



СЕМІНЬКО

Владислав Вікторович – доктор фізико-математичних наук, завідувач лабораторії наноструктурних органічних матеріалів Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України

КЕРУВАННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИМИ ТА РЕДОКС-ВЛАСТИВОСТЯМИ НАНОКРИСТАЛІВ ОКСИДУ ЦЕРІЮ

За матеріалами наукового повідомлення на засіданні Президії НАН України 22 грудня 2021 року

Унікальні антиоксидантні та радіопротекторні властивості нанокристалів оксиду церію (CeO_{2-x}) у біологічному оточенні привертають значну увагу вчених з різних галузей науки до цих нанокристалів. Наведено результати дослідження з використанням методів оптичної спектроскопії, які дозволили детально вивчити механізми формування редокс-властивостей нанокристалів оксиду церію (CeO_{2-x}) і встановити їх зв'язок з дефектною структурою цих матеріалів. Показано можливість одночасного керування люмінесцентними та редокс-властивостями нанокристалів при модифікації їхньої дефектної структури за умови введення домішкових іонів або під дією довготривалого УФ-опромінення.

Ключові слова: нанокристали, оксид церію, активні форми кисню, люмінесценція.

Активні форми кисню (пероксид водню, супероксид-аніони, гідроксил-радикали) відіграють ключову роль в імунних та сигнальних процесах, що відбуваються у живих клітинах [1, 2]. При цьому біологічні дослідження, проведені науковими групами по всьому світу, дозволили встановити також істотний внесок активних форм кисню в розвиток цілої низки захворювань (насамперед автоімунних). Регуляція рівня активних форм кисню (АФК) у живій клітині зазвичай здійснюється за допомогою антиоксидантної системи клітини, що складається з ензимів (супероксиддисмутази і каталази) та редокс-активних біомолекул (глутатіону, аскорбінової кислоти, α -токоферолу та ін.). Починаючи з 2005 р. увагу біологів та медиків провідних світових лабораторій прикуто до нового класу ензимоподібних матеріалів на основі нанокристалів різних типів. До так званих наноензимів належать наночастинки металів (Ag, Au, Pt), фулерени (C_{60}) та оксидні нанокристали з іонами змінної валентності [3]. Останні становлять особливий інтерес через

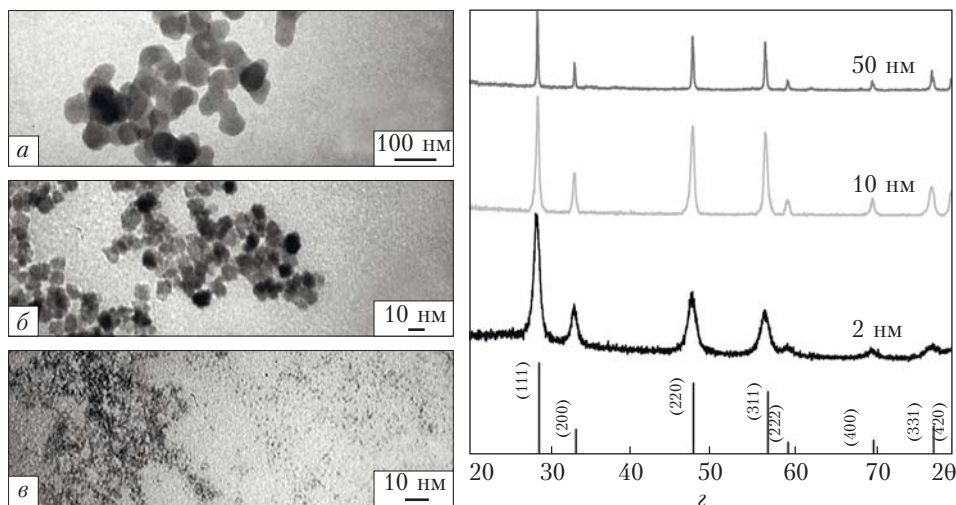


Рис. 1. ПЕМ-зображення нанокристалів CeO_{2-x} розмірами 50 нм (а); 10 нм (б); 2 нм (в) та результати їх РФА-аналізу (з)

