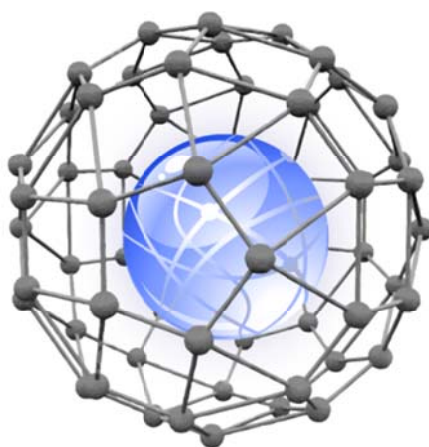


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Химический факультет

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

**Материалы Международной научной конференции
21–22 мая 2015 г.**

Том 2



**Томск
Издательский Дом Томского государственного университета
2015**

2. Моходоева О. Б. Твердофазные экстрагенты для концентрирования и разделения радионуклидов. Новые возможности / О. Б. Моходоева, Г. В. Мясоедова, Е. А. Захарченко // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 1. С. 34–41.
3. Ягодин Г. А. Твердые экстрагенты и применение их для извлечения металлов / Г. А. Ягодин, В. И. Савельева, Г. Н. Киреева, И. Д. Покидышева, Ю. Ф. Коровин // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 1984. Т. 27, № 10. С. 1179–1184.
4. Стрельникова А. М. Экстракционный способ извлечения радионуклидов цезия и стронция из ЖРО / А. М. Стрельникова, Н. А. Царенко, А. В. Егоров, А. В. Ананьев // Тезисы V международной школы-конференции молодых атомщиков Сибири. 2014. С. 38.

References

1. Nesterov S.V. Kraun-efiry v radiokhimii. Dostizheniya i perspektivy // Uspekhi khimii. 2000. T. 69, No 9. S. 840–855.
2. Mokhodoeva O. B. Tverdogaznye ekstragenty dlya kontsentrirvaniya i razdeleniya radionuklidov. Novye vozmozhnosti / O. B. Mokhodoeva, G. V. Myasodova, E. A. Zakharchenko // Radiokhimiya. 2011. T. 53, No 1. S. 34–41.
3. Yagodin G. A. Tverdye ekstragenty i primeneniye ikh dlya izvlecheniya metallov / G. A. Yagodin, V. I. Saveleva, G. N. Kireeva, I. D. Pokidysheva, Yu. F. Korovin // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. 1984. T. 27, No 10. S. 1179–1184.
4. Strelnikova A. M. Ekstraktsionnyy sposob izvlecheniya radionuklidov theziya i strontsiya iz ZhRO / A. M. Strelnikova, N. A. Tsarenko, A. V. Egorov, A. V. Ananayev // Tezisy V mezhdunarodnoy shkoly-konferentsii molodykh atomshchikov Sibiri. 2014. S. 38.

УДК 535.343; 546.776

ЛЮМИНОФОРЫ КРАСНОГО И ЗЕЛЕННОГО СВЕЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОКСИДНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ, АКТИВИРОВАННОЙ ИОНАМИ Eu^{3+} И Tb^{3+}

Цыретарова Сэсэг Юрьевна, аспирант Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, 670047, Россия, г. Улан-Удэ,
ул. Сахьяновой, 6, E-mail.ru: tsyretarova@inbox.ru

Кожевникова Нина Михайловна, д-р хим. наук, профессор, вед. науч. сотр. лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, 670047, Россия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, E-mail.ru: nicas@binm.bsnet.ru

Еремينا Нина Степановна, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Научно-исследовательской лаборатории химии редкоземельных элементов, Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: n_eremina51@mail.ru

Разработка новых люминесцентных материалов, перспективных для использования в источниках света, устройствах отображения информации и других приборах является одной из актуальных задач современного материаловедения. В последнее время большое внимание уделяется люминесцентным стеклокристаллическим материалам, которые сочетают функциональные свойства кристаллитов, заключенных в стеклообразной матрице, с технологическими преимуществами синтеза стекол. Наиболее распространенным способом получения композитов является отжиг стеклообразных образцов с введением в расплав заранее синтезированной мелкодисперсной кристаллической фазы, обладающей требуемыми функциональными характеристиками и позволяющим синтезировать образцы, отличающиеся тонкой зернистостью, отсутствием пор и дефектов.

Представляет интерес изучение группы сложных оксидных соединений с редкоземельными элементами (РЗЭ) – тройных молибдатов, кристаллизующихся в структуре типа насикон, шеелит. Наличие трех катионов в структурном типе дает возможность не только задавать, но и тонко изменять физико-химические характеристики. Постоянно возрастающий интерес к использованию сложных молибдатов в электронной и лазерной технике обусловлен сочетанием у них термической и химической устойчивости, низкого коэффициента термического расширения, высокой ионной проводимостью.

