

УДК 541.123.546.2183

## СИНТЕЗ GeO<sub>2</sub>-АЭРОГЕЛЕЙ, ЛЕГИРОВАННЫХ ПРАЗЕОДИМОМ, МЕТОДОМ ПРОПИТКИ

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

**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

**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

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

**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

© 2024 г. Поступила в редакцию 13.05.2024 г. Прошла рецензирование 28.05.2024 г. Принята к публикации 28.05.2024 г.

Предложена простая в исполнении методика получения легированных GeO<sub>2</sub>-аэрогелей. На начальном этапе получали гель состава (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>N(Ge<sub>7</sub>O<sub>16</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> путем растворения диоксида германия в водном растворе аммиака с pH 8,2. Введение ионов допанта осуществляли пропиткой гидрогелей раствором нитрата празеодима в диметилсульфоксиде (ДМСО). Были определены оптимальные условия синтеза, позволяющие достичь равномерного распределение иона-допанта в матрице. Соотношение Pr/Ge в полученных аэрогелях составляло 0,1. Образцы аэрогелей были подробно охарактеризованы методами ИК, ИСП-АЭС, низкотемпературной адсорбции азота и др. Установлено влияние празеодима на люминесцентные характеристики GeO<sub>2</sub>-аэрогелей при возбуждении излучением с длиной волны 240, 255 и 390 нм.

**Ключевые слова:** аэрогель, оксид германия, празеодим, пропитка, люминесценция.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно ведется поиск новых люминесцентных материалов с уникальными физическими свойствами. Среди подобных материалов особое место занимают оксидные аэрогели, допированные ионами различных редкоземельных элементов. Активно создаются люминесцентные аэрогели на основе SiO<sub>2</sub> [1, 2] и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [3], модифицированных ионами РЗЭ, для использования в качестве люминесцентных сенсоров [4, 5]. Использование аэрогелей позволяет добиться таких преимуществ, как высокая эффективность фотолюминесценции, регулируемая длина волны излучения, узкая полоса пропускания и высокая чистота цвета [6, 7], низкая плотность и теплопроводность, что позволяет использовать такие материалы в аэрокосмической отрасли.

Большой интерес вызывает возможность получения люминесцентного аэрогеля на основе диоксида германия. С точки зрения люминесцентных характеристик диоксид германия может выступать в качестве самоактивированного

люминофора, причем его спектральные характеристики зависят от степени кристалличности оксида и его полиморфной модификации [8]. Кроме того, GeO<sub>2</sub> может служить матрицей для легирования. Возможность введения различных ионов-допантов (Mn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> и др.) позволяет получать люминофоры с диапазоном высвечивания от УФ-синего до ближнего инфракрасного диапазона [9].

Однако работ по получению аэрогелей на основе оксида германия известно очень мало. Описание синтеза GeO<sub>2</sub>-аэрогеля впервые было дано в 2006 г. Образцы аэрогелей были получены путем гидролиза метоксида германия в ацетонитриле [10]. Удельная поверхность образцов составила 58 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор 15 нм и объемом пор 0,2 см<sup>3</sup>/г. В 2012—2013 гг. были выполнены работы [11, 12], в которых аэрогели синтезировали по более «классической» методике, ранее хорошо зарекомендовавшей себя для получения некоторых оксидных аэрогелей (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> [13] и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [14]): этоксид германия растворяли в абсолютном этаноле и затем прибавляли разбавленный раствор соляной кислоты. Полученные аэрогели были чрезвычайно хрупкими и абсолютно непрозрачными. Кроме того, конденсация алкоксисоединений германия имеет высокую скорость, что не позволяет получать образцы с заданными свойствами. Рентгенофазовый анализ показал высокую степень кристалличности аэрогеля: наночастицы GeO<sub>2</sub> формировались в гексагональной сингонии.

Ввиду указанных выше недостатков синтеза с использованием алкоксисоединений, нами был предложен новый способ получения аэрогелей на основе оксида германия с использованием германата аммония в качестве прекурсора [15, 16]. Он обладает рядом преимуществ таких, как невысокая стоимость прекурсоров, простота получения, большая удельная поверхность по сравнению с уже известными методами.

В литературе описаны различные подходы к введению легирующих добавок в аэрогель. Использование согелирования осложняется разной скоростью гидролиза прекурсоров матрицы аэрогеля и допанта [17]. Модификация геля органическими лигандами позволяет надежно иммобилизовать допант в матрице аэрогеля [18], однако этот метод отличается возможностью блокировки пор и частичного разрушения пористой структуры, сложностью и длительностью синтеза, а также высокой стоимостью прекурсоров, особенно при использовании германийорганических реагентов. Поэтому нами был предложен более простой способ введения ионов РЗЭ в структуру геля: а именно, пропитка раствором соли иона допанта на этапе замены растворителя. Этот способ наиболее прост и не требует использования дополнительных реагентов. Ранее в работах [19, 20] была показана возможность использования данного метода для внедрения второго компонента в кремниевый гель.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных использовали следующие реагенты: оксид германия GeO<sub>2</sub> (Acros, 99,999 %), аммиак водный (Aldosa, 25 %), диметилсульфоксид (Химмед), нитрат празеодима (Acros, 99,9 %), дистиллированную воду.

