграції в гнучкі технології [20], що так само розширює сферу застосування цих пристроїв.

Однак, поряд з широким розповсюдженням та застосуванням резистивних сенсорів H_2O_2 значні перспективи у розвитку сенсорних технологій належать оптичним датчикам цього аналіту [21, 22], які не лише можуть бути мініатірюзовані в більшій степені порівняно з класичними

резистивними датчиками, а й легше адаптуються для застосування *in vivo*, що критично для діагностичного використання.

Загалом на сьогодні можна виділити кілька стратегій розвитку оптичних сенсорів перекису водню. Так, його хімічна активність, зокрема здатність викликати світіння сенсорного середовища сприяє розвитку пасивних хемолюмінесцентних сенсорів [23, 24]. Здатність викликати зміну кольору дозволяє розробляти колориметричні сенсори H_2O_2 . Зазвичай такі сенсори є настільки простими, що вони навіть можуть бути інтегровані зі смартфонами, оснащеними відносно простими фотокамерами [25, 26]. Однак з огляду на необхідність контрольованості процесів та відтворюваності результатів перспективними виглядають сенсорні матеріали, робота яких заснована на фотолюмінесценції. Процес реєстрації аналіту в цих матеріалах передбачає збудження середовища зовнішнім випромінюванням та реєстрацію фотолюмінесцентної відповіді, що дозволяє контрольованим чином робити вимірювання та отримувати репрезентативні результати. Особливо цікавими в цьому контексті виглядають сенсорні середовища на основі наночастинок, що, завдяки розміру на рівні кількох нанометрів, можуть бути застосовані *in vivo*.

При цьому широкі перспективи прикладного застосування належать наночастинкам, легованим європієм (зазвичай у вигляді іонів Eu^{3+}), які, завдяки оборотності реакції $\text{Eu}^{2+} \leftrightarrow \text{Eu}^{3+}$, яка відбувається під дією перекису водню, розглядаються в якості перспективних кандидатів для створення оборотних сенсорів [27].

Зазначимо, що європій зазвичай розглядають як ліганд, який має забезпечити сенсорну активність тому чи іншому носію. До таких структур, які стануть основами наночастинок сенсорів, можна віднести наночастинки оксиду церію, що можуть бути синтезовані досить простими хімічними методами та самі по собі проявляють значну фотолюмінесцентну сенсорну активність по відношенню до перекису водню [28, 29]. Окрім люмінесцентних властивостей, наночастинки оксиду церію добре відомі як

антиоксиданти з ферментоподібною активністю (включаючи каталазоподібну та СОД-подібну), що визначається участю іонів церію в окисно-відновних процесах [30, 31]. Це дозволяє очікувати проявів у наночастинках CeO_2 додаткових механізмів детектування перекису водню, які можуть якісно змінюватись при наявності в наночастинках іонів Eu^{3+} . Зокрема до таких механізмів можуть належати явища перерозподілу інтенсивності між окремими смугами люмінесценції, наявність яких дозволяє використовувати фотолюмінесцентні датчики без отримання точних спектрів фотолюмінесцентної відповіді. В цьому випадку можна обмежитись виключно реєстрацією інтенсивності двох піків, які в ідеальному випадку, мають бути значно рознесеними за довжиною хвилі (ратіометричне детектування).

Зважаючи на це, дипломна робота була присвячена дослідженню люмінесцентних властивостей наночастинок оксиду церію, легованих європієм. Для встановлення впливу розмірного чинника з використанням хімічного синтезу було створено дві серії зразків, що відрізняються розміром частинок та досліджено вплив концентрації перекису водню у колоїдних розчинів на інтенсивність люмінесценції наночастинок. Показано, що структури виду $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}$ мають широкі перспективи прикладного використання та надано фізичне пояснення стосовно механізмів сенсорної відповіді.

2. Методика дослідження

2.1. Синтез колоїдних розчинів

Колоїдні водні розчини $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$, які є основним об'єктом дослідження, були отримані методами хімічного синтезу, який включає в себе гідроліз відповідних солей (хлориду церію CeCl_3 та хлориду європію EuCl_3) що здійснюється у присутності гексаметилентетраміну (НМТА). Як вихідні реагенти використовували гептагідрат хлориду церію ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 99,9%, Acros organic Company), гексагідрат хлориду європію ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,9%, Acros organic Company), хлорид кальцію (безводний CaCl_2 , 93%, Sigma Aldrich), цитрат натрію ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, 99,0%, ТОВ «Макрохім»), гідроксид амонію (NH_4OH , мас. 25,0%, Sigma Aldrich) та гексаметилентетрамін (99,0%, ТОВ «Макрохім»).

Для отримання наночастинок $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$ було взято 100 мл розчинів, які містять CeCl_3 (молярна концентрація 0,0072) та EuCl_3 (молярна концентрація EuCl_3 у водному розчині 0,0008), до них додавали 100 мл розчину цитрату натрію $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (0,008 М), після чого до отриманого розчину додавали 200 мл НМТА (0,08 М). Суміш гомогенізували з використанням магнітної мішалки впродовж 3 годин підтримуючи під час гомогенізації кімнатну температуру. На наступному етапі розчин нагрівали до температури 60 °С за якої його витримували впродовж 90 хвилин. Розчин отриманий в цьому процесі мав жовтий колір, що використовували в якості експрес методу контролю правильності синтезу. До отриманого на цьому етапі розчину додавали 0,45 мл NH_4OH та 0,7 мл H_2O_2 (60%). Після цього розчин вносили в круглодонну колбу та кип'ятили зі зворотним холодильником протягом 5 годин. Після цього до золю додали 1 М розчин CaCl_2 та отримали осад. Потім тверду фазу осаджували центрифугуванням і кілька разів промивали дистильованою водою. Нарешті, золь додатково стабілізували цитратом натрію у молярному співвідношенні 1:1. Золь фільтрували через мембранні фільтри з порами 200 нм. Очікувалося, що

кінцева концентрація іонів Eu^{3+} у наночастинках $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$ розміром 3 нм та 6 нм становитиме 10 ат. %.

2.2. Методика визначення люмінесцентних властивостей колоїдних розчинів на основі наночастинок $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$

Для збудження люмінесценції колоїдних розчинів досліджуваних наночастинок використовували He-Cd лазер GKL-4UM з неперервним режимом роботи. Довжина хвилі збуджуючого випромінювання становить 325 нм, а фотолюмінесцентна відповідь реєструється з використанням дифракційного монохроматора СДЛ-1, оснащеного фотомеханічним фотометричним приладом Hamamatsu R9110 (останній працює у режимі підрахунку фотонів). В якості зразків колоїдних розчинів використовували водні суспензії наночастинок (об'ємом 970 мкл, концентрація наночастинок 0.5 г/л) до яких додавали 30 мкл водних розчинів перекису водню. Концентрацію аналіту у водному середовищі змінювали шляхом зміни його вмісту в цих 30 мкл які додавали до основного колоїдного розчину. В роботі досліджено фотолюмінесцентну відповідь колоїдних розчинів на довжинах хвиль 430 нм та 591 нм (в цьому випадку в якості сенсорної величини обирали інтенсивність випромінювання на відповідних смугах). Додатково досліджували фотолюмінесцентний відгук на довжині хвилі 606 нм, відносна інтенсивність якого (при нормуванні на пік 591 нм) змінювалась зі зміною концентрації перекису в досліджуваному водному середовищі.

Процеси розкладання перекиду водню наночастинами церію вивчали за допомогою сенсора пероксиду DPPP (дифеніл-1-піренілфосфіну). Окислюючись до оксиду фосфіну, DPPP демонструє флуоресценцію з широкою смугою з максимумом при довжині хвилі 380 нм. Під час нашого експерименту порції об'ємом 980 мкл водного розчину наночастинок церію з доданим перекидом водню ($C = 60 \text{ mM}$), взяті в різний час після додавання H_2O_2 , піпеткою переносили в кювети з подальшим додаванням 20 мкл розчину DPPP-DMSO (1 mM). Отриманий розчин витримували протягом 30 хвилин для завершення реакції DPPP з H_2O_2 , після чого проводили

отримання спектрів флуоресценції. Утворення гідроксильних радикалів під час розкладання H_2O_2 визначали за вмістом 7-гідроксикумарину (який утворюється в результаті взаємодії молекули кумарину з гідроксильними радикалами) за інтенсивністю його флуоресценції при 460 нм.

