

THERMOCHEMICAL SYNTHESIS OF ULTRAFINE POWDERS OF CERIUM OXIDE ACTIVATED BY EUROPIUM

¹Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry
St. Petersburg, Russian Federation

²Gomel State Technical University named after. P.O. Sukhoi,
Gomel, Belarus

³Military Medical Academy,
St. Petersburg, Russian Federation
n.n.khimich@gmail.com

This article describes the synthesis of cerium oxide (CeO₂) activated by Eu³⁺ ions. A series of samples was obtained by self-propagating high-temperature synthesis, in which cerium and europium nitrates were used as an oxidizing agent, and urea as a fuel. The resulting ultrafine material had intense luminescence in the region of 570-670 nm with a wide band in the excitation spectrum at 300-390 nm.

Key words: thermochemical synthesis, cerium oxide, activation, europium ions, luminescence

DOI 10.36807/1998-9849-2024-70-96-26-30

Введение

Интерес к структурам на основе оксида церия (CeO₂) связан с возможностью использования их в составе высокоэффективных катализаторов дожигания газовых выбросов [1-3], в оптоэлектронных приборах в качестве люминофора, излучающего в оранжево-красной области спектра [4-6], а также в составе твердых электролитов для топливных элементов [7]. Перспективно также применение CeO₂, активированного ионами редкоземельных элементов в виде нанокристаллических частиц в биологии и медицине благодаря явно выраженной биологической активности и способности влиять на окислительные процессы на клеточном уровне [8]. 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 [9-12]. В последнее время популярность приобретает метод «золь-гель горения» или метод термохимических реакций, как разновидность процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [13-15]. Этот метод имеет ряд преимуществ: высокая производительность, простота аппаратуры для синтеза, универсальность – процесс синтеза можно проводить как в печах сопротивления в воздушной атмосфере, так и в микроволновых печах. В качестве окислителей используются нитраты лантаноидов, а восстановителей различные амиды – мочевины, ацетамид, диметилформамид. Повышенный интерес к амидам вызван тем, что они образуют комплексные (координационные) соединения с солями редкоземельных металлов (РЗМ), из которых при нагревании формируется гомогенный кристаллический материал, пригодный для создания светоизлучающих диодов, лазерных материалов, катализаторов и других материалов [16,17]). В системах нитрат РЗМ – мочевины было зафиксировано большое количество комплексных

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДА ЦЕРИЯ, АКТИВИРОВАННОГО ЕВРОПИЕМ

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
Санкт-Петербург, Российская Федерация

²Гомельский государственный технический университет
им. П.О. Сухого, г. Гомель, Беларусь

³Военно-медицинская Академия им. С.М. Кирова, Санкт-Петербург, Российская Федерация
n.n.khimich@gmail.com

Настоящая статья посвящена синтезу оксида церия (CeO₂), активированного ионами Eu³⁺. Серия образцов была получена методом само-распространяющегося высокотемпературного синтеза, в котором в качестве окислителя использовались нитраты церия и европия, а в качестве горючего – мочевины. Полученный ультрадисперсный материал обладал интенсивной люминесценцией в области 570-670 нм с широкой полосой в спектре возбуждения при 300-390 нм.

Ключевые слова: термохимический синтез, оксид церия, активация, ионы европия, люминесценция

Дата поступления – 04 июля 2024 года

Дата принятия – 28 августа 2024 года

соединений с общей формулой [Ln(H₂O)(Ur)₄(NO₃)₂] (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Y) при соотношении компонентов в интервале от 1 : 1 до 1 : 8 [18]. В случае нитрата церия характерно образование комплексов типа [Ce(H₂O)₂(Ur)₂(NO₃)₃] при соотношении компонентов один к двум [19].

С использованием комплексных соединений были получены наноструктурированные порошки различных составов [19]. Что касается получения оксида церия, активированного европием, то известна лишь одна работа с использованием мочевины в качестве восстановителя, причём люминесцентные свойства синтезированных материалов оказались невысокими [20].

Целью данного исследования является апробирование энергосберегающего варианта термохимического синтеза ультрадисперсных порошков CeO₂, активированных ионами Eu³⁺, с использованием мочевины в качестве комплексообразователя и горючего (вариант I), и с добавлением гексаметилентетрамина (ГМТА) в качестве инициатора реакции горения (вариант II) и изучение влияния условий проведения синтеза и последующих термообработок на структурные, физико-химические и спектрально-люминесцентные характеристики полученных образцов.