### Синтез гелей

Были получены образцы гелей с концентрациями 6,31 и 15,78 г GeO<sub>2</sub>/100 г H<sub>2</sub>O. На первом этапе рассчитанную навеску GeO<sub>2</sub> суспендировали в 4,625 мл

дистиллированной воды при постоянном перемешивании на магнитной мешалке, затем добавляли 375 мкл 25 %-ного аммиачного раствора до 5 мл общего объема раствора. Полученную суспензию перемешивали в течение 24 ч до полного растворения всех компонентов. После интенсивного перемешивания реакционной смеси сформировавшийся золь (рН~10,4) переносили в цилиндрические полипропиленовые контейнеры (5–10 мл). Гелирование происходило в течение одних суток при концентрации  $\text{GeO}_2$  6,31 г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$  и в течение трех суток при концентрации  $\text{GeO}_2$  15,78 г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ . Для набора дополнительной прочности гели старили в течение трех суток. Усадка геля относительно первоначального объема была незначительной.

На втором этапе проводили введение допанта в гель. Полученные образцы пропитывали раствором нитрата празеодима в ДМСО (0,06–0,24М) в течение одних или семи суток. Затем проводили замену растворителя (чистый ДМСО) один раз в сутки в течение трех дней и полученный гель подвергали сверхкритической (СК) сушке.

### **Сверхкритическая сушка**

В качестве растворителя для СК-сушки использовали диоксид углерода. Сверхкритическую сушку в  $\text{CO}_2$  проводили в установке, состоящей из насоса высокого давления для  $\text{CO}_2$  Supercritical 24 (SSI, USA), стального реактора емкостью 50 мл и регулятора обратного давления BPR (Goregulator, Waters, USA). Образец промывали жидким  $\text{CO}_2$  в течение 2 ч при температуре 20 °С и давлении 15 МПа, затем повышали температуру в реакторе до 50 °С и промывали образец сверхкритическим  $\text{CO}_2$  (15 МПа) в течение 2–2,5 ч. Затем постепенно (в течение 30–40 мин) снижали давление в нагретом автоклаве до атмосферного, после чего автоклав охлаждали и вскрывали.

### **Низкотемпературная адсорбция азота**

Удельную поверхность оценивали методом Брунауэра—Эммета—Теллера (BET) с помощью анализатора АТХ-06 (Katakon, Россия). Образцы дегазировали в токе азота (0,1 МПа) при 120 °С в течение 2 ч перед анализом. Удельную поверхность для образцов определяли с использованием модели на основе данных пяти точек адсорбции в диапазоне парциального давления 0,05–0,25.

### **Рентгенофазовый анализ**

Для идентификации фазового состава продукта использовали рентгеновский дифрактометр Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр и Лунхеуе детектор). Данные дифракции были собраны в диапазоне  $2\theta$  от 7° до 80° с шагом 0,02°, временем накопления 0,3 с/шаг. Идентификацию дифракционных максимумов осуществляли путем сравнения с базой данных JCPDS.

### **ИК-спектроскопия**

ИК-спектры образцов регистрировали в режиме НПВО на кристалле алмаза при помощи ИК-Фурье спектрометра Инфралюм ФТ-08 (Люмэкс, Россия). Регистрацию спектров проводили в диапазоне 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  с разрешением 2  $\text{cm}^{-1}$ , усреднение 60 спектров. Для регистрации ИК-спектров кристаллического оксида германия был использован 99,99 %  $\text{GeO}_2$ , Acros.

### **Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и энергодисперсионный рентгеновский микроанализ**

Микроструктура образцов была исследована методом СЭМ с помощью электронного микроскопа высокого разрешения Tescan Amber GMH при ускоряющем напряжении 1–5 кВ с использованием детектора Эверхарта—Торли.

Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ (EDX) проводили с использованием встроенного детектора энергодисперсионной спектроскопии (EDS) (Oxford Instruments Ultim Max 100 мм<sup>2</sup>) при ускоряющем напряжении 20 кВ, калибровку тока зонда проводили относительно стандарта — образца металлического кобальта.

### **Просвечивающая электронная микроскопия**

Микрофотографии образцов были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 2100 UHR в режиме bright field с помощью ПЗС-камеры Olympus Quemesa 12 Мегапикселей при ускоряющем напряжении 200 кВ. Мелкодисперсные порошки наносили на предварительно очищенные в O<sub>2</sub>-плазме сетки TEM (Ted Pella Inc.) в виде дисперсий в этаноле.

### **Спектрофотометрия и метод градуировки**

Концентрацию ионов Pr<sup>3+</sup> измеряли в диапазоне длин волн 300–700 нм с разрешением 0,1 нм с помощью спектрометра СФ-2000 (ОКБ «Спектр», Россия, Санкт-Петербург). Для оценки концентрации использовали предварительно построенный градуированный график.

### **Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой**

Элементный анализ растворов выполняли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Thermo Scientific iCAP XR. Содержание определяемых элементов в градуировочных растворах рассчитывали на концентрацию 100 мкг/мл («High-Purity Standards», США).

