

МЕТОДИ БІОФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

УДК 535.372:535.373.2:546.655

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДНОЙ НЕСТЕХИОМЕТРИИ НА ФОРМИРОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЦЕНТРОВ В НАНОКРИСТАЛЛАХ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ**П.О. Максимчук*¹, О.Г. Вягин¹, И.И. Беспалова¹, А.А. Масалов¹, Н.Я. Спивак², Ю.В. Малюкин¹***1. Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, пр. Ленина, 60, 61001 г. Харьков, Украина**2. Институт микробиологии и вирусологии им. Д. К. Заболотного НАН Украины, ул. Академика Заболотного, 154, 03680, г. Киев, Украина*

*e-mail: pmaksimchuk@isma.kharkov.ua

Поступила в редакцию 4 апреля 2012 года

Принята 31 мая 2012 года

Использование нанокристаллического оксида церия для биомедицинских приложений является очень перспективным. Кислородная нестехиометрия нанокристаллов определяет основные биомедицинские свойства оксида церия — способность участвовать в окислительно-восстановительных процессах, проходящих в организме. Методом люминесцентной спектроскопии исследованы нанокристаллы CeO_2 с различной степенью кислородной нестехиометрии. Показано, что, в зависимости от содержания кислородных вакансий, в нанокристаллах формируются два типа оптических центров, люминесценция которых обусловлена различными электронными переходами с участием ионов церия. Первый тип центров — комплекс с переносом заряда $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$, второй тип — ионы Ce^{3+} . Исследованы люминесцентные параметры оптических центров.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: нанокристаллы диоксида церия, кислородная нестехиометрия, вакансионная подсистема, комплекс с переносом заряда $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$, люминесцентный центр Ce^{3+} .

ВПЛИВ КИСНЕВОЇ НЕСТЕХІОМЕТРІЇ НА ФОРМУВАННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ЦЕНТРІВ У НАНОКРИСТАЛАХ ДІОКСИДУ ЦЕРІЮ**П.О. Максимчук*¹, О.Г. Вягин¹, І.І. Беспалова¹, А.О. Масалов¹, М.Я. Співак², Ю.В. Малюкін¹***1. Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, пр. Леніна, 60, 61001 м. Харків, Україна**2. Інститут мікробіології та вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України, вул. Академіка Заболотного, 154, 03680, м. Київ, Україна*

Використання нанокристалічного оксиду церію для біомедичних застосувань є дуже перспективним. Киснева нестехіометрія нанокристалів визначає основні біомедичні властивості оксиду церію — здатність брати участі в окисно-відновних процесах, що проходять в організмі. Методом люмінесцентної спектроскопії досліджені нанокристали CeO_2 з різним ступенем кисневої нестехіометрії. Показано, що в залежності від вмісту кисневих вакансій, у нанокристалах формуються два типи оптичних центрів, люмінесценція яких обумовлена різними електронними переходами за участю іонів церію. Перший тип центрів - комплекс з переносом заряду $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$, другий тип - іони Ce^{3+} . Досліджено люмінесцентні параметри оптичних центрів.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: нанокристали діоксиду церію, киснева нестехіометрія, вакансійна підсистема, комплекс з переносом заряду $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$, Ce^{3+} люмінесцентний центр.

EFFECT OF OXYGEN NONSTOICHIOMETRY ON THE FORMATION OF LUMINESCENCE CENTERS IN CERIUM DIOXIDE NANOCRYSTALS**P.O. Maksimchuk*¹, O.G. Viagin¹, I.I. Bepalova¹, A.A. Masalov¹, N.Ya. Spivak², Yu.V. Malyukin¹***1. Institute for Scintillation Materials, NAS of Ukraine, 60 Lenin ave., 61001 Kharkov, Ukraine**2. D.K. Zabolotny Institute of Microbiology and Virology of the NAS of Ukraine, 154 Acad. Zabolotny str., Kyiv 03680, Ukraine*

Use of nanocrystalline CeO_2 for biomedical applications seems very perspective. Oxygen nonstoichiometry defines basic biomedical properties of cerium oxide — the ability to participate in redox processes taking place in the organism. CeO_2 nanocrystals with different degrees of oxygen

nonstoichiometry have been investigated by means of luminescence spectroscopy techniques. It has been shown that depending on the content of oxygen vacancies in the nanocrystals two different types of optical centers are formed. Luminescence of these centers can be ascribed to different electronic transitions of cerium ions. The first type of centers is $\text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-}$ charge transfer complex, while the second one is Ce^{3+} ions. Luminescent characteristics of different optical centers have been investigated.