Наиболее подходящими матрицами для РЗЭ являются стекла, содержащие оксиды тяжелых металлов, в частности Bi_2O_3 , Lu_2O_3 . Такие стекла обладают высокими значениями плотности, показателя преломления, широкой областью прозрачности в видимом и ИК-диапазонах. Стекла на основе B_2O_3 , SiO_2 , оксидов щелочно-

земельных и редкоземельных элементов характеризуются широкими областями стеклообразования и имеют низкие температуры синтеза. Вместе с тем, они обладают высокой механической и химической стабильностью, характерной для оксидов [1, 2].

Целью работы явилось получение стеклокерамики на основе боросиликатного стекла и тройного молибдата $\text{NaMg}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_5$, легированного Eu^{3+} , Tb^{3+} , и исследование их люминесцентных свойств.

Основные методы исследования: рентгенофазовый анализ (РФА), дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК), спектрально-люминесцентный анализ. В ходе выполнения данной работы получены люминофоры, обладающие эффективной красной и зеленой люминесценцией.

Ключевые слова: оксидная стеклокерамика, люминофоры, ионы европия, тербия.

RED AND GREEN PHOSPHORS BASED ON OXIDE GLASS-CERAMICS DOPED WITH Eu^{3+} AND Tb^{3+}

Seseg Yu. Tsyretarova, postgraduate student, Baikal Institute of Nature Management
Siberian branch of the Russian Academy of sciences, 6, Sakhyanovoy Street, Ulan-Ude, 670047, Russia,
E-mail.ru: tsyretarova@inbox.ru

Nina M. Kozhevnikova, D.Sc., Professor, Leading Researcher of Laboratory of oxide systems, Baikal
Institute of Nature Management Siberian branch of the Russian Academy of sciences, 6, Sakhyanovoy
Street, Ulan-Ude, 670047, Russia, E-mail.ru: nicas@binm.bscnet.ru

Nina S. Eremina, Ph.D., Senior Research of Fellow Research Laboratory of chemistry of rare earth
elements, National Research Tomsk State University, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050,
Russia, E-mail: n_eremina51@mail.ru

Development of new fluorescent materials are promising for use in light sources, display devices and other devices is one of the urgent tasks of modern materials. Recently, much attention is paid to the luminescent glass ceramic materials that combine the functional properties of the crystallites enclosed in a glassy matrix with the technological advantages of the synthesis of glasses. The most common method of producing composites is a joke vitreous samples with the introduction of the melt pre-synthesized fine crystalline phase having the desired functional characteristics and allows to synthesize samples differing fine grit, lack of pores and defects.

Is interesting to study a group of complex oxide compounds with rare earth elements (REE) – triple molybdates, crystallizing in the structure type nasikon, scheelite. The presence of three cations in a structural type not only allows to set, but subtly alter the physico-chemical characteristics. Growing interest in the use of sophisticated electronic and molybdates in laser technology have caused a combination of thermal and chemical stability, low coefficient of thermal expansion, high ionic conductivity.

The most suitable matrix for REE are glasses containing heavy metal oxides, such as Bi_2O_3 , Lu_2O_3 . These glasses have high values of density, refractive index, a broad area of transparency in the visible and infrared ranges. Based glass B_2O_3 , SiO_2 , oxides of alkaline earth and rare earth elements characterized by wide fields of glass and have a low synthesis temperature. However, they have high mechanical and chemical stability, characteristic of oxide [1, 2].

The main aim of the work was to obtain glass-ceramics based on borosilicate glass and triple molybdate $\text{NaMg}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_5$ doped with Eu^{3+} , Tb^{3+} and the study of their luminescence properties.

Basic research methods: X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), the spectral-luminescent analysis. In the course of this work were obtained phosphors that have efficient red and green luminescence.

Key words: oxide glass ceramics, phosphors, europium ions, terbium.

В работе использовано стекло состава (масс.%) 8SiO_2 , $20\text{B}_2\text{O}_3$, $5\text{Lu}_2\text{O}_3$, $31\text{Bi}_2\text{O}_3$, 36ZnO . Для получения стекла применяли соответствующие оксиды и H_3BO_3 . Синтез стекол проводили в закрытых керамических тиглях в интервале температур $400\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$ с гомогенизацией через каждые $10\text{--}20$ ч. Во избежание потерь при разложении борной кислоты, шихту предварительно отжигали при $250\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч. Для обеспечения гомогенности расплав выдерживали при $850\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Образцы стекол дополнительно отжигали при $300\text{ }^\circ\text{C}$ (40 ч.) для снятия напряжений.