## **РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

За основу методики синтеза легированного аэрогеля был взят предложенный нами ранее способ получения GeO<sub>2</sub>-аэрогеля с использованием германата аммония в качестве прекурсора [15]. Гидрогели состава (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>N(Ge<sub>7</sub>O<sub>16</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> формируются в системе GeO<sub>2</sub>—NH<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O при pH 8,2 и концентрации диоксида германия более 3,15 г/100 г H<sub>2</sub>O. Фазовый состав формирующихся гелей не зависит от концентрации оксида германия, но при ее повышении в растворе увеличивается как устойчивость геля, так и время гелирования. Для первичных опытов были выбраны гели с концентрацией GeO<sub>2</sub> 6,31 г/100 г H<sub>2</sub>O, с характерной длительностью гелирования 1 сут.

Обязательным этапом получения (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>N(Ge<sub>7</sub>O<sub>16</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-аэрогеля является замена воды в гидрогеле на растворитель, смешивающийся со сверхкритическим флюидом CO<sub>2</sub>, в нашем случае ДМСО. Для введения ионов РЗЭ в объем геля было предложено проводить пропитку гидрогеля не чистым

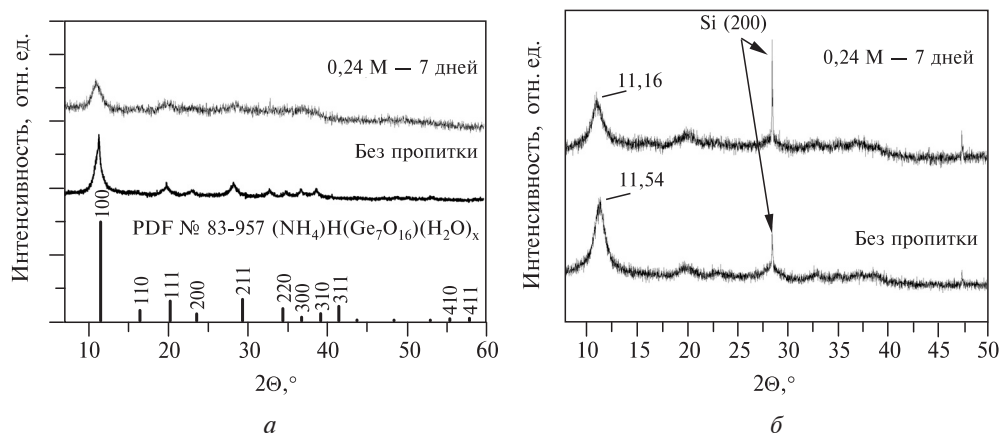
Таблица 1

Концентрация празеодима в пропиточном и промывочных растворах и в гидрогеле

Наименование пробы	Содержание Pr <sup>3+</sup> в пробе от исходного количества, определенное методами, %	
	АЭС-ИСП	спектрофотометрии
Пропиточный раствор после 7 дней пропитки	46	47
1-й промывочный раствор	7	1
2-й промывочный раствор	3	Не определяется
3-й промывочный раствор	Не определяется	Не определяется
Гидрогель	44	52

растворителем, а раствором соли иона-допанта в нем. В качестве модельного РЗЭ-иона был выбран ион празеодима. Концентрация раствора Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в ДМСО составляла 0,24 М, объем растворителя — 20 мл, время пропитки — 7 дней. Для оценки содержания РЗЭ в геле методом спектрофотометрии было определено содержание Pr<sup>3+</sup> в пропиточном растворе до и после пропитки. Было показано, что при первичной пропитке гель сорбирует до 53 % от исходного количества празеодима в растворе. Также было проанализировано содержание ионов празеодима в ДМСО, использованном для последующей замены растворителя. Десорбция празеодима практически не происходила, в итоге после трех промывок содержание Pr<sup>3+</sup> в геле составило около 52 %. Данные спектрофотометрии несколько разнятся с данными о содержании празеодима, полученными методом АЭС-ИСП. Результаты анализа подтверждают, что при первичной пропитке гель сорбирует около 54 %, однако, согласно АЭС-ИСП, при дальнейших промывках чистым ДМСО десорбируется 10 % ионов празеодима, и в гидрогеле остается около 44 % от исходного количества празеодима в растворе (табл. 1). Такое различие в полученных данных может быть связано с более высокой, чем у спектрофотометрии, чувствительностью метода АЭС-ИСП при определении низких концентраций ионов празеодима в промывочных растворах 2 и 3. Тем не менее, оба метода свидетельствуют о высокой сорбции ионов празеодима полученным гидрогелем (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(Ge<sub>7</sub>O<sub>16</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>, соотношение ионов Pr/Ge в лиогеле до сверхкритической сушки лежит в диапазоне 0,7—0,87.