KEY WORDS: cerium dioxide nanocrystals, oxygen nonstoichiometry, oxygen vacancies, $\text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-}$ charge transfer complex, Ce^{3+} luminescence center.

Диоксид церия широко применяется в различных областях промышленности, в том числе в катализе, при производстве сенсоров, электрохромных покрытий и т.п. [1-3]. В последнее десятилетие наблюдается значительный интерес к исследованию свойств нанокристаллического CeO_2 , обладающего антиоксидантными и радиопротекторными свойствами, противовирусной активностью, биосовместимостью и нетоксичностью, которые обуславливают перспективность данного соединения для целого ряда применений в области биологии и медицины [4-7].

Биологическую активность нанокристаллического диоксида церия связывают с кислородной нестехиометрией, а точнее – с существованием на поверхности наночастиц ионов Ce^{3+} . Благодаря низкому значению окислительно-восстановительного потенциала пары $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ (1.61 эВ), приповерхностные ионы церия легко взаимодействуют с кислородом, изменяют свою валентность на 4+, а затем восстанавливаются обратно до 3+ [8.]. Данное свойство и определяет главную ценность нанокристаллов CeO_2 для биомедицины – способность участвовать в окислительно-восстановительных процессах, проходящих в организме [9,10].

Перспективы использования нанокристаллического диоксида церия для воздействия на биологические системы определяются двумя основными факторами: присущей данному материалу высокой кислородной нестехиометрией и его низкой токсичностью [9,10]. Первый фактор обуславливает активность нанокристаллического CeO_2 в биохимических окислительно-восстановительных процессах, особенно в инактивировании активных форм кислорода (АФК), в том числе свободных радикалов, в живой клетке. Второй фактор обеспечивает сравнительную безопасность применения нано-частиц CeO_2 *in vivo*. К специфическим свойствам CeO_2 следует отнести способность к регенерации, которая выражается в том, что наночастицы диоксида церия, принимавшие участие в окислительно-восстановительном процессе, за сравнительно небольшой промежуток времени способны возвращаться к исходному состоянию (в отношении кислородной нестехиометрии) [11].

В [12] установлено, что механизм инактивирования свободных радикалов наночастицами диоксида церия аналогичен действию супероксиддисмутазы (СОД). Исследования взаимодействия наночастиц диоксида церия с пероксидом водорода методами РФЭС и УФ-спектроскопии показали, что увеличение соотношения $\text{Ce}^{3+}:\text{Ce}^{4+}$ в наночастице напрямую коррелирует с повышением ее способности выполнять функции СОД. Эти результаты убедительно подтверждают, что размеры и состояние поверхности частиц CeO_2 играют ключевую роль в инактивировании супероксидных свободных радикалов и наиболее значимым фактором является именно присутствие Ce^{3+} в поверхностном слое.

CeO_2 обладает структурой флюорита с гранцентрированной кубической решеткой, каждый катион церия координирован восемью анионами кислорода [13-15]. Также для оксида церия характерно образование непрерывного ряда дефицитных по кислороду нестехиометрических оксидов с общей формулой CeO_{2-x} (где $x = 0..0,5$). Необходимо отметить, что у нестехиометрических оксидов также сохраняется флюоритоподобная структура.