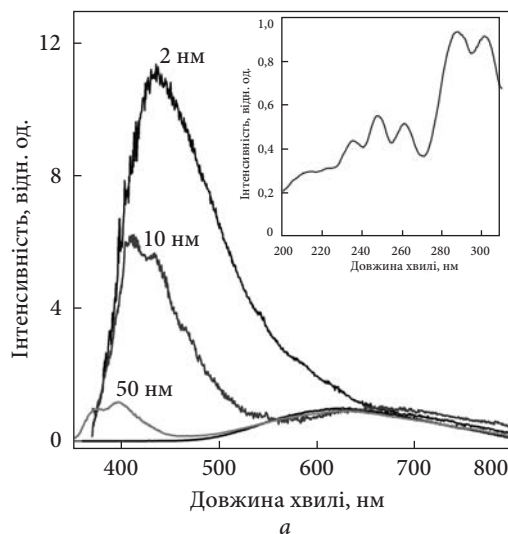
залежність типу їх редокс-активності від співвідношення іонів різної валентності та ступеня кисневої нестехіометрії нанокристалів. Отже, анти- (про-)оксидантні властивості цих нанокристалів визначаються як зовнішніми факторами, такими як температура і парціальний тиск кисню в зовнішньому середовищі, так і параметрами нанокристалів, зокрема їхніми розмірами та морфологією.

Одним з найбільш досліджуваних типів оксидних нанокристалів з іонами змінної валентності є нанокристали оксиду церію (CeO_{2-x}), які останніми роками привертають надзвичайно велику увагу вчених з різних галузей науки, починаючи з фізики твердого тіла та фізики поверхні і завершуючи біохімією та біомедициною інженерією. Особливо це стосується нанокристалічного оксиду церію, що пов'язано з його біологічною, зокрема антиоксидантною, активністю при взаємодії з АФК у живій клітині, хоча природа виникнення цієї активності на сьогодні залишається дискусійною через неможливість безпосередньо контролювати процеси взаємодії АФК з наночастинкою [4, 5]. Важливим завданням залишається також визначення можливостей керування редокс-властивостями нанокристалів шляхом варіювання їх розмірів та морфології, введення домішкових іонів, впливу на них зовнішніх чинників (температура, рН, опромінення) тощо.

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

Нанокристали оксиду церію CeO_{2-x} та змішаних церій-цирконієвих $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, церій-ітрієвих $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, церій-тербієвих $\text{CeO}_2\text{-Tb}_2\text{O}_3$ та церій-європієвих $\text{CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ оксидів було синтезовано за допомогою двох методів — методу колоїдного співосадження (нанокристали розмірами 2 і 10 нм) та золь-гель методу (нанокристали розміром 50 нм). Розміри отриманих нанокристалів контролювали за допомогою методів просвічувальної електронної мікроскопії (ПЕМ) (на рис. 1а–в наведено ПЕМ-зображення нанокристалів зазначених розмірів). Результати рентгенофазового аналізу (РФА) (рис. 1з) свідчать про збереження флюоритоподібної структури, характерної для об'ємних кристалів оксиду церію (CeO_2), в усьому діапазоні розмірів нанокристалів.

Рис. 2. Нанокристали оксиду церію: *a* – спектри люмінесценції при варіюванні розміру нанокристалів (2; 10; 50 нм); на вставці – спектр збудження люмінесценції нанокристалів CeO_{2-x} (50 нм), $\lambda_{\text{реестр.}} = 390$ нм; *b* – комплекси $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$ як основний тип дефектів у нанокристалах оксиду церію



