

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



Мышкина Александра Владимировна

**НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДА ЦЕРИЯ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ
КИСЛОРОДНОЙ НЕСТЕХИОМЕТРИЕЙ: СТРУКТУРА,
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата

физико-математических наук

Екатеринбург - 2022

Работа выполнена на кафедре экспериментальной физики Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор,

Пустоваров Владимир Алексеевич

Официальные оппоненты: **Полисадова Елена Федоровна**, доктор физико-математических наук, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», профессор отделения материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий;

Соколов Виктор Иванович, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт физики металлов имени М.И. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, главный научный сотрудник лаборатории оптики металлов;

Ивановских Константин Васильевич, кандидат физико-математических наук, АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» имени Н.П. Сажина», г. Москва, заместитель директора по науке и инновациям

Защита состоится 09 декабря 2022 г. в 17-00 на заседании диссертационного совета УрФУ 1.3.02.06 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?id=12&rid=3858>

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

Ищенко Алексей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень её разработанности

Кристаллы оксида церия CeO_2 характеризуются кубической сингонией (пространственная группа $Fm\bar{3}m$), представляют из себя диэлектрик, валентная зона образована 2p - состояниями кислорода, зона проводимости 5d -, 6s - состояниями церия. Минимальная энергия межзонных переходов валентная зона – зона проводимости составляет около 6 эВ. Однако, в полосе пропускания имеется узкая подзона шириной 0,5 – 1,0 эВ (по данным разных авторов), образованная 4f- состояниями Ce^{4+} [1, 2]. Нанокристаллический оксид церия CeO_2 представляет собой перспективный объект для различных приложений, в том числе для катализа и биомедицинских задач. Предполагается, что это связано с изменением электронной структуры, образованием кислородных вакансий из-за увеличения доли атомов, находящихся на поверхности частиц, и, как следствие, изменением кислородной нестехиометрии.

Присутствие на поверхности наноразмерного CeO_2 ионов Ce^{3+} приводит к формированию собственных дефектов - вакансий кислорода вследствие зарядовой компенсации, что в свою очередь ведет к изменению кислородной нестехиометрии оксида церия. Введение допантов других редкоземельных металлов также может приводить к нарушению стехиометрии решетки. Однако, спектроскопическое появление собственных и примесных дефектов изучено лишь поверхностно. Так, в ряде работ (см., например, [1-4]) были синтезированы наночастицы CeO_2 , допированные редкоземельными ионами (РЗИ) Eu, Nd, Pr и La, было продемонстрировано увеличение концентрации кислородных вакансий и отношения ионов $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ для модифицированных образцов, а также усиление каталитической активности. В то же время в литературе существуют противоречивые результаты, показывающие снижение активности наночастиц CeO_2 при их допировании РЗИ при сохранении высокой кислородной нестехиометрии образцов. Поэтому понимание особенностей изменения кислородной нестехиометрии наночастиц CeO_2 при допировании РЗИ будет способствовать решению проблемы получения наночастиц CeO_2 с контролируруемыми параметрами для практического использования.

В литературе явно недостаточно исследований взаимосвязи между физико-химическими свойствами наночастиц CeO_2 (валентное отношение $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ на поверхности наночастиц, оптические характеристики, размер и форма частиц и т. п.) и проявляемой ими каталитической активностью. Установление закономерностей между этими параметрами открывает новые технологические возможности создания материалов на основе наночастиц CeO_2 с управляемыми характеристиками, в частности, для биомедицинского применения.

Цель и задачи работы

Цель диссертационной работы является экспериментальное исследование электронной структуры и физико-химических свойств наночастиц оксида церия с модифицированной кислородной нестехиометрией для установления взаимосвязи между этими свойствами и проявляемой наночастицами каталитической активностью.

Для достижения цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Синтез наночастиц оксида церия CeO_2 и CeO_x , допированных различными РЗИ.
2. Аттестация полученных наночастиц с применением методов элементного, рентгенофазового и электронно-микроскопического анализа.
3. Исследование наночастиц оксида церия методами оптической, фотолюминесцентной, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), инфракрасной (ИК) - спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).
4. Исследование каталитической активности образцов различного состава методами оптической спектроскопии.
5. Разработка рекомендаций по модификации кислородной нестехиометрии наночастиц оксида церия применительно к задаче создания материалов с заданными свойствами для биомедицинских применений.

Научная новизна

1. Впервые были синтезированы наночастицы CeO_2 , допированные РЗИ, в биополимерных полисахаридных оболочках.
2. Впервые для нанокристалла CeO_2 экспериментально установлено участие состояний с переносом заряда $\text{O}-\text{Ce}$ в электронных переходах, формирующих спектр поглощения и люминесценции трехвалентных РЗИ.
3. Впервые экспериментально показано, что органический полисахарид мальтодекстрин стабилизирует наночастицы CeO_2 посредством образования связей с гидроксильными группами на поверхности атомов церия.
4. Впервые проведена оценка каталитической активности наночастиц CeO_2 различного состава в биополимерной полисахаридной оболочке.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные результаты расширяют имеющиеся представления о процессах формирования дефектов в наночастицах CeO_2 при их допировании РЗИ. Установленные взаимосвязь между физико-химическими свойствами наночастиц CeO_2 и проявляемой ими каталитической активностью представляют собой научную основу для разработки новых материалов с управляемыми характеристиками для конкретных биомедицинских

применений. Разработаны рекомендации по получению наночастиц CeO_2 с контролируемыми параметрами и их аттестации спектроскопическими методами.

Методология и методы исследования

Наночастицы CeO_2 и CeO_2 , допированные РЗИ ($\text{CeO}_2:\text{RE}$), были получены методом осаждения. Для аттестации полученных образцов использовались методы масс-спектрометрии, термогравиметрического анализа, рентгеновской дифракции, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии с высоким разрешением.

Для исследования электронной структуры и оптических свойств использовались методы РФЭС, ИК-спектроскопии, КРС и фотолюминесцентной спектроскопии. Для исследования каталитической активности наночастиц использовались спектрофотометрические методы анализа.

Положения, выносимые на защиту

1. Наночастицы CeO_2 представляют собой нанообъекты, состоящие из кристаллитов размером 3 - 5 нм, встроенных в органическую матрицу полисахарида. Органический полисахарид мальтодекстрин стабилизирует наночастицы CeO_2 посредством образования химических связей с гидроксильными группами на поверхности атомов церия. Нанокристаллы CeO_2 содержат долю ионов Ce^{3+} в узлах кристаллической решетки и соответствующую концентрацию кислородных вакансий (F-подобных центров).

2. Спектр поглощения CeO_2 определяется электронными переходами между валентной зоной и незаполненной 4f-орбиталью иона Ce^{4+} и определяет в CeO_2 полосу переноса заряда $\text{O } 2p^6 \rightarrow \text{Ce } 4f^0$. Энергия электронного перехода составляет 3,4 эВ.

3. В отожженных CeO_2 и допированных РЗИ образцах 3-х валентные РЗИ (Ce^{3+} , Er^{3+} , Sm^{3+}) встраиваются в узлы кристаллической решетки как ионы замещения, что приводит к увеличению концентрации кислородных вакансий (F-подобных центров) для локальной компенсации заряда. ФЛ наночастиц CeO_2 , допированных ионами Er^{3+} или Sm^{3+} , обусловлена внутриконфигурационными излучательными $4f \rightarrow 4f$ переходами. Возбуждение ФЛ РЗИ и F-подобных центров идет за счет транспорта энергии через комплекс с переносом заряда $\text{O } 2p^6 \rightarrow \text{Ce } 4f^0$.

4. Наночастицы CeO_2 и $\text{CeO}_2:\text{RE}$, стабилизированные мальтодекстрином, проявляют каталитическую активность: они способны выполнять функции ферментов пероксидазы и оксидазы. Введение допантов увеличивает каталитическую активность наночастиц. Одна из причин этого связана с отклонением CeO_{2-x} от стехиометрии, что обусловлено повышенной концентрацией Ce^{3+} ионов и соответственно кислородных вакансий, запускающих генерацию супероксидного радикала, производящего окисление хромогенного субстрата ТМБ.

Степень достоверности результатов работы определяется использованием аттестованных образцов, прецизионного оборудования, современных и независимых аналитических методов обработки экспериментальных данных, соответствием тестовых измерений известным литературным данным. Экспериментальные результаты, полученные разными методами, коррелируют между собой.

Апробация работы

Основные результаты диссертации были представлены и обсуждены на конференциях: Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации» 2019, 2020, 2021, 2022 (Екатеринбург); Международная молодежная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий» (МНШК2019) (МИФИ, Москва); IV International Conference on Metamaterials and Nanophotonics METANANO 2019 (ИТМО, Санкт-Петербург); 20th International conference on radiation effects in insulators (2019, Астана, Казахстан).