Экспериментальная часть

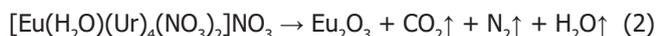
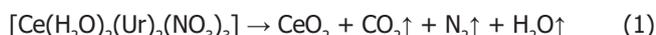
Для проведения синтеза использовались Ce(NO₃)₃·6(H₂O), классификации ч.д.а, Eu(NO₃)₃·6(H₂O), хч, мочевины ч.д.а. и ГМТА, (CH₂)₆N₄, ч.д.а. Молярное соотношение «смесь солей : мочевины = 1 : 4». В типичном примере синтеза по варианту I в 50,0 мл дистиллированной воды растворяли 14,0 г. нитрата церия, 0,8 г. нитрата европия и 12,0 г. мочевины. В синтезе по варианту II ГМТА в количестве 0,8 г. добавляли после растворения всех компонентов. Затем раствор в корундовом тигле помещали в термощаф с температурой 80 °С и упарива-

ли смесь до состояния вязкого геля. После чего тигель, закрытый перфорированной алюминиевой фольгой с отверстиями помещали в муфельную печь, нагретую до температуры 350 °С. После окончания экзотермической реакции продукт выдерживали в печи при температуре 650 °С в течение 1 ч. для удаления остаточных молекул воды и выгорания остатков органических реагентов. Далее порошки размалывали и прокаливали на воздухе при температурах 650, 900 и 1200 °С. Для изучения физико-химических, структурных, оптических и люминесцентных свойств синтезированных материалов использовали методы рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр ДРОН-7), $\text{CuK}\alpha$ излучение, $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$, ИК спектроскопию (фурье-спектрометр ФСМ-2201), сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) (микроскоп Vega II LSHTescan, Чехия). Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили с использованием дериватографа Q-1500D (Венгрия) в воздушной среде. Спектры люминесценции регистрировали с помощью спектрофлуориметра СДЛ-2, исправляли с учетом спектральной чувствительности системы регистрации и распределения спектральной плотности возбуждающего излучения. Спектрально-люминесцентные исследования полученных порошков проводили при возбуждении люминесценции излучением ртутной лампы с набором фильтров при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

Формирование оксида церия осуществлялось в несколько этапов. После растворения компонентов на стадии упаривания образуются комплексные соединения нитратов церия и европия с мочевиной 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.

В результате термохимического процесса при нагреве геля в муфельной печи кратковременно развивается высокая температура, и гелеобразный прекурсор разлагается до соответствующих кристаллических оксидов [20] (реакции 1 и 2):



Ионы европия замещают в узлах решетки часть ионов церия, способствуя формированию люминесцирующего материала.

В результате реакции горения азотнокислых солей в мочеvine образуются рыхлые порошки с большим количеством пустот и размерами агломератов до 100 мкм. (рис. 1а). Добавление в состав исходной смеси ГМТА (вариант II) приводит к формированию более мелких, легко диспергируемых частиц (рис. 1б). Дальнейшие исследования свойств полученных порошков проводили для варианта II

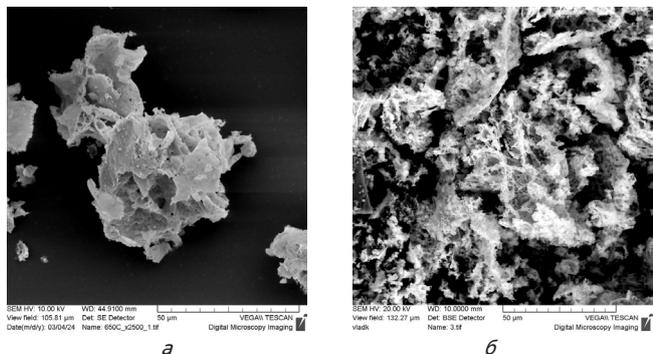


Рис. 1. СЭМ-изображение порошка $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$, без ГМТА (а) и с его добавлением (б)

Повышенная температура при синтезе $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ с ГМТА обуславливает формирование кристаллической структуры непосредственно в реакционном сосуде при 650 °С, а в результате последующего прокалывания при 900 и 1200 °С (1 ч) происходит увеличение размера составляющих агломераты первичных частиц, что подтверждается данными РФА (рис. 2). Рентгенофазовый анализ показал наличие в порошках при всех температурах прокалывания кубической структуры CeO_2 в соответствии с данными электронного каталога ICDD 01-081-0792. Других фаз в составе полученных образцов не обнаружено.