Спектри люмінесценції нанокристалів оксиду церію (рис. 2*a*) містять широкую смугу з максимумом на 390–430 нм. Аналіз спектрів збудження цієї смуги, отриманих на станції SUPERLUMI, DESY (Гамбург, Німеччина), підтвердив, що ця смуга зумовлена $5d \rightarrow 4f$ люмінесценцією іонів Ce^{3+} . Було виявлено, що спектр збудження смуги з максимумом на 390 нм (рис. 2*a*, вставка) складається з п'яти спектральних ліній, які можна поділити на дві групи: 1) дві низькоенергетичні на 300 і 285 нм (4,1 і 4,35 еВ); 2) три з більш високою енергією на 260; 246 і 234 нм (4,77; 5,04 і 5,3 еВ). Такі спектри характерні для оптичних $4f \rightarrow 5d$ переходів рідкісноземельних іонів при повному знятті виродження $5d$ -рівня, а тому було зроблено висновок, що ця смуга пов'язана з іонами Ce^{3+} , низька симетрія оточення яких (C_{3v}) визначається наявністю кисневих вакансій у першій координаційній сфері іонів церію (формується комплекси $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$, де V_o – киснева вакансія, рис. 2*b*). Формування таких комплексів потребує значно меншої енергії (0,26 еВ) порівняно з формуванням окремої кисневої вакансії (3–4 еВ), і, як було показано раніше в низці теоретичних робіт [6], саме ці комплекси мають бути найпоширенішим типом дефектів у структурі оксиду церію. Зменшення розміру нанокристалів оксиду церію від 50 до 2 нм приводить до зростання вмісту

іонів Ce^{3+} в нанокристалах, що видно з відповідної зміни інтенсивності Ce^{3+} -люмінесценції та добре корелює з результатами, отриманими іншими методами [7].

Введення як неізовалентних домішкових іонів (Y^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}), так і ізовалентних іонів меншого радіусу (Zr^{4+}) приводить до збільшення інтенсивності смуги Ce^{3+} -люмінесценції (рис. 3*a*). Зростання інтенсивності Ce^{3+} -люмінесценції при введенні домішкових іонів зумовлене зростанням вмісту іонів Ce^{3+} внаслідок збільшення вмісту кисневих вакансій у нанокристалах (а отже, комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$ або $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Re}^{3+}$). Найбільшу інтенсивність Ce^{3+} -люмінесценції і, відповідно, найбільший вміст іонів Ce^{3+} мають нанокристали $\text{CeO}_2\text{-Tb}_2\text{O}_3$. Тоді як введення в нанокристали оксиду церію неізовалентних іонів (Y^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}) приводить до утворення додаткових кисневих вакансій, необхідних для компенсації надлишкового заряду, введення іонів Zr^{4+} (які є меншими за іонний радіусом, ніж іон Ce^{4+}) знижує енергію утворення кисневих вакансій через спотворення кристалічної ґратки та ослаблення кисневих зв'язків.

Отже, введення неізовалентних іонів (Y^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}) або іонів Zr^{4+} має приводити до збільшення кількості іонів Ce^{3+} у структурі оксиду церію, оскільки додаткові кисневі вакансії беруть участь у формуванні комплексів

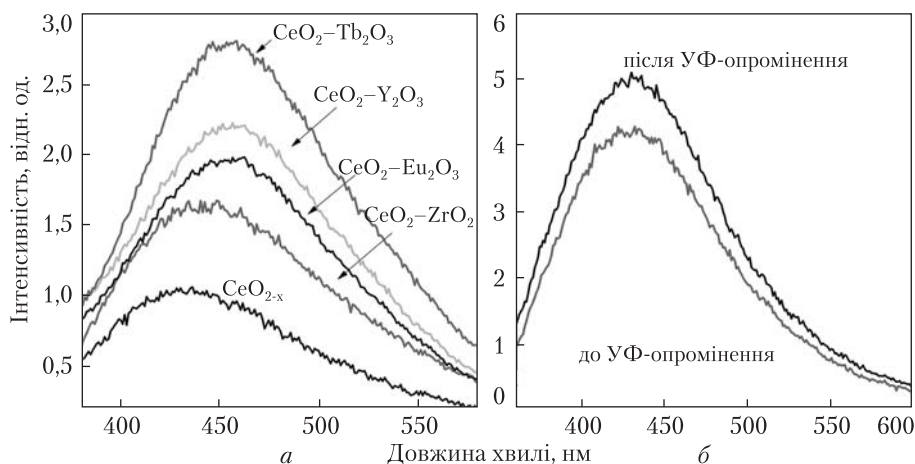


Рис. 3. Спектри люмінесценції нанокристалів оксиду церію: *a* – при варіюванні типу домішкових іонів (вміст домішкових іонів 10 ат.%); *б* – до та після довготривалого (1,5 год) УФ-опромінення ($\lambda_{\text{зб.}} = 325 \text{ нм}$)

$\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$ у змішаних церій-цирконієвих оксидах та $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Re}^{3+}$ у змішаних церій-ітрієвих, церій-тербієвих та церій-європійєвих оксидах.