Кінетичні характеристики фотолюмінесцентного відгуку, тобто криві спаду люмінесценції від колоїдних розчинів наночастинок $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$, отримували за допомогою імпульсного лазера EKSPLA NL-202/SH YAG:Nd (довжина хвилі 532 нм). Для реєстрації кінематичних кривих використовувався монохроматор СДЛ-1 з дифракційною ґраткою, пов'язаний з системою реєстрації багатофотонного підрахунку з кореляцією за часом Picoquant TimeHarp 260.

2.3 ПЕМ та структурні дослідження наночастинок

При проведенні просвітлювальних електронно-мікроскопічних досліджень використано стандартну схему пробопідготовки. Для створення зразків невеличку крапельку гідрогелю крапали на електронно-мікроскопічну сіточку з попередньо нанесеною плівкою аморфного вуглецю. Використовували як вуглецеві плівки, доступні на комерційній основі, так й тонкі шари аморфного вуглецю, отримані безпосередньо в лабораторії. В останньому випадку плівки отримували методом вакуумної конденсації шляхом розпилення вуглецю з Вольтової дуги, яку запалювали у вакуумній камері між двома вуглецевими стрижнями.

На цьому етапі використовували оригінальні вакуумні камери з турболекулярною чи гетерною системою відкачування. Плівки вуглецю наносили на свіжі сколи монокристалів KCl, які створювали шляхом розщеплення масивного кристалу безпосередньо перед встановленням у вакуумну камеру. Після осадження кристали з вуглецевою плівкою діставали з вакуумної камери та шляхом часткового розчинення монокристалу у дистильованій воді отриману плівку переносили на стандартні мідні електронно-мікроскопічні сіточки.

Після нанесення краплі колоїдного розчину на підготовлену сіточку їх висушували на повітрі при кімнатній температурі та поміщали в електронний мікроскоп для проведення ПЕМ досліджень.

У рамках ПЕМ досліджень отримували серії електронно-мікроскопічних зображень наночастинок, що створюють колоїдні розчини за якими будували гістограми розподілу відповідних частинок за розмірами. На відміну від підходів, типових для вакуумних конденсатів, у рамках дослідження частинок, отриманих методом хімічного синтезу, при побудові гістограм за вертикальною віссю відкладали не загальну площу частинок, що потрапляють у відповідний розмірний інтервал, а їх кількість.

Фазовий склад отриманих частинок визначали за даними РФА аналізу, виконаного з використанням дифрактометра X`Pert Pro PW3040/60 в геометрії Брега-Брентано. Незважаючи на нанокристалічний характер частинок в колоїдних розчинах, дифракційні картини є досить надійними для впевненого встановлення фазового складу наночастинок.

3. Результати та їх обговорення

3.1. Мікроструктура та фазовий склад нанокристалів $\text{CeO}_{2-x}\cdot\text{Eu}^{3+}$

Приклади ПЕМ зображень наночастинок, отриманих за описаною вище методикою, наведено на рис. 1 (а, б). Можна бачити, що наночастинки на зображеннях схильні до утворення агломератів. Це виглядає типовим для процесів висихання колоїдних розчинів. Поступове випаровування рідини забезпечує переміщення диспергованих частинок вглиб краплі колоїду, збільшуючи їх концентрацію, що й забезпечує утворення спостережуваних агломератів. Таким чином спостереження агломерованих ділянок на ПЕМ зображеннях не може розглядатись як вказівка на існування агломерацій безпосередньо в колоїдному розчині.

У той же час, механізм агломерації, описаний вище, обмежено узгоджується з малим розміром агломерацій, які спостерігаються на ПЕМ зображеннях. Формування таких ділянок важко пояснити в рамках описаної моделі висихання краплі колоїду. Таким чином, спостереження на вуглецевій підкладці агломератів наночастинок субмікронного розміру можна розглядати як опосередковану вказівку на існування механізмів, що забезпечують деяку агломерацію частинок ще у водному середовищі.

У той же час необхідно відзначити, що ділянки, наведені на ПЕМ зображеннях (рис. 1), не є єдиним морфологічним об'єктом у висушених зразках. Поряд з ними на електронно-мікроскопічних сіточках присутні ділянки з дуже високою концентрацією частинок, поява яких добре описується моделлю висихання колоїду. Однак такі ділянки погано підходять для ПЕМ дослідження, оскільки, через високу концентрацію елементів, вони є непрозорими для електронного випромінювання. Таким чином при проведенні електронно-мікроскопічних досліджень такі ділянки ігнорували. Це не впливає на оцінки розмірів частинок, визначених методом ПЕМ, однак залишає питання стосовно можливості утворення агломератів ще у водному середовищі предметом майбутніх досліджень.

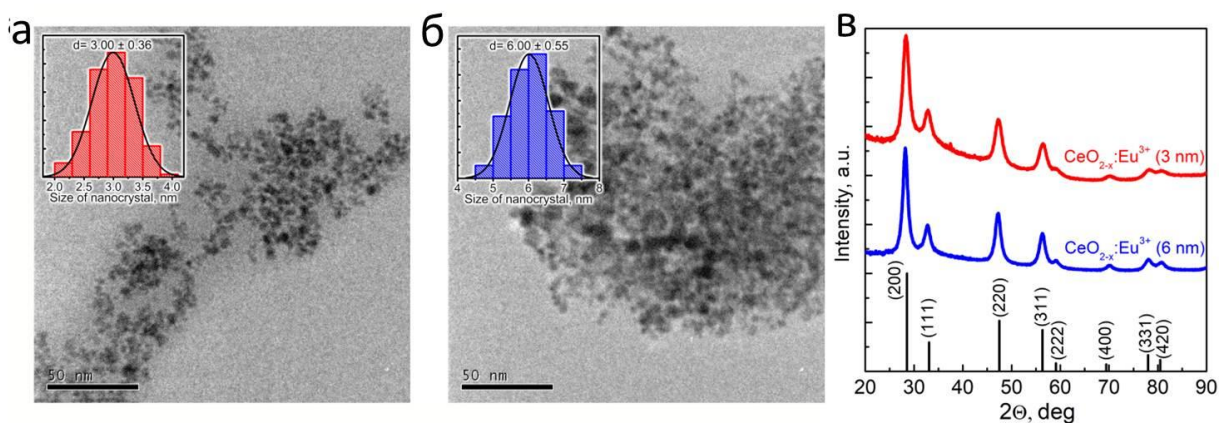


Рис. 1. ПЕМ зображення наночастинок $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$ розміром а) 3 нм та б) 6 нм з гістограмами розподілу за розмірами, які наведено на вставках, в) Результати рентгеноструктурного дослідження наночастинок $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$ розміром 3 нм та 6 нм (відповідний розмір вказано на кривій РФА).

Кількісний аналіз ПЕМ зображень (рис. 1 а, б), дозволяє визначити середні розміри наночастинок у зразках різних серій, які становлять $3,0 \pm 0,26$ нм та $6,0 \pm 0,55$ нм. Як можна бачити з результатів РФА, наведених на рис. 1 в, зменшення розміру наночастинок викликає збільшення ширини піків рентгенівської дифракції. Це є очікуваним та цілком відповідає моделі Шерера. В той же час зміна розміру частинок не впливає на положення РФА піків, які в зразках обох серій відповідають гранецентрованій кубічній структурі ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$), типовій для чистого CeO_2 . Відзначимо, що розміри наночастинок $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$, визначені за допомогою рентгенівської дифракції за рівнянням Шерера (тобто за даними про розмиття дифракційних піків) становлять 3,8 нм та 5,2 нм, що цілком відповідає даним, одержаним із використанням методів просвітлювальної електронної мікроскопії. Параметри кристалічної решітки для НЧ розміром 3 нм та 6 нм становили $5,4422 \text{ \AA}$ (об'єм елементарної комірки $V=161,19 \text{ \AA}^3$) та $5,4304 \text{ \AA}$ ($V=160,14 \text{ \AA}^3$) відповідно.

