

**СОВМЕСТНЫЙ ГИДРОЛИЗ  $\text{GeCl}_4$  И  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   
В АПРОТОННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ — ПУТЬ К СОЗДАНИЮ  
АЭРОГЕЛЕЙ С ЗАДАНЫМИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ  
ХАРАКТЕРИСТИКАМИ**

**О.М. Гайтко** — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0001-6424-1282. Эл. почта: olenka-gajtko@ya.ru (для переписки)

**С.В. Голодухина** — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0001-9317-1340. Эл. почта: brightorangedandelion@yandex.ru

**В.О. Веселова** — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-8548-7959. Эл. почта: ibvarvara@ya.ru

**Д.А. Хвощевская** — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0009-0005-2668-8733. Эл. почта: dariakhvoshchevskaya@mail.ru

**С.Ю. Котцов** — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0001-8263-889X. Эл. почта: sergey12-17@yandex.ru

**А.А. Садовников** — Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-3574-0039. Эл. почта: sadovnikov@ips.ac.ru

**А.Г. Сон** — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0009-0006-7107-5714. Эл. почта: sonsacha@gmail.com

©2025 г. Поступила в редакцию 12.05.2025 г. Прошла рецензирование 12.11.2025.  
Принята к публикации 12.11.2025 г.

Предложена простая в исполнении методика получения кристаллических  $\text{GeO}_2 : \text{Pr}^{3+}$  аэрогелей. Удалось адаптировать методику ранее разработанного эпоксид-индуцированного синтеза для проведения согелирования  $\text{GeCl}_4$  и  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Показано, что концентрация иона-допанта в аэрогеле увеличивалась пропорционально его доле в исходной смеси; при этом допант равномерно распределялся в объеме аэрогеля. Установлена зависимость фотолюминесценции  $\text{GeO}_2 : \text{Pr}^{3+}$  аэрогелей от длины волны возбуждения. Показано, что при высоких энергиях возбуждения характер люминесценции полностью определяется матрицей оксида германия, а при возбуждении зеленым светом доминирующими становятся полосы излучения в оранжево-красном диапазоне, характерные для ионов  $\text{Pr}^{3+}$ .

К л ю ч е в ы е с л о в а: аэрогель, оксид германия, допирование, празеодим, солеги-рование, люминесценция.

## ВВЕДЕНИЕ

С момента открытия аэрогелей Стивеном Кистлером в 1931 г. [1] они быстро получили широкую известность благодаря своим уникальным свойствам. Низкая плотность, высокая пористость и отличные теплоизоляционные качества сделали кремниевые аэрогели в первую очередь незаменимыми звуко- и теплоизоляционными материалами и адсорбентами [2, 3]. Развитие эпоксид-индуцированного золь—гель синтеза в 1990-х гг. позволило получить аэрогели из различных оксидов металлов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  [4],  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [5],  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [6],  $\text{NiO}$  [7]), что существенно расширило область их применения. Их используют в качестве

катализаторов в химической промышленности [8–10], при производстве аккумуляторов и конденсаторов [11–13], в биомедицинских приложениях, например, для доставки лекарств в организме [14, 15].

В последние годы возрастает спрос на люминесцентные аэрогели [16]. Сочетание уникальной пористой структуры с функциональными характеристиками люминофора делает такие материалы особенно ценными для использования в биосенсорах [17–19] и сцинтилляторах [20–23], а также в аэрокосмической области [24]. Активно создаются люминесцентные аэрогели как на основе  $\text{SiO}_2$  [22, 25–28] и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [29, 30], модифицированных ионами РЗЭ, так и на основе соединений РЗЭ [31–35]. Такой повышенный интерес в том числе связан с тем, что за последние десятилетия было установлено: морфология люминесцентного материала в значительной степени обуславливает его спектральные и кинетические характеристики. Зависимость параметров люминесценции дисперсных люминофоров, в том числе аэрогелей, от размера кристаллитов, состава поверхности и, в меньшей степени, размера агрегатов была не раз продемонстрирована [34, 36–38]. Таким образом, наноструктурированные материалы открывают новые возможности для разработки более чувствительных и быстродействующих люминесцентных устройств.

Диоксид германия — хорошо известный самоактивированный люминофор. При ультрафиолетовом возбуждении объемных образцов тригональный  $\text{GeO}_2$  излучает в зеленой области спектра, а гексагональный  $\text{GeO}_2$  — в синей. При возбуждении обеих фаз зеленым светом наблюдается желто-красное свечение [39]. Когда речь заходит о нанопорошках и нанопленках, играют роль два дополнительных фактора: размерный эффект [40] и наличие дефектов, том числе кислородных, на поверхности образцов [41, 42]. Влияние этих факторов проявляется в изменениях яркости и кинетических характеристик люминесценции [43–45], а также в появлении новых спектральных диапазонов [41]. Люминесцентные свойства аэрогелей  $\text{GeO}_2$  до последнего времени практически не были изучены. Такое положение дел можно объяснить чрезвычайной сложностью создания монолитных аэрогелей  $\text{GeO}_2$  с помощью классического подхода, в основе которого лежит процесс гидролиза алкоксидов [46, 47]. Разработанные нами два новых подхода [48, 49]: гелирование в системе  $\text{GeO}_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$  и эпоксид-индуцированный гидролиз хлорида германия в апротонном растворителе, значительно упростили процедуру получения аэрогелей  $\text{GeO}_2$ .

Кроме того,  $\text{GeO}_2$  может служить матрицей для легирования. Возможность введения различных ионов-допантов ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  и др.) позволяет получать люминофоры с диапазоном высвечивания от УФ-синего до ближнего ИК-диапазона [50]. В литературе описаны различные подходы к введению легирующих добавок в аэрогель. Ранее [51] нами была предложена методика получения  $\text{GeO}_2$ -аэрогелей, допированных празеодимом. Она основывалась на пропитке гелей, формирующихся в системе  $\text{GeO}_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ , раствором нитрата празеодима в ДМСО на этапе замены растворителя. Существенный недостаток такого подхода — невозможность направленного изменения количества иона-допанта в аэрогеле, а также получения кристаллических  $\text{GeO}_2\text{:Pr}^{3+}$ -аэрогелей. Отжиг, необходимый для кристаллизации аморфного продукта, приводил к взаимодействию компонентов и формированию двух фаз,  $\text{GeO}_2$  и  $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Разработка методики согелирования зачастую осложняется различной скоростью гидролиза прекурсоров матрицы аэрогеля и допанта [52].

В данной работе была предложена методика согелирования хлорида германия и нитрата празеодима в апротонном растворителе, позволяющая ввести в объем  $GeO_2$ -геля заданное количество иона-допанта и добиться его равномерного распределения в объеме.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали: хлорид германия  $GeCl_4$  (Sigma Aldrich,  $\geq 99\%$ ), бутилацетат (Химмед, 99,9%), 1,2-пропиленоксид (Sigma Aldrich,  $\geq 99\%$ ), соляную кислоту (СигмаТек, о.с.ч., титрованная, 36,47%), нитрат празеодима гексагидрат (Acros, 99,9%). Перед использованием все реагенты охлаждали при  $-18^\circ C$ .

### Синтез гелей

Были получены образцы гелей номинального состава  $Ge_{(1-x)}O_2 : Pr_x$ , где  $x = 0,001, 0,005, 0,01, 0,025, 0,05, 0,10$  и  $0,15$ . Для получения лиогелей соответствующую навеску нитрата празеодима (таблица) растворяли в 2,294 мл бутилацетата и поочередно добавляли рассчитанный объем хлорида германия (таблица) и 0,609 мл пропиленоксида. Полученный истинный раствор повторно охлаждали при  $-18^\circ C$  в течение 30 мин. К охлажденному раствору добавляли 0,081 мл раствора соляной кислоты при постоянном воздействии ультразвука. В течение  $\sim 2$  мин формировался монолитный гель.

Гель считался сформированным, когда реакционная смесь полностью теряла текучесть и при перевороте полипропиленового контейнера вверх дном гель не терял своей монолитности. Ранее нами было показано для не допированных  $GeO_2$ -аэрогелей, что время старения в этом конкретном случае не оказывает существенного влияния на основные характеристики аэрогеля. Поэтому выбранное время старения определяли удобством приготовления образцов; для набора дополнительной прочности гели старили в течение суток. Усадка геля относительно первоначального объема была незначительной (менее 0,1%). Было приготовлено две серии образцов: первую сразу подвергли сушке в сверхкритическом  $CO_2$ , во второй — предварительно проводили трехкратную замену растворителя на чистый бутилацетат. Для замены

Таблица

Количества исходных веществ, используемых для изготовления аэрогелей  $Ge_{(1-x)}O_2 : Pr_x$

x	Номинальное содержание Pr, мол. %	Масса $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , г	Объем $GeCl_4$ , мл
0,001	0,1	0,0004	0,999
0,005	0,5	0,0019	0,995
0,01	1	0,0038	0,999
0,025	2,5	0,0095	0,975
0,05	5	0,0189	0,995
0,10	10	0,0379	0,992
0,15	15	0,0568	0,985

растворителя монолитный гель переносили в стакан объемом 100 мл, аккуратно приливали 90 мл чистого бутилацетата, закрывали стакан герметизирующей пленкой Parafilm и оставляли при комнатной температуре без перемешивания во избежание механического разрушения геля. Растворитель меняли раз в сутки.

### **Сверхкритическая сушка**

В качестве сверхкритического растворителя для сушки был выбран диоксид углерода. Установка для сверхкритической сушки в CO<sub>2</sub> включала в себя насос высокого давления для CO<sub>2</sub> Supercritical 24 (SSI, USA), стальной реактор емкостью 50 мл и регулятор обратного давления BPR (Goregulator, Waters, USA). На первом этапе образец подвергали промывке жидким CO<sub>2</sub> (20 °С, 15 МПа) на протяжении 2 ч. Затем температуру в реакторе повышали до 50 °С. Продолжительность промывки СК-CO<sub>2</sub> (50 °С, 15 МПа) составляла 2—2,5 ч. После этого давление в нагретом автоклаве постепенно (в течение 30—40 мин) снижали до атмосферного, автоклав охлаждали и вскрывали.