Кристаллической фазой, введенной в матрицу стекла, является тройной молибдат $\text{NaMg}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_5$, принадлежащий к новому структурному типу и кристаллизующийся в триклинной сингонии (пр.гр. $P\bar{1}$, $Z = 6$). Исходными компонентами для синтеза $\text{NaMg}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_5$ служили предварительно полученные твердофазным способом средние молибдаты Na_2MoO_4 , MgMoO_4 , $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ из Na_2CO_3 , MgO , Sc_2O_3 и MoO_3 в интервале

температур 400–650 °С с многократными промежуточными перетираниями в среде этилового спирта. Оксиды Eu_2O_3 и Tb_4O_7 вводили в тройной молибдат с концентрацией 1–6 мол. %. Используемые в работе реактивы имели квалификацию «х.ч», «ч.д.а.», оксиды РЗЭ – «ос.ч.» с содержанием основного компонента 99,99%.

Для получения стеклокерамики смешивали активированную ионами РЗЭ кристаллическую фазу со стеклом в соотношении один к одному, затем проводили термический отжиг в трех температурных интервалах 400–500, 600–700, 800–900 °С.

По данным РФА полученный образец $\text{NaMg}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_5$ является однофазным и изоструктурен тройному молибдату $\text{NaMg}_3\text{In}(\text{MoO}_4)_5$, структура которого представляет собой трехмерный каркас из MoO_4 –тетраэдров и $\text{Mg}(\text{In})\text{O}_6$ –октаэдров. В каркасе образуются замкнутые достаточно крупные полости, в которых размещаются атомы Na. Атомы Mg и In статистически распределены по 4 октаэдрическим позициям. Отличительной чертой данной структуры является наличие фрагментов из сдвоенных октаэдров и четырех октаэдров, образующих плоскую группу – плоский четырехугольник [3]. Параметры элементарной ячейки были определены с помощью программы «Рентген»: $a = 6,949(2) \text{ \AA}$; $b = 17,588(5) \text{ \AA}$; $c = 6,859(1) \text{ \AA}$. Плавится $\text{NaMg}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_5$ инконгруэнтно при 960 °С, не претерпевая полиморфных превращений.

Для синтезированных образцов были измерены спектры возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) и спектры фотолюминесценции.

Спектры возбуждения ФЛ стеклокерамики, легированной Eu^{3+} , состоят из коротковолновой полосы, природу которой авторы работы [4] объясняют переходом с переносом заряда от иона кислорода к иону европия, и полос в области 350–500 нм, связанных с внутриконтинуальными f–f переходами иона Eu. При возбуждении образцов излучением с длиной волны 394 нм в спектрах фотолюминесценции стекол наблюдается пять узких полос, которые являются типичными для собственной люминесценции ионов европия, и соответствуют излучательным переходам $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$). Наиболее интенсивная ФЛ, обусловленная переходом $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, наблюдается в красной области на длине волны 614 нм.

В спектрах возбуждения ФЛ образцов стеклокерамики, легированной оксидом тербия, имеется широкая коротковолновая полоса, которая может быть обусловлена переносом энергии возбуждения к иону тербия [5]. При возбуждении образцов излучением с длиной волны 358 нм в спектре ФЛ наблюдаются характерные для иона Tb^{3+} полосы с максимумами на 490, 548, 620, 650, 685, нм, обусловленные переходами с нижнего возбужденного уровня $^5\text{D}_4$ на уровни $^7\text{F}_j$ ($j = 6, 5, 4, 3, 2$). Наиболее интенсивная полоса имеет максимум на 548 нм и обеспечивает основной вклад в яркую зеленую люминесценцию этого иона.

Таким образом, методом твердофазных реакций синтезирован тройной молибдат $\text{NaMg}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_5$, легированный ионами Eu^{3+} и Tb^{3+} . На его основе с добавлением боросиликатного стекла получена люминесцентная стеклокерамика, обладающая интенсивной фотолюминесценцией в красной и зеленой области спектра.

Поддержка данного проекта осуществлена в рамках благотворительной деятельности, на средства, предоставленные Фондом Михаила Прохорова

Список литературы

1. Дмитрук Л.Н., Петрова О.Б., Попов А.В., Шукшин В.Е. Синтез и исследование прозрачной стеклокерамики на основе боратов РЗЭ // Труды ИОФ РАН. 2008. Т. 64. С. 49–65.
2. Egorysheva A.V. Effect of Eu_2O_3 doping on the crystallization behavior of $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses./ A.V.Egorysheva, V.D.Volodin, V.M.Skorikov, I.V.Berezovskaya, E.V.Zubar', T.Milenov, P.Rafailov // Inorgan. Mater. 2012. Vol. 48, № 9. P. 948–952.
3. Клевцова Р.Ф. Синтез и кристаллоструктурное исследование тройного молибдата $\text{NaMg}_3\text{In}(\text{MoO}_4)_5$ / Р.Ф. Клевцова, А.Д. Васильев, Н.М. Кожевникова, Л.А. Глинская, А.И. Круглик, И.Ю. Котова // Журнал структурной химии. 1993. Т. 34, № 5. С. 147–151.