На рис. 1а приведены характерные дифрактограммы легированного и чистого лиогеля. Как видно, при одинаковых параметрах съемки для легированного лиогеля характерны меньшая интенсивность пика в области 11,2° и сопоставимая с фоном интенсивность остальных пиков, что обычно характерно для высокодисперсного и/или аморфного продукта. Хотя на дифрактограмме легированного образца отсутствуют ярко выраженные рефлексии, положение максимумов гало позволяет предположить формирование геля того же состава (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(Ge<sub>7</sub>O<sub>16</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>. СК-сушка допированного образца привела к некоторому увеличению степени его кристалличности, что позволило подтвердить выдвинутое первоначальное предположение о его составе. Для подтверждения вхождения атомов празеодима в кристаллическую решетку



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов при  $\text{Pr}^{3+} = 0,24 \text{ M}$  и времени пропитки семь дней: *a* — недопированного (1) и допированного (2) лиогеля; *б* — допированного (1) и недопированного (2) аэрогеля с внутренним стандартом

были также зарегистрированы дифрактограммы легированного и чистого аэрогелей с внешним стандартом. Поскольку ионный радиус  $\text{NH}_4^+$  составляет  $1,61 \text{ \AA}$ , а для  $\text{Pr}^{3+}$   $0,99 \text{ \AA}$  [21], ожидалось получить сдвиг в сторону больших значений углов, однако на дифрактограммах образцов, снятых с внешним стандартом, наблюдается смещение рефлекса относительно недопированного образца в сторону меньших углов, соответствующее увеличению параметра кристаллической решетки (рис. 1 б). Это может быть связано с тем, что в каналы, образованные кислородными тетраэдрами и октаэдрами германия, встраиваются гидратированные ионы, радиусы которых равны  $3,31 \text{ \AA}$  для аммония и  $4,52 \text{ \AA}$  для празеодима [22].

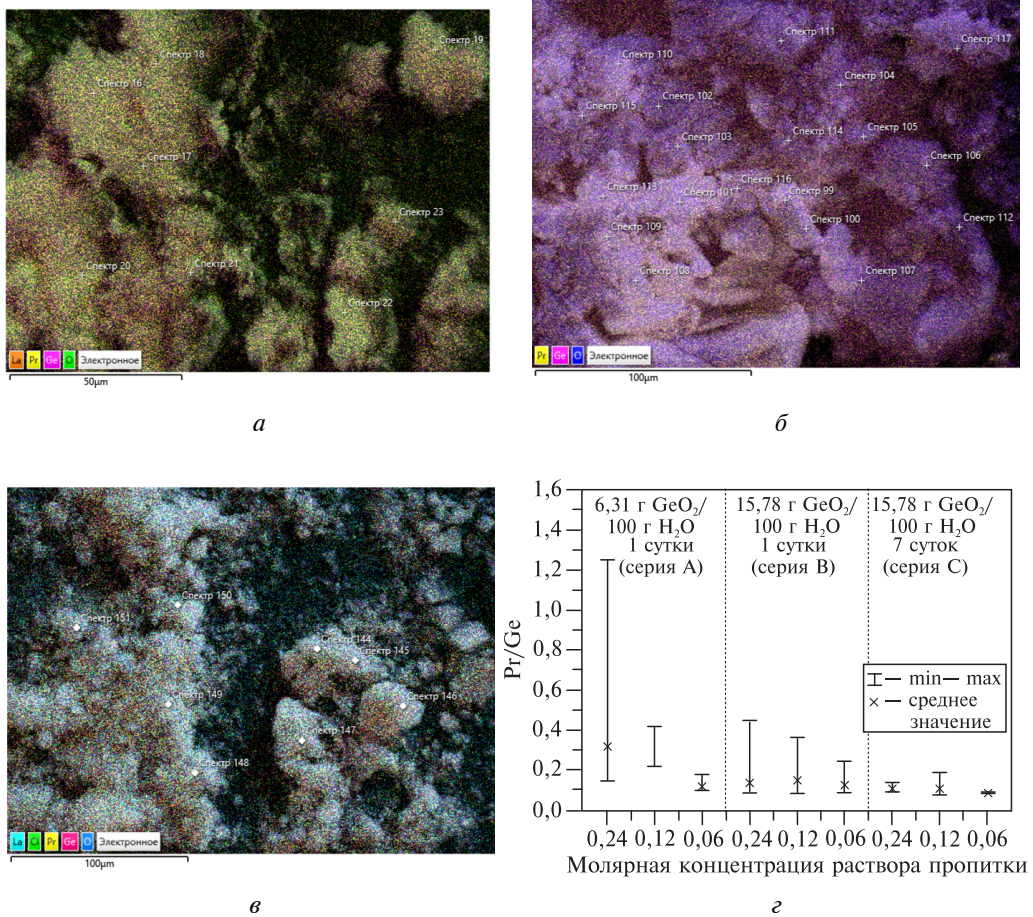
Методом EDX было показано, что после СК-сушки содержание допанта в продукте значительно снижается и среднее соотношение атомов  $\text{Pr}/\text{Ge}$  составляет  $0,2$ . Таким образом, можно сделать вывод, что основная часть празеодима вымывается на стадии СК-сушки. Если исходить из предположения, что все атомы празеодима входят в позиции иона аммония, то такое соотношение соответствует формуле  $(\text{NH}_4)_{1,61}\text{Pr}_{1,39}\text{H}(\text{Ge}_7\text{O}_{16})(\text{H}_2\text{O})_x$ .