3.2 Люмінесцентні властивості наночастинок $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$

Спектри люмінесценції колоїдних розчинів наночастинок $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$ при різній концентрації перекису водню у водних розчинах наведено на рис. 2а та 2б. Спектри зразків обох серій складаються з широкої смуги люмінесценції, яка має максимум на 430 нм та кількох вузьких ліній, які спостерігаються у спектральному діапазоні 590 нм – 620 нм. Вузькі лінії в червоній ділянці спектру фотолюмінесценції пов'язані з переходами 4f-4f домішкових іонів Eu^{3+} . Широка смуга, яка має максимум при 430 нм є типовою для оксиду церію та спостерігалась, наприклад у [31] для наночастинок CeO_2 розміром 2 та 10 нм. Відповідно до [31] появу такої люмінесценції можна пов'язати з переходом $5d \rightarrow 4f$, який має місце для іонів тривалентного церію. При цьому, як показано в [33] збільшення концентрації перекису водню викликає зниження інтенсивності цього піку, яке є монотонним відносно концентрації аналіту. При цьому зазначена монотонність зберігається в широкому концентраційному інтервалі H_2O_2 (1,25–200 мМ), що вказує на перспективність використання оксидних наночастинок як сенсорів перекису водню. Описані результати дозволили авторам статті [33] підтвердити можливість створення оптичних сенсорів перекису водню на основі колоїдних наночастинок CeO_{2-x} та вказати на перспективність структур на основі таких наночастинок для використання в сенсорних технологіях.

Як бачимо, ефект, аналогічний до того, який спостерігали автори [33] у нелегованих наночастинок, впевнено спостерігається й при допуванні нанокристалів CeO_2 іонами європію (рис. 2). При цьому зниження інтенсивності фотолюмінесценції має місце як по відношенню до смуги іонів Ce^{3+} , так й по відношенню до смуг люмінесценції іонів європію. Спостережувані залежності інтенсивності фотовідгуку (як на довжині хвилі 430 нм, так й на довжині хвилі 591 нм) від концентрації аналіту в напівлогарифмічних координатах близькі до лінійної. Це виявляється досить зручним для розробки відповідних оптичних сенсорів перекису. Такі

структури у якості сенсорної величини можуть використовувати інтегральну інтенсивність фотолюмінесценції, що значно спрощує схемотехнічні рішення їх реалізації та, відповідно, сприяє збільшенню доступності кінцевих пристроїв на їх основі.

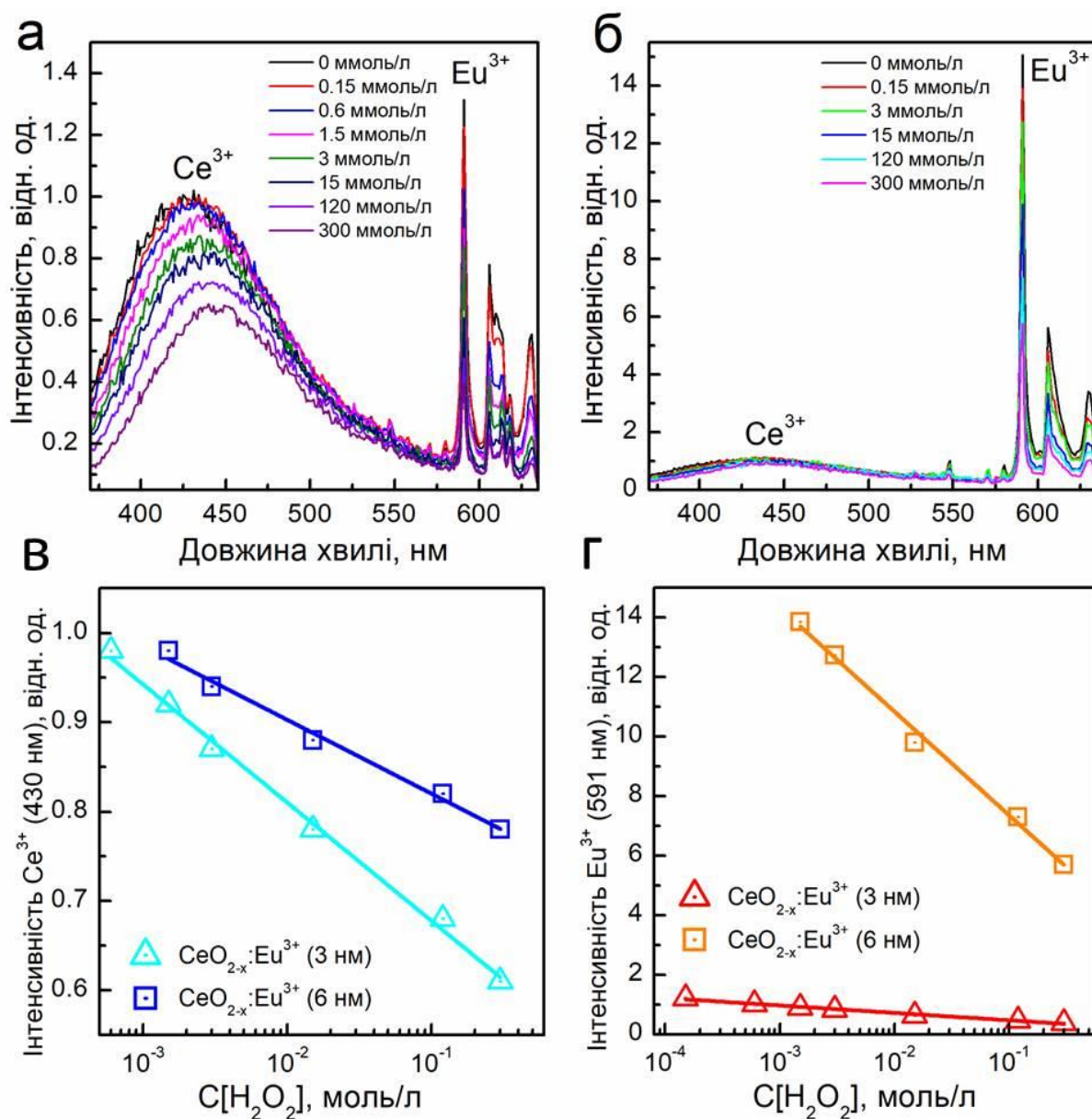


Рис. 2. Спектри люмінесценції колоїдних наночастинок $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$ розміром 3 нм (а) та 6 нм (б) за умов варіювання концентрації перекису водню та залежність інтенсивності люмінесценції іонів Ce^{3+} (430 нм) (в) та Eu^{3+} (591 нм) (г) від концентрації перекису водню.

На рис. 3 (а, б) наведено збільшену ділянку спектру, що відповідає випромінюванню, пов'язаному з іонами Eu^{3+} . Можна бачити, що лінії в цій

ділянці впевнено розділяються. Це дозволяє виконати їх ідентифікацію та пов'язати їх з різними електронними переходами у наноструктурах. Так лінія з максимумом 591 нм належить до переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. У той же час серія піків, довжини хвиль для яких знаходяться в інтервалі 605 – 615 нм, відповідають переходам $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. В свою чергу співвідношення інтенсивності ліній, породжених цими переходами, може надати інформацію про симетрію іонів Eu^{3+} у наночастинках, оскільки перехід $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ є нечутливим до симетрії (магніtodипольний перехід), а перехід $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ має високу чутливість до ступеня симетрії оточення іонів (електродипольний перехід). Для наночастинок розміром 3 нм співвідношення $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$ (591 нм/606 нм) становить $\sim 1,64$, тоді як для наночастинок, що мають розмір 6 нм, це співвідношення значно зростає та становить $\sim 2,7$.