### **Рентгенофазовый анализ**

Данные рентгеновской дифракции порошкообразных образцов были получены на дифрактометре HAOYUAN DX-2700BH (Китай) (CuK<sub>α</sub>-излучение) в диапазоне углов 2θ от 10° до 80°, шаг 0,02°, время накопления 0,5 с/шаг, геометрия Брегга—Брентано. Анализ фазового состава проводили сравнением дифрактограмм с имеющимися в базе данных PDF2.

### **ИК-спектроскопия**

ИК-спектры образцов были получены с помощью ИК-Фурье спектрометра «Инфралюм ФТ-08» («Люмэкс», Россия) в режиме НПВО на алмазной подложке. Спектры регистрировали в диапазоне 400—4000 см<sup>-1</sup> с разрешением 2 см<sup>-1</sup>. Усреднение проводили по 30 спектрам.

### **Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный рентгеновский микроанализ**

Морфологию образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью электронного микроскопа высокого разрешения Tescan Amber GMH (Чехия), детектор Эверхарта—Торнли. Ускоряющее напряжение составляло 1—5 кВ. Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ (EDX) проводили с использованием встроенного детектора энергодисперсионной спектроскопии (EDS) (Oxford Instruments Ultim Max 100 мм<sup>2</sup>, Великобритания) при ускоряющем напряжении 20 кВ, калибровку тока зонда проводили относительно стандарта — образца металлического кобальта.

### **CHNS-анализ**

Содержание углерода (С), водорода (Н), азота (N) и серы (S) в образцах определяли при помощи автоматического элементного анализатора EuroVector EA 3000 (Италия). Значения усредняли по трем измерениям.

### **Термогравиметрический анализ**

Термический анализ образцов в интервале 20—1000 °С проводили на установке синхронного термического анализа STA 449F1 Jupiter Netzsch (Германия),

совмещающей ТГ- и ДСК-режимы, в атмосфере газообразного аргона высокой чистоты (99,995 %). Скорость нагрева 10 °С/мин.

### **Низкотемпературная адсорбция азота**

Измерения низкотемпературной адсорбции азота проводили на анализаторе АТХ-06 (Katakon, Россия). Образцы дегазировали в токе азота (1 атм) при 80 °С в течение 2 ч перед анализом. Для оценки удельной поверхности использовали модель Брунауэра—Эммета—Теллера (ВЕТ) на основе данных пяти точек адсорбции в диапазоне парциального давления 0,05—0,25.

### **Спектроскопия диффузного отражения**

Спектры диффузного отражения в диапазоне от 230 до 900 нм регистрировали с помощью спектрометра Ocean Optics DH-2000 (США) с использованием интегрирующей сферы ISP-50-8-R-GT (50 mm). В качестве источника излучения использовали дейтерий-галогеновую лампу (DH-2000).

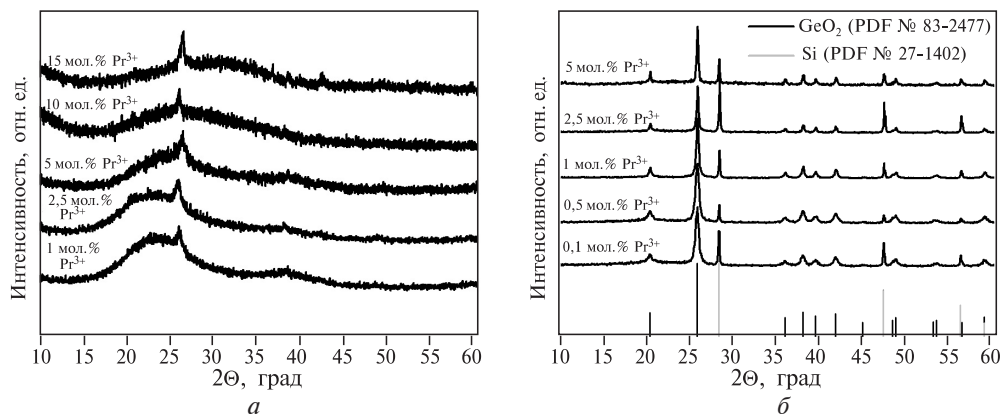
### **Люминесцентные свойства**

Спектры фотолюминесценции были зарегистрированы при комнатной температуре на однолучевом люминесцентном спектрометре Perkin Elmer LS-55 (разрешение 0,5 нм) (США) в диапазоне длин волн от 300 до 800 нм, оптическая щель составляла 5 нм.

## **РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Ранее нами был определен диапазон условий, в которых возможно получение монолитных гелей в результате эпоксид-индуцированного гидролиза хлорида германия в апротонном растворителе [48, 53]. Исходя из этих данных, в качестве начального соотношения реагентов для проведения согелирования было выбрано соотношение  $GeCl_4$ /бутилацетат/НСI/пропиленоксид, равное 1/20/5/10, при котором время гелирования составляло ~2 мин. Известно [54], что вода, входящая в состав гидратов солей, оказывает значительное влияние на скорость формирования гелей и может быть даже решающим фактором гелеобразования в условиях эпоксид-индуцированного золь—гель синтеза. В системе с хлоридом германия при использовании дистиллированной воды в качестве донора протонов гель не образуется, а выпадает осадок. Несмотря на это, введение нитрата празеодима гексагидрата в систему  $GeCl_4$ — $CH_3COO(C_4H_9)$ —НСI— $C_3H_6O$  в выбранном концентрационном диапазоне 0,1—15 мол. % не повлияло на процесс гелеобразования. Скорость гелирования по-прежнему составляла ~2 мин и монолитный гель формировался во всем диапазоне концентраций. С использованием СК-сушки в  $CO_2$  было получено две серии образцов: в первой — гели подвергали сушке сразу, во второй — после трехкратной смены растворителя на чистый бутилацетат для удаления остатков воды, не смешивающейся с флюидом  $CO_2$ .

На рис. 1 а и б приведены характерные дифрактограммы аэрогелей из обеих серий. Данные РФА показали, что все аэрогели первой серии представляют собой аморфные вещества с незначительной долей кристаллического  $GeO_2$ ; все аэрогели второй серии являются кристаллическими. Стоит отметить, что такое различие не связано с увеличенным временем старения образцов, подвергающихся смене растворителя. В опытах сравнения аэрогели, полученные



**Рис. 1.** Дифрактограммы аэрогелей, полученных согелированием  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{GeCl}_4$  без промывки перед сверхкритической сушкой (а) и с многократной промывкой растворителем перед сверхкритической сушкой (б)

из гелей, в которых не проводили смену растворителя, но которые старились в течение недели, также были рентгеноаморфными. В дальнейшем анализ всех свойств проводили для кристаллических образцов из второй серии, так как они позволяют более однозначно оценивать вхождение ионов празеодима в кристаллическую решетку оксида германия без проведения дополнительного отжига.

Для корректного определения положения основных пиков оксида германия на дифрактограммах кристаллических аэрогелей, они были зарегистрированы с добавлением внешнего стандарта — порошка кремния. С увеличением содержания празеодима в образце наблюдалось смещение пиков в сторону меньших углов. Это объясняется тем, что ионный радиус  $\text{Pr}^{3+}$  ( $0,99 \text{ \AA}$ ) больше ионного радиуса  $\text{Ge}^{4+}$  ( $0,53 \text{ \AA}$ ) [55]. Значительное различие в ионных радиусах привело к тому, что формируется ограниченный твердый раствор; зависимость параметра решетки  $c$  от содержания иона допанта подчиняется закону Вегарда вплоть до 2,5 мол. %  $\text{Pr}^{3+}$  (рис. 2а на цв. вкладке). Это также подтверждается визуальными наблюдениями. При концентрации ионов празеодима  $\geq 5$  мол. % как в гелях, так и в высушенных аэрогелях присутствовали участки сильно различающиеся по оттенку, ярко-салатовые и практически белые (рис. 2, б).

Элементный состав образцов был установлен методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). На энергодисперсионных спектрах образцов (рис. 3а, цв. вкладка) присутствуют линии германия, празеодима и кислорода, наличие линии углерода в спектре может быть обусловлено как его присутствием непосредственно в аэрогеле, так и быть сигналом от подложки, на которую был нанесен образец аэрогеля — углеродной ленты. Других элементов, в том числе хлора, в аэрогеле методом РСМА обнаружено не было. Ключевым показателем для оптических материалов является равномерное распределение люминофора в матрице. Для оценки этого параметра было проведено элементное картирование (рис. 3б и в). Статистический анализ данных EDX (рис. 4а) показал, что атомы празеодима и германия равномерно распределены в объеме аэрогелей с мольным содержанием празеодима 0,1–2,5 %. Только для образца с 5 мол. %  $\text{Pr}^{3+}$  характерно наличие участков с большим дефицитом и избытком ионов празеодима. Концентрация ионов празеодима в получаемых аэрогелях увеличивается пропорционально доле празеодима в исходной смеси реагентов. Таким образом, в отличие от разработанного нами ранее метода

Вкладка к статье О.М. Гайтко, С.В. Голодухина, В.О. Веселовой, Д.А. Хвощевской, С.Ю. Котцова, А.А. Садовникова, А.Г. Сон «Совместный гидролиз  $\text{GeCl}_4$  и  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в апротонном растворителе — путь к созданию аэрогелей с заданными люминесцентными характеристиками»