Средний размер кристаллитов, определённый для порошков при прокалывании по ширине дифракционной линии (111) с использованием уравнения Шеррера [21] составил:

Температура термообработки, °С	650	900	1200
Диаметр частиц, мкм	0,77	1,15	1,45

Из полученных данных видно, что с ростом температуры усредненный размер первичных частиц увеличивается, причем при температуре 1200 °С он возрастает практически в два раза по сравнению с образцами, обработанными при 650 °С. Это очевидно является результатом формирования структуры за счет коалесценции частиц и увеличения степени кристалличности порошка.

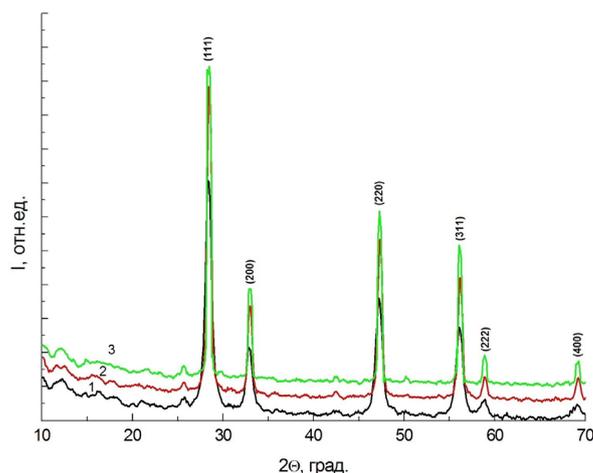


Рис. 2. Дифрактограммы порошков $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ прокаленных при температурах 650 °С (1), 900 °С (2) и 1200 °С (3)

На рис. 3 приведены кривые ДТА, ДТГ и ДГ для гелеобразного прекурсора с добавлением ГМТА. На кривой ДТГ имеются пики при 130, 180 и 220 °С, указывающие на удаление свободной и связанной воды. При температурах между 280 и 300 °С происходит бурная реакция горения. На кривой ДТА появляется пик, соответствующий экзотермической реакции горения и одновременное формирование кристаллической фазы. При этом происходит резкое падение массы навески, до 80%, что указывает на практически полное протекание реакции окисления-восстановления с удалением газообразных продуктов реакции. При температурах от 300 до 950 °С кристаллическая структура уплотняется и продолжается удаление остаточных гидроксильных групп. В этом диапазоне температур никаких тепловых эффектов не зафиксировано. Рассмотрение диаграммы ДТА, ТГА и ТГ показывает, что кристаллическая фаза $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ формируется уже при температуре 300-350 °С.

Данные ИК-спектров образцов $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$, полученных прокалыванием прекурсора при температурах 650, 900, 1100 и 1200 °С показывают (рис. 4), что интенсивность полосы при 3000–3800 cm^{-1} , обусловленной валентными колебаниями групп О–Н и колебаниями моле-

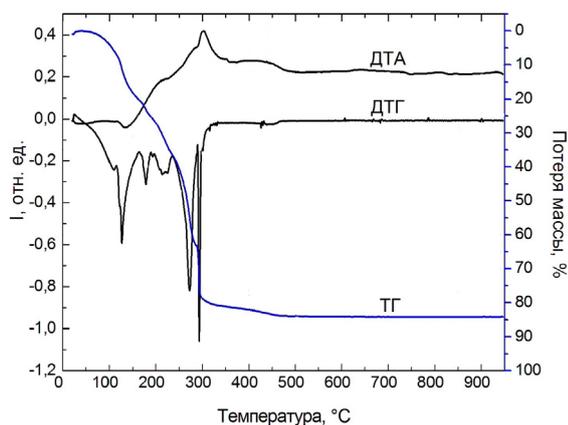


Рис. 3. ДТА, ДТГ и ДГ для гелеобразного прекурсора

кул связанной воды Н–О–Н, абсорбированной пористыми частицами оксида, существенно уменьшается, а полоса на 2860–2870 см⁻¹ (С–Н) при прокаливании на воздухе практически исчезает, также падает интенсивность полос в области 1570–1580 см⁻¹, связанных с наличием остаточных углеродных групп. Пониженная концентрация гидроксильных групп, адсорбированных газовых примесей и остаточных углеродсодержащих примесей при дополнительном прокаливании подтверждает перспективность данного метода для формирования эффективного люминесцентного материала.