Личный вклад автора

Постановка задач и определение направлений исследования были проведены совместно с научным руководителем и доцентом кафедры экспериментальной физики к.ф.-м.н. И.Н. Бажуковой. Проведение экспериментов, обработка, анализ и интерпретация экспериментальных данных, подготовка научных публикаций, формулировка выводов и защищаемых положений по диссертации принадлежат лично автору.

Синтез исследуемых образцов выполнен с сотрудниками научной группы доцента к.х.н. М.А. Машковцева (кафедра РМиН ФТИ УрФУ). Физико-химическая аттестация образцов выполнена автором лично при методической поддержке Dr. Н. Пизуровой (Институт физики материалов АН Чешской Республики), А.С. Фарленкова (Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН), доц. к.х.н. В.А. Волковича (кафедра РМиН ФТИ УрФУ). Измерения спектров РФЭС выполнены совместно с доц. к.ф.-м.н. И.С. Жидковым (кафедра электрофизики ФТИ УрФУ).

Гранты и премии

Диссертационная работа выполнена в рамках грантов РФФИ № 19-32-90124 (Аспиранты) «Разработка материалов медицинского и экологического назначения на основе наночастиц оксида церия, допированных редкоземельными элементами и переходными металлами», РФФИ № 19-12-50240 (Экспансия) «Люминесцентные наноматериалы, допированные редкоземельными элементами, и перспективы их биомедицинского применения» и РФФИ № 18-72-00041 «Разработка технологического процесса получения наночастиц оксида церия с контролируемым валентным

соотношением Ce^{3+}/Ce^{4+} для биомедицинских применений». Получен диплом за лучший доклад на Международной конференции «Физика. Технологии. Инновации – 2021».

В 2021 г. автор был удостоен стипендии Президента РФ.

Публикации. Основные результаты исследований опубликованы в 13 научных статьях в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, из них 12 проиндексированы в международных базах цитирования Scopus.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка публикаций автора по теме диссертационной работы и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 99 страниц, включая 45 рисунков и 9 таблиц, список цитируемой литературы из 62 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, показаны научная новизна полученных результатов и их практическая значимость, представлены защищаемые положения, показаны апробация работы и структура диссертации.

В 1-й главе «Структура и свойства нанокристаллического оксида церия» представлен краткий обзор, выполнены анализ и обобщение литературных данных по спектрально-люминесцентным свойствам наноматериалов на основе редкоземельных металлов. Рассмотрены особенности электронной структуры и оптических свойств РЗИ в кристаллах диэлектриков. Рассмотрены работы, посвященные описанию методов синтеза и модификации наночастиц диоксида церия, допированных РЗИ. Особое внимание уделено рассмотрению имеющихся литературных данных по исследованию электронной структуры, оптических свойств и люминесценции диоксида церия. На основании проведенного литературного обзора сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

В 2-й главе «Объекты и методы исследования» приведено описание технологии синтеза объектов исследования, применяемых экспериментальных установок и методик.

В работе были использованы чистые нанопорошки CeO_2 и $CeO_2:RE$, допированные ионами эрбия и самария. Нанопорошки CeO_2 и $CeO_2:RE$ были получены на кафедре Редких металлов и наноматериалов ФТИ УрФУ в научной группе доцента, к.х.н. М.А. Машковцева. Образцы были синтезированы с использованием органического стабилизатора – мальтодекстрина. Мальтодекстрин представляет собой полисахарид, образующийся результате неполного кислотного или ферментативного гидролиза крахмала и состоящий из многокомпонентной смеси глюкозы, мальтозы, мальтотриозы и

полисахаридов в различных соотношениях. Для аттестации образцов использовались методы рентгеновской дифракции, ИК - спектроскопии, КРС, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.

РФЭС использовалась для исследования электронной структуры наночастиц CeO_2 . Спектры РФЭС получены совместно с доцентом к.ф.-м.н. И.С. Жидковым на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHI XPS 5000 VersaProbe (ULVAC-Physical Electronics, США) со сферическим кварцевым монохроматором и энергетическим анализатором в диапазоне энергий 0 - 1500 эВ. Энергетическое разрешение $\Delta E \leq 0,5$ эВ. Все спектры были откалиброваны по пику связи C-C на спектрах C 1s (284,8 эВ). Перед исследованием поверхность наночастиц облучалась пучком ионов аргона Ar^+ с энергией 2 кэВ в течение 2 мин. Спектры РФЭС обрабатывали с использованием программного обеспечения PHI MultiPak 9.9.0.8. Фон учитывался с помощью метода Ширли.

Спектрально-люминесцентные исследования методами фотолюминесценции (ФЛ) проводили для водных суспензий наночастиц, а также для нанопорошков, спрессованных в таблетированной форме. Исследования были выполнены в лаборатории Физики твердого тела кафедры Экспериментальной физики УрФУ с использованием специализированной установки ФЛ-спектроскопии. Спектры ФЛ и возбуждения ФЛ при $T = 5$ К с высоким спектральным разрешением были измерены на спектрофлюориметре Fluorolog 3 (Horiba, Япония) с применением системы охлаждения замкнутого цикла.

Исследование каталитических свойств водных суспензий наночастиц проводили методом абсорбционной спектроскопии с использованием спектрофотометра Helios Alpha (Thermo Fisher Science, США).

Для проведения кинетического анализа каталитической активности образцов исследовали зависимости оптической плотности растворов от времени с использованием спектрофотометра ПЭ-5400УФ (ООО «ЭКРОСХИМ»).

Способность наночастиц диоксида церия выполнять функции фермента пероксидазы определяли с помощью пероксида водорода H_2O_2 и 3,3',5,5'-тетраметилбензидина (ТМБ). Хромогенный субстрат ТМБ широко распространен в иммуноферментном анализе в качестве субстрата пероксидазы, благодаря способности образовывать при окислении пероксидом водорода в присутствии пероксидазы интенсивно окрашенное соединение. Концентрация продукта реакции определялась по измерению оптической плотности раствора.

В 3-й главе «Физико-химическая аттестация наночастиц CeO_2 » описаны результаты аттестации исследуемых образцов на основе данных рентгеновского

дифракционного анализа, КРС, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ).

Дифрактограммы наночастиц CeO_2 , покрытых мальтодекстрином, и без этой оболочки, дополнительно отожженных при температурах 300-400°C, показаны на Рис. 1. Дифракционные пики при значениях углов 2θ 28,61°, 33,14°, 47,57°, 56,35° и 59,13° соответствует (111), (200), (220), (311) и (222) плоскостям кубической структуры типа флюорита с пространственной группой $Fm\bar{3}m$. Для неотожженных образцов характерны широкие пики с низкой интенсивностью, что может быть обусловлено малыми размерами частиц и, более вероятно, присутствием мальтодекстрина на их поверхности. Отжиг образцов при температурах 300 – 400°C приводит к испарению мальтодекстрина и кристаллизации наночастиц. Поэтому дифрактограммы отожженных образцов содержат более узкие пики. Отсутствие дополнительных пиков в спектрах рентгеновской дифракции свидетельствует о фазовой чистоте материала. Средний размер кристаллитов, рассчитанный по данным дифрактограмм методом Дебая-Шеррера, составил 4,2 нм.

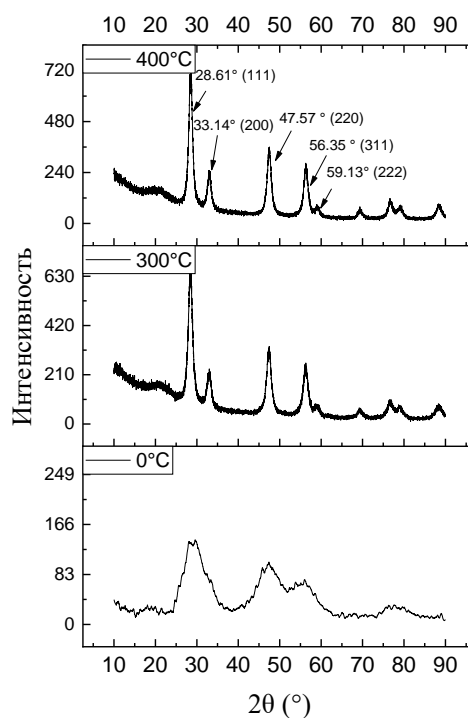


Рисунок 1 – Дифрактограммы нанопорошка CeO_2 до и после отжига при 300 и 400 °C

На Рисунке 2 представлены СЭМ-изображения синтезированных образцов. Микроскопический анализ показал, что образцы CeO_2 , покрытые мальтодекстрином, состоят из агломератов с размерами порядка нескольких сотен мкм. Большую часть агломерата составляют полисахариды, входящие в состав мальтодекстрина (декстрин, глюкоза, мальтоза). Форма агломератов близка к сферической.