Нарушение кислородной стехиометрии диоксида церия происходит при уменьшении размеров частиц до 20 нм и менее [14], что обусловлено частичным удалением атомов кислорода из приповерхностного слоя. В кислородной подрешетке образуются вакансии, вследствие чего часть ионов церия переходит в трехвалентное состояние [16, 17]. Также влияние на вакансионную подсистему нанокристаллов, а следовательно, и на кислородную стехиометрию CeO_2 , может оказывать не только размер частиц, но и условия синтеза нанокристаллов, в частности состав атмосферы, в которой проводится температурная обработка. Восстановительная атмосфера будет стимулировать формирование кислородных вакансий, а, следовательно, и образование нестехиометрических оксидов. В окислительной атмосфере количество кислородных вакансий в кристалле будет значительно ниже, что приводит к образованию кристаллической фазы состава CeO_2 [13-15].

Предполагается, что изменение кислородной стехиометрии и образование трехвалентных ионов церия будет вызывать изменение оптических и люминесцентных свойства нанокристаллов CeO_2 . Однако, несмотря на повышенный интерес к данному соединению, исследования свойств нанокристаллического диоксида церия люминесцентными методами практически не проводились. В данной работе представлены результаты модельного эксперимента, целью которого было выяснить, образуются ли в нестехиометрических оксидах церия ионы Ce^{3+} , и какими люминесцентными свойствами они обладают.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Нанокристаллы CeO_2 получали методом «Печини», который является одной из разновидностей золь-гель метода [18]. Управление кислородной стехиометрией нанокристаллов осуществлялось путем отжига в окислительной (воздух), восстановительной (водород) и инертной (аргон) средах при температуре 1000°C в течение 2 часов. Соответственно, в тексте статьи образцы обозначены как $\text{CeO}_2(\text{air})$, $\text{CeO}_2(\text{H}_2)$ и $\text{CeO}_2(\text{Ar})$. Согласно данным рентгеноструктурного и электронно-микроскопического анализа, нанокристаллы имели кубическую решетку (JCPDS 34-0394), средний размер частиц составлял 20 нм.

Спектры люминесценции были зарегистрированы на автоматическом спектрофлуориметре, созданном на базе решеточного монохроматора СДЛ-1, возбуждение люминесценции осуществляли излучением He-Cd лазера с длиной волны 325 нм. Спектры возбуждения люминесценции в диапазоне 200-400 нм были измерены на спектрометре LUMINA производства Thermo Scientific. Все спектры были скорректированы на спектральную чувствительность установок. Кривые затухания люминесценции регистрировали методом коррелированного по времени счета одиночных фотонов на пикосекундном спектрофлуориметре FluoTime200 фирмы PicoQuant. Исследования проводили при температурах 293 и 77 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Металлический ион церия в CeO_2 находится в валентном состоянии $4+$. Ce^{4+} имеет электронную конфигурацию $4f^0$, и не проявляет люминесценции, в отличие от Ce^{3+} , имеющего конфигурацию $4f^1$, и обладающего интенсивной $5d-4f$ люминесценцией, спектр которой расположен, в зависимости от кристаллической матрицы, в ближней УФ или видимой области [19,20].

С точки зрения спектроскопии, CeO_2 можно отнести к классу соединений, оптические свойства которых определяются электронными переходами в комплексах с переносом заряда (charge transfer state, CTS), и при возбуждении электрон переходит от

лиганда к металлическому иону. Поскольку во время такого перехода происходит сильная реорганизация зарядовой плотности, возбужденное состояние в пространстве конфигурационных координат оказывается сильно смещенным относительно основного состояния, и люминесценция с переносом заряда (СТ-люминесценция) проявляется, в подавляющем большинстве случаев, только при низких температурах. Она характеризуется большой величиной Стоксова сдвига (от 4000 см^{-1} до 17000 см^{-1}) [19-24].

На Рис. 1а приведены спектры люминесценции $\text{CeO}_2(\text{air})$ при различных температурах.