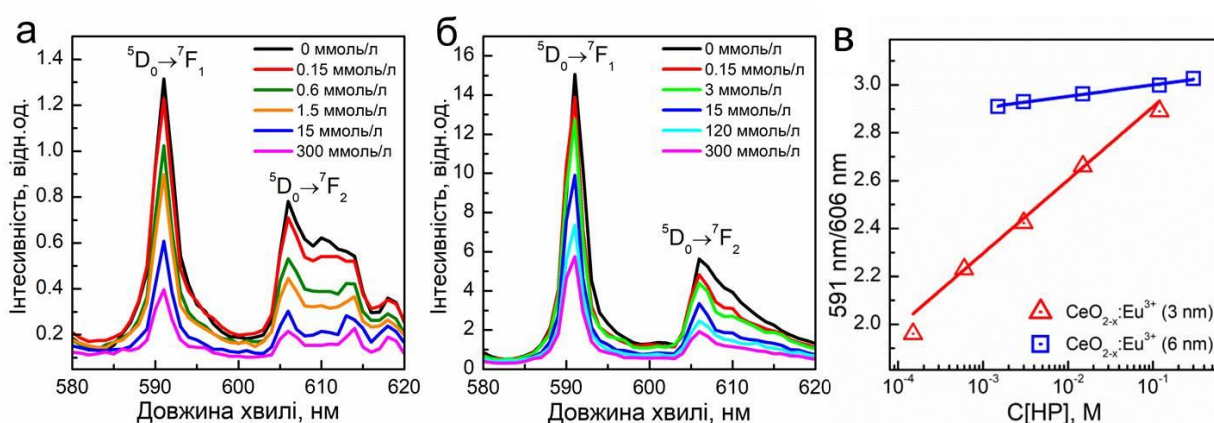


Рис. 3. Спектри люмінесценції наночастинок $\text{CeO}_{2-x}\text{:Eu}^{3+}$ розміром 3 нм (а) та 6 нм (б) у спектральному діапазоні 585 нм–620 нм, отримані при різній концентрації H_2O_2 у водних розчинах, а також залежність співвідношення інтенсивностей смуг люмінесценції $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)/(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$ від концентрації H_2O_2 (в).

Спостережуваний розмірний ефект, тобто збільшення співвідношення $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$ вказує на зменшення вмісту іонів Ce^{3+} та кисневих вакансій зі зростанням розміру. Це добре узгоджується із загальними уявленнями про визначальну роль поверхні в поведінці наночастинок та

попередніми дослідженнями, описаними в [34]. Додавання перекису водню в колоїдний розчин викликає збільшення співвідношення $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$, яке є більш значним для менших (3 нм) наночастинок, ніж для частинок розміром 6 нм. Так само як й по відношенню до фотолюмінесценції, обумовленою іонами церію, концентраційна залежність величини $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$ у напівлогарифмічних координатах є лінійною для зразків обох серій (рис. 3 (в, г)).

Таким чином, інтенсивність фотолюмінесценції може бути використано в якості сенсорної величини, що дозволяє визначити концентрацію H_2O_2 в водному розчині. Однак механізм прояву такої чутливості вимагає окремого розгляду та фізичної інтерпретації.

Зменшення фотолюмінесценції наноструктур, що відбувається під дією перекису водню, спостерігали в статтях: [35], в якій розглянуто наночастинок $CePO_4:Tb^{3+}$, [36], де дослідження виконано на прикладі мікрострижнів $NaYF_4$, легуваних Ce^{3+}/Tb^{3+} , та [37], автори якої розглядали нанострижні $CePO_4:Sm^{3+}$. Процес гасіння люмінесценції молекулами H_2O_2 зазвичай описують з точки зору теорії динамічного гасіння Штерна-Фольмера, де перекис водню виконує роль гасника. Однак часто в своїх дослідженнях автори не наводять належного обґрунтування вибору саме цієї, досить особливої, моделі для опису фотолюмінесцентної відповіді. Крім того варто відзначити що навіть феноменологічне застосування такого підходу досить часто стикається з відомими труднощами. Зокрема, спроба кількісного опису даних, отриманих у цьому дослідженні з використанням стандартного $(I_0/I = 1 + K_{SV}[HP])$ та модифікованого $((I_0-I)/I = 1/(f_a \cdot K_{SV} \cdot [Q]))$ співвідношення Штерна-Фольмера [38] не забезпечила необхідного ступеня апроксимації експериментальних даних. Це вказує на необхідність розробки альтернативних моделей та підходів, що зможуть інтерпретувати явища фотовідгуку колоїдних розчинів на основі нанорозмірних частинок.

В якості альтернативи для опису експериментальних результатів було використано моделі адсорбції молекул на поверхні наночастинок. Зокрема

такий підхід використано авторами статті [39] для опису зниження інтенсивності люмінесценції іонів Ce^{3+} при додаванні перекису водню до наночастинок церію, стабілізованих фетальною сироваткою великої рогатої худоби. Цей підхід засновано на припущенні, що в фотолюмінесцентному відгуку приймають участь лише молекули, адсорбовані на поверхні наночастинок. Відповідно тільки вони можуть викликати зміну ступеня окиснення (зокрема перехід Ce^{3+} до Ce^{4+}). Це власне й супроводжується відповідним гасінням компонента фотолюмінесценції, яка породжується саме іонами Ce^{3+} .

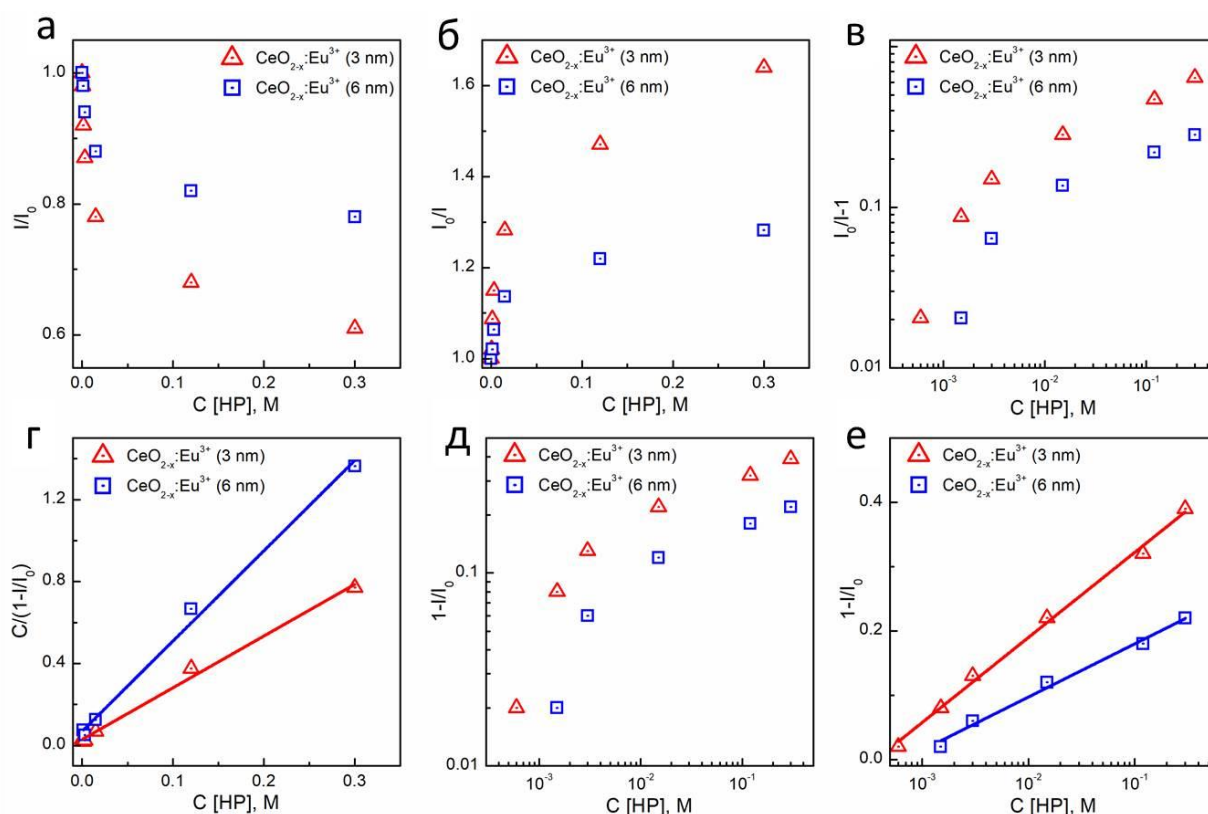


Рис. 4. Залежності інтенсивності люмінесценції іонів Ce^{3+} (430 нм) від концентрації H_2O_2 (а) та її апроксимації, виконані в різних моделях адсорбції: б – модель Штерна-Фольмера, в – модифікована модель Штерна-Фольмера, г – модель адсорбції Ленгмюра, д – модель адсорбції Фрейндліха, е – модель адсорбції Темкіна.