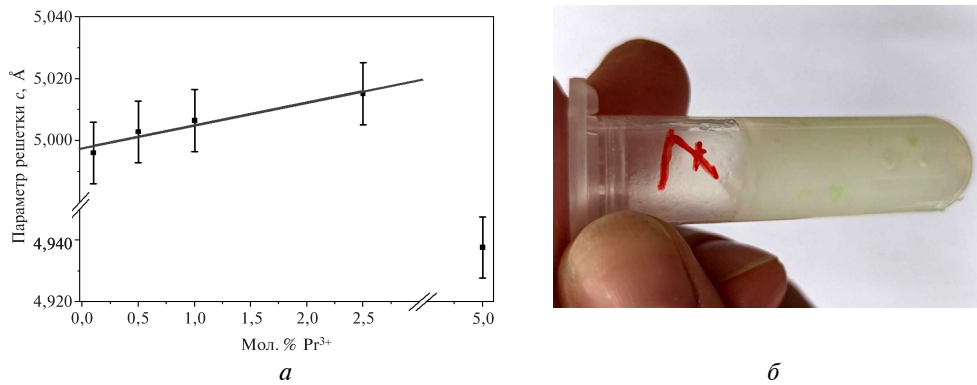


Рис 2. (а) Зависимость параметра решетки  $c$  аэрогелей  $\text{GeO}_2$  от содержания празеодима (б). Внешний вид геля, полученного с 5 мол. %  $\text{Pr}^{3+}$

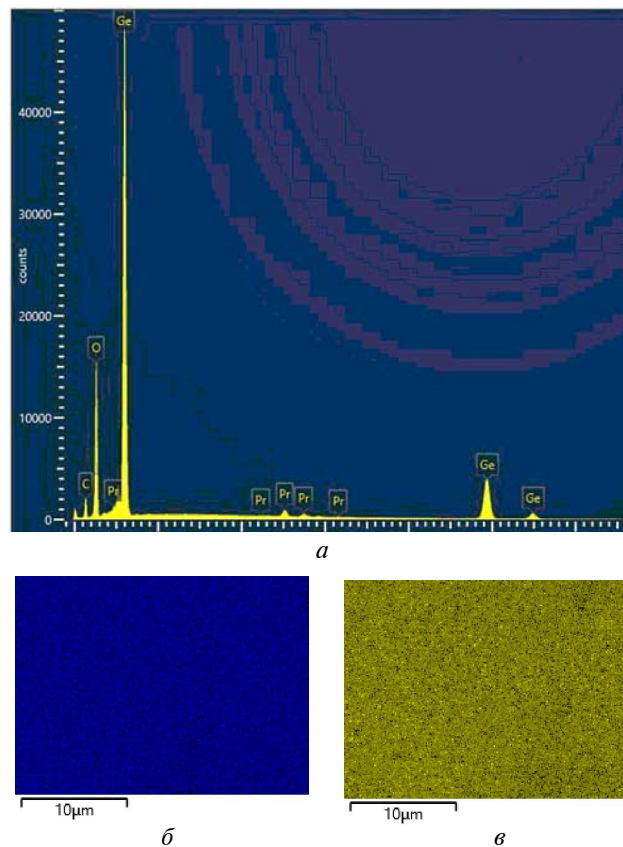
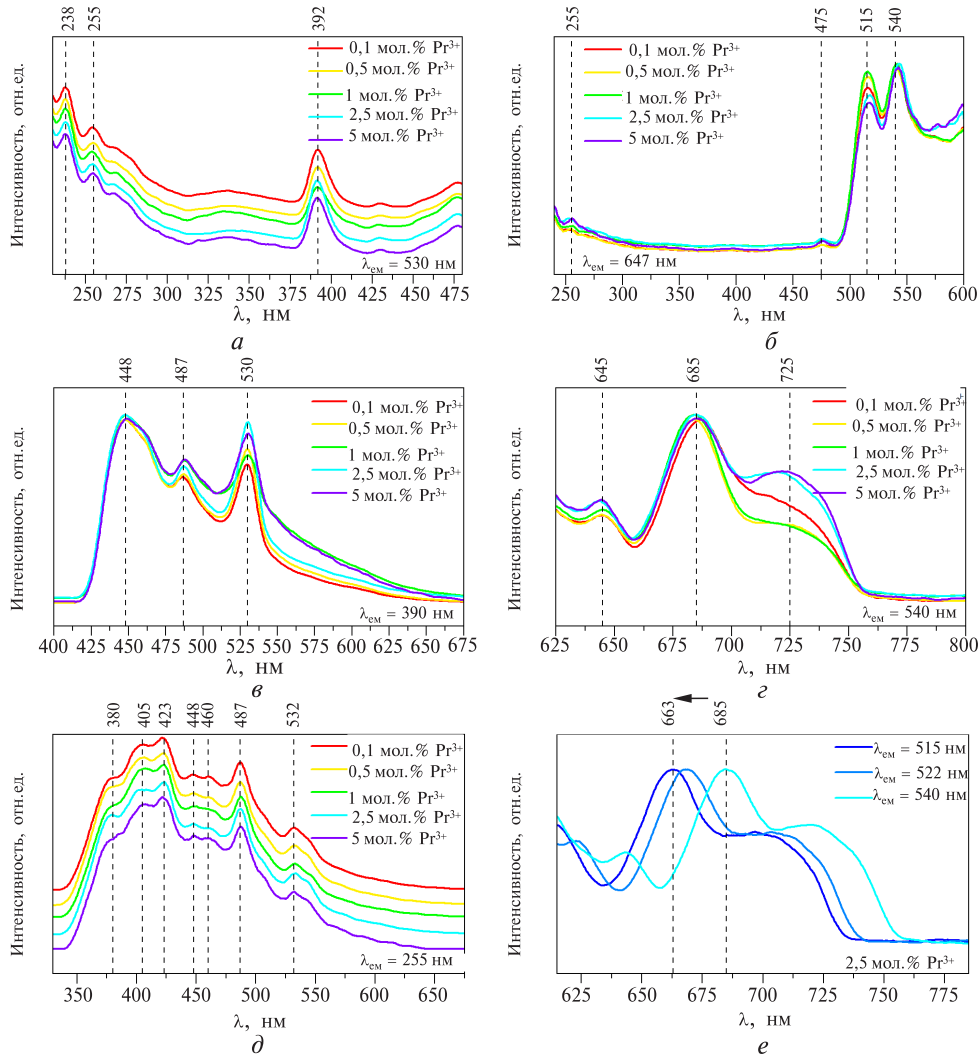


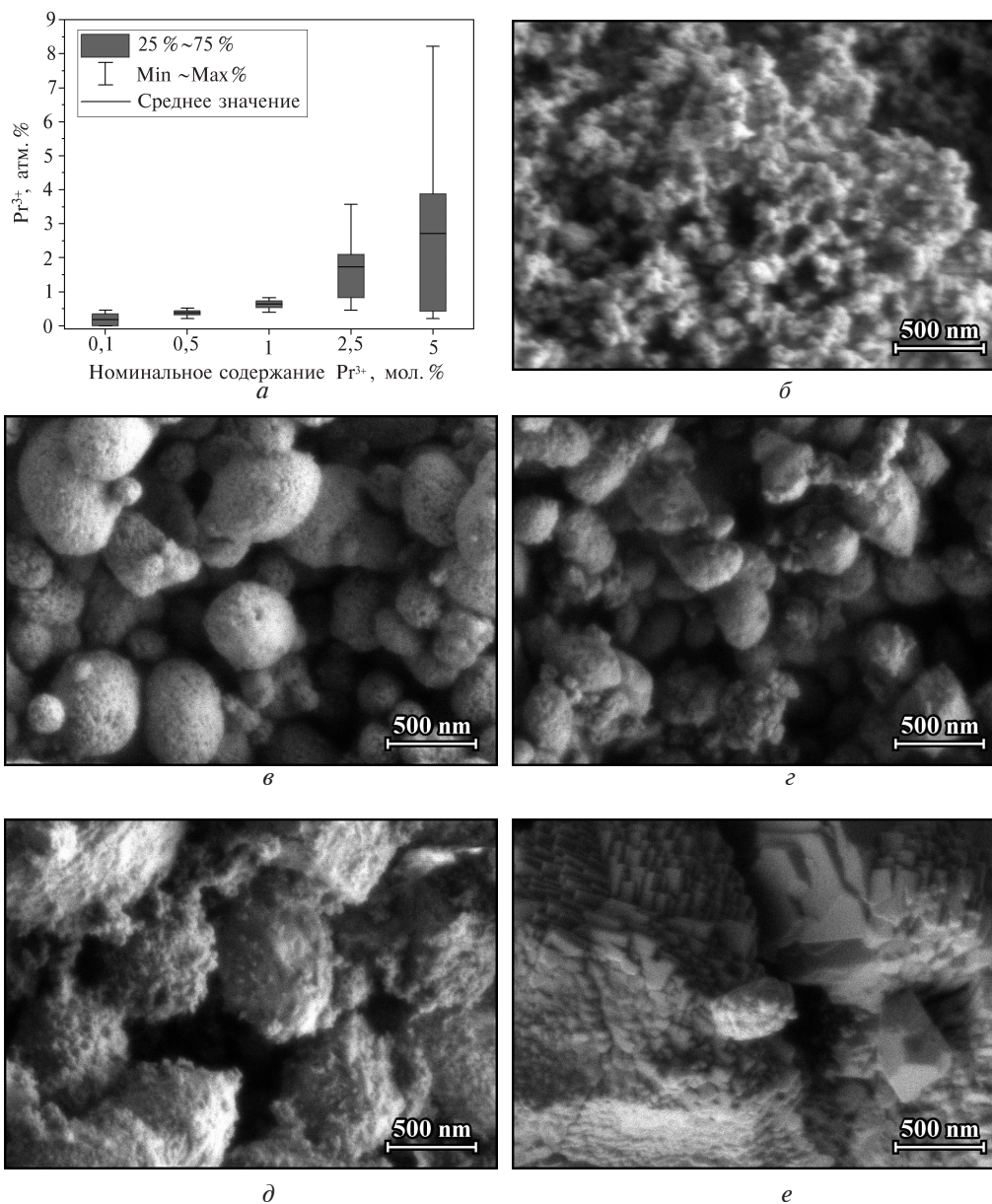
Рис. 3. Энергодисперсионный спектр аэрогеля с номинальным содержанием  $\text{Pr}^{3+}$  2,5 мол. % (а). Результаты Ge  $K\alpha_1$  (б) и Pr  $L\alpha_1$  (в) картирования аэрогеля с номинальным содержанием  $\text{Pr}^{3+}$  2,5 мол. %