Синтезированные образцы были дополнительно исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ-ВР). На рисунке 3 показаны репрезентативные изображения ПЭМ-ВР при малом (Рисунок 3а) и большом увеличении (Рисунок 3б). Средний размер нанокристаллов равен 3-5 нм, что хорошо согласуется с расчетами по данным дифрактограмм. Изображения ПЭМ-ВР показывают, что частицы CeO_2 представляют собой сферические объекты, состоящие из наноразмерных кристаллитов, встроенных в органическую матрицу полисахарида. На изображениях наночастиц CeO_2 без мальтодекстриновой оболочки видны агломераты частиц с небольшими кристаллитами (Рисунок 3). Таким образом, из приведённых данных следует, что мальтодекстрин обеспечивает хорошую агрегативную устойчивость наночастиц и предотвращает их агломерацию.

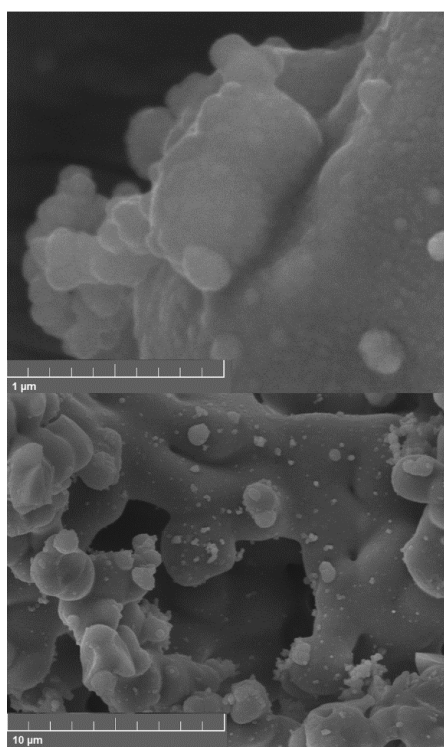


Рисунок 2 – Микрофотографии CeO_2 , синтезированного с использованием мальтодекстрина (СЭМ)

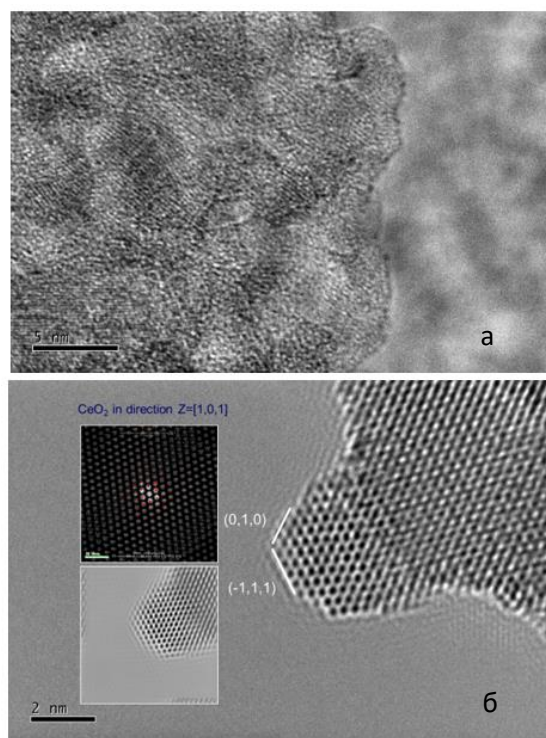


Рисунок 3 – Микрофотографии CeO_2 , синтезированного с использованием мальтодекстрина (ПЭМ-ВР)

В 4-й главе «Электронная структура и оптическая спектроскопия наночастиц CeO_2 и $\text{CeO}_2:\text{RE}$ » представлены результаты исследования электронной структуры и оптических свойств CeO_2 и $\text{CeO}_2:\text{RE}$. Полученные данные РФЭС, абсорбционной и люминесцентной спектроскопии создают базис для обсуждения электронной структуры исследуемого материала, особенностей формирования дефектов кристаллической решетки и переноса энергии электронных возбуждений между матрицей и трехвалентными примесными РЗИ замещения.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

На Рисунке 4 показаны спектры РФЭС, измеренные с поверхности образца CeO_2 , синтезированного с использованием мальтодекстрина и после его травления ионами аргона. В спектре РФЭС наблюдаются линии не только от основных элементов соединения (C, O, Ce), но и от примесей (Al, N), которые, вероятно, могли появиться в результате процесса синтеза образцов. В то же время в более глубоких слоях образца наблюдается увеличение содержания церия с уменьшением содержания углерода, что соответствует истончению полисахаридной оболочки наночастиц оксида церия. Результаты анализа данных РФЭС позволяют сделать вывод о химическом составе нанопорошка.

Уровень $3d$ в ионе Ce^{3+} имеет два мультиплета ($3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$), расщепленных в результате спин-орбитального взаимодействия. В РФЭС спектре нанопорошка CeO_2 наблюдаются относительно интенсивные пики, соответствующие эмиссии ионов Ce^{3+} (красная кривая на Рис. 5) – $3d_{3/2}$ (при энергиях связи 899.7 и 904.2 эВ) и $3d_{5/2}$ (881,5 и 885,9 эВ). Другие пики (при энергиях связи 883,2; 888,6; 898,1; 907,2 и 916,5 эВ) соответствуют

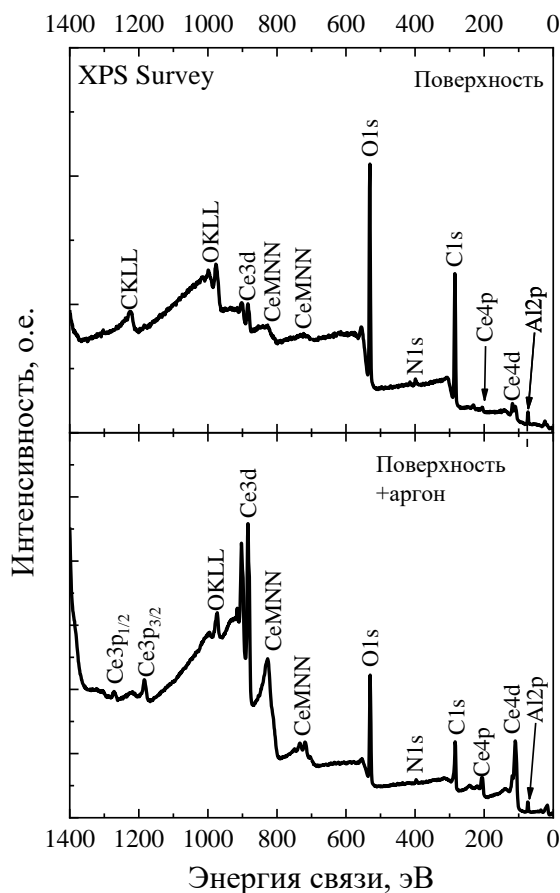


Рисунок 4 – Спектры РФЭС CeO_2 , синтезированного с использованием мальтодекстрина: верхний рисунок – необработанная поверхность образца, нижний – после травления ионами аргона

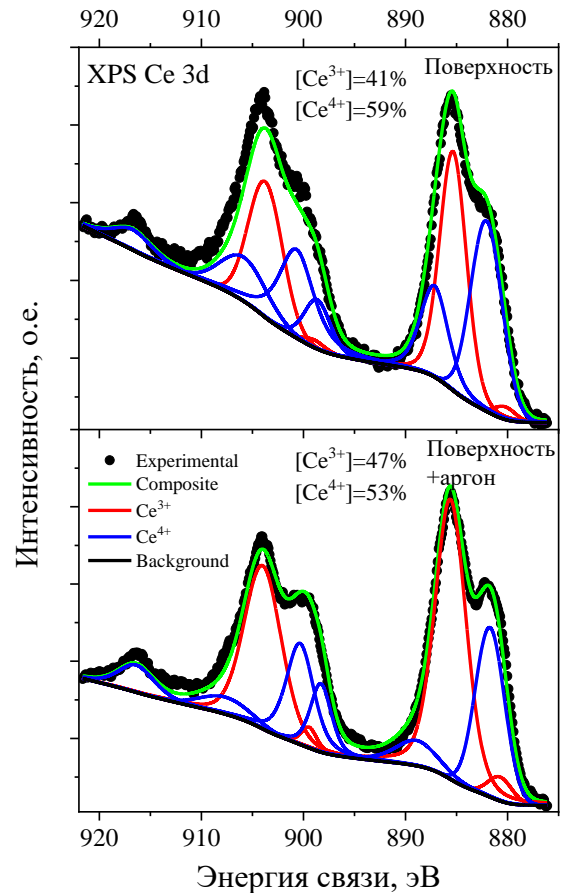


Рисунок 5 – $3d$ -спектры РФЭС наночастиц CeO_2 , стабилизированных мальтодекстрином

эмиссии ионов Ce^{4+} (синяя кривая). Наблюдаемые энергии связи 3d-спектров РФЭС ионов церия хорошо согласуются с литературными данными для образцов CeO_2 [5]. Анализ спектров РФЭС позволяет количественно определить соотношение ионов $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ на поверхности наночастиц. По оценкам, доля ионов Ce^{3+} в образце составляет 41% от общего объема, ионов Ce^{4+} – 59%. После травления образца ионами аргона (Рис. 4, нижний) наблюдается увеличение соотношения ионов $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ (47%/53% соответственно), что обусловлено восстановлением ионов церия в инертной атмосфере.