Зважаючи на ефективність використання такого підходу в науковій праці [39], експериментальні дані стосовно гасіння фотолюмінесценції легованих наночастинок оксиду церію в колоїдних розчинах були кількісно описані в рамках адсорбційної моделі. Для цього було застосовано найпоширеніші моделі поверхневої адсорбції (Ленгмюра, Фрейндліха та Темкіна) використані для опису залежностей інтенсивності люмінесценції іонів Ce^{3+} та Eu^{3+} від концентрації аналіту (перекису водню). Результати відповідних апроксимацій, виконані у різних моделях адсорбції, для піків фотолюмінесценції іонів Ce^{3+} та Eu^{3+} наведено на рис. 4 та рис. 5 відповідно.

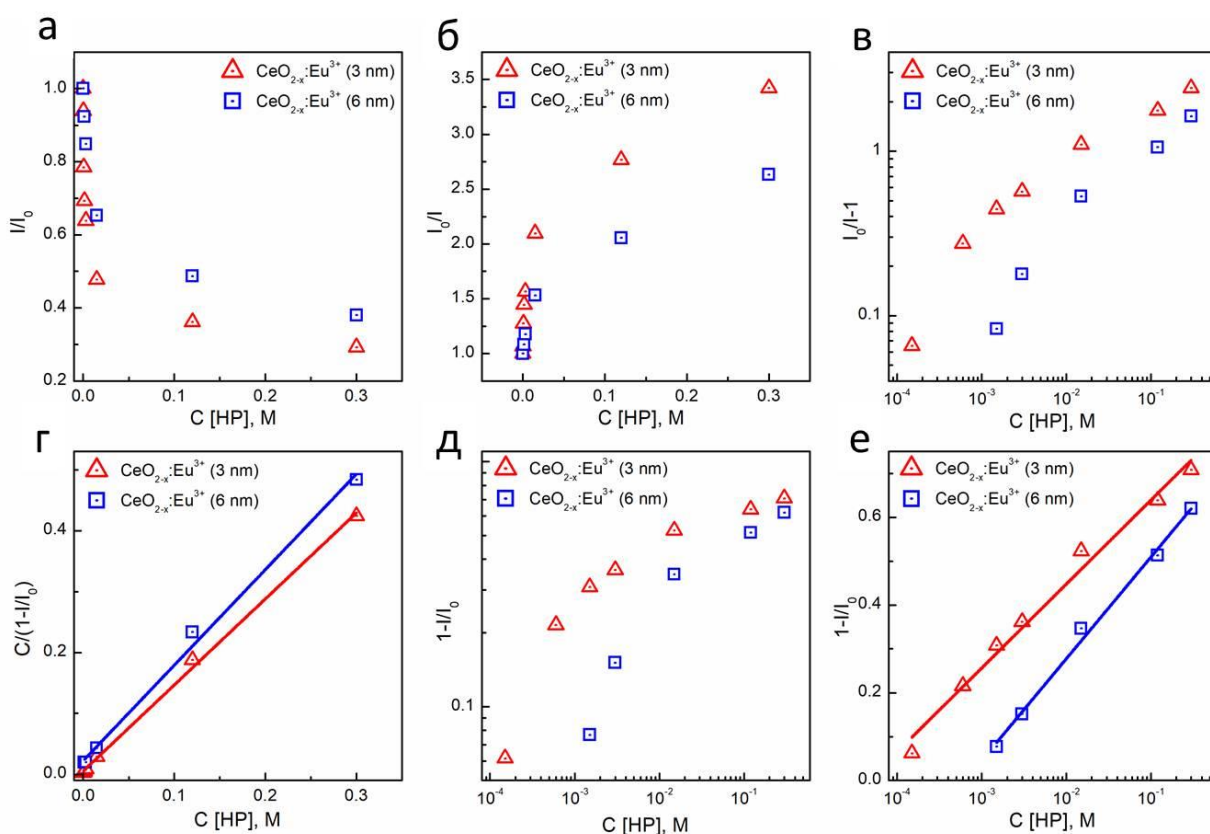


Рис. 5. Залежності інтенсивності люмінесценції іонів Eu^{3+} (591 нм) від концентрації H_2O_2 (а) та її апроксимації виконані в різних моделях адсорбції: б – модель Штерна-Фольмера, в – модифікована модель Штерна-Фольмера, г – модель адсорбції Ленгмюра, д – модель адсорбції Фрейндліха, е – модель адсорбції Темкіна.

При аналізі рис. 4 та 5 можна бачити, що моделі Ленгмюра та Темкіна забезпечують досить надійну лінеаризацію експериментальних даних, що вказує на ефективність їх використання. Відповідно до стандартних підходів до аналізу ступеня достовірності теоретичної апроксимації в роботі розраховано значення коефіцієнту детермінації (R^2) кількісні значення якого, для обох піків фотолюмінесценції наведено в таблиці 1.

Моделі Ленгмюра та Темкіна досить надійно описують обидва піки люмінесценції для зразків обох серій. Модель Ленгмюра виявляється дещо кращою для опису випромінювання Eu^{3+} (591 нм), у той час як фотолюмінесценцію іонів церію дещо краще описує підхід, заснований на використанні моделі Темкіна.

Можливість високоефективного застосування моделі Ленгмюра вказує на те, що поверхня наночастинок $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$ має низку однорідних ділянок, що забезпечують адсорбцію аналіту (вірогідно такими ділянками є комплекси $\text{Ce}^{3+}\text{-Vo-Eu}^{3+}$), і тому механізм гасіння люмінесценції Ce^{3+} та Eu^{3+} , індукованого впливом перекису водню, визначається молекулами, адсорбованими на поверхні наночастинок під час взаємодії наночастинок з H_2O_2 (або поверхневими групами, що утворюються в результаті такої взаємодії).

Таблиця 1. Значення R^2 для апроксимації експериментальних залежностей інтенсивності люмінесценції Ce^{3+} та Eu^{3+} від концентрації H_2O_2 для наночастинок $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$ розміром 3 нм та 6 нм за моделлю адсорбції Ленгмюра та Темкіна.

	Ленгмюр		Темкін	
	3 nm	6 nm	3 nm	6 nm
Ce^{3+} (430 nm)	0.99319	0.99313	0.99532	0.99579
Eu^{3+} (591 nm)	0.99818	0.99425	0.98382	0.99294

Для більш детальної фундаментальної інтерпретації механізмів гасіння смуг люмінесценції від іонів Ce^{3+} та Eu^{3+} було використано фотолюмінесцентну спектроскопію з отриманням часової залежності фотовідгуку, яку було доповнено дослідженням окисно-відновних процесів у системі $\text{H}_2\text{O}_2\text{-CeO}_{2-x}\text{:Eu}^{3+}$. Відповідно до даних, наведених в праці [39] швидкість згасання фотолюмінесценції (на відміну від інтенсивності фотовідгуку) для нелегованих наночастинок CeO_{2-x} (тобто випромінювання на довжині хвилі 430 нм) не залежить від вміст перекису водню. У той же час в поточному дослідженні встановлено, що швидкість загасання довгохвильового компонента фотовідгуку (випромінювання з довжиною хвилі 591 нм, яке забезпечується переходами $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ в іонах Eu^{3+}) суттєво зменшується при збільшенні концентрації H_2O_2 (рис. 6 а, б). Це, поряд з відмінностями в ефективності апроксимації експериментальних даних, які відповідають випромінюванню від іонів Ce^{3+} та Eu^{3+} вказує на те, що відгук іонів Eu^{3+} має відрізнятися від процесів в іонах Ce^{3+} . Дійсно, для наночастинок CeO_{2-x} незалежність кривих згасання люмінесценції Ce^{3+} від концентрації перекису водню дозволила встановити, що гасіння люмінесценції Ce^{3+} забезпечується окисненням $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$. Таке окиснення відбувається під впливом молекул H_2O_2 , які адсорбовані на поверхні наночастинок оксиду церію. Тобто люмінесцентний відгук на аналіт у цьому випадку забезпечується простим зменшенням кількості центрів фотолюмінесценції. В той же час наявність впливу концентрації перекису водню на час згасання люмінесценції легуючих атомів Eu^{3+} вказує на те, що H_2O_2 у цьому випадку не окиснює центри люмінесценції, а діє як гасник люмінесценції. Крім того, відомо, що іони Eu^{3+} не можуть окиснюватися до чотиривалентної форми, тому окиснення, індуковане перекисом водню, можна однозначно виключити.