Вкладка к статье О.М. Гайтко, С.В. Голодухина, В.О. Веселовой, Д.А. Хвощевской, С.Ю. Котцова, А.А. Садовникова, А.Г. Сон «Совместный гидролиз  $\text{GeCl}_4$  и  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в апротонном растворителе — путь к созданию аэрогелей с заданными люминесцентными характеристиками»



**Рис. 8.** Спектры возбуждения (а, б) и испускания (в-е) аэрогелей  $\text{GeO}_2$ , согелированием  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{GeCl}_4$  с многократной промывкой растворителем перед сверхкритической сушкой, с различным содержанием  $\text{Pr}^{3+}$

пропитки [56], метод согелирования позволяет получать аэрогели  $\text{GeO}_2$  с контролируемым содержанием иона-допанта,  $\text{Pr}^{3+}$ . Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) аэрогели с молярным содержанием ионов празеодима 0,1–2,5 мол. % состоят из наночастиц размером  $\sim 20$  нм, которые объединяются в агломераты размером до 500 нм (рис. 4, б–д). Аэрогель с 5 мол. %  $\text{Pr}^{3+}$  состоял из сильно сросшихся плоских гексагонов с латеральным размером порядка 500 нм и толщиной около 10–30 нм (рис. 4 е);



**Рис. 4.** Распределение содержания празеодима в образцах, полученное с помощью статистической обработки данных EDX (а). Микрофотографии аэрогелей, полученных согелированием  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{GeCl}_4$  с многократной промывкой растворителем перед сверхкритической сушкой, с номинальным содержанием  $\text{Pr}^{3+}$  0,1 (б), 0,5 (в), 1 (г), 2,5 (д) и 5 (е) мол. %

такая морфология часто встречается у оксида празеодима. Это также отразилось на удельной площади поверхности: для всех образцов кроме последнего она составляла 80–100 м<sup>2</sup>/г; в случае аэрогеля с 5 мол. % Pr<sup>3+</sup> ее значение лежит на границе чувствительности метода, равной 12 м<sup>2</sup>/г.

Наличие остатков растворителей и присутствие молекул воды, которые могли бы влиять на люминесцентные свойства материала, анализировали методом ИК-спектроскопии. Внешний вид спектров аэрогелей с 0,1–2,5 мол. % Pr<sup>3+</sup> практически не различается (рис. 5). Интенсивные полосы в области 500–620 см<sup>-1</sup> относятся к деформационным колебаниям Ge–O–Ge-групп. Две различные моды асимметричных валентных колебаний Ge–O–Ge проявляются в виде широкой полосы в области 890 см<sup>-1</sup> и узкой при 990 см<sup>-1</sup>. Полоса, соответствующая асимметричным колебаниям Ge–O<sup>-</sup>, расщеплена на две, 747 и 783 см<sup>-1</sup>, что обусловлено вхождением ионов празеодима в кристаллическую решетку оксида германия. Стоит отметить, что с увеличением концентрации германия в аэрогеле все полосы незначительно смещаются в область более низких частот. Отсутствие на спектрах аэрогелей с 0,1–2,5 мол. % Pr<sup>3+</sup> интенсивных широких полос в области 1060–1160, 2870–2940 см<sup>-1</sup> и узких полос в области 1460, 1380, и 1273 см<sup>-1</sup>, а также колебаний в районе 1720–1760 см<sup>-1</sup>, свидетельствует об удалении основного количества молекул пропиленоксида, продуктов его гидролиза и растворителя бутилацетата из аэрогеля в результате сверхкритической сушки [57–59]. Незначительное гало в области 2800–3750 см<sup>-1</sup> объясняется наличием на поверхности аэрогеля небольшого количества адсорбированных из воздуха O–H-групп [60]. На этом фоне значительно выделяется ИК-спектр аэрогеля с 5 мол. % Pr<sup>3+</sup>. Согласно ему, в аэрогеле присутствует значительное количество не удаленных в ходе сушки остатков органических молекул. Помимо этого, наблюдается появление новой полосы в области 465 см<sup>-1</sup>, обычно приписываемой колебанию связи Pr–O [61], и рост интенсивности полос 747 и 783 см<sup>-1</sup> [62], которые практически сливаются в единое широкое плечо. Высокая интенсивность гало, ассоциирующегося с колебаниями O–H-групп, позволяет предположить, что часть ионов празеодима, не вошедших, согласно данным РФА, в кристаллическую решетку оксида германия, присутствуют в аэрогеле в форме аморфного гидроксида празеодима.

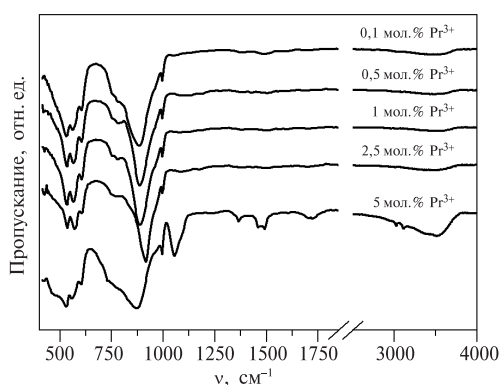
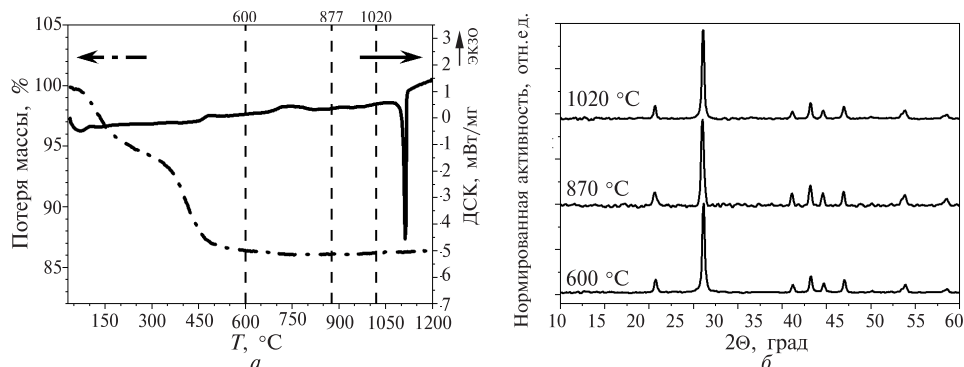


Рис. 5. ИК-спектры аэрогелей, полученных согелированием Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O и GeCl<sub>4</sub> с многократной промывкой растворителем перед сверхкритической сушкой, с различным содержанием Pr<sup>3+</sup>

Термическое поведение допированных аэрогелей было изучено на примере аэрогеля с 2,5 мол. % Pr<sup>3+</sup>. Эндотермический эффект, наблюдаемый на кривых ТГА–ДСК (рис. 6 а) в области до 100 °С, сопровождается потерей порядка 6 % массы и связан с удалением с поверхности аэрогеля адсорбированной воды. Основная потеря массы происходит в области температур до 800 °С, составляет ~8 % и сопровождается двумя незначительными термическими эффектами на кривой ДСК. Это может быть объяснено выгоранием остатков эпоксидной матрицы, что согласуется с данными СННС-анализа, согласно которому



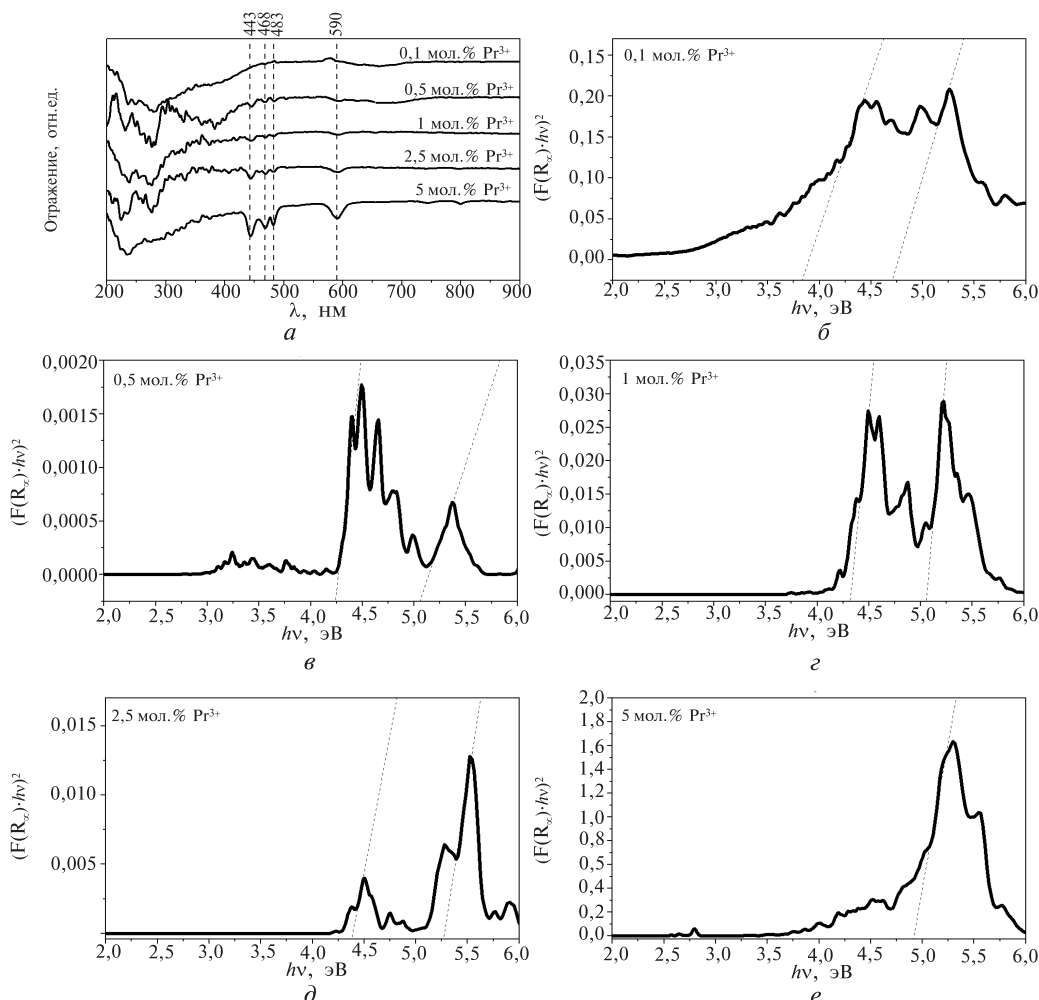
**Рис. 6.** Результаты ТГ-ДСК анализа аэрогеля с номинальным содержанием  $Pr^{3+}$  2,5 мол. % (а). Дифрактограммы аэрогеля с номинальным содержанием  $Pr^{3+}$  2,5 мол. %, отожженного при 600, 870 и 1020 °С (б)