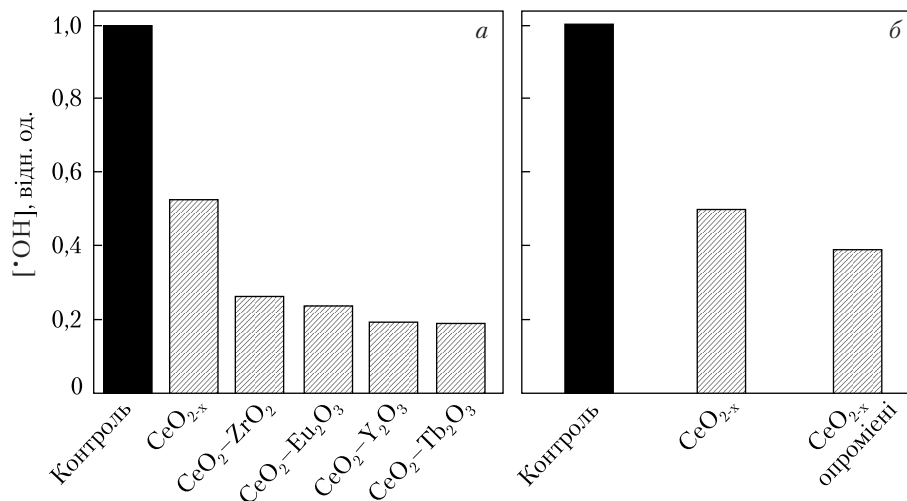
Ще одним механізмом керування інтенсивністю Ce^{3+} -люмінесценції є довготривале лазерне опромінення колоїдних розчинів нанокристалів оксиду церію. При УФ-опроміненні з довжиною хвилі 325 нм, що відповідає переходам з перенесенням заряду $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$, спостерігалось поступове зростання інтенсивності Ce^{3+} -люмінесценції (рис. 3б). Ця спектральна зміна є оборотною, і після припинення опромінення з часом відбувається зворотний процес $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$, що займає кілька годин і приводить до зниження інтенсивності смуги Ce^{3+} -люмінесценції до значень, що відповідають початку опромінювання. Перенесення заряду з іона кисню на іон церію під дією УФ-опромінення, зокрема, може супроводжуватися формуванням кисневих вакансій, що дозволяє стабілізувати (принаймні на деякий час) іони церію у тривалентному стані.

Зростання співвідношення іонів $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ приводить не лише до збільшення інтенсивності Ce^{3+} -люмінесценції, а й до поліпшення антиоксидантних властивостей нанокристалів (зокрема, при взаємодії з гідроксил-радикалами). Збільшення вмісту гідроксил-радикалів ($\cdot\text{OH}$), які є найсильнішими окисниками серед усіх АФК, може провокувати патологічні процеси всередині клітини, від посиленого перок-

сидного окиснення ліпідів клітинних мембран аж до пошкодження ДНК. Загалом гідроксил-радикали утворюються при радіолізі води під час рентгенівського чи гамма-опромінення ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}\cdot + \cdot\text{OH}$) або з пероксиду водню в реакції Фентона ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$) та подібних до неї реакціях, що каталізуються іонами металів. Оскільки клітини переважно складаються з води, високоенергетичне опромінення приводить до формування значної кількості гідроксил-радикалів у клітині, що, у свою чергу, є одним з ключових факторів, які зумовлюють небезпеку високоенергетичного опромінення для організму людини. Крім того, через наявність значних концентрацій пероксиду водню всередині живої клітини (що, як уже зазначалося, відіграє важливу роль у передачі внутрішньоклітинних сигналів) присутність іонів металів зі змінною валентністю може приводити до формування гідроксил-радикалів за фентоноподібним механізмом. Таким чином, у клітині іони зі змінною валентністю, що є ключовою частиною більшості біологічно важливих молекул (зокрема, молекули гемоглобіну та низки біологічних ферментів), наявні тільки у зв'язаній формі.