Гасіння люмінесценції іонів Eu^{3+} , яке відбувається під дією гідроксильних груп, спостерігали автори праць [40, 41]. Можна очікувати, що ефект тієї самої природи матиме місце й при заміні гідроксильних груп на

молекули H_2O_2 . Таким чином, розширюючи підходи фізичної інтерпретації, наявні в літературі, можна запропонувати таку модель фотолюмінесцентного відгуку наночастинок $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$. Так, наночастинки $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$ обох серій (тобто як розміром 3 так й розміром 6 нм) розкладають H_2O_2 . Це закономірним чином викликає утворення поблизу частинок гідроксильних радикалів. Розкладання H_2O_2 наночастинками $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$ було встановлено в цій кваліфікаційній роботі експериментально з використанням методики описаної в розділі 2. Тобто інформація про розкладання H_2O_2 була отримана за даними про зменшення інтенсивності флуоресценції DPPH (відзначимо, що DPPH є відомим індикатором для визначення концентрації перекису водню) (рис. 6в). Факт утворення гідроксильних радикалів під час цього процесу експериментально підтверджено шляхом спостереження збільшення інтенсивності флуоресценції 7-гідроксикумарину (рис. 6г), який має селективну чутливість до гідроксильних груп. Слід зазначити, що хоча швидкості розкладання аналіту були подібними для наночастинок обох серій, вміст гідроксильних радикалів, які утворюються при розкладанні аналіту, був значно вищим для наночастинок розміром 6 нм, ніж для 3 нм (рис. 6г). Ці результати добре узгоджуються зі зміною інтенсивності люмінесценції Eu^{3+} після додавання аналіту у колоїд (рис. 2г), яка також є вищою для наночастинок із розміром 6 нм. Це підтверджує висловлене припущення про ключову роль гідроксильних груп у гасінні люмінесценції Eu^{3+} . Збільшення генерації гідроксильних груп зі зростанням розміру наночастинок корелює з наявними в літературі результатами щодо особливостей розкладання перекису водню наночастинками CeO_{2-x} та $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$ [33, 42], в яких визначено роль поверхневих дефектів у мікроскопічних механізмах розкладу перекису водню. Комплекси $\text{Ce}^{3+}\text{-Vo-Ce}^{3+}$ сприяють каталазоподібному (тобто без утворення гідроксильних груп) розкладу H_2O_2 [43]. Для наночастинок $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$ розміром 3 нм ці механізми розкладання мають переважати через високий вміст іонів Ce^{3+} та кисневих вакансій (згідно з різними дослідженнями [44, 45] для наночастинок $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$ розміром 3 нм

вміст Ce^{3+} може досягати 30-40%), тоді як для наночастинок $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$ розміром 6 нм основним типом поверхневих дефектів повинні бути комплекси $\text{Ce}^{3+}\text{-Vo-Eu}^{3+}$, які розкладають аналіт шляхом реакції Фентона, тобто з утворенням гідроксильних радикалів [42].

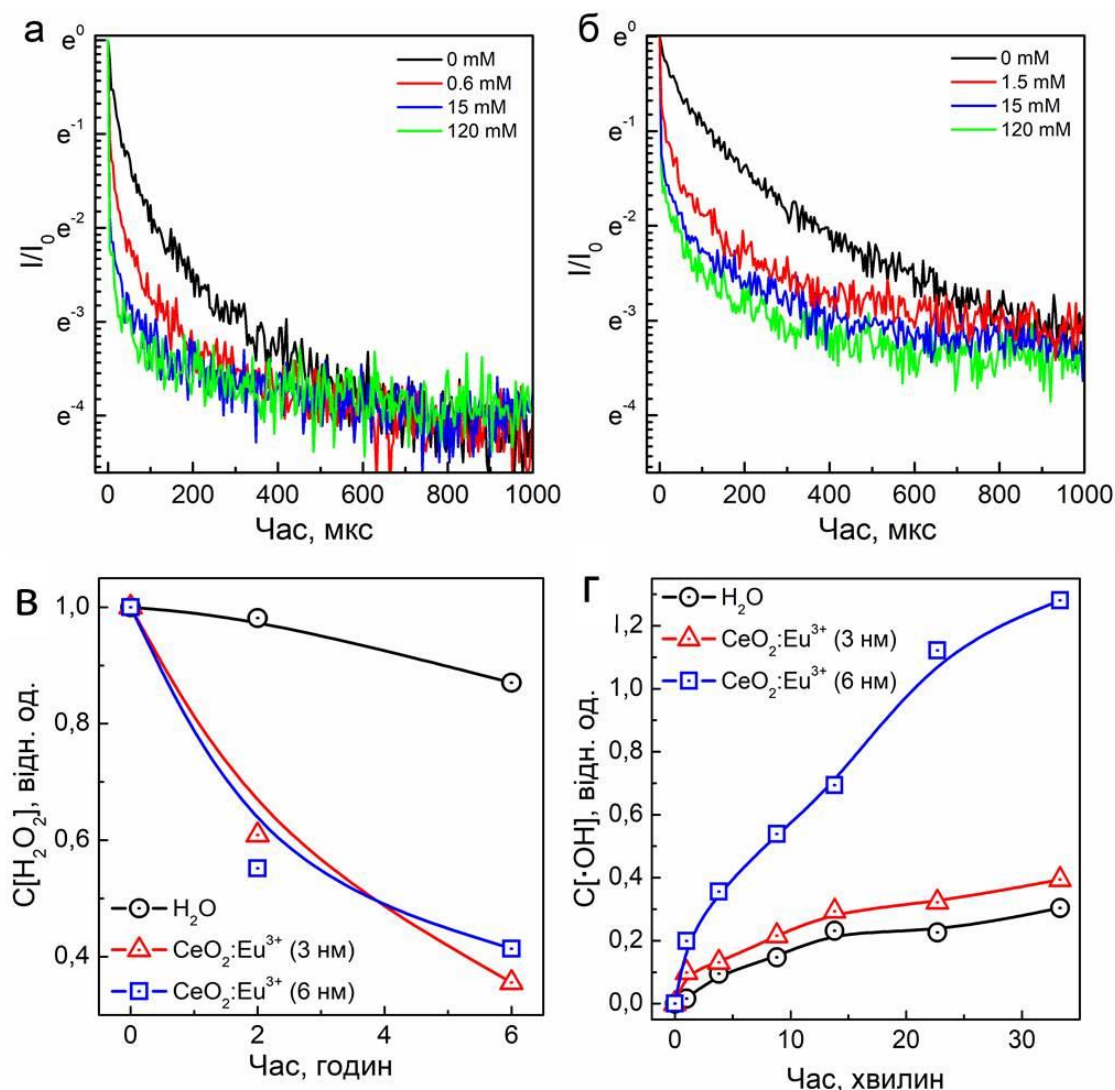


Рис. 6. Криві загасання фотолюмінесценції $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ для Eu^{3+} (591 нм) отримані при різній концентрації H_2O_2 для наночастинок розміром: а) 3 нм, б) 6 нм в) Часова залежність концентрації перекису водню (початкова концентрація $C = 60$ мМ), що демонструє кінетику розкладання аналіту наночастинок $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$ г) Часова залежність концентрації гідроксильних радикалів, що утворюються при розкладанні H_2O_2 наночастинок $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$.

Останнім аспектом, який необхідно прояснити в кваліфікаційній роботі для повного розв'язання наукового завдання є спостережуване збільшення відношення інтенсивностей фотолюмінесценції, породженої різними переходами (тобто величини $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$). Смуга люмінесценції $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (606 нм) визначається електродипольним переходом іона Eu^{3+} , тому її інтенсивність сильно залежить від локального оточення (утвореного іонами кисню у найближчому оточенні), тоді як смуга люмінесценції $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (591 нм) визначається магніtodипольним переходом, а її інтенсивність не залежить від симетрії оптичного центру. Співвідношення між інтенсивністю смуг $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ та $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ широко використовується для визначення симетрії катіонних центрів Eu^{3+} у певних кристалічних ґратках, оскільки для кристалографічних позицій з інверсійними центрами перехід $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ домінує над переходом $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ і навпаки. У праці [46] було виявлено значну кореляцію між співвідношенням $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$ та співвідношенням іонів Ce^{3+}/Ce^{4+} у нанокристалах церію, легованого Eu^{3+} , а саме: збільшення концентрації Ce^{3+} супроводжувалося зменшенням локальної симетрії іона Eu^{3+} , а отже, і співвідношення $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$. Цей ефект було пояснено утворенням додаткових кисневих вакансій, що супроводжує процес відновлення $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ [46]. В поточному дослідженні механізм може бути подібним, оскільки зворотний процес окиснення $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ повинен викликати зменшення кількості кисневих вакансій, а отже, й забезпечувати збільшення співвідношення $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$. Запропоновану модель додатково підтверджує той факт, що зміна співвідношення $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$ більш виражена в менших (3 нм) наночастинках $CeO_{2-x}:Eu^{3+}$, для яких початковий вміст іонів Ce^{3+} , а отже, і вакансій кисню, має бути вищим, ніж для 6 нм.