содержание углерода, водорода, азота и серы в аэрогеле до отжига составляет 3,47, 0,87, 0,27 и 0 % соответственно. Рентгенофазовый анализ аэрогеля, отожженного при 600, 870 и 1020 °С, соответствующих температурам окончания термических эффектов, показал (рис. 6б), что изменений фазового состава в ходе отжига не происходит. Наблюдаемый при 1020 °С термический эффект может быть связан со спеканием отдельных частиц в крупные агломераты. Значительный эндотермический эффект при 1116 °С объясняется плавлением образца.

На спектрах диффузного отражения аэрогелей (рис. 7а), допированных  $Pr^{3+}$ , присутствует набор узких полос поглощения с максимумами при 445, 469, 482 и 591 нм, соответствующие переходам  $3H_4 \rightarrow 3P_2$ ,  $3H_4 \rightarrow 3P_1$ ,  $3H_4 \rightarrow 3P_0$ ,  $3H_4 \rightarrow 1D_2$  иона  $Pr^{3+}$  соответственно [63, 64]. Интенсивность этих полос растет с увеличением концентрации иона  $Pr^{3+}$  в аэрогеле. Было обнаружено, что общий вид спектра диффузного отражения одинаков как для кристаллических, так и для аморфных аэрогелей и определяется не условиями синтеза аэрогеля, а присутствием иона-допанта в нем. Для определения ширины запрещенной зоны были построены графики Таука (рис. 7б–е) в координатах для прямого перехода. Для  $GeO_2$ -аэрогелей с содержанием 0,1–2,5 мол. %  $Pr^{3+}$  присутствуют два линейных участка, которые соответствуют двум разным переходам. Аппроксимация данных участков дает значения 3,8–4,3 эВ для первого перехода, определяемого ионами празеодима, и 4,7–5,3 эВ для второго перехода, обусловленного матрицей  $GeO_2$ . Для аэрогеля с 5 мол. %  $Pr^{3+}$  характерно наличие только одного перехода с энергией 4,8 эВ. Это коррелирует с изменениями в фазовом составе и морфологии, описанными выше.

Для всех синтезированных аэрогелей  $GeO_2:Pr^{3+}$  были получены спектры возбуждения и испускания (рис. 8, цв. вкладка). В спектрах возбуждения, зарегистрированных при постоянной длине волны испускания вплоть до 530 нм (рис. 8а), наблюдаются три основные полосы в области 240, 255 и 390 нм, характерные для матрицы аэрогеля  $GeO_2$  [48, 49]. Стоит отметить, что относительные интенсивности этих полос не зависят от концентрации иона-допанта в аэрогеле. При регистрации спектров возбуждения на длинах волн выше 612 нм (рис. 8б) в спектре сохраняются крайне слабые полосы в области 255 и 475 нм, но наиболее интенсивные полосы находятся в области 515 нм, 533 и 540 нм.

Спектры испускания свидетельствуют, что при высоких энергиях возбуждения ( $\lambda_{ex} = 240, 255, 390$  и 480 нм) характер люминесценции всех допированных



**Рис. 7.** Спектры диффузного отражения аэрогелей  $\text{GeO}_2$ , согелирование  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{GeCl}_4$  с многократной промывкой растворителем перед сверхкритической сушкой, с различным содержанием  $\text{Pr}^{3+}$  (а) и графики Таука в координатах для прямого перехода для этих образцов (б–е)

аэрогелей полностью определяется матрицей оксида германия. При возбуждении  $\lambda_{\text{ex}} = 390$  нм (рис. 8в на цв. вкладке) в спектрах люминесценции присутствует три интенсивные полосы с максимумами на 448, 487 и 530 нм. Данные полосы обусловлены рекомбинацией кислород-германиевых дефектов и вакансий на поверхности оксида германия [65, 66]. Необычное одновременное наличие сразу трех полос в спектрах фотолюминесценции наблюдалось нами для аэрогеля  $\text{GeO}_2$  и ранее [48, 49]. При возбуждении светом с меньшей длиной волны, в дополнение к уже имеющимся, в спектрах появляются дополнительные полосы в фиолетовой области (380, 405 и 423 нм) (рис. 8д). Полосы, соответствующие переходам ионов  $\text{Pr}^{3+}$  614 нм ( ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ), 645 нм ( ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ ), 685 нм ( ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_3$ ) и 725 нм ( ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ ) [38, 67], проявляются и становятся доминирующими в спектрах фотолюминесценции аэрогелей при возбуждении светом с большей длиной волны ( $\lambda_{\text{ex}} = 515, 522$  и 540 нм) (рис. 8г,е). Стоит отметить, что с увеличением содержания иона празеодима в аэрогеле меняется

соотношение относительных интенсивностей основных полос испускания: растет вклад полосы при 725 нм в суммарный спектр фотолюминесценции (рис. 8*з*). Уменьшение длины волны возбуждения в области низких энергий, т.е. определяемой переходами иона-допанта  $Pr^{3+}$ , не влечет за собой появление новых полос испускания. Однако, при этом наблюдается смещения положения основных максимумов в область меньших длин волн (рис. 8*е*). Для образца аэрогеля  $GeO_2$  с 5 мол. %  $Pr^{3+}$ , для которого были зафиксированы отличия от других допированных аэрогелей в составе, морфологии и структуре запрещенной зоны, существенных особенностей в спектрах возбуждения и испускания не наблюдается.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика эпоксид-индуцированного золь—гель синтеза  $GeO_2$  аэрогелей, допированных ионами РЗЭ. Показано, что при использовании бутилацетата в качестве растворителя монолитные гели формируются во всем выбранном концентрационном диапазоне (0,1—15 мол. %  $Pr^{3+}$ ). Выявлено, что введение ионов РЗЭ не влияет на скорость поликонденсации. Показано, что в отличие от метода пропитки, в случае согелирования концентрация РЗЭ в аэрогеле увеличивается прямо пропорционально его доле в исходной смеси реагентов, при этом допант равномерно распределяется в объеме аэрогеля. Установлено, что предварительная промывка гелей бутилацетатом перед сверхкритической сушкой в  $CO_2$  позволяет получать сразу кристаллические, а не аморфные допированные аэрогели. Проанализированы люминесцентные свойства синтезированных аэрогелей. Показано, что при высоких энергиях возбуждения ( $\lambda_{ex} = 240, 255, 390$  и  $480$  нм) характер люминесценции полностью определяется матрицей оксида германия. Выявлено, что полосы, соответствующие переходам ионов  $Pr^{3+}$  614 нм ( $3P_0 \rightarrow 3H_6$ ), 645 нм ( $3P_0 \rightarrow 3F_2$ ), 685 нм ( $3P_0 \rightarrow 3F_3$ ) и 725 нм ( $3P_0 \rightarrow 3F_4$ ), проявляются и становятся доминирующими в спектрах фотолюминесценции аэрогелей при возбуждении светом с большей длиной волны ( $\lambda_{ex} = 515, 522$  и  $540$  нм). Установлено, что с увеличением содержания иона празеодима в аэрогеле растет вклад полосы при 725 нм в суммарный спектр фотолюминесценции. Показано, что изменение длины волны возбуждения приводит к появлению/исчезновению новых полос в области спектра, определяемой переходами в матрице  $GeO_2$ , и к изменению положения полос в области спектра, определяемой переходами иона-допанта ( $Pr^{3+}$ ).

### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10182, <https://rscf.ru/project/22-73-10182/>. Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

---

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kistler S.S. // Nature. 1931. Vol. 127. No 3211. P. 741. DOI: 10.1038/127741a0
2. Gurav J.L., Jung I.K., Park H.H., Kang E.S., Nadargi D.Y. // J. Nanomater. Vol. 2010. DOI: 10.1155/2010/409310

3. Chen K., Feng Q., Ma D., Huang X. // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2021. Vol. 616. P. 126331. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.126331
4. Lebedev A.E., Menshutina N.V., Khudeev I.I., Kamyshinsky R.A. // *J. Non. Cryst. Solids.* 2021. Vol. 553. October. P. 120475. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120475
5. Gash A.E., Satcher J.H., Simpson R.L. // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15. No 17. P. 3268. DOI: 10.1021/cm034211p
6. Gill S.K., Shobe A.M., Hope-Weeks L.J. // *Scanning.* 2009. Vol. 31. No 3. P. 132. DOI: 10.1002/sca.20147
7. Gash A.E., Satcher J.H., Simpson R.L. // *J. Non. Cryst. Solids.* 2004. Vol. 350. P. 145. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2004.06.030
8. Seo J.G., Youn M.H., Bang Y., Song I.K. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2011. Vol. 36. No 5. P. 3505. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.12.099
9. Nur H., Misonon I.I., Hamdan H. // *Catal. Letters.* 2009. Vol. 130. No 1. P. 161. DOI: 10.1007/s10562-009-9843-z
10. Juhl S.J., Dunn N.J.H., Carroll M.K., Anderson A.M., Bruno B.A., Madero J.E., Bono M.S. // *J. Non. Cryst. Solids.* 2015. Vol. 426. P. 141. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2015.06.030
11. Peterson G.R., Hung-Low F., Gumeci C., Bassett W.P., Korzeniewski C., Hope-Weeks L.J. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. Vol. 6. No 3. P. 1796. DOI: 10.1021/am4047969
12. Yang T., Li L., Wu F., Chen R. // *Adv. Funct. Mater.* 2020. Vol. 30. No 30. P. 1. DOI: 10.1002/adfm.202002013
13. Jung S.M., Kim D.W., Jung H.Y. // *J. Mater. Chem. A.* 2020. Vol. 8. No 17. P. 82444. DOI: 10.1039/d0ta02188a
14. Ulker Z., Erkey C. // *J. Control. Release.* 2014. Vol. 177. No 1. P. 51. DOI: 10.1016/j.jconrel.2013.12.033
15. García-González C.A., Sosnik A., Kalmár J., De Marco I., Erkey C., Concheiro A., Alvarez-Lorenzo C. // *J. Control. Release.* 2021. Vol. 332. December 2020. P. 40. DOI: 10.1016/j.jconrel.2021.02.012
16. Pierre A.C., Pajonk G.M. // *ChemInform.* 2003. Vol. 34. No 4. DOI: 10.1002/chin.200304237
17. Almeida C.M.R., Merillas B., Pontinha A.D.R. // *Int. J. Mol. Sci.* 2024. Vol. 25. No 2. DOI: 10.3390/ijms25021309
18. Yang J., Li Y., Zheng Y., Xu Y., Zheng Z., Chen X., Liu W. // *Small.* 2019. Vol. 15. No 41. DOI: 10.1002/sml.201902826
19. Gao W., Wen D. // *View.* 2021. Vol. 2. No 3. P. 1. DOI: 10.1002/VIW.20200124
20. Veselova V.O., Gajtko O.M., Sipyagina N.A., Volodin V.D., Lermontov S.A., Egorysheva A.V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. Vol. 67. No 11. P. 1861. DOI: 10.1134/S003602362260068X
21. Kang Z., Zhang Y., Menkara H., Wagner B.K., Summers C.J., Lawrence W., Nagarkar V. // *Appl. Phys. Lett.* 2011. Vol. 98. No 18. P. 2011. DOI: 10.1063/1.3589366
22. Allison S.W., Baker E.S., Lynch K.J., Sabri F. // *Radiat. Phys. Chem.* 2017. Vol. 135. December 2016. P. 88. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2017.01.045
23. Allison S.W., Baker E.S., Lynch K.J., Sabri F. // *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* 2015. Vol. 64. No 16. P. 823. DOI: 10.1080/00914037.2015.1030652
24. Bheekhun N., Abu Talib A.R., Hassan M.R. // *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2013. Vol. 2013. DOI: 10.1155/2013/406065
25. Yorov K.E., Kottsov S.Y., Baranchikov, Boytsova O. V., Kiskin M.A., Varaksina E.A., Kopitsa G.P., Lermontov S., Sidorov A.A., Pipich V., Len A., Agafonov A.V., Ivanov V.K. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2019. Vol. 92. No 2. P. 304. DOI: 10.1007/s10971-019-04958-9
26. Gutzov S., Danchova N., Kirilova R., Petrov V., Yordanova S. // *J. Lumin.* 2017. Vol. 183. P. 108. DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.11.029
27. Alattar A.M., Mohammed R.A., Alwazzan M.J., Twej W.A.A.A. // *Opt. Mater. (Amst).* 2021. Vol. 118. June. P. 111274. DOI: 10.1016/j.optmat.2021.111274
28. Odziomek M., Chaput F., Dujardin C., Lerouge F., Cassette P., Sitarz M., Parola S. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. Vol. 10. No 38. P. 32304. DOI: 10.1021/acsami.8b09229
29. Yorov K.E., Yaprıntsev A.D., Baranchikov A.E., Khamova T.V., Straumal E.A., Lermontov S.A., Ivanov V.K. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2018. Vol. 86. No 2. P. 400. DOI: 10.1007/s10971-018-4647-5
30. Hu P., Sun Y., Gao B., Gong M., Luo B., Fan J. // *Ceram. Int.* 2022. Vol. 48. No 13. P. 18699. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.03.143

31. *Kameneva S.V., Yorov K.E., Kamilov R.K., Kottsov S.Y., Teplonogova M.A., Khamova T.V., Popkov M.A., Tronev I.V., Baranchikov A.E., Ivanov V.K.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2023. Vol. 107. No 3. P. 586. DOI: 10.1007/s10971-023-06149-z
32. *Cheng W., Rechberger F., Niederberger M.* // *ACS Nano.* 2016. Vol. 10. No 2. P. 2467. DOI: 10.1021/acsnano.5b07301
33. *García-Murillo A., Carrillo-Romo F. de J., Oliva-Uc J., Esquivel-Castro T.A., de la Torre S.D.* // *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. No 15. P. 12196. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.06.079
34. *Eid J., Pierre A.C., Baret G.* // *J. Non. Cryst. Solids.* 2005. Vol. 351. No 3. P. 218. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2004.11.020
35. *Yorov K.E., Shekunova T., Baranchikov A.E., Kopitsa G.P., Almásy L., Skogareva L.S., Kozik V.V., Malkova N., Lermontov S., Ivanov V.K.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2018. Vol. 85. No 3. P. 574. DOI: 10.1007/s10971-018-4584-3
36. *Wang W.N., Widiyastuti W., Ogi T., Lenggono I.W., Okuyama K.* // *Chem. Mater.* 2007. Vol. 19. No 7. P. 1723. DOI: 10.1021/cm062887p
37. *García Ramírez V.M., García Murillo A., Carrillo Romo F. de J., Alvarez González R.I., Madrigal Bujaidar E.* // *Gels.* 2023. Vol. 9. No 8. P. 615. DOI: 10.3390/gels9080615
38. *Alimov O., Doroshenko M., Egorysheva A., Gajtko O., Pierpoint K., Shodiev H., Veselova V.* // *Opt. Mater. (Amst).* 2022. Vol. 128. November 2021. P. 112330. DOI: 10.1016/j.optmat.2022.112330
39. *Shinde S.L., Nanda K.K.* // *CrystEngComm.* 2013. Vol. 15. No 6. P. 1043. DOI: 10.1039/c2ce26721g
40. *Zacharias M., Fauchet P.M.* // *Appl. Phys. Lett.* 1997. Vol. 71. No 3. P. 380. DOI: 10.1063/1.119543
41. *Peng M., Li Y., Gao J., Zhang D., Jiang Z., Sun X.* // *J. Phys. Chem. C.* 2011. Vol. 115. No 23. P. 11420. DOI: 10.1021/jp201884y
42. *Armelaio L., Heigl F., Kim P.S.G., Rosenberg R.A., Regier T.Z., Sham T.K.* // *J. Phys. Chem. C.* 2012. Vol. 116. No 26. P. 14163. DOI: 10.1021/jp3040743
43. *Trukhin A.N.* // *J. Non. Cryst. Solids.* 1995. Vol. 189. No 3. P. 291. DOI: 10.1016/0022-3093(95)00242-1
44. *Skuja L., Hosono H., Mizuguchi M., Guttler B., Silin A.* // *J. Lumin.* 2000. Vol. 87. P. 699. DOI: 10.1016/S0022-2313(99)00364-6
45. *Wu X.C., Song W.H., Zhao B., Sun Y.P., Du J.J.* // *Chem. Phys. Lett.* 2001. Vol. 349. No 3—4. P. 210. DOI: 10.1016/S0009-2614(01)01213-1
46. *Kucheyev S.O., Baumann T.F., Wang Y.M., van Buuren T., Poco J.F., Satcher J.H., Hamza A.V.* // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 88. No 10. P. 103117. DOI: 10.1063/1.2182064
47. *Veselova V.O., Kottsov S.Y., Golodukhina S. V., Piryazev A.A., Gajtko O.M.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2024. Vol. 69. No 14. P. 2164. DOI: 10.1134/S0036023624603349
48. *Gajtko O.M., Golodukhina S.V., Kottsov S.Y., Subcheva E.N., Volkov V.V., Kopitsa G.P., Son A.G., Veselova V.O.* // *Gels.* 2025. Vol. 11. No 4. P. 225. DOI: 10.3390/gels11040225
49. *Veselova V.O., Khvoshchevskaya D.A., Golodukhina S.V., Kottsov S.Y., Gajtko O.M.* // *Microporous Mesoporous Mater.* 2024. Vol. 379. P. 113282. DOI: 10.1016/j.micromeso.2024.113282
50. *Endo I., Onouchi N., Yamaguchi H., Shimbori A., Matsumoto S.* // *Opt. Mater. (Amst).* 2006. Vol. 28. No 6—7. P. 879. DOI: 10.1016/j.optmat.2005.09.050
51. *Хвоцевская Д.А., Веселова В.О., Голодухина С.В., Котцов С.Ю., Сон А.Г., Гайтко О.М.* // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика.* 2024. Vol. 19. No 2. P. 44. DOI: 10.34984/SCFTP.2023.19.2.004
52. *Grandi S., Mustarelli P., Magstris A., Gallorini M., Rizzio E.* // *J. Non. Cryst. Solids.* 2002. Vol. 3. No 2. P. 208. DOI: 10.1016/S0022-3093(01)01216-9
53. *Гайтко О.М., Веселова В.О., Котцов С.Ю.* // *Патент РФ № RU2830767C1.* 2024.
54. *Gash A.E., Tillotson T.M., Satcher J.H., Poco J.F., Hrubesh L.W., Simpson R.L.* // *Chem. Mater.* 2001. Vol. 13. No 3. P. 999. DOI: 10.1021/cm0007611
55. *Shannon R.D.* // *Acta Crystallogr. Sect. A.* 1976. Vol. 32. No 5. P. 751. DOI: 10.1107/S0567739476001551
56. *Khvoshchevskaya D.A., Veselova V.O., Golodukhina S. V., Kottsov S.Y., Son A.G., Gajtko O.M.* // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2024. Vol. 18. No 8. P. 1785. DOI: 10.1134/S1990793124701343
57. *Meador M.A.B., Agnello M., McCorkle L., Vivod S.L., Wilmoth N.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. Vol. 8. No 42. P. 29073. DOI: 10.1021/acsmi.6b10248
58. *Zhang W., Wang H., Li Q., Dong Q., Zhao N., Wei W., Sun Y.* // *Appl. Catal. A Gen.* 2005. Vol. 294. No 2. P. 188. DOI: 10.1016/j.apcata.2005.07.005
59. *Londoño C.A., Rojas J., Yarce C.J., Salamanca C.H.* // *Cosmetics.* 2019. Vol. 6. No 1. P. 5. DOI: 10.3390/cosmetics6010005