На Рисунке 6 представлен спектр РФЭС, полученный в области энергий связи атомов углерода C 1s (280–294 эВ). В спектре наблюдается несколько интенсивных пиков, обусловленных разными химическими связями углерода: C–C, C–O и C=O.

На Рисунке 7 представлен спектр РФЭС, полученный в области энергий связи атомов кислорода O 1s (528–536 эВ). Пик 529,2 эВ обусловлен присутствием кислорода в регулярных узлах решетки (в окружении ионов Ce^{4+}), пик 531.8 эВ ассоциирован с кислородными вакансиями. Анализ спектров РФЭС указывает на присутствие высокой концентрации кислородных вакансий в структуре CeO_2 как на поверхности, так и внутри образца. Присутствие органического стабилизатора мальтодекстрина также подтверждается при анализе спектра РФЭС: интенсивный максимум в области 532,1 эВ

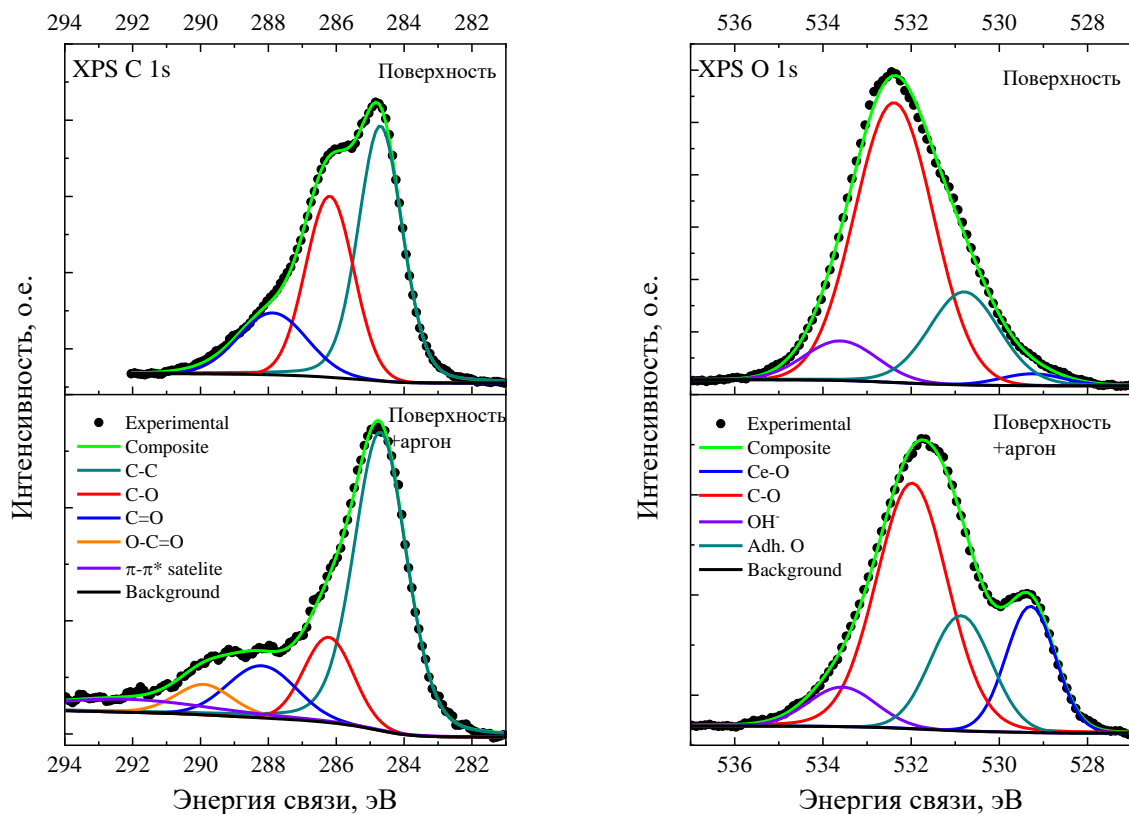


Рисунок 6 – РФЭС спектр наночастиц CeO_2 в области энергий связи атомов углерода C 1s

Рисунок 7 – РФЭС спектр наночастиц CeO_2 в области энергий связи атомов кислорода O 1s

соответствует связи С-О, полоса в области 533,5 эВ обусловлена наличием ОН⁻-групп на поверхности наночастиц [4]. Полоса в области 532,1 эВ ассоциирована со связями С=О или Се-СО, что подтверждает гипотезу наличия химических связей между нанокристаллами СеО₂ и полисахаридной оболочкой. Присутствие адсорбированных ОН⁻-групп на поверхности наночастиц (полосы в области 533,5 эВ) обуславливает их гидрофильность и активное участие в каталитических реакциях.

После травления образца ионами аргона интенсивность пика, обусловленного связями Се-О, увеличивается, что согласуется с изменением соотношения ионов Се³⁺/Се⁴⁺ (Рисунок 5) и истончением полисахаридной оболочки.

Абсорбционная и люминесцентная спектроскопия

Спектры оптического поглощения водных растворов наночастиц СеО₂, стабилизированных мальтодекстрином, приведены на Рисунке 8-а. Наблюдается резкий рост оптической плотности с уменьшением длины волны области начиная от 380 нм (3,26 эВ). Согласно литературным данным [1] энергия межзонных переходов в СеО₂ составляет около 6,0 эВ. Однако, области прозрачности имеется узкая полоса, образованная 4f-состояниями Се⁴⁺. Поэтому столь высокое значение оптической плотности логично связать с оптическими переходами с переносом заряда с 2р-орбитали кислорода на незаполненную 4f-орбиталь иона Се⁴⁺ согласно реакции (1):



На основании этого энергия полосы переноса заряда (ППЗ) была определена нами с применением известного метода Тауца и составила 3,4 эВ, Рис. 8-б.

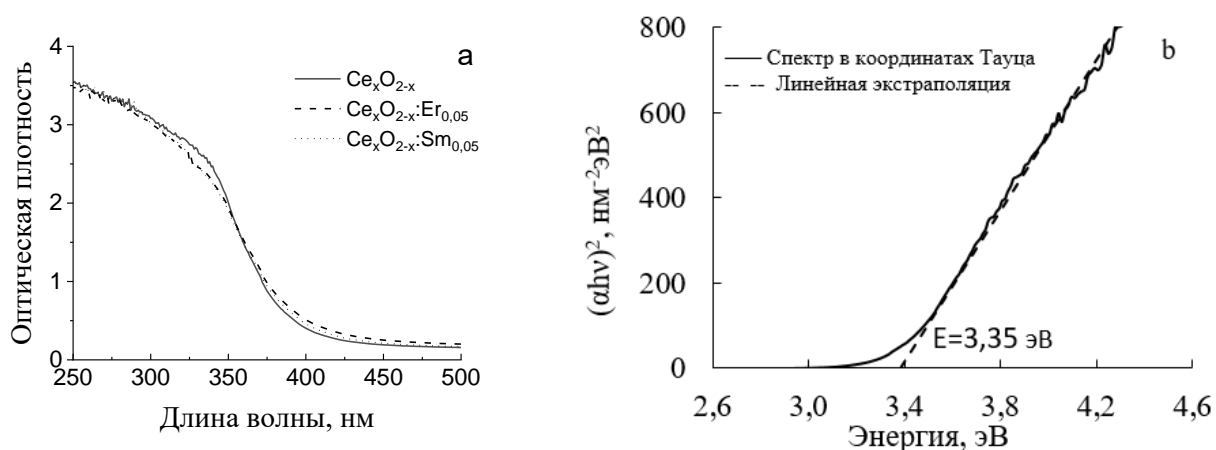


Рисунок 8 – Спектры оптического поглощения водной суспензии наночастиц СеО₂ (а) и определение энергии полосы переноса заряда методом Тауца (б)

На Рисунке 9 приведены спектры ФЛ и возбуждения ФЛ водной суспензии наночастиц оксида церия. В спектре доминирует полоса 3,25 эВ и содержатся слабые

низкоэнергетические полосы. По данным РФЭС образцы CeO_2 содержат определенную концентрацию ионов Ce^{3+} , которые можно рассматривать как «легирующие», расположенные в узлах кристаллической решетки. Локальная компенсация заряда обеспечивается кислородными вакансиями, расположенными в первой координационной сфере. На основе этого полоса 3,35 эВ связывается нами с излучательными межконфигурационными $5d - 4f$ переходами в ионах Ce^{3+} , а низкоэнергетические полосы с эмиссией F-подобных центров. Спектр возбуждения ФЛ ионов Ce^{3+} перекрывает ППЗ и содержит локальные дополнительные полосы 4,48 и 5,45 эВ, соответствующие межконфигурационным $4f - 5d$ переходам в ионах Ce^{3+} .