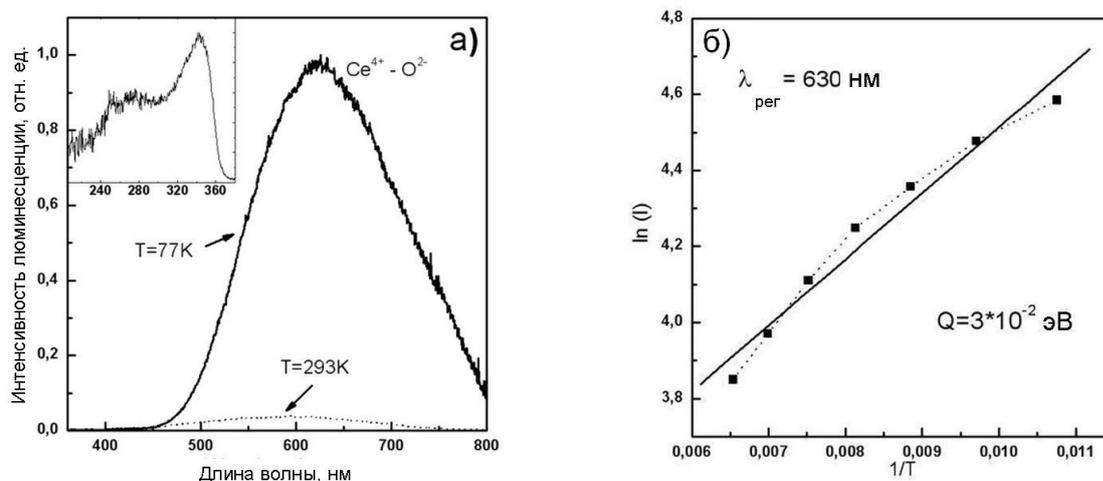


Рис. 1. а) Спектры люминесценции нанокристаллов CeO_2 после термической обработки на воздухе $\lambda_{\text{возб}} = 325 \text{ нм}$; (на вставке – спектр возбуждения люминесценции $\lambda_{\text{рег}} = 630 \text{ нм}$, $T = 77 \text{ К}$). б) Зависимость интенсивности полосы люминесценции при 630 нм от температуры в координатах $\{\ln I, 1/T\}$

При 293 К в спектре люминесценции присутствует только слабая полоса при 630 нм. Понижение температуры до 77 К приводит к значительному увеличению интенсивности полосы. Данная полоса люминесценции может быть обусловлена излучательной релаксацией в комплексе с переносом заряда $\text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-}$. Ширина полосы (4000 см^{-1}), большая величина Стоксова сдвига (13100 см^{-1}), а также сильная температурная зависимость подтверждает это предположение. Зависимость интенсивности полосы на 630 нм от температуры хорошо аппроксимируется экспоненциальным законом $e^{-Q/kT}$, где энергия активации Q составляет порядка $0,03 \text{ эВ}$ (Рис. 1б).

После термической обработки в восстановительной среде (Рис. 2а), в спектре нанокристаллов $\text{CeO}_2(\text{H}_2)$ уже при комнатной температуре 293 К наблюдается дополнительная интенсивная полоса люминесценции с максимумом при 390 нм, ширина полосы составляет 2500 см^{-1} . С понижением температуры интенсивность данной полосы возрастает не так значительно, как полосы при 630 нм (в то время как интегральная интенсивность полосы при 630 нм возрастает при снижении температуры в 5,5 раз, интенсивность полосы при 390 нм возрастает только в 1,7 раза). Спектр возбуждения полосы при 390 нм существенно отличается от спектра возбуждения полосы комплекса с переносом заряда $\text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-}$ (см. вставки к Рис. 1а и Рис. 2а) и содержит характерные полосы, соответствующие переходам с основного $4f$ на возбужденные $5d$ состояния иона Ce^{3+} [19,20]. На основании вышеизложенного полосу

при 390 нм можно однозначно отнести к $5d-4f$ переходу иона Ce^{3+} . Это подтверждает то, что восстановительная среда стимулирует образование кислородных вакансий в кристаллической структуре CeO_2 и стабилизацию ионов Ce^{3+} .