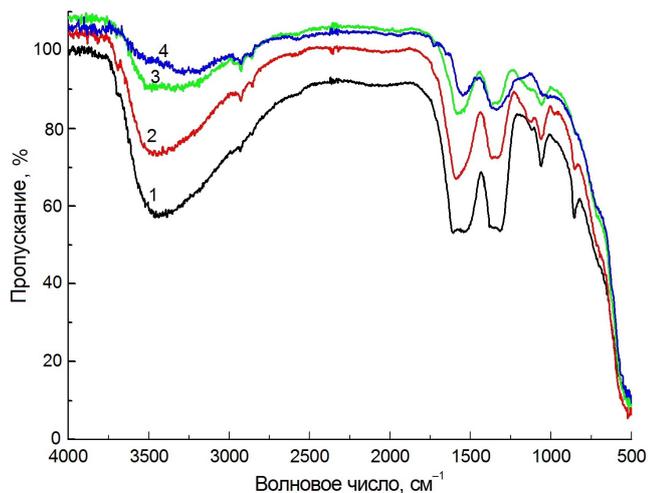


Рис. 4 – ИК-спектры образцов CeO₂:Eu³⁺ прокаленных при различных температурах: 1 – 650 °С; 2 – 900 °С; 3 – 1100 °С, 4 – 1200 °С

Спектры люминесценции полученных порошков, прокаленных при температурах 650 °С; 2 – 900 °С; 3 – 1100 °С, 4 – 1200 °С, приведены на рис. 5. При возбуждении ультрафиолетовым излучением с длиной волны 360 нм порошки CeO₂ : Eu³⁺ демонстрировали интенсивное оранжево-красное излучение, обусловленное 4f-4f переходами ионов Eu³⁺. В спектрах возбуждения порошков CeO₂ : Eu³⁺ преобладала широкая полоса при 300-390 нм, что свидетельствует об эффективной передаче энергии от состояния O²⁻→Ce⁴⁺ с переносом заряда к легирующему Eu³⁺ (рис. 6). Порошки люминофора CeO₂ : Eu³⁺ с содержанием 6 ат. % Eu, прокаленного при 1100 °С, продемонстрировали самую высокую интенсивность люминесценции, которая резко снижается с увеличением температуры термообработки. Причиной этого может быть увеличение количества кислородных вакансий при повышении температуры прокаливания (рис. 7) [22].

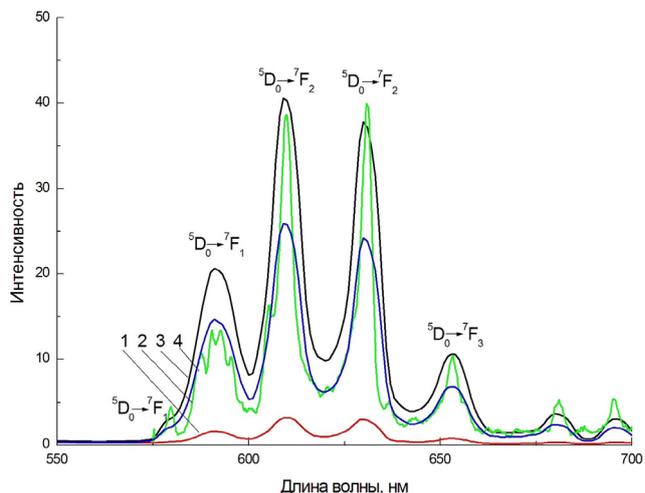


Рис. 5. Спектры люминесценции порошков CeO₂:Eu³⁺ в зависимости от температуры прокаливания: 1 – 650 °С; 2 – 900 °С; 3 – 1100 °С; 4 – 1200 °С; λ_{возб.} = 300 нм