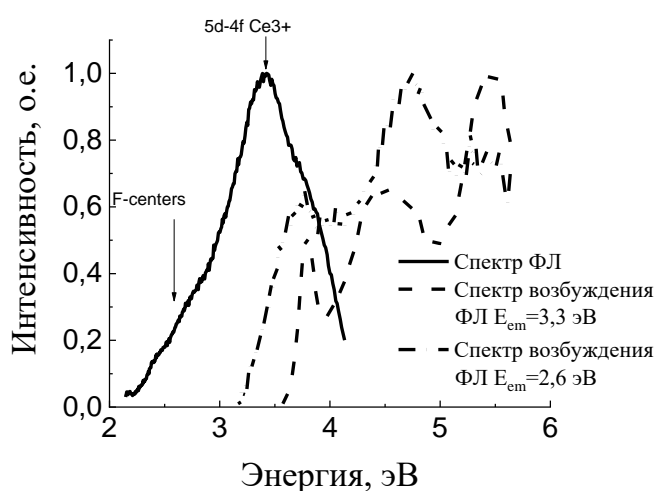


Рисунок 9 - Спектр ФЛ (при возбуждении $E_{exc} = 5,0$ эВ) и спектры возбуждения ФЛ водной суспензии наночастиц CeO_2 для полос эмиссии $E_{em} = 3,3$ и $2,6$ эВ, $T = 295$ К

На Рисунке 10 приведены низкотемпературные ($T = 5$ К) спектры ФЛ (а) и возбуждения ФЛ (б) наночастиц CeO_2 . Для создания повышенной концентрации анионных вакансий образец в таблетированной форме был отожжен на воздухе при $T = 500$ °С. При возбуждении в области ППЗ ($E_{exc} = 3,5$ эВ) спектр ФЛ в видимой области представлен широкой неэлементарной полосой, показана декомпозиция спектра перекрывающимися элементарными полосами гауссовой формы. Спектр возбуждения ФЛ для доминирующей полосы 2,17 эВ перекрывает диапазон 3,2 – 5,0 эВ без выраженных селективных полос, но, отметим, что он полностью захватывает область ППЗ. Из этого следует, что ФЛ F-подобных центров в отожженных образцах CeO_2 преимущественно возбуждается в области ППЗ, что в принципе согласуется с данными, полученными на водной суспензии.

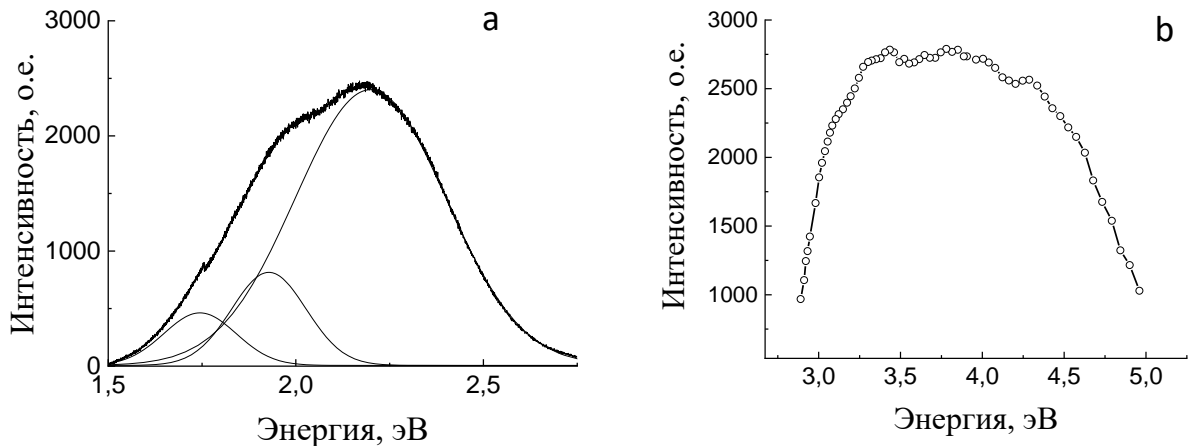


Рисунок 10 - Спектры ФЛ (а) ($E_{exc} = 3,5$ эВ) и возбуждения ФЛ (b) для $E_{em} = 2,17$ эВ наночастиц CeO_2 при $T = 5$ К (образец в таблетированной форме отожжен на воздухе при $T = 500$ °С)

На Рисунке 11 представлены спектры ФЛ и возбуждения ФЛ наночастиц оксида церия, допированных ионами эрбия, измеренные при $T = 5$ К с высоким спектральным разрешением. Образец был отожжен в водороде при температуре 600°C с целью создания повышенной концентрации анионных вакансий. В спектре ФЛ наблюдаются группы интенсивных линий в области 1,9 и 2,4 эВ, связанные с электронными $f - f$ переходами $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в ионе Er^{3+} . Тонкая структура спектра ФЛ обусловлена расщеплением электронных термов кристаллическим полем. Все это однозначно указывает, что ионы Er^{3+} встраиваются в кристаллическую решетку как ионы замещения.

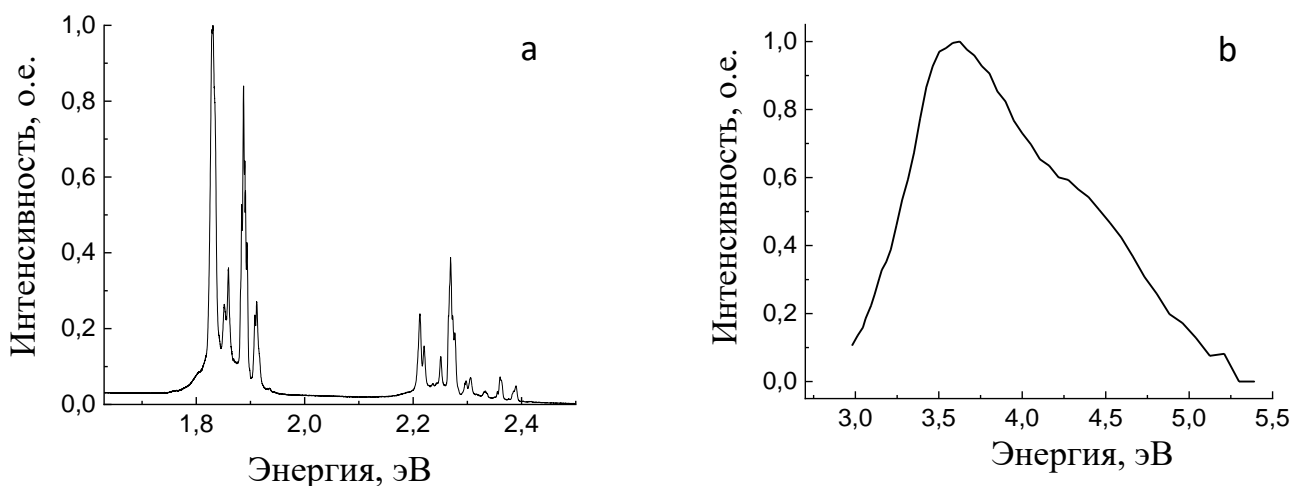


Рисунок 11 – Спектр ФЛ при возбуждении фотонами $E_{exc} = 3,58$ эВ (а) и спектр возбуждения ФЛ для линии $E_{em} = 1,85$ эВ = 669 нм (b) наночастиц $\text{CeO}_2:\text{Er}$, отожженных в водороде (600 °С). Измерения выполнены при $T = 5$ К

Спектр возбуждения ФЛ (измерен для линии 1,85 эВ) представлен широкой неэлементарной полосой в области 3,2 - 5,0 эВ. Низкоэнергетический край полосы четко коррелирует со спектром поглощения водной суспензии CeO_2 , представленным на Рис. 8 (б). Это указывает, что возбуждение ФЛ ионов Er^{3+} идет через состояния, связанные с ПЗ.