60. Low M.J.D., Madison N., Ramamurthy P. // Surf. Sci. 1969. Vol. 13. No 1. P. 238. DOI: 10.1016/0039-6028(69)90253-2
  61. Pawlik N., Goryczka T., Zubko M., Śmiarowska J., Pisarski W.A. // Nanoscale. 2024. Vol. 16. No 8. P. 4249. DOI: 10.1039/d3nr04030e
  62. Gouveia-Neto A.S., Da Costa E.B., Bueno L.A., Ribeiro S.J.L. // Opt. Mater. (Amst). 2004. Vol. 26. No 3. P. 271. DOI: 10.1016/j.optmat.2003.12.012
  63. Jha A., Richards B., Jose G., Teddy-Fernandez T., Joshi P., Jiang X., Lousteau J. // Prog. Mater. Sci. 2012. Vol. 57. No 8. P. 1426. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.04.003
  64. El-Deen L.M.S., Salhi M.S.A., Elkholy M.M. // J. Alloys Compd. 2008. Vol. 465. No 1–2. P. 333. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.10.104
  65. Rathore M.S., Vinod A., Angalakurthi R., Pathak A.P., Thatikonda S.K., Nelamarri S.R. // Phys. B Condens. Matter. 2022. Vol. 625. September 2021. P. 413466. DOI: 10.1016/j.physb.2021.413466
  66. Zhang S., Yin B., Jiao Y., Liu Y., Zhang X., Qu F., Umar A., Wu X. // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 606. P. 149. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.03.171
  67. Lakshminarayana G., Yang H., Teng Y., Qiu J. // J. Lumin. 2009. Vol. 129. No 1. P. 59. DOI: 10.1016/j.jlumin.2008.08.001
- 

## CO-HYDROLYSIS OF $\text{GeCl}_4$ AND $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ IN AN APROTIC SOLVENT — A WAY TO CREATE AEROGELS WITH TARGET LUMINESCENT CHARACTERISTICS

**O.M. Gajtko** — IGIC RAS, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0001-6424-1282. E-mail: olenka-gajtko@ya.ru

**S.V. Golodukhina** — IGIC RAS, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0001-9317-1340. E-mail: brightorangedandelion@yandex.ru

**V.O. Veselova** — IGIC RAS, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-8548-7959. E-mail: ibvarvara@ya.ru

**S.Yu. Kottsov** — IGIC RAS, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0001-8263-889X. E-mail: sergey12-17@yandex.ru

**A.A. Sadovnikov** — TIPS RAS, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-3574-0039. E-mail: trinki13@gmail.com

**A.G. Son** — IGIC RAS, Moscow, Russia. ORCID: 0009-0006-7107-5714. E-mail: sonsacha@gmail.com

A straightforward method for creating crystalline  $\text{GeO}_2$ :  $\text{Pr}^{3+}$  aerogels is introduced. By adapting an existing epoxide-induced synthesis process, we successfully performed co-gelation of  $\text{GeCl}_4$  and  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . It was shown that the concentration of the dopant ion in the aerogel increases in direct proportion to its initial share in the mixture, with a uniform distribution throughout the material. The dependence of the photoluminescence of  $\text{GeO}_2$ :  $\text{Pr}^{3+}$  aerogels on the excitation wavelength is established. At high excitation energies, the luminescence is completely determined by the germanium oxide matrix, while when excited by green light, the characteristic orange-red emission bands of  $\text{Pr}^{3+}$  ions become the dominant.

**Keywords:** aerogel, germanium oxide, doping, praseodymium, co-gelation, luminescence

---

## AKNOWLEDGEMENTS

The research was supported by the Russian Science Foundation, project № 22-73-10182, <https://rscf.ru/project/22-73-10182/>. This research was performed using the equipment of the JRC PMR IGIC RAS.

## REFERENCES

1. Kistler S.S. // Nature. 1931. Vol. 127. No 3211. P. 741. DOI: 10.1038/127741a0
2. Gurav J.L., Jung I.K., Park H.H., Kang E.S., Nadargi D.Y. // J. Nanomater. Vol. 2010. DOI: 10.1155/2010/409310
3. Chen K., Feng Q., Ma D., Huang X. // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2021. Vol. 616. P. 126331. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.126331
4. Lebedev A.E., Menshutina N.V., Khudeev I.I., Kamyshinsky R.A. // J. Non. Cryst. Solids. 2021. Vol. 553. October. P. 120475. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120475
5. Gash A.E., Satcher J.H., Simpson R.L. // Chem. Mater. 2003. Vol. 15. No 17. P. 3268. DOI: 10.1021/cm034211p
6. Gill S.K., Shobe A.M., Hope-Weeks L.J. // Scanning. 2009. Vol. 31. No 3. P. 132. DOI: 10.1002/sca.20147
7. Gash A.E., Satcher J.H., Simpson R.L. // J. Non. Cryst. Solids. 2004. Vol. 350. P. 145. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2004.06.030
8. Seo J.G., Youn M.H., Bang Y., Song I.K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36. No 5. P. 3505. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.12.099
9. Nur H., Misonon I.I., Hamdan H. // Catal. Letters. 2009. Vol. 130. No 1. P. 161. DOI: 10.1007/s10562-009-9843-z
10. Juhl S.J., Dunn N.J.H., Carroll M.K., Anderson A.M., Bruno B.A., Madero J.E., Bono M.S. // J. Non. Cryst. Solids. 2015. Vol. 426. P. 141. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2015.06.030
11. Peterson G.R., Hung-Low F., Gumeci C., Bassett W.P., Korzeniewski C., Hope-Weeks L.J. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. Vol. 6. No 3. P. 1796. DOI: 10.1021/am4047969
12. Yang T., Li L., Wu F., Chen R. // Adv. Funct. Mater. 2020. Vol. 30. No 30. P. 1. DOI: 10.1002/adfm.202002013
13. Jung S.M., Kim D.W., Jung H.Y. // J. Mater. Chem. A. 2020. Vol. 8. No 17. P. 82444. DOI: 10.1039/d0ta02188a
14. Ulker Z., Erkey C. // J. Control. Release. 2014. Vol. 177. No 1. P. 51. DOI: 10.1016/j.jconrel.2013.12.033
15. García-González C.A., Sosnik A., Kalmár J., De Marco I., Erkey C., Concheiro A., Alvarez-Lorenzo C. // J. Control. Release. 2021. Vol. 332. December 2020. P. 40. DOI: 10.1016/j.jconrel.2021.02.012
16. Pierre A.C., Pajonk G.M. // ChemInform. 2003. Vol. 34. No 4. DOI: 10.1002/chin.200304237
17. Almeida C.M.R., Merillas B., Pontinha A.D.R. // Int. J. Mol. Sci. 2024. Vol. 25. No 2. DOI: 10.3390/ijms25021309
18. Yang J., Li Y., Zheng Y., Xu Y., Zheng Z., Chen X., Liu W. // Small. 2019. Vol. 15. No 41. DOI: 10.1002/sml.201902826
19. Gao W., Wen D. // View. 2021. Vol. 11. No 3. P. 1. DOI: 10.1002/VIW.20200124
20. Veselova V.O., Gajtko O.M., Sipyagina N.A., Volodin V.D., Lermontov S.A., Egorysheva A.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. Vol. 67. No 11. P. 1861. DOI: 10.1134/S003602362260068X
21. Kang Z., Zhang Y., Menkara H., Wagner B.K., Summers C.J., Lawrence W., Nagarkar V. // Appl. Phys. Lett. 2011. Vol. 98. No 18. P. 2011. DOI: 10.1063/1.3589366
22. Allison S.W., Baker E.S., Lynch K.J., Sabri F. // Radiat. Phys. Chem. 2017. Vol. 135. December 2016. P. 88. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2017.01.045
23. Allison S.W., Baker E.S., Lynch K.J., Sabri F. // Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater. 2015. Vol. 64. No 16. P. 823. DOI: 10.1080/00914037.2015.1030652
24. Bheekhun N., Abu Talib A.R., Hassan M.R. // Adv. Mater. Sci. Eng. 2013. Vol. 2013. DOI: 10.1155/2013/406065
25. Yorov K.E., Kottsov S.Y., Baranchikov, Boytsova O. V., Kiskin M.A., Varaksina E.A., Kopitsa G.P., Lermontov S., Sidorov A.A., Pipich V., Len A., Agafonov A.V., Ivanov V.K. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. Vol. 92. No 2. P. 304. DOI: 10.1007/s10971-019-04958-9
26. Gutsov S., Danchova N., Kirilova R., Petrov V., Yordanova S. // J. Lumin. 2017. Vol. 183. P. 108. DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.11.029
27. Alattar A.M., Mohammed R.A., Alwazzan M.J., Twej W.A.A.A. // Opt. Mater. (Amst). 2021. Vol. 118. June. P. 111274. DOI: 10.1016/j.optmat.2021.111274