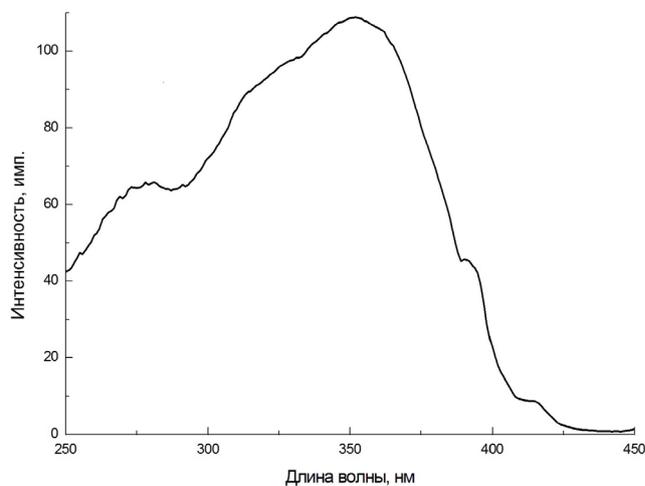


Рис. 6. Спектры возбуждения люминесценции порошков CeO₂:Eu³⁺, прокаленных при температуре 1100 °С

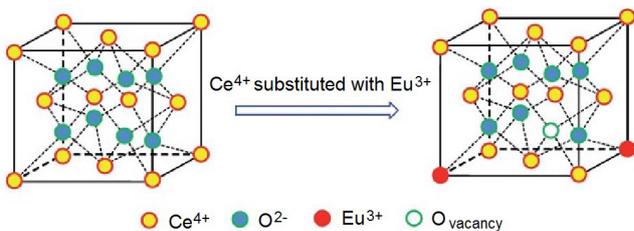


Рис. 7. Формирование кислородных вакансий в кристаллической решетке CeO₂ при замещении ионов Ce⁴⁺ на Eu³⁺ [21]

Проведен синтез ультрадисперсных порошков оксида церия, допированного оксидом европия методом термохимической реакции (горения) в условиях восстановления азотнокислых солей церия и европия в присутствии мочевины в качестве горючего. При этом в качестве катализатора процесса нами впервые был применён гексаметиленetetрамин. Установлено, что в результате термохимической реакции без ГМТА формируются рыхлые порошки с размерами агломератов до 100 мкм, тогда как добавление ГМТА приводит к формированию более мелких легко диспергируемых порошков. Образцы были прокалены на воздухе при температурах 650, 900, 1100 и 1200 °С. Размер кристаллитов, рассчитанный по данным рентгенографии и в соответствии с формулой Шеррера,

в зависимости от температуры обработки, лежит в пределах от 0,77 до 1,45 мкм. Дифференциально-термический анализ подтвердил начало формирования кристаллической фазы уже при температуре 350 °С. ИК анализ образцов CeO₂ : Eu³⁺, прокаленных при температурах 650, 900, 1100 и 1200 °С показал, что интенсивность полосы на 3000–3800 см⁻¹, обусловленной наличием групп О–Н и молекул связанной воды, существенно уменьшается, особенно после прокаливания 1200 °С. Измерение спектров фотolumинесценции выявило во всех образцах максимумы в оранжево-красной области спектра ($\lambda_{\text{изл}} = 580, 612, 638$ и 660 нм) при возбуждении на длине волны 360 нм. Показано, что процесс прокаливания при 1200 °С вызывает уменьшение интенсивности люминесценции на 35–40% за счет увеличения количества кислородных вакансий при повышении температуры.

Интенсивность люминесценции синтезированного материала не уступает промышленным люминофорам на основе оксида иттрия или иттрий-алюминиевого граната, полученных спеканием с оксидом европия, при этом наши образцы получают при более низких температурах и имеют лучшую дисперсность.