Спектры ФЛ CeO_2 , допированных ионами самария, показаны на Рис. 12. Измерения выполнены при температурах 5 и 295 К. В спектре ФЛ на фоне широкой полосы, соответствующей эмиссии F-подобных центров, наблюдаются интенсивные узкие линии в области 570-670 нм. На основании диаграммы Дике эти линии четко идентифицируются как электронные внутриконфигурационные f-f переходы ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2$) в ионе Sm^{3+} . На Рис. 13 представлены спектры возбуждения ФЛ в отожженном (линия 572,3 нм, переход ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$) и неотожженном (полоса 550 нм) $\text{CeO}_2:\text{Sm}^{3+}$, измеренные при $T=5$ К. Спектр возбуждения линии 572,3 нм (переход ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$) также, как и в нанокристалле $\text{CeO}_2:\text{Er}^{3+}$ полностью коррелирует со спектром поглощения водной суспензии CeO_2 , Рис. 8 (б).

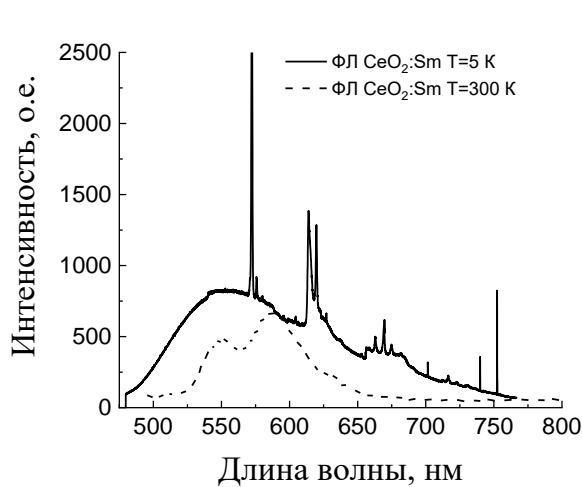


Рисунок 12 – Спектры ФЛ $\text{CeO}_2:\text{Sm}$, отожженного при $T = 400$ °С, измерения при $T = 5$ и 300 К. Энергия возбуждающих фотонов $E_{\text{exc}} = 3,6$ эВ

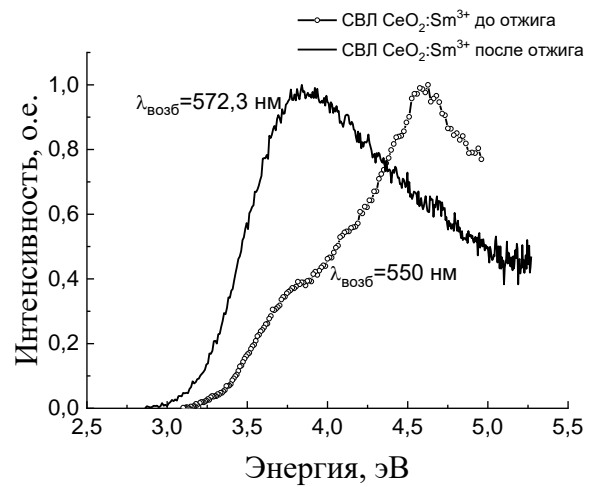


Рисунок 13 - Спектры возбуждения ФЛ в отожженном (линия 572,3 нм, переход ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ в Sm^{3+}) и неотожженном (полоса 550 нм, F-подобные центры) образцах $\text{CeO}_2:\text{Sm}$, $T=5$ К

Проявление в спектрах ФЛ линий внутриконфигурационными f-f излучательных переходов в CeO_2 , допированных ионами Er и Sm, показывает, что эти ионы находятся в зарядовом состоянии +3 и являются ионами замещения в узле кристаллической решетки. Как следствие, для компенсации локального заряда это приводит к повышению концентрации анионных вакансий (F- центров). Такое спектроскопическое проявление трехвалентных РЗИ наблюдается лишь в образцах, отожженных при температурах 400 –

600 К. В неотожженных образцах $f-f$ переходы в ионах Er^{3+} и Sm^{3+} не наблюдаются, что, вероятно, связано с коагуляцией самария и эрбия в междоузлиях. Эти данные ФЛ спектроскопии коррелируют с результатами, полученными методом РФЭС.

ФЛ ионов Er^{3+} эффективно возбуждается в полосе переноса заряда (область от 3,2 эВ и выше). Спектр возбуждения ФЛ РЗИ содержит максимум в области 3,7 эВ, в то время как ФЛ F- центров, эмиссия которых ассоциирована с широкой неэлементарной полосой 550 нм в спектрах ФЛ, эффективно возбуждается и при более высоких энергиях, рис. 12 (b). Это свидетельствует о резонансной безызлучательной передаче энергии примесным трехвалентным РЗИ и частично F- подобным центрам через полосу переноса заряда.

Наличие дефектов кристаллической структуры CeO_2 , выступающих в роли центров захвата носителей заряда, было исследовано с применением методов термоактивационной спектроскопии. Исследованы кривые термовысвечивания, записанные в интегральном режиме, для образцов CeO_2 , $\text{CeO}_2:\text{RE}$, рентгенизованных при $T=90$ К. С применением кинетики общего порядка, а также методами Урбаха и Луцка были рассчитаны параметры центров захвата: порядок кинетики (b), энергия активации (ΔE) и частотный фактор (ν^*) (Табл. 1).

Таблица 1 – Параметры основных центров захвата в CeO_2 , $\text{CeO}_2:\text{RE}$, рентгенизованных при $T=90$ К

Образец	T_m (К)	ΔE (эВ)	b	ν^*
CeO_2	303	0,80	1	$4 \cdot 10^{11} - 4 \cdot 10^{12}$
$\text{CeO}_2:\text{Sm}$	290	0,95	2	-
$\text{CeO}_2:\text{Er}$	385	0,90	1	$7 \cdot 10^9 - 2 \cdot 10^{10}$

На основе данных люминесцентно-оптической спектроскопии предложена энергетическая зонная схема наблюдаемых электронных переходов (Рисунок 13).

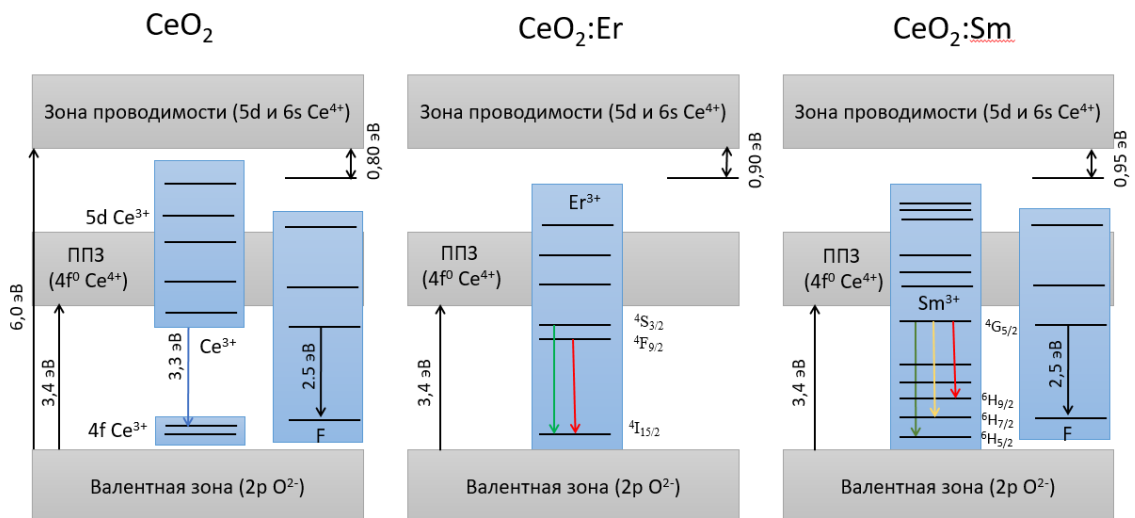


Рисунок 13 – Энергетическая зонная схема наблюдаемых электронных переходов в CeO_2 , $\text{CeO}_2:\text{Er}^{3+}$ и $\text{CeO}_2:\text{Sm}^{3+}$

В 5-й главе диссертации «Каталитическая активность наночастиц CeO_2 и $\text{CeO}_2:\text{RE}$ » представлены результаты систематического исследования каталитической активности наночастиц CeO_2 и $\text{CeO}_2:\text{RE}$.