Ключевым показателем для оптических материалов является равномерное распределение люминофора в матрице. Для установления зависимости равномерности распределения допанта в объеме геля от условий синтеза была получена серия образцов (табл. 2), где варьировались такие параметры как концентрации германия и празеодима в исходных растворах и время пропитки.

Ранее нами было показано [16], что изменение концентрации  $\text{GeO}_2$  в исходном лиогеле не оказывает значительного влияния на размер формирующихся частиц, составляющих 3D-каркас аэрогеля. Размер частиц вне зависимости от концентрации диоксида германия оставался в диапазоне  $7\text{--}16 \text{ нм}$ . Однако, при увеличении концентрации  $\text{GeO}_2$  формируется большее количество закрытых пор. Суммарный объем пор недопированных аэрогелей составляет  $0,66\text{--}1,91 \text{ см}^3/\text{г}$  и увеличивается с повышением концентрации  $\text{GeO}_2$ . Для определения роли концентрации германия в лиогеле при пропитке были получены серии образцов А и В.

Анализ данных EDX (рис. 2, цв. вкладка) показал, что более равномерное распределение иона-допанта в объеме аэрогеля достигается при концент-

Вкладка к статье Д.А. Хвощевской, В.О. Веселовой, С.В. Голодухиной,  
С.Ю. Котцова, А.Г. Сон , О.М. Гайтко «Синтез  $\text{GeO}_2$ -аэрогелей,  
легированных празеодимом, методом пропитки»



**Рис. 2.** Многослойное изображение ЭДС образцов:

*а* — С1; *б* — С2; *в* — С3; *г* — распределение содержания празеодима в образцах, полученное с помощью статистической обработки данных EDX

Таблица 2

Условия получения образцов

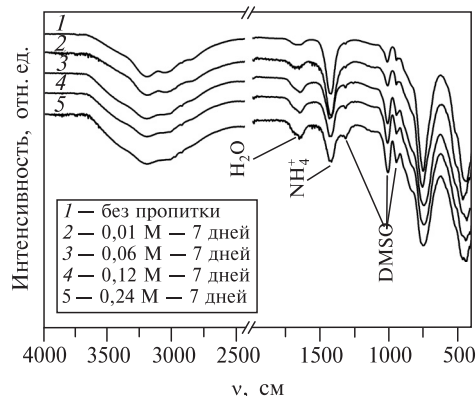
Обозначение	Концентрация $\text{GeO}_2$ в исходном лиогеле, г/100 г $\text{H}_2\text{O}$	Концентрация $\text{Pr}^{3+}$ в пропиточном растворе, М	Длительность пропитки, дни	Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$
A1	6,31	0,24	1	191
A2	6,31	0,12	1	163
A3	6,31	0,06	1	176
B1	15,8	0,24	1	268
B2	15,8	0,12	1	216
B3	15,8	0,06	1	340
C1	15,8	0,24	7	205
C2	15,8	0,12	7	188
C3	15,8	0,06	7	270
C4	15,8	0,01	7	280

рации 15,8 г  $\text{GeO}_2/100$  г  $\text{H}_2\text{O}$ . Для дальнейшего анализа были использованы гели с этой концентрацией  $\text{GeO}_2$ . Было показано, что увеличение времени пропитки с одного до семи дней (серии образцов В и С) приводит к уменьшению удельной поверхности с 340 до 270  $\text{м}^2/\text{г}$ , однако это сопровождалось увеличением однородности распределения иона-допанта в объеме аэрогеля (рис. 2 з).

Изменение концентрации празеодима в пропиточном растворе в два и четыре раза не ведет к пропорциональному уменьшению содержания празеодима в итоговом аэрогеле. Среднее значение соотношения ионов  $\text{Pr}/\text{Ge}$  достигает некоего предельного значения  $\sim 0,1$  еще при концентрации нитрата празеодима в пропиточном растворе 0,06 М, а при пропитке более концентрированными растворами формируются локальные области с увеличенным содержанием допанта. При использовании пропиточного раствора с концентрацией 0,01 М, празеодим практически не входил в матрицу; его содержание, определенное методом EDX, составило 0,1—0,6 ат. %, что лежит на границе чувствительности метода.

Для определения наличия остатков растворителей и присутствия молекул воды, которые могли бы влиять на люминесцентные свойства материала, а также для того, чтобы определить, в каком состоянии ионы празеодима входят в состав аэрогелей, был использован метод ИК-спектроскопии. На ИК-спектрах допированных аэрогелей (рис. 3) наблюдается увеличение интенсивностей колебаний молекул воды при 1650  $\text{см}^{-1}$  [23] и полос колебаний ДМСО при 1318, 1015 и 945  $\text{см}^{-1}$  [24] по сравнению с недопированным аэрогелем. Также на ИК-спектрах видно, что относительно других полос в образцах, подвергнутых пропитке, уменьшается интенсивность колебаний  $\text{NH}_4^+$  при 1430  $\text{см}^{-1}$  [25] при увеличении концентрации  $\text{Pr}^{3+}$  в пропиточном растворе, что может свидетельствовать о ионном обмене  $\text{NH}_4^+$  на  $\text{Pr}^{3+}$ . Интенсивные