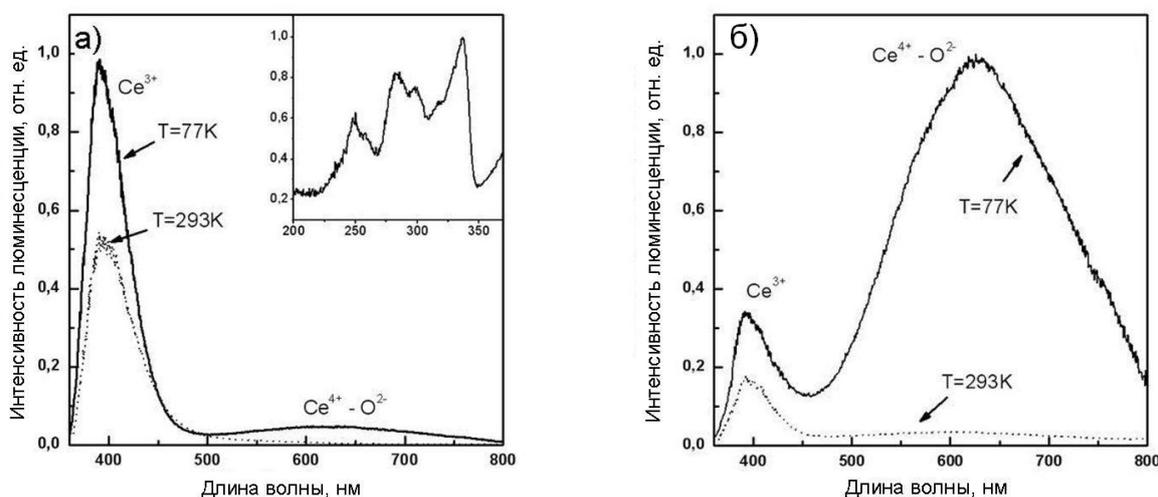


Рис. 2. Спектры люминесценции нанокристаллов CeO_2 после термической обработки в различных газовых средах, $\lambda_{возб} = 325$ нм: а) в водороде (на вставке – спектр возбуждения люминесценции $\lambda_{рег} = 390$ нм, $T = 77$ К), б) в аргоне.

Как видно из спектров, приведенных на Рис. 2б, температурная обработка образца в условиях нейтральной атмосферы также приводит к образованию в нанокристаллах $CeO_2(Ar)$ некоторого количества кислородных вакансий и соответственно, трехвалентных ионов церия. Необходимо отметить, что формирование кислородных вакансий в отсутствие восстановительной атмосферы не является характерным для макрокристаллов CeO_2 . Возможно, что в нанокристаллах происходит понижение энергии образования вакансии.

Кривые затухания люминесценции в полосах при 390 нм и 630 нм существенно различаются (Рис. 3). Для полосы при 390 нм кривая является моноэкспоненциальной с константой затухания порядка $\tau_0 \sim 30$ нс, что характерно для ионов Ce^{3+} [19,20]. Время затухания люминесценции в полосе при 630 нм также лежит в наносекундном диапазоне, однако кривая затухания имеет сложную неэкспоненциальную форму и может быть аппроксимирована формулой Беккереля для гиперболического закона затухания: $I = I_0 / (1 + pt)^\alpha$, где $p = 0,64$, $\alpha = 1,1$. В работе [25] было сделано предположение, что структура полосы при 630 нм не является элементарной, в данном спектральном диапазоне может также проявляться рекомбинационная люминесценция с участием различных электронных и дырочных ловушек. Эти рекомбинационные процессы будут давать значительный вклад в кинетику затухания люминесценции комплекса $Ce^{4+}-O^{2-}$.