В работе оценивались следующие каталитические активности:

- катализ реакции окисления органических веществ в присутствии пероксида водорода (имитация биологического фермента «пероксидаза», «пероксидазная» активность);
- катализ реакции окисления органических веществ в присутствии кислорода (имитация биологического фермента «оксидаза», «оксидазная» активность).

Методика оценки пероксидазной и оксидазной активности основана на окислении субстрата ТМБ наночастицами диоксида церия в присутствии пероксида водорода или кислорода соответственно (Рисунок 15). Раствор, содержащий ТМБ и H_2O_2 , остается бесцветным, в то время как при инкубации с CeO_2 раствор приобретает сине-зеленый цвет и характеризуется спектром поглощения с полосой при 652 нм (Рисунок 16). Кинетический анализ каталитической активности наночастиц проводили с помощью исследования зависимости оптической плотности растворов на длине волны 652 нм с различной концентрацией субстрата ТМБ от времени (Рисунок 17).

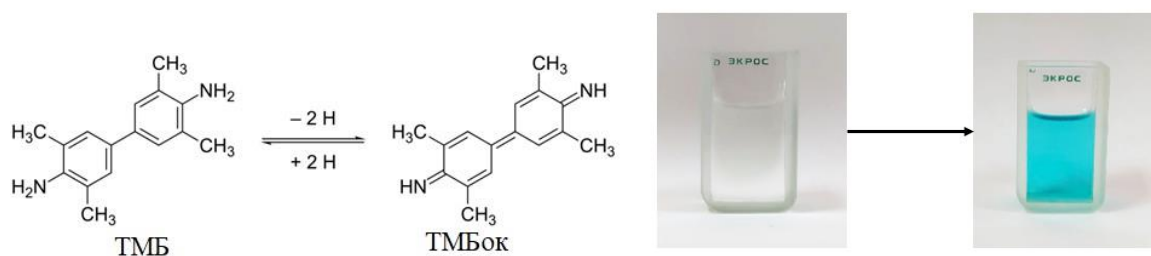


Рисунок 15 – Реакция окисления ТМБ и изменение окраски

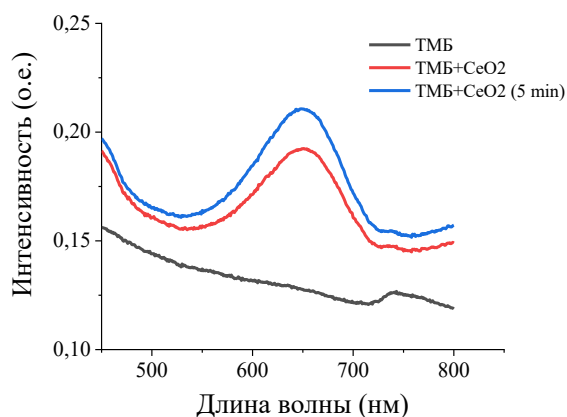


Рисунок 16 – Изменение спектра

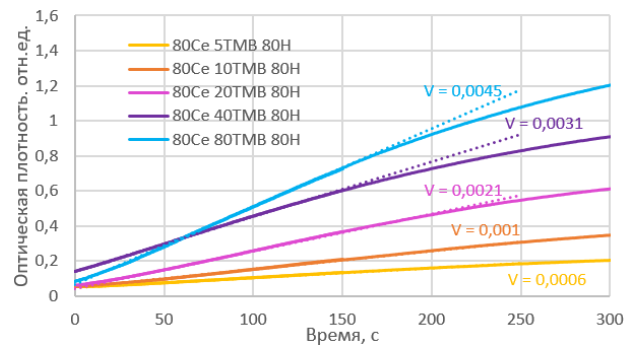


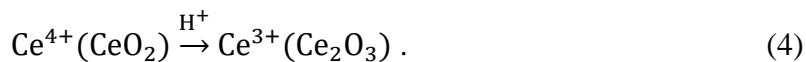
Рисунок 17 – Зависимость оптической

поглощения раствора при окислении ТМБ плотности растворов на длине волны 652 нм с различной концентрацией субстрата ТМБ от времени

Процессы с участием неорганических аналогов ферментов подчиняются основному уравнению ферментативной кинетики – уравнению Михаэлиса-Ментен. Обработка данных по этой модели позволяет определить следующие количественные параметры, характеризующие каталитическую активность:

- K_m – константа Михаэлиса (характеризует прочность субстрат-ферментного комплекса: чем меньше K_m , тем больше сродство фермента к субстрату);
- V_{max} – максимально возможная скорость реакции (предельное значение, к которому стремится скорость реакции при бесконечно большом увеличении концентрации субстрата и отражает количество присутствующего активного фермента);
- k_{cat} – каталитическая константа (определяет молекулярную активность фермента и представляет собой число молей субстрата, превращаемых в продукт одним молем фермента за единицу времени в условиях субстратного насыщения).

Механизм окисления раствора ТМБ наночастицами оксида церия можно записать следующим образом:



Ионы Ce^{3+} окисляются и электроны переносятся на молекулярный кислород (O_2), адсорбированный на поверхности оксида церия. В результате образуется супероксид-анион ($\text{O}^{\cdot-}$), который является сильным окислителем. Он быстро окисляет молекулы ТМБ с образованием продукта окисления ТМБ (Рисунок 14) и воды, а также происходит восстановление Ce^{4+} до Ce^{3+} . Раствор приобретает бирюзовый цвет и характеризуется спектром поглощения с селективной полосой 652 нм.

В Таблице 2 представлены результаты расчета констант скорости реакции, характеризующие эффективность рассматриваемых наночастиц в качестве пероксидазы. Как следует из этих данных, наибольшей активностью обладает образец $\text{Ce}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{O}_{2-x}$. Полученные данные подтверждают выводы, сделанные по спектрам поглощения: наночастицы, допированные РЗИ, имеют меньшую скорость реакции, а значит, меньшую каталитическую активность, чем недопированные образцы.

В Таблице 3 представлены результаты расчета констант скорости реакции, характеризующие эффективность наночастиц в качестве оксидазы. Как видно,

наибольшей активностью обладает образец CeO_2 . Таким образом, полученные результаты подтверждают выводы, сделанные из анализа спектров поглощения и свидетельствуют о том, что допированные наночастицы диоксида церия более активны в качестве оксидазы, чем чистые образцы. Предположительно, это может объясняться повышенным содержанием кислородных вакансий и валентных состояний Ce^{3+} , запускающих генерацию супероксидного радикала, производящего окисление ТМБ.

Таблица 2 – Кинетические параметры допированных и недопированных наночастиц оксида церия, как аналога пероксидазы

Параметр	CeO_2	$\text{Ce}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{O}_{2-x}$	$\text{Ce}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{O}_{2-x}$
K_m , мМ	0,626	0,418	0,899
V_{\max} мМ/с	0,008	0,004	0,007
k_{cat} , с^{-1}	0,014	0,007	0,012

Таблица 3 – Кинетические параметры допированных и недопированных наночастиц оксида церия, как аналога оксидазы

Параметр	CeO_2	$\text{Ce}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{O}_{2-x}$	$\text{Ce}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{O}_{2-x}$
K_m , мМ	0,659	3,497	4,237
V_{\max} (мМ/с) $^{-1}$	0,033	0,190	0,275
k_{cat} , с^{-1}	0,057	0,328	0,474

В Заключение сформулированы основные выводы диссертационной работы

1. Нанокристаллические образцы CeO_2 и CeO_2 , допированные РЗИ, синтезированы с использованием органического стабилизатора – мальтодекстрина. Образцы аттестованы с применением комплекса различных взаимодополняющих методов.

2. С применением метода РФЭС показано наличие ионов Ce^{3+} в нанокристаллах CeO_2 . Доля ионов Ce^{3+} составляет 41%, ионов Ce^{4+} – 59%. После травления ионами аргона наблюдается увеличение соотношения ионов $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ (47%/53% соответственно), что обусловлено восстановлением ионов церия Ce^{4+} в инертной атмосфере. Показано, что наличие ионов Ce^{3+} приводит к росту концентрации кислородных вакансий в кристаллической структуре CeO_2 .

3. Полоса 3,25 эВ в спектрах ФЛ нанокристаллов CeO_2 обусловлена излучательными межконфигурационными $5d \rightarrow 4f$ переходами в ионах Ce^{3+} , находящихся в узлах кристаллической решетки, в качестве ионов замещения. Широкая полоса ФЛ в видимой области связана с дефектами, ассоциированными с F-подобными центрами.