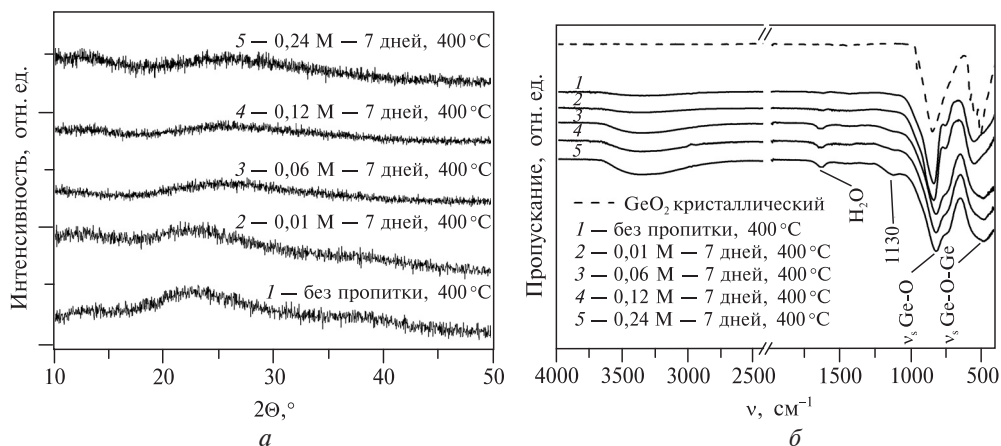
**Рис. 3.** Сравнение ИК-спектров образцов аэрогелей с различной концентрацией  $[\text{Pr}^{3+}]$  в пропиточном растворе до отжига, время пропитки семь дней, М:  
1 — без пропитки; 2 — 0,01; 3 — 0,06; 4 — 0,12; 5 — 0,24



полосы поглощения при  $755$  и  $465 \text{ см}^{-1}$ , которые присутствуют на спектрах образцов, полученных как с использованием пропитки, так и без нее относятся к колебаниям структуры германата [26]. Незначительное изменение формы этих полос также согласуется с тем, что, хотя введение празеодима и влияет на параметры кристаллической решетки аэрогеля  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{Ge}_7\text{O}_{16})(\text{H}_2\text{O})_x$ , однако не изменяет его фазового состава.

Ранее нами было показано [16], что разложение аэрогеля  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{Ge}_7\text{O}_{16})(\text{H}_2\text{O})_x$  до аморфного  $\text{GeO}_2$  идет через промежуточную стадию образования  $(\text{NH}_4)_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  и заканчивается при  $400^\circ\text{C}$ , а кристаллизация аморфного  $\text{GeO}_2$  протекает вплоть до  $800^\circ\text{C}$ . Поэтому в качестве температур отжига допированных образцов также были выбраны  $400$  и  $800^\circ\text{C}$ . Рентгенофазовый анализ подтвердил, что отжиг при  $400^\circ\text{C}$  приводит к образованию полностью рентгеноаморфного продукта (рис. 4а).

Методом ИК-спектроскопии (рис. 4б) удалось определить, что в полученных после отжига при  $400^\circ\text{C}$  образцах происходит удаление остатков растворителя ДМСО, а также ионов  $\text{NH}_4^+$ . Отсутствие полос колебаний  $\text{NH}_4^+$  при  $1620 \text{ см}^{-1}$  подтверждает, что при этой температуре разложение германата аммония завершается. Наиболее интенсивные полосы поглощения в спектрах аэрогелей близки к полосам кристаллического  $\text{GeO}_2$ . Однако, в отличие от



**Рис. 4.** Результаты, полученные после отжига при  $400^\circ\text{C}$  аэрогелей, подготовленных пропиткой (семь дней) раствором празеодима с различной концентрацией,  $[\text{Pr}^{3+}]$  М:  
а — дифрактограмма: без пропитки (1), 0,01 (2), 0,06 (3), 0,12 (4), 0,24 (5), б — ИК-спектры:  $\text{GeO}_2$  кристаллический (0), остальные полосы имеют такие же концентрации