4. Chongfeng Guo. Synthesis, characterization and luminescent properties of novel red emitting phosphor $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La, Gd and Y}$) for white light-emitting diodes / Chongfeng Guo, Fei Gao, Lifang Liang, Byung Chun Choi, Jung-Hyun Jeong. // J. Alloys Compd. 2009. Vol. 479. P. 607–612.
5. Белобелецкая М.В., Стеблевская Н.И., Медков М.А. Люминофоры красного и зеленого свечения на основе оксидов, окисульфидов и фосфатов РЗЭ // Вестник ДВО РАН. 2013. № 5. С. 33–38.

References

1. Dmitruk L.N., Petrova O.B., Popov A.V., Shukshin V.E. Sintez i issledovanie prozrachnoj steklokeramiki na osnove boratov RZ'E // Trudy IOF RAN. 2008. T. 64. S. 49–65.
2. Egorysheva A.V. Effect of Eu_2O_3 doping on the crystallization behavior of $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses./ A.V.Egorysheva, V.D.Volodin, V.M.Skorikov, I.V.Berezovskaya, E.V.Zubar', T.Milenov, P.Rafailov // Inorgan. Mater. 2012. Vol. 48, No 9. P. 948–952.
3. Klevcova R.F. Sintez i kristallostrukturnoe issledovanie trojnogo molibdata $\text{NaMg}_3\text{In}(\text{MoO}_4)_5$ / R.F.Klevcova, A.D.Vasil'ev, K.N.M.ozhevnikova, L.A.Glinskaya, A.I.Kruglik, I.Yu.Kotova // Zhurnal strukturnoj himii. 1993. T. 34, No 5. S. 147–151.
4. Chongfeng Guo. Synthesis, characterization and luminescent properties of novel red emitting phosphor $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La, Gd and Y}$) for white light-emitting diodes / Chongfeng Guo, Fei Gao, Lifang Liang, Byung Chun Choi, Jung-Hyun Jeong. // J. Alloys Compd. 2009. Vol. 479. P. 607–612.
5. Belobeleckaya M.V., Steblevskaya N.I., Medkov M.A. Lyuminofory krasnogo i zelenogo svecheniya na osnove oksidov, oksisul'fidov i fosfatov RZ'E // Vestnik DVO RAN. 2013. No 5. S. 33–38.

PREPARATION OF VANADIUM-DOPED TITANIUM DIOXIDE NEUTRAL SOL AND ITS PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS UNDER LIGHT IRRADIATION

Yu-Wen Chen, Professor of Chemical Engineering Department, National Central University, Zhong-Li 32001, Taiwan, E-mail: ywchen@cc.ncu.edu.tw

Jyh-Ying Chang and Benjawan Moongraksathum, students of Chemical Engineering Department, National Central University, Zhong-Li 32001, Taiwan

A sol-gel method was used to prepare V-doped TiO_2 sol. The sols with various contents of V were used to prepared thin films on glass substrate by dip-coating method. The as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope, transmission electron microscope, high resolution transmission electron microscope (HRTEM), and UV-vis spectroscopy. The photocatalytic activities of the V- TiO_2 thin films were investigated by the degradation of methylene blue under UV light irradiation. The as-prepared V- TiO_2 sol was neutral and showed high stability of nanoparticles suspended in the sol without any surfactant. The shape of particle was rhombus, and possessed high aspect ratio. In addition, the obtained V- TiO_2 particles were in anatase and nanoscale, so they do not need annealing process to form crystals after coating on the substrate. V doping can produce more photogenerated electrons and holes, which improved the photocatalytic activity. However, overdoes V in TiO_2 would lead to form the recombination centers as well. The optimum $\text{NH}_4\text{VO}_3/\text{TiO}_2$ weight ratio in starting materials was 3%.

Key words: sol-gel growth, thin films, nano-structure, coatings, semiconductor.

Introduction

Heterogeneous photocatalysts has been applied extensively on various kinds of application. TiO_2 , with energy gap of 3.2 eV (anatase phase) is the most widely studied photocatalytic materials because of its strong oxidizing abilities, stability, nontoxicity, and low cost. However, TiO_2 displays its photoactivity only under ultraviolet (UV) light irradiation with its wide band-gap of TiO_2 (3.2 eV) which means that it can be stimulated only by the wavelength below 388 nm. As a result, only about 3–5% of solar energy on the earth's surface can be utilized and is therefore limit the practical applications.¹ Liu et al.² dried the as-prepared sols to obtained V-doped TiO_2 powders, which had problems related to separation and aggregation. Since TiO_2 powder has problems of separation and