Литература

1. Ankita A., Chahal S., Singh S., Kumar S., Kumar P. Europium-doped cerium oxide nanoparticles: investigating oxygen vacancies and their role in enhanced photocatalytic and magnetic properties // *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*. 2024. V. 31. N.1. Pp. 1276-1287. DOI 10.1007/s11356-023-30686-3
2. Симаккина Е.А., Либерман Е.Ю. Нанодисперсный CeO₂: получение и каталитические свойства. // *Успехи в химии и химической технологии*. 2020. Т. 34. № 4. С. 89-90.
3. Adamski A., Legutko P., Dziadek K., Parkhomenko K. V. Role of CeO₂-ZrO₂ Support for Structural, Textural and Functional Properties of Ni-based Catalysts Active in Dry Reforming of Methane // *E3S Web of Conferences*. 2019. V. 108. N.02018. DOI.org/10.1051/e3sconf/201910802018.
4. Chandrakar D., Kaur J., Dubey V., Suryanarayana N.S. Infrared and visible emissions of rare-earth-doped CeO₂ phosphor // *Luminescence*. 2015. V. 30. N. 8. Pp. 1201-1206. DOI 10.1002/bio.2881
5. Chandrakar D., Saluja J.K., Suryanarayana N.S., Dubey V., Shrivastava R., Parganiha Y., Singh D. Photoluminescence decay curve analysis of some rare earth doped CeO₂ phosphors // *J. Mater Sci: Mater Electron*. 2017. V. 28. Pp. 17271-17277. DOI.org/10.1007/s10854-017-7658-z.
6. Vimal G., Mani K.P., Biju P.R., Joseph C. Structural studies and luminescence properties of CeO₂ : Eu³⁺ nanophosphors synthesized by oxalate precursor // *Method. Appl. Nanoscience*. 2015. V. 5. N. 7. Pp. 837-846. DOI 10.1007/s13204-014-0375-5.
7. Dasari H.P., Son J.-W., Lee H.W., Kim B.-K. Synthesis of nano-crystalline Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} electrolyte by novel sol-gel thermolysis process for IT-SOFCs // *Journal of the European Ceramic Society*. 2008. V. 28. N. 16. Pp. 3107-3112. DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.021.
8. Бажукова И.Н., Пустоваров В.А., Мышкина А.В., Улитко М.В. Люминесцентные наноматериалы, допированные редкоземельными ионами и перспективны их биомедицинского применения // *Оптика и спектроскопия*. 2020. Т. 128. №. 12. С. 1938-1957. DOI 10.21883/os.2020.12.50334.146-20
9. Li L., Yang H. K., Moon B. K., Fu Z. Photoluminescence properties of CeO₂ : Eu³⁺ nanoparticles synthesized by a sol-gel method // *Journal of Physical Chemistry C*. 2009. V. 113. N. Pp. 610-617. DOI 10.1021/jp808688w.
10. D'Achille A. E., Wallace R. M., and Coffey

J.L. Morphology-dependent fluorescence of europium-doped cerium oxide nanomaterials // *Nanoscale Advances*. Published Online. 2021. N. 12. DOI.org/10.1039/d1na00096a.

11. Thorat A. V., Ghoshal T., Carolan P., Holmes D. J. Defect chemistry and vacancy concentration of luminescent europium doped ceria nanoparticles by the solvothermal method // *Journal of Physical Chemistry C*. 2014. V. 118. N. 20. Pp. 10700-10710. DOI 10.1021/jp410213n.
12. Taguchi M., Takami S., Adschiri T., Nakane T., Sato K., Naka T. Supercritical hydrothermal synthesis of hydrophilic polymer-modified water-dispersible CeO₂ nanoparticles // *Cryst. Eng. Comm.* 2011. V. 13. Pp. 2841-2848 DOI 10.1039/c0ce00467g
13. Shi S., Hossu M., Hall R., and Chen W. Solution combustion synthesis, photoluminescence and X-ray luminescence of Eu-doped nanoceria CeO₂ : Eu³⁺ // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. Pp. 23461-23467. https://doi: 10.1039/c2jm34950g
14. Anh T.K., Benalloul P., Barthou C., Giang T.L.K. Luminescence, Energy Transfer, and Upconversion Mechanisms of Y₂O₃ Nanomaterials Doped with Eu³⁺, Tb³⁺, Tm³⁺, Er³⁺, and Yb³⁺ Ions // *Journal of Nanomaterials*. 2007. V. 2007. Article ID 48247, Pp. 1-10. DOI 10.1155/2007/48247.
15. Malleshappa J., Nagabhushana H., Prashantha S.C., Sharma S. Eco-friendly green synthesis, structural and photoluminescent studies of CeO₂ : Eu³⁺ nanophosphors using E. tirucalli plant latex // *Journal of alloys and compounds*. 2014. V. 612. Pp. 425-434. DOI.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.101.
16. Петричко М.И., Караваев И.А., Савинкина Е.В., Григорьев М.С., Бузанов Г.А., Ретивов В.М. Комплексные соединения нитратов редкоземельных элементов с диметилформамидом // *Журнал неорг. химии*. 2023. V. 68. N. 4. P.482-491.
17. Караваев И.А., Савинкина Е.В., Григорьев М.С., Бузанов Г.А. Козерожец И.В. Новые координационные соединения нитрата скандия с карбамидом – предшественники для получения наноразмерного оксида скандия // *Журн. неорг. химии*. 2022. Т. 67. № 8. С. 1080-1086. DOI 10.1134/s0036023622080186
18. Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S., Buzanov G.A., Davydova M.N. Series of urea complexes with rare-earth nitrates: Synthesis, structure and thermal decomposition. // *Inorganica Chimica Acta*. 2022. V. 532. N. 1. 120759. DOI org/10.1016/j.ica.2021.120759.
19. Караваев И.А. Координационные соединения нитратов редкоземельных элементов с карбамидом, ацетамидом и N,N-диметилформамидом – прекурсоры при получении наночастиц оксидов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из растворов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2022. 35 с.
20. Караваев И.А., Савинкина Е.В., Понкрашина С.С., Григорьев М.С. Комплексные соединения нитрата цинка и нитратов лантанидов с мочевиной в соотношении 1 : 2 // *Журн. неорг. химии*. 2023. Т. 68. № 7. С. 923-929. DOI 10.31857/s0044457x22601948.
21. Klug H.P. and Alexander L.E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. New York: Wiley, 1973. 687 p.
22. Guo H, Qiao Y. Preparation, structural and photoluminescent properties of CeO₂ : Eu³⁺ films derived by Pechini sol-gel process // *Applied Surface Science*. 2008. V. 254. № 7. Pp. 1961-1965. DOI 10.1016/j.apsusc.2007.08.007.