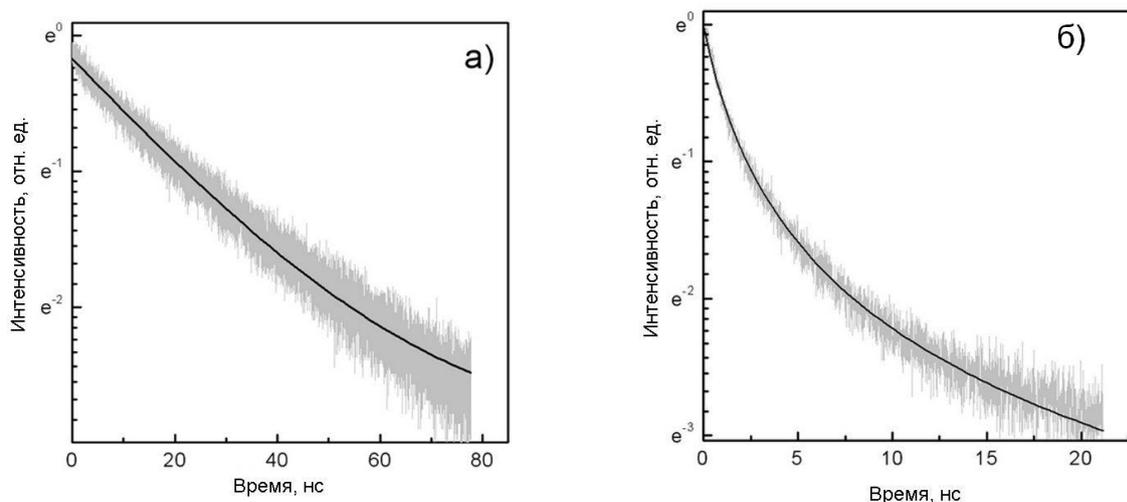


Рис. 3 Кривые затухания люминесценции нанокристаллов $\text{CeO}_2(\text{H}_2)$, $\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм, $T = 77$ К: а) регистрация в полосе 390 нм, б) регистрация в полосе 630 нм.

ВЫВОДЫ

В нанокристаллах диоксида церия формируются два типа центров люминесценции – комплекс с переносом заряда $\text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-}$ и ионы Ce^{3+} . Спектроскопическими методами показано, что концентрация данных оптических центров явным образом зависит от числа кислородных вакансий (стехиометрии). В стехиометрическом CeO_2 (мало вакансий) проявляется только люминесценция комплекса $\text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-}$. Напротив, в сильно нестехиометрическом CeO_2 (много вакансий) преобладает люминесценция Ce^{3+} центров. Это дает возможность, используя люминесцентные методы, оценивать степень кислородной нестехиометрии нанокристаллов диоксида церия, которая непосредственно связана с их биологической активностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sayle T.X.T. The role of oxygen vacancies on ceria surfaces in the oxidation of carbon monoxide / T.X.T. Sayle, S.C. Parker, C.R.A. Catlow // *Surf. Sci.* – 1994. – V.316. – P.329-336.
2. Nonstoichiometry and Electrical Conductivity of Nanocrystalline CeO_{2-x} / J.Y. Ying, E.B. Lavik, I. Kosacki, [et al.] // *J. Electroceram.* – 1997. – V.1. – P.7-14.
3. Shapovalov V. Catalysis by doped oxides: CO oxidation by $\text{Au}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ / V. Shapovalov, H. Metiu // *J. Catal.* – 2007. – V. 245. – P.205-214.
4. Nanocarriers as an emerging platform for cancer therapy / D. Peer, J.M. Karp, S. Hong, [et al.] // *Nanotechnol.* – 2007. – V.2. – P.751-760.
5. The nanoparticle–protein complex as a biological entity; a complex fluids and surface science challenge for the 21st century / I. Lynch, T. Cedervall, M. Lundqvist, [et al.] // *Adv. Colloid Interfac.* – 2007. – V.134–135. – P.167-174.
6. Sun C. Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery / C. Sun, J.S.H. Lee, M. Zhang // *Adv. Drug Deliver. Rev.* – 2008 – V.60 (11). – P.1252-1265.
7. Protein adsorption and cellular uptake of cerium oxide nanoparticles as a function of zeta potential / S. Patil, A. Sandberg, E. Heckert, [et al.] // *Biomaterials.* – 2007. – V.28 (31). – P.4600-4607.
8. Необычные свойства диоксида церия / В.К. Иванов, А.Б. Щербаков, Н.М. Жолобак, О.С. Иванова // *Природа.* – 2011. – №3. – с.47-57. /Neobychnye svojstva dioksida cerija / V.K. Ivanov, A.B. Shherbakov, N.M. Zholobak, O.S. Ivanova // *Priroda.* – 2011. – №3. – с.47-57./
9. Vacancy Engineered Ceria Nanostructures for Protection from Radiation-Induced Cellular Damage / R.W. Tarnuzzer, J. Colon, S. Patil, S. Seal // *Nano Lett.* – 2005. – V.5 (12). – P.2573-2577.
10. Rzigalinski B. A. Nanoparticles and Cell Longevity / B.A. Rzigalinski // *Technol. Cancer Res. T.* – 2005. – V.4 (6). – P.583-712.