Висновки

У кваліфікаційній роботі було розв'язане поставлене наукове завдання яке полягало у дослідженні фотолюмінесцентних властивостей легованих європієм наночастинок оксиду церію та з'ясуванні впливу розмірного чинника на фотосенсорний відгук. Встановлено, що сенсорна активність наночастинок $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$ по відношенню до перекису водню забезпечується залежністю інтенсивності смуг люмінесценції Ce^{3+} (430 нм) та Eu^{3+} (591 нм) від концентрації аналіту у колоїдному розчині. Показано та описано кілька типів розмірних ефектів, які спостерігаються у наночастинках $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$ та значно впливають на їх сенсорний відгук. Основні наукові та практичні результати є такими.

1. Показано можливість детектування перекису водню нанокристаллами $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$, що забезпечується зміною співвідношення інтенсивностей люмінесценції, обумовленої переходами $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (591 нм) та $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (606 нм) іонів Eu^{3+} , при варіюванні концентрації аналіту.
2. Встановлено та пояснено вплив розміру нанокристалів на процеси взаємодії з перекисом водню. Показано, що для нанокристалів розміром 3 нм та 6 нм дефектна структура поверхні відрізняється (з переважанням комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-Vo-Ce}^{3+}$ та $\text{Ce}^{3+}\text{-Vo-Eu}^{3+}$, відповідно), що визначає різні механізми розкладання перекису на поверхні.
3. Показано, що процеси гасіння люмінесценції добре описується в рамках адсорбційних моделей Ленгмюра та Темкіна, при цьому в ролі сайтів адсорбції виступають комплекси $\text{Ce}^{3+}\text{-Vo-Ce}^{3+}$ та $\text{Ce}^{3+}\text{-Vo-Eu}^{3+}$.
4. Запропоновані люмінесцентні сенсори перекису водню у подальшому можуть знайти широке застосування у технічних та біомедичних застосуваннях.

Перелік використаних джерел

1. Ciriminna, R., Albanese, L., Meneguzzo, F., & Pagliaro, M. (2016). Hydrogen peroxide: a key chemical for today's sustainable development. *ChemSusChem*, 9(24), 3374-3381. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600895>
2. Gao, G., Tian, Y., Gong, X., Pan, Z., Yang, K., & Zong, B. (2020). Advances in the production technology of hydrogen peroxide. *Chinese Journal of Catalysis*, 41(7), 1039-1047. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63562-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63562-8)
3. Parzybut, A., Surmacz, P. (2024). Hydrogen Peroxide Propulsion: Past Uses and Future Perspectives. In: Amrousse, R., Yan, QL. (eds) *Recent Advancements in Green Propulsion*. Space Technology Library, vol 44. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-62574-9_8
4. Andrés, C. M. C., Pérez de la Lastra, J. M., Juan, C. A., Plou, F. J., & Pérez-Lebeña, E. (2022). Chemistry of hydrogen peroxide formation and elimination in mammalian cells, and its role in various pathologies. *Stresses*, 2(3), 256-274. <https://doi.org/10.3390/stresses2030019>
5. Song, Y., Driessens, N., Costa, M., De Deken, X., Detours, V., Corvilain, B., ... & Dumont, J. E. (2007). Roles of hydrogen peroxide in thyroid physiology and disease. *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*, 92(10), 3764-3773. <https://doi.org/10.1210/jc.2007-0660>
6. Su, D., Li, Q., Liang, H., Zhu, G., Yang, M., Liao, L., ... & Song, Y. (2025). A novel electrochemical sensor for real-time quantitative monitoring of neuronal hydrogen peroxide under hypoxic conditions. *Chemical Engineering Journal*, 512, 162754. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.162754>
7. Athmuri, D. N., Bhattacharyya, J., Bhatnagar, N., & Shiekh, P. A. (2024). Alleviating hypoxia and oxidative stress for treatment of cardiovascular diseases: a

- biomaterials perspective. *Journal of Materials Chemistry B*, 12(41), 10490-10515.
<https://doi.org/10.1039/d4tb01126k>
8. Winczewska, Z., Mechlińska, A., Radziwiłłowicz, P., Konieczna, L., Drzeżdżon, J., Jacewicz, D., ... & Górska-Ponikowska, M. (2025). Estrogen metabolites and hydrogen peroxide-Missing elements in the pathophysiology and possible treatment of treatment-resistant depression?. *Redox Biology*, 81, 103547.
<https://doi.org/10.1016/j.redox.2025.103547>
9. Anwar, S., Alharbi, H. O. A., Babiker, A. Y., & Rahmani, A. H. (2026). Oxidative Stress in Health and Disease: Mechanisms and Therapeutic Perspectives. *International Journal of Molecular Sciences*, 27(6), 2681.
<https://doi.org/10.3390/ijms27062681>
10. Liang, E., Xia, S., Tan, L., Xu, L., Cao, Z., Li, X., & Cheng, K. (2025). A Novel Adamantane-Dioxetane-Based Chemiluminescent Probe for Highly Selective and Sensitive Bioimaging of Hydrogen Peroxide In Vitro and In Vivo. *Analytical Chemistry*, 97(19), 10345-10352.
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5c00538>
11. Yuen, J. W. M., & Benzie, I. F. F. (2003). Hydrogen peroxide in urine as a potential biomarker of whole body oxidative stress. *Free radical research*, 37(11), 1209-1213. <https://doi.org/10.1080/10715760310001616032>
12. Sato, Y., Ogino, K., Sakano, N., Wang, D. H., Yoshida, J., Akazawa, Y., ... & Takahashi, H. (2013). Evaluation of urinary hydrogen peroxide as an oxidative stress biomarker in a healthy Japanese population. *Free Radical Research*, 47(3), 181-191. <https://doi.org/10.3109/10715762.2012.759218>
13. Lv, J., Li, H., Gao, J., Dong, N., Shi, W., Ma, H., & Yuan, Z. (2025). A dual-functional fluorescence probe for simultaneous in vivo imaging of A β aggregates and hydrogen peroxide in the brain of mice with Alzheimer's disease. *CCS Chemistry*, 7(10), 3119-3130.
<https://doi.org/10.31635/ccschem.024.202404927>

14. Qin, G., Zhang, H., Shen, W., Wang, Y., Yin, N., Nie, C., ... & Xu, Q. (2025). A nonconsumptive fluorescent probe for precise detection of hydrogen peroxide in nonalcoholic fatty liver disease and inflammation. *Analytical Chemistry*, 97(13), 7195-7202. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.4c06647>
15. Gagliani, C., Brinkman, P., Del Riccio, M., Benfante, A., Shahbazi Khamas, S., Maitland-van der Zee, A. H., ... & Scichilone, N. (2025). Advances in exhaled breath condensate markers for severe asthma management: a systematic review. *Expert Review of Respiratory Medicine*, 19(11), 1149-1160. <https://doi.org/10.1080/17476348.2025.2522743>
16. Halliwell, B., Clement, M. V., & Long, L. H. (2000). Hydrogen peroxide in the human body. *FEBS letters*, 486(1), 10-13. [https://doi.org/10.1016/S0014-5793\(00\)02197-9](https://doi.org/10.1016/S0014-5793(00)02197-9)
17. Graf, M., Brockman II, C. R., & Pretzlaff, K. (2025). Hydrogen peroxide toxicity of a lower lip piercing: A case report. *JEM Reports*, 4(1), 100137. <https://doi.org/10.1016/j.jemrpt.2025.100137>
18. Xing, L., Zhang, W., Fu, L., Lorenzo, J. M., & Hao, Y. (2022). Fabrication and application of electrochemical sensor for analyzing hydrogen peroxide in food system and biological samples. *Food Chemistry*, 385, 132555. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132555>
19. Dou, B., Shen, H., Li, Z., Cheng, H., & Wang, P. (2025). A chemically modified DNAzyme-based electrochemical sensor for binary and highly sensitive detection of reactive oxygen species. *Chemical Science*, 16(8), 3470-3478. <https://doi.org/10.1039/D4SC05512H>
20. Giaretta, J. E., Duan, H., Oveissi, F., Farajikhah, S., Dehghani, F., & Naficy, S. (2022). Flexible sensors for hydrogen peroxide detection: A critical review. *ACS applied materials & interfaces*, 14(18), 20491-20505. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c24727>

