

**ПОЛУЧЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДА ЦЕРИЯ
МЕТОДОМ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ****О. В. Давыдова, Н. Е. Дробышевская, А. Д. Лёвкина***Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого», Республика Беларусь*

Научный руководитель Е. Н. Подденежный

Изучен метод синтеза наноструктурированных порошков $\text{CeO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ путем термохимических реакций (горения) с использованием в качестве горючего смеси карбамида и гексаметилентетрамина. Показано, что при возбуждении ультрафиолетовым светом порошки $\text{CeO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ демонстрировали оранжево-красное излучение.

Ключевые слова: оксид церия, ультрадисперсные порошки, активирование, оптически-активные ионы, термохимический метод.

Интерес к оксиду церия (CeO_2) связан с возможностью использования его в составе высокоэффективных фотокатализаторов и систем дожигания газовых выбросов [1], а также в оптоэлектронных приборах в качестве люминофора, излучающего в оранжево-красной области спектра [2]. Ультрадисперсные порошки оксида церия, активированные оптически-активными ионами, могут быть получены с использованием прямого высокотемпературного спекания, в золь-гель процессах, гидротермальным методом и путем соосаждения гидроокисей с последующим прокаливанием осадков [3].

Целью данной работы является изучение новых методов синтеза наноструктурированных порошков $\text{CeO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ путем термохимических реакций (горения) с использованием в качестве горючего смеси карбамида и гексаметилентетрамина и изучение влияния условий проведения реакций на структурные, физико-химические и спектрально-люминесцентные характеристики.

Для изучения физико-химических, структурных и люминесцентных свойств синтезированных материалов были использованы методы рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр ДРОН-7), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (микроскоп TESCAN, Чехия). Спектры люминесценции регистрировались с помощью спектрофлуориметра СДЛ-2 при комнатной температуре.

Для получения люминесцентных ультрадисперсных порошков оксида церия, активированного ионами европия, проводили процесс термохимических реакций (горения) гелеобразной смеси солей $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ и карбамида $-\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, взятых в молярном соотношении безводная соль : карбамид, равном 1 : 2, с добавлением гексаметилентетрамина (ГМТА) в качестве инициатора реакции окисления-восстановления.

Ингредиенты для синтеза $\text{CeO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ в виде азотнокислых солей церия и европия растворяли в дистиллированной воде, добавляли в смесь ГМТА и карбамид. Затем раствор в термостойкой выпарительной чаше ставили в термошкаф с температурой 80–100 °С и при помешивании концентрировали смесь до состояния вязкого геля (1,5–2 ч). Затем закрывали чашу алюминиевой фольгой, проделывали отверстия для выхода газов, помещали эту чашу в муфельную печь, нагретую до температуры 350 °С. В печи, под воздействием быстрого нагрева, происходила бурная химическая реакция окисления-восстановления, инициируемая гексаметилентетрамином. Продукт выдерживали в печи при температуре 650 °С в течение 1 ч. За время выдержки удалялись остаточные молекулы воды, выгорали остатки органических реагентов.

После остывания печи извлекали выпарительную чашу, в которой сформировался пенообразный пористый продукт (рис. 1, *а*). Концентрация ионов Eu^{3+} в структуре оксида церия составляла 6,0 ат. %, что является оптимальным для получения эффективной оранжево-красной люминесценции. Термохимический процесс формирования оксида церия осуществляется в несколько этапов: раствор – золь – гель – кристаллическая фаза. На стадии упаривания смеси образуются комплексные соединения нитратов церия и европия с карбамидом состава $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$ и $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$, в виде гелеобразного прекурсора, который разлагается с образованием соответствующих кристаллических оксидов. Ионы европия замещают в узлах решетки часть ионов церия, способствуя формированию люминесцирующего порошка.

Применение в качестве восстановителя смеси карбамида и ГМТА в процессе формирования легированного оксида иттрия методом горения приводит к образованию агломерированных рыхлых порошков с большим количеством пустот и размерами агломератов, лежащими в пределах 10–200 мкм. Такие агломерированные порошки легко диспергируются в агатовой ступке или шаровой мельнице до размеров частиц 0,2–0,5 мкм (рис. 1, *б*).