4. ФЛ наночастиц CeO_2 , допированных ионами Er^{3+} или Sm^{3+} , обусловлена внутриконфигурационными излучательными $4f \rightarrow 4f$ переходами. Это указывает, что в

отожженных при $T = 400-600$ °С допированных образцах 3-х валентные РЗИ встраиваются в узлы кристаллической решетки как ионы замещения, что приводит к увеличению концентрации кислородных вакансий (F- подобных центров) для локальной компенсации заряда.

5. Интенсивная полоса поглощения при энергиях выше 3,2 эВ в CeO_2 связана с полосой переноса заряда $\text{O } 2p^6 \rightarrow \text{Ce } 4f^0$, энергия перехода между валентной зоной и зоной переноса заряда, определенная по методу Тауца, составляет 3,4 эВ. По данным ФЛ-спектроскопии предложена энергетическая зонная схема наблюдаемых электронных переходов.

6. Анализ данных РФЭС, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии показывают, что мальтодекстрин является стабилизатором наночастиц CeO_2 . Это сферические нанообъекты, состоящие из кристаллитов размером 3-5 нм, встроенных в органическую матрицу полисахарида. Наночастицы CeO_2 и $\text{CeO}_2:\text{RE}$, стабилизированные мальтодекстрином, проявляют каталитическую активность: они способны выполнять функции ферментов пероксидазы и оксидазы. Введение допантов увеличивает каталитическую активность наночастиц. Предположительно, это может объясняться отклонением структуры от стехиометрии, что обусловлено повышенной концентрацией Ce^{3+} ионов и соответственно кислородных вакансий, запускающих генерацию супероксидного радикала, производящего окисление хромогенного субстрата ТМБ.

Перспективы дальнейшей разработки

Результаты, полученные в ходе исследований, будут использованы для продолжения изучения влияния дефектов кристаллической решетки и допирования РЗИ наночастиц диоксида церия на их каталитическую активность.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Formation of luminescent centers in CeO_2 nanocrystals / Masalov, A. et al. // *Journal of Luminescence*. – 2014. – 145. – P. 61-64.
2. Low-temperature spectroscopy of optical centers in cerium-yttrium ($\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$) and cerium-zirconium ($\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$) oxides / Okrushko, E.N. et al. // *Low Temp. Phys.* – 2017. – 43(5). – № 636.
3. Ionic Radii and Concentration Dependency of RE^{3+} (Eu^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , and La^{3+})-Doped Cerium Oxide Nanoparticles for Enhanced Multienzyme-Mimetic and Hydroxyl Radical Scavenging Activity / Vinothkumar, G. et al. // *J. Phys. Chem. C. American Chemical Society*. – 2019. – 123(1). – P. 541–553.
4. A bifunctional cerium phosphate catalyst for chemoselective acetalization / Kanai, S. et al. // *Chem. Sci.* – 2017. – 8. – P. 3146-3153.

5. Approaches for the quantitative analysis of oxidation state in cerium oxide nanomaterials / Sims, C. et al. // Nanotechnology. – 2018. – 30. – 085703

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. Маслова, С. А. Физико-химические свойства и антиоксидантная активность наночастиц оксида церия, стабилизированных мальтодекстрином / С. А. Маслова, И. Н. Бажукова, **А. В. Мышкина**, Е. О. Бакшеев, М. О. Пронина, М. А. Машковцев, А. С. Фарленков // Физика твердого тела. – 2021. – 63. – 12. – 2020–2027. – 0,5 п.л./0,07 п.л.

2. Бажукова, И. Н. Люминесцентные наноматериалы, допированные редкоземельными ионами, и перспективы их биомедицинского применения (обзор) / И. Н. Бажукова, В. А. Пустоваров, **А. В. Мышкина**, М. В. Улитко // Оптика и спектроскопия. – 2020. – 128 (12). – С. 1938–1957. – 1,25 п.л./0,31 п.л.

Bazhukova, I. N. Luminescent Nanomaterials Doped with Rare Earth Ions and Prospects for Their Biomedical Applications (A Review) / I. N. Bazhukova, V. A. Pustovarov, **A. V. Myshkina** M. V. Ulitko // Optics and Spectroscopy. – 2020. – 128(12). – 2050–2068. – 1,19 п.л./0,30 п.л. (Scopus)

3. Bazhukova, I. N. Catalytic activity of cerium oxide nanoparticles / I. N. Bazhukova, I. A. Zvonareva, **A.V. Myshkina**, S. I. Bazhukov, I. Gavrilov, V. Meschaninov // NANOCON Conference Proceedings - International Conference on Nanomaterials. – 2020. – 2020. – 348–352. – 0,31 п.л./0,05 п.л. (Scopus)

4. **Myshkina, A. V.** Optical and luminescent properties of ceria nanoparticles produced by gas phase method / **A. V. Myshkina**, I. N. Bazhukova, A. N. Kiryakov, S. Y. Sokovnin, V. G. Ilves, V. V. Kasyanova // Journal of Physics: Conf. Series. – 2020. – 1461(1). – 012112. – 0,25 п.л./0,04 п.л. (Scopus)

5. **Myshkina, A. V.** Application of cerium dioxide nanoparticles as a photocatalyst / **A. V. Myshkina**, I. N. Bazhukova, E. O. Baksheev // AIP Conference Proceedings. – 2020. – 2313. – 080003. – 0,25 п.л./0,08 п.л. (Scopus)

6. Zafirova, M. I. Producing and studying the optical properties of films based on cerium oxide nanoparticles. / M. I. Zafirova **A. V. Myshkina**, I. N. Bazhukova // AIP Conference Proceedings. – 2020. – 2313. – 080035. – 0,25 п.л./0,08 п.л. (Scopus)

7. Бажукова, И. Н. Модификация наночастиц оксида церия при облучении ускоренными электронами / И. Н. Бажукова., **А. В. Мышкина**., С. Ю Соковнин, В. Г. Ильвес,

А. Н. Киряков, С. И. Бажуков, Р. А. Вазиров, В. В. Касьянова, И. А. Звонарева // Физика твердого тела. – 2019. – 61(5). – С.974–979. – 0,38 п.л. /0,04 п.л.

Bazhukova, I. N Modification of Ceria Nanoparticles by Accelerated Electron Irradiation. / I. N. Bazhukova, **A. V. Myshkina**, S. Y. Sokovnin, V. G. Ilves, A. N. Kiryakov, S. I. Bazhukov, R. A. Vazirov, V. V. Kas'yanova, I. Zvonareva // Physics of the Solid State. – 2019. – 61(5). – 881–886. – 0,38 п.л./0,04 п.л. (Scopus)

8. Bazhukova, I. N Luminescence and optical properties of cerium oxide nanoparticles / I. N. Bazhukova, S. Y. Sokovnin, V. G. Ilves, **A. V. Myshkina**, R. A. Vazirov, N. Pizurova, V. V. Kasyanova // Optical Materials. 2019. – 92. – 136–142. – 0,44 п.л./0,06 п.л. (Scopus)

9. **Myshkina, A. V.** Luminescent-optical properties of cerium dioxide nanoparticles annealed in a reducing atmosphere / **A. V. Myshkina**, I. N. Bazhukova, V. A. Pustovarov, S. Y. Sokovnin // AIP Conference Proceedings. – 2019. – 2174. – 020141. – 0,25 п.л./0,06 п.л. (Scopus)

10. Vazirov, R. A. Modifying the surface of cerium oxide nanopowders produced by physical method / R. A. Vazirov, A. M. Demin, I. N. Bazhukova, **A. V. Myshkina**, S. Y. Sokovnin, V. G. Ilves, A. S. Minin // AIP Conf. Proceedings. – 2019. – 2063. – 030024. – 0,31 п.л./0,04 п.л. (Scopus)

11. Baksheev, E. O. Synthesis and study physicochemical properties of nanocrystalline ceria / E. O. Baksheev, M. O. Pronina, M. A. Mashkovtsev, **A. V. Myshkina**, I. N. Bazhukova, V. V. Kasianova // AIP Conference Proceedings. – 2019. – 2174. – 020156. – 0,19 п.л./0,03 п.л. (Scopus)

12. Kasyanova, V. V. The enzyme-mimic activity of maltodextrin stabilized cerium dioxide nanoparticles / V. V. Kasyanova, I. N. Bazhukova, **A. V. Myshkina**, E. O. Baksheev, M. A. Mashkovtsev // AIP Conference Proceedings. – 2019. – 2174. – 020222. – 0,36 п.л./0,08 п.л. (Scopus)

13. Vazirov, R. A. Application of cerium oxide nanoparticles as modifiers in radiation therapy / R. A. Vazirov, S. Y. Sokovnin, V. G. Ilves, **A. V. Myshkina** I. N. Bazhukova // AIP Conference Proceedings. – 2018. – 2015. – 020110. – 0,19 п.л./0,04 п.л. (Scopus)