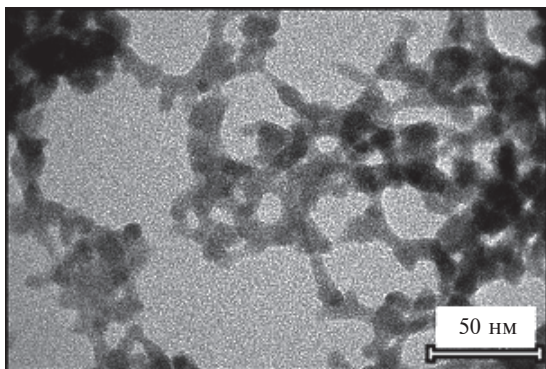


Рис. 5. Микрофотография образца С3 после отжига при 400 °С

образцов аэрогелей до отжига, после нагревания до 400 °С влияние пропитки на изменение спектров образцов более выражено. В образцах с  $\text{Pr}^{3+}$  при увеличении концентрации использованного для пропитки раствора растет интенсивность колебаний  $\text{OH}^-$  в диапазоне 2700—3700  $\text{cm}^{-1}$  и колебаний  $\text{H}_2\text{O}$  при 1650  $\text{cm}^{-1}$ , что может быть связано с координацией  $\text{OH}^-$ -групп ионами  $\text{Pr}^{3+}$ . Также после пропитки происходит смещение полос поглощения, соответствующих симметричным колебаниям связей  $\text{Ge}-\text{O}$ , с 850 до 825  $\text{cm}^{-1}$ , а полоса в районе 480—600  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующая симметричным колебаниям  $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$  [27], меняет форму, что может свидетельствовать о взаимодействии празеодима с германием [28]. Причина появления полосы в области 1130  $\text{cm}^{-1}$ , интенсивность которой возрастает с увеличением концентрации празеодима в пропитывающем растворе, может быть связана как с появлением  $\text{SO}_4^{2-}$ -групп, образующихся при разложении ДМСО, так и вследствие ослабления связей  $\text{Ge}-\text{O}$  в присутствии  $\text{Pr}^{3+}$ . Несмотря на отжиг при 400 °С, низкая скорость нагрева 1,5 °/мин позволила избежать разрастания частиц и сохранить пористую структуру, о чем свидетельствуют данные ПЭМ (рис. 5).

При отжиге при 800 °С наряду с образованием оксида германия наблюдается формирование второй фазы (рис. 6). Несмотря на то, что индексация второй фазы затруднена из-за малого количества пиков и их большого уширения, наиболее вероятно, что она соответствует составу  $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Таким образом установлено, что повышение температуры, необходимое для получения кристаллического продукта, приводит к взаимодействию германия и празеодима и получение

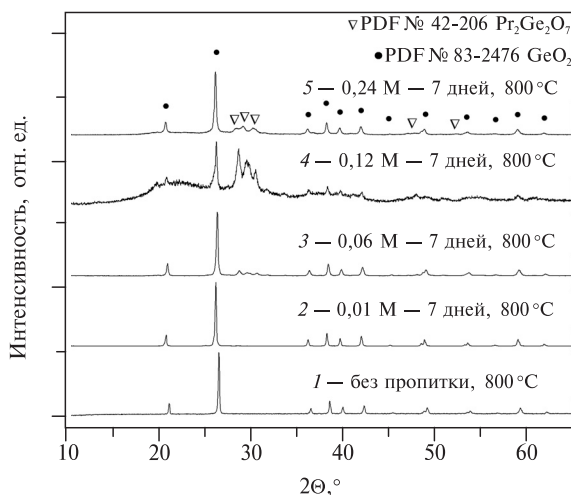
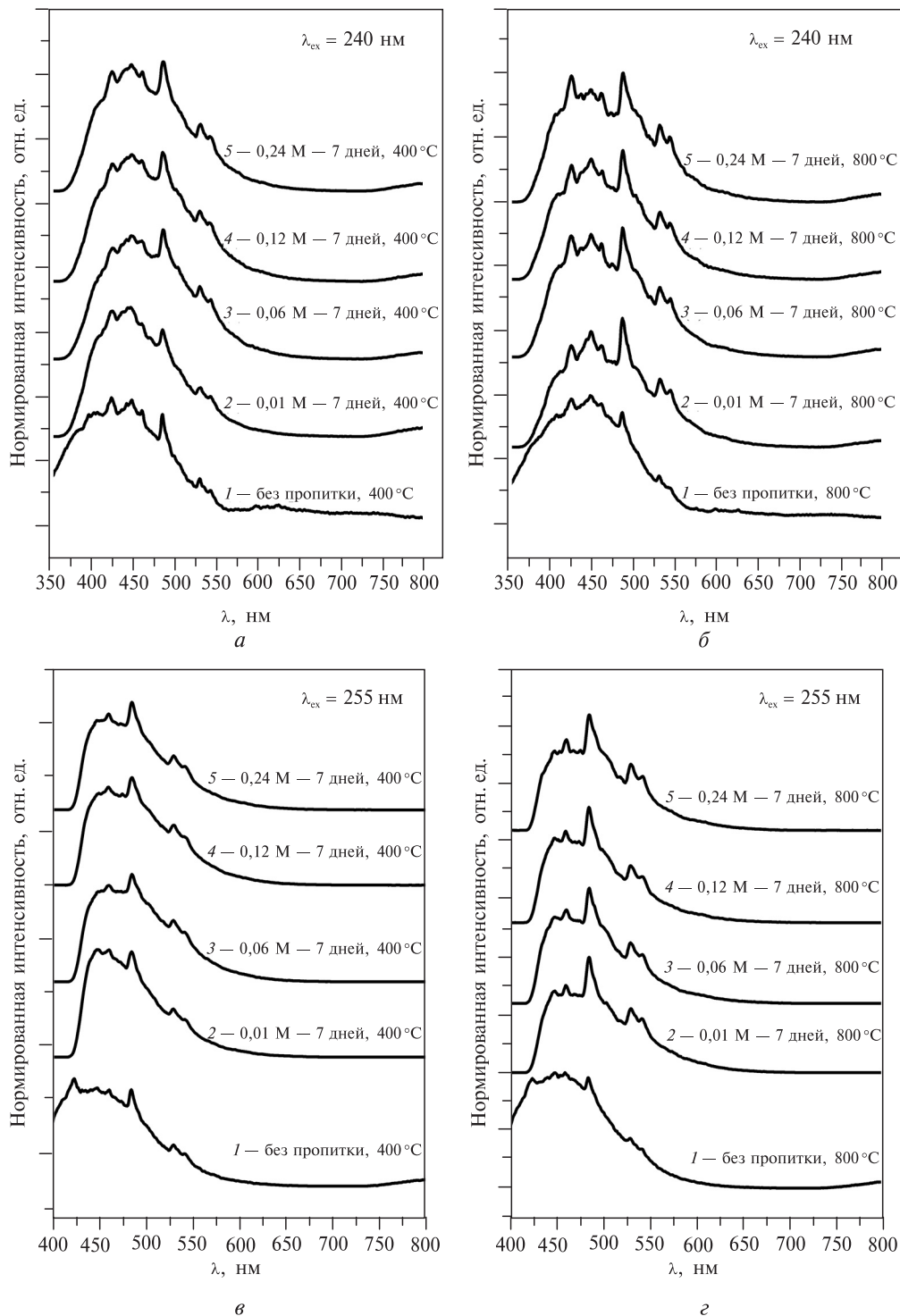