References

1. Ankita A., Chahal S., Singh S., Kumar S., Kumar P. Europium-doped cerium oxide nanoparticles: investigating oxygen vacancies and their role in enhanced photocatalytic and magnetic properties // *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*. 2024. V. 31. N.1. Pp. 1276-1287. DOI 10.1007/

s11356-023-30686-3

2. Simakina E.A., Liberman E.Yu. Nanodispersnyj CeO₂: poluchenie i kataliticheskie svoystva. // Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii. 2020. T. 34. № 4. S. 89-90.

3. Adamski A., Legutko P. Dziadek. K., Parkhomenko K. V. Role of CeO₂-ZrO₂ Support for Structural, Textural and Functional Properties of Ni-based Catalysts Active in Dry Reforming of Methane // E3S Web of Conferences. 2019. V. 108. N.02018. DOI.org/10.1051/e3sconf/201910802018.

4. Chandrakar D., Kaur J., Dubey V., Suryanarayana N.S. Infrared and visible emissions of rare-earth-doped CeO₂ phosphor // Luminescence. 2015. V. 30. N. 8. Pp. 1201-1206. DOI 10.1002/bio.2881

5. Chandrakar, D., Saluja, J.K., Suryanarayana, N.S. Dubey V, Shrivastava R., Parganiha Y., Singh D. Photoluminescence decay curve analysis of some rare earth doped CeO₂ phosphors // J. Mater Sci: Mater Electron. 2017. V. 28. Pp. 17271-17277. DOI.org/10.1007/s10854-017-7658-z.

6. Vimal G., Mani K.P., Biju P.R., Joseph C. Structural studies and luminescence properties of CeO₂: Eu³⁺ nanophosphors synthesized by oxalate precursor // Method. Appl. Nanoscience. 2015. V. 5. N. 7. Pp. 837-846. DOI 10.1007/s13204-014-0375-5.

7. Dasari H.P., Son J.-W., Lee H.W., Kim B.-K. Synthesis of nano-crystalline Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} electrolyte by novel sol-gel thermolysis process for IT-SOFCs // Journal of the European Ceramic Society. 2008. V. 28. N. 16. Pp. 3107-3112. DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.021.

8. Bazhukova I.N., Pustovarov V.A., Myshkina A.V., Ulitko M.V. Luminescent nanomaterials doped with rare earth ions and prospects for their biomedical applications (a review) // Optics and Spectroscopy. 2020. T. 128. №. 12. C. 2050-2068.

9. Li L., Yang H. K., Moon B. K., Fu Z. Photoluminescence properties of CeO₂: Eu³⁺ nanoparticles synthesized by a sol-gel method // Journal of Physical Chemistry C. 2009. V. 113. N. Pp. 610-617. DOI 10.1021/jp808688w.

10. D'Achille A. E., Wallace R. M., and Coffer J.L. Morphology-dependent fluorescence of europium-doped cerium oxide nanomaterials // Nanoscale Advances. Published Online. 2021. N. 12. DOI.org/10.1039/d1na00096a.

11. Thorat A. V., Ghoshal T., Carolan P., Holmes D. J. Defect chemistry and vacancy concentration of luminescent europium doped ceria nanoparticles by the solvothermal method // Journal of Physical Chemistry C. 2014. V. 118. N. 20. Pp. 10700-10710. DOI 10.1021/jp410213n.