11. Иванов В. К. Структурно-чувствительные свойства и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия / В. К. Иванов, А. Б. Щербakov, А. В. Усатенко // Успехи химии. – 2009. – Т.78, № 9. – С.924-941. /Ivanov V. K. Strukturno-chuvstvitel'nye svojstva i biomedicinskie primeneniya nanodispersnogo dioksida cerija / V. K. Ivanov, A. B. Shherbakov, A. V. Usatenko // Uspehi himii. – 2009. – Т.78, № 9. – С.924-941./
12. Heckert E.G. The role of cerium redox state in the SOD mimetic activity of nanoceria / E.G.Heckert, A.S.Karakoti, S.Seal, W.T.Self. // Biomaterials. – 2008. – V.29 – P. 2705-2709.
13. Chen P. L. Reactive Cerium (IV) oxide powders by the homogeneous precipitation method / P. L. Chen, I.W. Chen // J. Am. Ceram. Soc. – 1993. – V.76 – P.1577-1583.
14. Кислородная нестехиометрия нанокристаллического диоксида церия / В.К. Иванов, А.Е. Баранчиков, О.С. Полежаева, [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т.55, № 3. – С.364-367. /Kislородnaja nestehiometrija nanokristallicheskogo dioksida cerija /V.K. Ivanov, A.E. Baranchikov, O.S. Polezhaeva, [i dr.]// Zhurnal neorganicheskoy himii. – 2010. – Т.55, № 3. – С.364-367./
15. Structural study on monosize CeO_{2-x} nano-particles / S. Tsunekawa, R. Sivamohan, S. Ito, [et al.] // Nanostruct. Mater. – 1999. – V.11 (1). – P.141-147.
16. Steele C.H.B. Proceedings of the British Ceramic Society / C.H.B.Steele, J.M.Floyd – London: British Ceramic Society – 1971.
17. Defect characterization in CeO_{2-x} at elevated temperatures / John Faber Jr., Martin A. Seitz, M.H. Mueller // J. Phys. Chem. Solids – 1976. – V.37 (10). – P.903-907.
18. The blue phosphor Sr₂CeO₄ synthesized by Pechini's method / O.A Serra, V.P Severino, P.S Calefi, S.A Cicillini // J. Alloy. Compd. – 2001. – V.323–324. – P.667-669.
19. Ronda C. R. Luminescence: From Theory to Applications / C.R. Ronda – Weinheim: John Wiley & Sons – 2008 – 276 p.
20. Shionoya S. Phosphor Handbook. Second Edition / S. Shionoya, W.H. Yen, H. Yamamoto. – Boca Raton: CRC Press – 2006. – 1080 p.
21. Nakazawa E. The lowest 4f-to-5d and charge-transfer transitions of rare earth ions in YPO₄ hosts / E. Nakazawa // J. Luminesc. – 2002. – V.100 (1-4). – P.89-96.
22. van Pieterse L. Charge transfer luminescence of Yb³⁺ / L. van Pieterse, M. Heeroma, E. de Heer, A. Meijerink // J. Luminesc. – 2000 – V.91 (3-4). – P.177-193.
23. van Pieterse L. On the Nature of the Luminescence of Sr₂CeO₄ / L. van Pieterse, S. Soverna, A. Meijerink // J. Electrochem. Soc. – 2000. – V.147 (12). – P.4688-4691.
24. Trovarelli A. Catalysis by Ceria and Related Materials (Catalytic Science Series) / A. Trovarelli – New York: World Scientific Publishing Company – 2002. – 486 p.
25. Mochizuki S. The photoluminescence properties and reversible photoinduced spectral change of CeO₂ bulk, film and nanocrystals / S. Mochizuki, F. Fujishiro // Phys. Status Solidi B – 2009. – V.246 (10). – P.2320-2328.