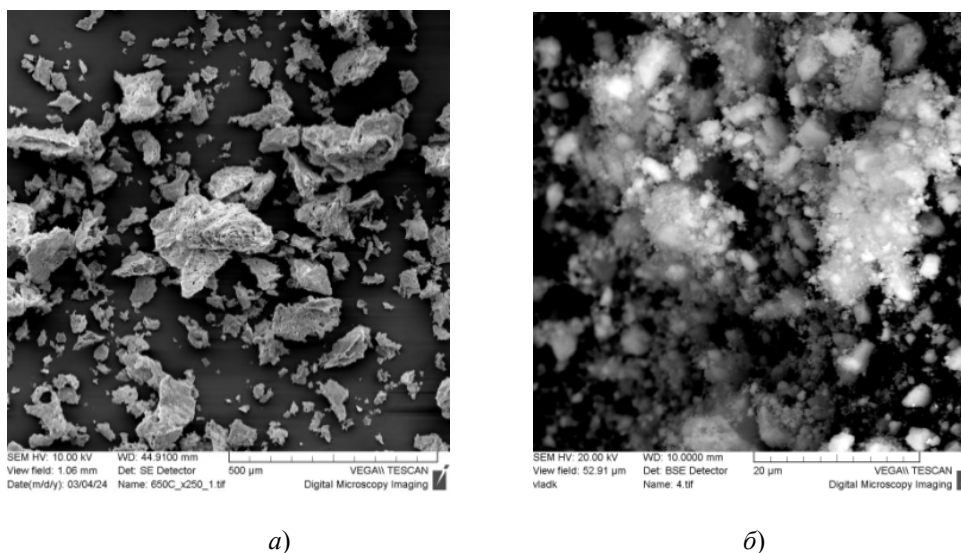


Рис. 1. СЭМ-изображение порошка $\text{CeO}_2 : \text{Eu}^{3+}$, полученного горением в карбамиде и ГМТА после синтеза и прокаливания при 650 °C (*а*) и размолотого в агатовой ступке (*б*)

Спектры люминесценции образцов, прокаленных при различных температурах приведены на рис. 2. При возбуждении ультрафиолетовым светом порошки $\text{CeO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ демонстрировали оранжево-красное излучение, обусловленное 4f-4f переходами ионов Eu^{3+} . В спектрах возбуждения $\text{CeO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ преобладала широкая полоса при 300–390 нм, что свидетельствует об эффективной передаче энергии от состояния $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ с переносом заряда к легирующему Eu^{3+} . Порошки, прокаленные при 1100 °C, продемонстрировали самую высокую интенсивность люминесценции, которая резко снизилась с увеличением температуры. Причиной этого может быть увеличение количества кислородных вакансий при повышении температуры прокаливания.

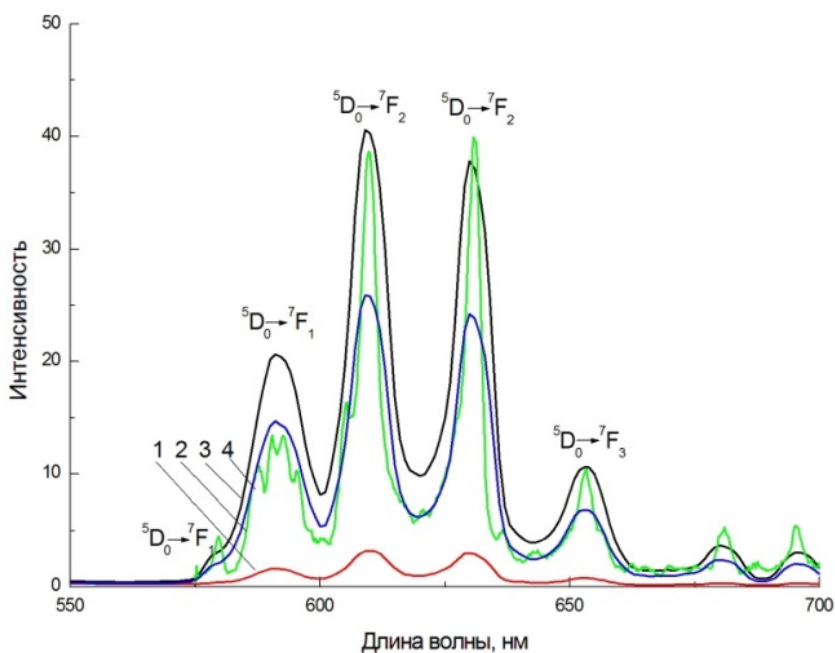


Рис. 2. Спектры люминесценции порошков $\text{CeO}_2 : \text{Eu}^{3+}$, полученных горением в карбамиде и ГМТА в зависимости от температуры прокаливания: 1 – 650 °C; 2 – 900 °C; 3 – 1100 °C; 4 – 1200 °C; $\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм

В результате обобщения вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

1. Изучен метод синтеза наноструктурированных порошков $\text{CeO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ путем термохимических реакций (горения) с использованием азотнокислых солей церия и европия, а в качестве горючего – смеси карбамида и гексаметиленetetрамина.
2. Процесс осуществляли при температуре поджига смеси 350 °C и температуре прокаливания 650 °C (1 ч) в муфельной печи в условиях слабо-окислительной среды. В результате получали агломерированные рыхлые порошки с большим количеством пустот и размерами агломератов, лежащими в пределах 10–200 мкм.
3. При возбуждении ультрафиолетовым светом порошки $\text{CeO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ демонстрировали оранжево-красное излучение; в спектрах возбуждения $\text{CeO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ преобладала широкая полоса при 300–390 нм. Порошки, прокаленные при 1100 °C, продемонстрировали самую высокую интенсивность люминесценции.

Литература

1. Europium-doped cerium oxide nanoparticles: investigating oxygen vacancies and their role in enhanced photocatalytic and magnetic properties / A. Ankita [et al.] // Environmental Science and Pollution Research. – 2024. – Vol. 31, № 1. – P. 1276–1287. DOI: 10.1007/s11356-023-30686-3
2. CeO_2 phosphor / D. Chandrakar [et al.] // Luminescence. – 2015. – Vol. 30, № 8. – P. 1201–1206. DOI: 10.1002/bio.2881
3. Structural studies and luminescence properties of $\text{CeO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ nanophosphors synthesized by oxalate precursor method / G. Vimal [et al.] // Applied Nanoscience. – 2014. – Vol. 5, № 7. – P. 837–846. DOI: 10.1007/s13204-014-0375-5