28. *Odziomek M., Chaput F., Dujardin C., Lerouge F., Cassette P., Sitarz M., Parola S.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. Vol. 10. No 38. P. 32304. DOI: 10.1021/acsami.8b09229
29. *Yorov K.E., Yapryntsev A.D., Baranchikov A.E., Khamova T.V., Straumal E.A., Lermontov S.A., Ivanov V.K.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2018. Vol. 86. No 2. P. 400. DOI: 10.1007/s10971-018-4647-5
30. *Hu P., Sun Y., Gao B., Gong M., Luo B., Fan J.* // Ceram. Int. 2022. Vol. 48. No 13. P. 18699. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.03.143
31. *Kameneva S. V., Yorov K.E., Kamilov R.K., Kottsov S.Y., Teplonogova M.A., Khamova T.V., Popkov M.A., Tronev I. V., Baranchikov A.E., Ivanov V.K.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2023. Vol. 107. No 3. P. 586. DOI: 10.1007/s10971-023-06149-z
32. *Cheng W., Rechberger F., Niederberger M.* // ACS Nano. 2016. Vol. 10. No 2. P. 2467. DOI: 10.1021/acs.nano.5b07301
33. *García-Murillo A., Carrillo-Romo F. de J., Oliva-Uc J., Esquivel-Castro T.A., de la Torre S.D.* // Ceram. Int. 2017. Vol. 43. No 15. P. 12196. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.06.079
34. *Eid J., Pierre A.C., Baret G.* // J. Non. Cryst. Solids. 2005. Vol. 351. No 3. P. 218. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2004.11.020
35. *Yorov K.E., Shekunova T., Baranchikov, Kopitsa G.P., Almásy L., Skogareva L.S., Kozik V. V., Malkova N., Lermontov S., Ivanov V.K.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2018. Vol. 85. No 3. P. 574. DOI: 10.1007/s10971-018-4584-3
36. *Wang W.N., Widiyastuti W., Ogi T., Lenggono I.W., Okuyama K.* // Chem. Mater. 2007. Vol. 19. No 7. P. 1723. DOI: 10.1021/cm062887p
37. *García Ramírez V.M., García Murillo A., Carrillo Romo F. de J., Alvarez González R.I., Madrigal Bujaidar E.* // Gels. 2023. Vol. 9. No 8. P. 615. DOI: 10.3390/gels9080615
38. *Alimov O., Doroshenko M., Egorysheva A., Gajtko O., Pierpoint K., Shodiev H., Veselova V.* // Opt. Mater. (Amst). 2022. Vol. 128. November 2021. P. 112330. DOI: 10.1016/j.optmat.2022.112330
39. *Shinde S.L., Nanda K.K.* // CrystEngComm. 2013. Vol. 15. No 6. P. 1043. DOI: 10.1039/c2ce26721g
40. *Zacharias M., Fauchet P.M.* // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 71. No 3. P. 380. DOI: 10.1063/1.119543
41. *Peng M., Li Y., Gao J., Zhang D., Jiang Z., Sun X.* // J. Phys. Chem. C. 2011. Vol. 115. No 23. P. 11420. DOI: 10.1021/jp201884y
42. *Armelaio L., Heigl F., Kim P.S.G., Rosenberg R.A., Regier T.Z., Sham T.K.* // J. Phys. Chem. C. 2012. Vol. 116. No 26. P. 14163. DOI: 10.1021/jp3040743
43. *Trukhin A.N.* // J. Non. Cryst. Solids. 1995. Vol. 189. No 3. P. 291. DOI: 10.1016/0022-3093(95)00242-1
44. *Skuja L., Hosono H., Mizuguchi M., Guttler B., Silin A.* // J. Lumin. 2000. Vol. 87. P. 699. DOI: 10.1016/S0022-2313(99)00364-6
45. *Wu X.C., Song W.H., Zhao B., Sun Y.P., Du J.J.* // Chem. Phys. Lett. 2001. Vol. 349. No 3–4. P. 210. DOI: 10.1016/S0009-2614(01)01213-1
46. *Kucheyev S.O., Baumann T.F., Wang Y.M., van Buuren T., Poco J.F., Satcher J.H., Hamza A.V.* // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 88. No 10. P. 103117. DOI: 10.1063/1.2182064
47. *Veselova V.O., Kottsov S.Y., Golodukhina S. V., Piryazev A.A., Gajtko O.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2024. Vol. 69. No 14. P. 2164. DOI: 10.1134/S0036023624603349
48. *Gajtko O.M., Golodukhina S.V., Kottsov S.Y., Subcheva E.N., Volkov V.V., Kopitsa G.P., Son A.G., Veselova V.O.* // Gels. 2025. Vol. 11. No 4. P. 225. DOI: 10.3390/gels11040225
49. *Veselova V.O., Khvoshchevskaya D.A., Golodukhina S.V., Kottsov S.Y., Gajtko O.M.* // Microporous Mesoporous Mater. 2024. Vol. 379. P. 113282. DOI: 10.1016/j.micromeso.2024.113282
50. *Endo I., Onouchi N., Yamaguchi H., Shimbori A., Matsumoto S.* // Opt. Mater. (Amst). 2006. Vol. 28. No 6–7. P. 879. DOI: 10.1016/j.optmat.2005.09.050
51. *Khvoshchevskaya D.A., Veselova V.O., Golodukhina S.V., Kottsov S.Yu., Son A.G., Gajtko O.M.* // Sverhkriticheskie Fluidy: Teoriya i praktika. 2024. V. 19. № 2. P. 44. DOI: 10.34984/SCFTP.2023.19.2.004 (in Russ.)
52. *Grandi S., Mustarelli P., Magistris A., Gallorini M., Rizzio E.* // J. Non. Cryst. Solids. 2002. Vol. 3. No 2. P. 208. DOI: 10.1016/S0022-3093(01)01216-9
53. *Gajtko O.M., Veselova V.O., Kottsov S.Yu.* // Patent RU No 2830767C1. 2024.

54. Gash A.E., Tillotson T.M., Satcher J.H., Poco J.F., Hrubesh L.W., Simpson R.L. // Chem. Mater. 2001. Vol. 13. No 3. P. 999. DOI: 10.1021/cm0007611
  55. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. Sect. A. 1976. Vol. 32. No 5. P. 751. DOI: 10.1107/S0567739476001551
  56. Khvoshchevskaya D.A., Veselova V.O., Golodukhina S.V., Kottsov S.Y., Son A.G., Gaitko O.M. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2024. Vol. 18. No 8. P. 1785. DOI: 10.1134/S1990793124701343
  57. Meador M.A.B., Agnello M., McCorkle L., Vivod S.L., Wilmoth N. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. Vol. 8. No 42. P. 29073. DOI: 10.1021/acsami.6b10248
  58. Zhang W., Wang H., Li Q., Dong Q., Zhao N., Wei W., Sun Y. // Appl. Catal. A Gen. 2005. Vol. 294. No 2. P. 188. DOI: 10.1016/j.apcata.2005.07.005
  59. Londoño C.A., Rojas J., Yarce C.J., Salamanca C.H. // Cosmetics. 2019. Vol. 6. No 1. P. 5. DOI: 10.3390/cosmetics6010005
  60. Low M.J.D., Madison N., Ramamurthy P. // Surf. Sci. 1969. Vol. 13. No 1. P. 238. DOI: 10.1016/0039-6028(69)90253-2
  61. Pawlik N., Goryczka T., Zubko M., Śmiarowska J., Pisarski W.A. // Nanoscale. 2024. Vol. 16. No 8. P. 4249. DOI: 10.1039/d3nr04030e
  62. Gouveia-Neto A.S., Da Costa E.B., Bueno L.A., Ribeiro S.J.L. // Opt. Mater. (Amst). 2004. Vol. 26. No 3. P. 271. DOI: 10.1016/j.optmat.2003.12.012
  63. Jha A., Richards B., Jose G., Teddy-Fernandez T., Joshi P., Jiang X., Lousteau J. // Prog. Mater. Sci. 2012. Vol. 57. No 8. P. 1426. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.04.003
  64. El-Deen L.M.S., Salhi M.S.A., Elkholy M.M. // J. Alloys Compd. 2008. Vol. 465. No 1–2. P. 333. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.10.104
  65. Rathore M.S., Vinod A., Angalakurthi R., Pathak A.P., Thatikonda S.K., Nelamarri S.R. // Phys. B Condens. Matter. 2022. Vol. 625. September 2021. P. 413466. DOI: 10.1016/j.physb.2021.413466
  66. Zhang S., Yin B., Jiao Y., Liu Y., Zhang X., Qu F., Umar A., Wu X. // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 606. P. 149. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.03.171
  67. Lakshminarayana G., Yang H., Teng Y., Qiu J. // J. Lumin. 2009. Vol. 129. No 1. P. 59. DOI: 10.1016/j.jlumin.2008.08.001
- 
-