12. Taguchi M., Takami S., Adschiri T., Nakane T., Sato K., Naka T. Supercritical hydrothermal synthesis of hydrophilic polymer-modified water-dispersible CeO₂ nanoparticles // Cryst. Eng. Comm. 2011. V. 13. Pp.

2841-2848 DOI 10.1039/c0ce00467g

13. Shi S., Hossu M., Hall R., and Chen W. Solution combustion synthesis, photoluminescence and X-ray luminescence of Eu-doped nanoceria CeO₂: Eu³⁺ // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. Pp. 23461-23467. https://doi: 10.1039/c2jm34950g

14. Anh T.K., Benalloul P., Barthou C., Giang. T.L.K. Luminescence, Energy Transfer, and Upconversion Mechanisms of Y₂O₃ Nanomaterials Doped with Eu³⁺, Tb³⁺, Tm³⁺, Er³⁺, and Yb³⁺ Ions // Journal of Nanomaterials. 2007. V. 2007. Article ID 48247, Pp. 1-10. DOI 10.1155/2007/48247.

15. Malleshappa J., Nagabhushana H., Prashantha S.C. Sharma S. Eco-friendly green synthesis, structural and photoluminescent studies of CeO₂: Eu³⁺ nanophosphors using E. tirucalli plant latex // Journal of alloys and compounds. 2014. V. 612. Pp. 425-434. DOI.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.101.

16. Petrichko M.I., Karavaev I.A., Savinkina E.V., Grigoriev M.S., Buzanov G.A., Retivov V. Rare-Earth Nitrate Complexes with Dimethylformamide // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2023. V. 68. N. 4. P. 415-423. DOI 10.1134/s0036023623600193.

17. Karavaev I.A., Savinkina E.V., Grigor'ev M.S., Buzanov G.A., Kozerozhets I.V. New coordination compounds of scandium nitrate with carbamide: precursors for the preparation of nanosized scandium oxide // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2022. T. 67. N 8. C.1178-1183. DOI 10.1134/s0036023622080186.

18. Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S., Buzanov G.A., Davydova M.N. Series of urea complexes with rare-earth nitrates: Synthesis, structure and thermal decomposition. // Inorganica Chimica Acta. 2022. V. 532. N. 1. 120759. DOI org/10.1016/j.ica.2021.120759.

19. Karavaev I.A. Koordinacionnye soedineniya nitratov redkozemel'nyh elementov s karbamidom, acetamidom i N,N-dimetilformamidom – prekursorsy pri poluchenii nanochastich oksidov metodom samorastrostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza iz rastvorov: avtoref. dis. ... kand. him. nauk. Moscow, 2022. 35 s.

20. Karavaev I.A., Savinkina E.V., Ponkrashina S.S., Grigor'ev M.S. Complexes OF zinc nitrate and lanthanide nitrates with urea in the 1 : 2 ratio // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2023. T. 68. № 7. C. 847-852.

21. Klug H.P. and Alexander L.E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. New York: Wiley, 1973. 687 p.

22. Guo H, Qiao Y. Preparation, structural and photoluminescent properties of CeO₂: Eu³⁺ films derived by Pechini sol-gel process // Applied Surface Science. 2008. V. 254. № 7. Pp. 1961-1965. DOI 10.1016/j.apsusc.2007.08.007.

Сведения об авторах

Здравков Андрей Викторович, канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН; **Andrey V. Zdravkov**, Ph.D. (Chem.) Sciences, Leading Researcher IGrebenshchikov Institute of Silicate Chemistry
Подденежный Евгений Николаевич, д-р хим. наук, доцент, главный научный сотрудник Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого; **Evgeny N. Poddenezhny**, Dr. Sci. (Chem.), Associate Professor, Chief Researcher, GomeI State Technical University named after. P.O.Sukhoi

Бойко Андрей Андреевич, д-р хим. наук, профессор, главный научный сотрудник, Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого; **Andrey A. Boyko**, Sci (Chem.), Professor, Chief Researcher, GomeI State Technical University named after. P.O.Sukhoi

Химич Николай Николаевич, д-р хим. наук, доцент, заведующий кафедрой химии, Военно-медицинская академия им. С.М. Кирова; **Nikolai N. Khimich**, Associate Professor, Dr Sci.(Chem.), Head of the Department of Chemie, Military Medical Academy