Надзвичайно висока редокс-активність $\cdot\text{OH}$ -радикалів (середній час життя $\cdot\text{OH}$ у біологічному середовищі становить лише кілька наносекунд) ускладнює їх ефективне усунення внутрішніми системами живої клітини, що зумовлює неефективність біологічних фер-

Рис. 4. Вплив нанокристалів оксиду церію, змішаних оксидів (а) та попередньо опромінених нанокристалів оксиду церію (б) на концентрацію $\cdot\text{OH}$ -радикалів у водних розчинах під час радіолізу води рентгенівським випромінюванням. Контрольний зразок – водні розчини без нанокристалів оксиду церію



ментів (таких як СОД та каталаза) у знищенні гідроксил-радикалів всередині клітини. Отже, нейтралізація гідроксил-радикалів у живих клітинах відбувається переважно за допомогою молекул-антиоксидантів (таких як аскорбінова кислота), що, у свою чергу, також не є особливо ефективним через те, що концентрація цих молекул у клітинах є обмеженою, а їх відновлення після взаємодії з гідроксил-радикалами відбувається за участі внутрішньоклітинного глутатіону, вміст якого у клітинах також обмежений.

Здатність нанокристалів оксиду церію захищати живі клітини від дії гідроксил-радикалів дозволяє запропонувати ці нанокристали як новий тип антиоксидантів, здатність яких до відновлення своїх антиоксидантних властивостей після взаємодії з гідроксил-радикалами вигідно відрізняє їх від інших антиоксидантних молекул (таких як аскорбінова кислота). Раніше антирадикальну дію нанокристалів оксиду церію (зокрема, відносно гідроксил-радикалів) було показано у низці досліджень на біологічних та модельних системах. У роботі [8] під час дослідження окиснення барвника метиленового фіолетового сумішшю Fe^{2+} і H_2O_2 з наночастинками оксиду церію та без них було виявлено ефективну нейтралізацію гідроксил-радикалів наночастинками. Також було показано залежність антиоксидантної дії нанокристалів оксиду церію від розміру нано-

частинок і встановлено, що вона є більш вираженою для менших за розміром наночастинок. Оскільки зменшення розміру наночастинок оксиду церію супроводжується збільшенням вмісту іонів Ce^{3+} , автори роботи [8] зробили припущення, що антирадикальна активність нанокристалів оксиду церію прямо пропорційна кількості іонів Ce^{3+} на поверхні наночастинки. Втім, інші дослідники [9] показали, що нанокристали оксиду церію, крім знищення $\cdot\text{OH}$ -радикалів, можуть також утворювати їх з пероксиду водню за реакцією, аналогічною до реакції Фентона.

У нашій роботі наночастинки тестували на здатність до нейтралізації $\cdot\text{OH}$ -радикалів за допомогою кумаринового тесту. Кумарин не має власної флуоресценції, але перетворюється на флуоресцентний 7-гідроксикумарин (7ОНС) (умбеліферон) під час реакції з гідроксил-радикалами. В експерименті водні розчини кумарину без наночастинок та з наночастинками оксиду церію опромінювали рентгенівським випромінюванням ($U = 30$ кВ, $I = 20$ мА), при цьому флуоресценцію 7-гідроксикумарину використовували для оцінки вмісту гідроксил-радикалів в обох групах розчинів. З рис. 4а видно, що наявність у розчинах нанокристалів оксиду церію або змішаних оксидів приводить до суттєвого зниження вмісту $\cdot\text{OH}$ -радикалів. При цьому здатність наночастинок нейтралізувати $\cdot\text{OH}$ -радикали визначається

саме вмістом іонів Ce^{3+} . Так, найбільшу антирадикальну активність виявили нанокристали $\text{CeO}_2\text{-Tb}_2\text{O}_3$, в яких вміст іонів Ce^{3+} є найбільшим (згідно зі спектрами люмінесценції на рис. 3а). Отже, введення домішкових іонів у нанокристали оксиду церію приводить до посилення здатності до знищення $\cdot\text{OH}$ -радикалів, що корелює з підвищенням вмісту іонів Ce^{3+} .