21. Schäferling, M., Grögel, D. B., & Schreml, S. (2011). Luminescent probes for detection and imaging of hydrogen peroxide. *Microchimica Acta*, 174(1), 1-18. <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0606-3>
22. Galligan, J. J., Baeumner, A. J., & Duerkop, A. (2024). Recent advances and trends in optical devices and sensors for hydrogen peroxide detection. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 180, 117948. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2024.117948>
23. Park, J. S., Kim, S. K., Choi, C. H., Park, J. P., & Park, K. (2023). Novel chemiluminescent nanosystem for highly sensitive detection of hydrogen peroxide in vivo. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 393, 134261. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134261>
24. Martínez-Pérez-Cejuela, H., Calabretta, M. M., & Michelini, E. (2024). Chemiluminescence “Add-and-measure” sensing paper based on the prussian blue/metal–organic framework MIL-101 nanozyme for rapid hydrogen peroxide detection. *Analytical Chemistry*, 96(42), 16561-16569. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.4c02340>
25. Zhang, Y., Zhang, H., Ma, C., Yang, Y., Mo, X., Shi, Y., ... & Sun, L. (2025). Smartphone-assisted Ce-POM/CuBTC peroxidase-like colorimetric detection of H₂O₂ and ascorbic acid in food samples. *Food Chemistry*, 492, 145351. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2025.145351>
26. Aygun, A., Sahin, G., Tiri, R. N. E., Tekeli, Y., & Sen, F. (2023). Colorimetric sensor based on biogenic nanomaterials for high sensitive detection of hydrogen peroxide and multi-metals. *Chemosphere*, 339, 139702. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139702>
27. D. Casanova, C. Bouzigues, T.-L. Nguyễn, R.O. Ramodiharilafy, L. Bouzahir Sima, T. Gacoin, et al., Single europium-doped nanoparticles measure temporal pattern of reactive oxygen species production inside cells, *Nat. Nanotechnol.* 4 (2009) 581–585. <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.200>

28. D.F. Henning, P. Merkl, C. Yun, F. Iovino, L. Xie, E. Mouzourakis, G.A. Sotiriou, Luminescent CeO₂:Eu³⁺ nanocrystals for robust in situ H₂O₂ real-time detection in bacterial cell cultures, *Biosens. Bioelectron.* 132 (2019) 286–293. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.03.012>.
29. A. Pratsinis, G.A. Kelesidis, S. Zuercher, F. Krumeich, S. Bolisetty, R. Mezzenga, G.A. Sotiriou, Enzyme-mimetic antioxidant luminescent nanoparticles for highly sensitive hydrogen peroxide biosensing, *ACS Nano* 11 (2017) 12210–12218. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b05518>.
30. T. Pirmohamed, J.M. Dowding, S. Singh, B. Wasserman, E. Heckert, A.S. Karakoti, W.T. Self, Nanoceria exhibit redox state-dependent catalase mimetic activity, *Chem. Commun.* 46 (2010) 2736–2738. <https://doi.org/10.1039/B922024K>.
31. E.G. Heckert, A.S. Karakoti, S. Seal, W.T. Self, The role of cerium redox state in the SOD mimetic activity of nanoceria, *Biomaterials* 29 (2008) 2705–2709. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.03.014>.
32. V. Seminko, P. Maksimchuk, I. Bessalova, A. Masalov, O. Viagin, E. Okrushko, et al., Defect and intrinsic luminescence of CeO₂ nanocrystals, *Phys. Status Solidi B* 254 (2017) 1600488. <https://doi.org/10.1002/pssb.201600488>.
33. Y. Malyukin, V. Seminko, P. Maksimchuk, E. Okrushko, O. Sedyh, Y. Zorenko, Hydrogen peroxide sensing using Ce³⁺ luminescence of cerium oxide (CeO_{2-x}) nanoparticles, *Opt. Mater.* 85 (2018) 303–307. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.08.063>.
34. V. Seminko, P. Maksimchuk, V. Klochkov, Y. Neuhodov, L. Demchenko, S. Yefimova, Reversible CeO_{2-x} and CeO_{2-x}:Eu³⁺ luminescent hydrogen peroxide sensors with recovery rates controlled by temperature and UV irradiation, *J. Phys. Chem. C* 127 (2023) 10662–10669. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c02637>.

35. C.-L. Lv, W. Di, Z. Liu, K. Zheng, W. Qin, Luminescent CePO₄:Tb colloids for H₂O₂ and glucose sensing, *Analyst* 139 (2014) 4547–4555. <https://doi.org/10.1039/C4AN00952E>.
36. B. Meesaragandla, A. Verma, V. Bheemireddy, V. Mahalingam, Selective detection of H₂O₂ using para-phenylenediamine capped Ce³⁺/Tb³⁺-doped NaYF₄ microrods, *Chem. Select* 1 (2016) 4927–4934. <https://doi.org/10.1002/slct.201601079>.
37. G. Vinothkumar, I.L. Arun, P. Arunkumar, W. Ahmed, S. Ryu, S.W. Cha, K.S. Babu, Structure dependent luminescence, peroxidase mimetic and hydrogen peroxide sensing of samarium doped cerium phosphate nanorods, *J. Mater. Chem. B* 6 (2018) 6559–6571. <https://doi.org/10.1039/C8TB01643G>.
38. J.R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, third ed., Springer, US, 2006.
39. Y. Neuhodov, V. Seminko, P. Maksimchuk, G. Grygorova, K. Hubenko, N. Kavok, et al., Cerium oxide luminescent sensors for hydrogen peroxide detection with fetal bovine serum–enhanced sensitivity and aggregation stability in biological environments, *J. Mol. Liq.* 433 (2025) 127798. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.127798>.
40. P.O. Maksimchuk, K.O. Hubenko, M. Knupfer, V.V. Seminko, V.K. Klochkov, O.V. Sorokin, et al., Microscopic mechanisms of luminescence quenching in Eu³⁺-doped GdVO₄ nanoparticles under hydrogen peroxide decomposition, *J. Mol. Liq.* 400 (2024) 124510. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124510>.
41. T. Moon, S.T. Hwang, D.R. Jung, D. Son, C. Kim, J. Kim, B. Park, Hydroxyl-quenching effects on the photoluminescence properties of SnO₂:Eu³⁺ nanoparticles, *Phys. Status Solidi C* 111 (2007) 4164–4167. <https://doi.org/10.1021/jp067217l>.
42. V. Seminko, P. Maksimchuk, G. Grygorova, E. Okrushko, O. Sedyh, O. Avrunin, Y. Malyukin, Switching the type of redox activity of colloidal nanoceria

- by Re^{3+} (Re=Y, Eu, Tb) doping, Chem. Phys. Lett. 767 (2021) 138363.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138363>
43. I. Celardo, J.Z. Pedersen, E. Traversa, L. Ghibelli, Pharmacological potential of cerium oxide nanoparticles, Nanoscale 3 (2011) 1411–1420.
<https://doi.org/10.1039/C0NR00875C>.
44. S. Deshpande, S. Patil, S.V. Kuchibhatla, S. Seal, Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 133113. <https://doi.org/10.1063/1.2061873>.
45. X. Hao, A. Yoko, C. Chen, K. Inoue, M. Saito, G. Seong, Y. Ikuhara, Atomic-scale valence state distribution inside ultrafine CeO_2 nanocubes and its size dependence, Small 14 (2018) 1802915.
<https://doi.org/10.1002/sml.201802915>.
46. O. Bezkrovnyi, M. Szymczak, L. Marciniak, V. Seminko, P. Kraszkiewicz, M. Małecka, I. Matolinova, Advances and limitations of the Eu^{3+} luminescent probe for monitoring $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ transitions in ceria, J. Phys. Chem. C 129 (2025) 1724–1732. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c07466>.