Загалом результати експериментів вказують на те, що введення в нанокристали оксиду церію домішкових іонів Re^{3+} ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$) та Zr^{4+} приводить до одночасного збільшення вмісту іонів Ce^{3+} та поліпшення антирадикальних властивостей [10, 11]. Збільшення вмісту Ce^{3+} при введенні неізовалентних іонів Re^{3+} ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$) зумовлене утворенням комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Re}^{3+}$. Кількість таких комплексів при низькій концентрації іонів Re^{3+} (10 % і менше) має бути пропорційною концентрації неізовалентних іонів, тоді як при більш високих домінуючими є комплекси $\text{Re}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Re}^{3+}$. При введенні іонів Zr^{4+} в нанокристали оксиду церію збільшення концентрації Ce^{3+} пов'язане зі збільшенням вмісту кисневих вакансій унаслідок зменшення енергії їх утворення поблизу іона Zr^{4+} , введеного до ґратки оксиду церію, що у свою чергу приводить до утворення додаткових комплексів $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{o}\text{-Ce}^{3+}$.

Механізм нейтралізації $\cdot\text{OH}$ -радикалів нанокристалів оксиду церію, запропонований у статті [8], полягає в окисненні іонів Ce^{3+} гідроксил-радикалами: $\cdot\text{OH} + \text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{OH}^- + \text{Ce}^{4+}$. Нанокристали, в яких вміст іонів Ce^{3+} є найбільшим, мають виявляти найбільшу здатність до нейтралізації гідроксил-радикалів, що й було продемонстровано в експерименті. Отже, більш високий початковий вміст іонів Ce^{3+} зумовлює більш виражені антирадикальні властивості наночастинок оксиду церію. Ця здатність пояснюється оборотним перемиканням $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$, що супроводжується накопиченням кисню (під час взаємодії $\cdot\text{OH}$ -радикалів з нанокристалом оксиду церію) та його вивільненням (на етапі відновлення початкового вмісту іонів Ce^{3+}). Введення домішкових іонів приводить до зростання вмісту кисневих ва-

кансій у нанокристалах оксиду церію і, відповідно, кількості іонів Ce^{3+} , поліпшуючи антирадикальні властивості наночастинок.

Для проведення дослідження впливу довготривалого УФ-опромінення на антирадикальні властивості нанокристалів оксиду церію водні розчини нанокристалів опромінювали лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 325 нм перед додаванням АФК. Лазерне опромінення протягом 1,5 годин підвищує здатність наночастинок нейтралізувати $\cdot\text{OH}$ -радикали у 1,4 раза порівняно з неопроміненими (рис. 4б). Тому попереднє лазерне опромінення розчинів нанокристалів перед взаємодією з $\cdot\text{OH}$ -радикалами прискорює процес їх нейтралізації, поліпшуючи антирадикальні властивості нанокристалів унаслідок збільшення співвідношення $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ при лазерному опроміненні наночастинок [12].

Отже, проведені дослідження підтвердили можливість використання методів люмінесцентної спектроскопії для дослідження механізмів взаємодії АФК з нанокристалом оксиду церію. Показано, що керування дефектною структурою шляхом введення домішкових іонів та попереднього УФ-опромінення дає змогу керувати як люмінесцентними, так і редокс-властивостями нанокристалів, що дозволяє отримувати матеріали з поліпшеною антиоксидантною активністю для подальших біомедичних застосувань.

Роботу виконано за всебічної підтримки моїх співавторів — співробітників відділу наноструктурних матеріалів Інституту сицилійських матеріалів НАН України, зокрема керівника відділу члена-кореспондента НАН України С.Л. Єфімової, кандидата фізико-математичних наук П.О. Максимчука, доктора технічних наук І.І. Беспалової, кандидата хімічних наук В.К. Клочкова, кандидата фізико-математичних наук О.Г. Вягіна та ін. Фінансова підтримка проведених досліджень здійснювалася Національним фондом досліджень України, грант № 2020.02/0052.

REFERENCES

[СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

- Halliwell B., Gutteridge J.M. *Free radicals in biology and medicine*. Oxford University Press, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198717478.001.0001>
- Lee J., Koo N., Min D.B. Reactive oxygen species, aging, and antioxidative nutraceuticals. *Comprehensive reviews in food science and food safety*. 2004. **3**(1): 21–33. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2004.tb00058.x>
- Wu J., Wang X., Wang Q., Lou Z., Li S., Zhu Y., Wei H. Nanomaterials with enzyme-like characteristics (nanozymes): next-generation artificial enzymes (II). *Chemical Society Reviews*. 2019. **48**(4): 1004–1076. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8CS00457A>
- Tarnuzzer R.W., Colon J., Patil S., Seal S. Vacancy engineered ceria nanostructures for protection from radiation-induced cellular damage. *Nano letters*. 2005. **5**(12): 2573–2577. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl052024f>
- Das M., Patil S., Bhargava N., Kang J.F., Riedel L.M., Seal S., Hickman J.J. Auto-catalytic ceria nanoparticles offer neuroprotection to adult rat spinal cord neurons. *Biomaterials*. 2007. **28**(10): 1918–1925. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.11.036>
- Skorodumova N.V., Simak S.I., Lundqvist B.I., Abrikosov I.A., Johansson B. Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria. *Physical Review Letters*. 2002. **89**(16): 166601. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.166601>
- Deshpande S., Patil S., Kuchibhatla S.V., Seal S. Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide. *Applied Physics Letters*. 2005. **87**(13): 133113:1. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2061873>
- Xue Y., Luan Q., Yang D., Yao X., Zhou K. Direct Evidence for Hydroxyl Radical Scavenging Activity of Cerium Oxide Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011. **115**(11): 4433–4438. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp109819u>
- Lu M., Zhang Y., Wang Y., Jiang M., Yao X. Insight into several factors that affect the conversion between antioxidant and oxidant activities of nanocerium. *ACS Applied materials & interfaces*. 2016. **8**(36): 23580–23590. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b08219>
- Okrushko E.N., Seminko V.V., Maksimchuk P.O., Bespalova I.I., Kononets N.V., Viagin O.G., Malyukin Yu.V. Low-temperature spectroscopy of optical centers in cerium-yttrium ($Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$) and cerium-zirconium ($Ce_{1-x}Zr_xO_2$) oxides. *Low Temperature Physics*. 2017. **43**: 636–640. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4986450>
- Seminko V., Maksimchuk P., Grygorova G., Okrushko E., Sedyh O., Avrunin O., Semenets V., Malyukin Y. Switching the type of redox activity of colloidal nanocerium by Re^{3+} (Re = Y, Eu, Tb) doping. *Chemical Physics Letters*. 2021. **767**: 138363. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138363>
- Seminko V., Maksimchuk P., Avrunin O., Semenets V., Malyukin Y. Wavelength-Selective Photoreduction of Colloidal CeO_{2-x} Nanocrystals. *Physica Status Solidi. B*. 2019. **256**(12): 1900325. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.201900325>

Vladyslav V. Seminko

Institute for Scintillation Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3958-9161>

CONTROLLING LUMINESCENT AND REDOX PROPERTIES OF NANOCERIA

According to the report at the meeting of the Presidium of the NAS of Ukraine, December 22, 2021

The unique antioxidant and radioprotective properties of cerium oxide nanocrystals (CeO_{2-x}) in the biological environment has led to considerable attention to these nanocrystals of scientists from various fields. The influence of the defect structure on the mechanisms of antioxidant activity of nanocrystals is revealed, and possible ways to control both the defect structure and antioxidant properties of nanoparticles are shown. The luminescence properties and antioxidant activity of nanocerium and ceria-based mixed ($CeO_2-Re_2O_3$ (Re = Y, Eu, Tb), CeO_2-ZrO_2) colloidal nanoparticles depends strongly on the type and concentration of doped ions and laser irradiation. The continuous UV irradiation with specific wavelengths leads to formation of additional $Ce^{3+}-Vo-Ce^{3+}$ complexes providing better antioxidant activity of pre-irradiated ceria nanoparticles.

Keywords: nanocrystals, cerium oxide, reactive oxygen species, luminescence.