Рис. 6. Дифрактограммы аэрогелей, полученных пропиткой (семь дней) раствором празеодима различной концентрации, после отжига при 800 °С

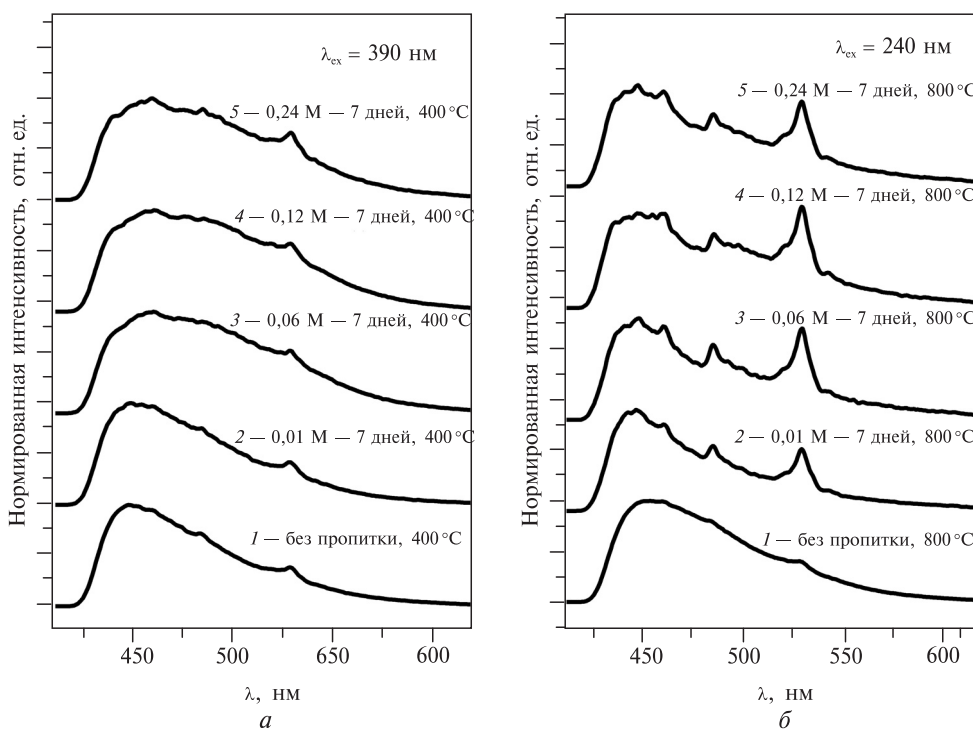


**Рис. 7.** Спектры фотолюминесценции аэрогелей, отожженных при температуре (°C) и полученные при возбуждении  $\lambda_{ex}$ , нм:  
*a* — 400 °C, 240 нм; *б* — 800 °C, 240 нм; *в* — 400 °C, 255 нм; *г* — 800 °C, 255 нм (аэрогели получены при  $[Pr^{3+}]$ , М: 1 — без пропитки; 2 — 0,01; 3 — 0,06; 4 — 0,12; 5 — 0,24)

однофазного  $\text{GeO}_2:\text{Pr}^{3+}$  предложенным методом невозможно. Тем не менее для всех синтезированных образцов были изучены люминесцентные свойства.

Спектры фотолюминесценции аэрогелей, отожженных при 400 и 800 °С, были зарегистрированы при возбуждении излучением с длинами волн 240, 255 и 390 нм, что соответствовало наиболее интенсивным полосам на спектрах возбуждения. Сравнение положения основных полос испускания образцов, полученных с пропиткой раствором празеодима и без нее, и отожженных как при 400 °С, так и 800 °С при возбуждении  $\lambda_{\text{ex}} = 240$  и 255 нм (рис. 7) свидетельствует, что вне зависимости от условий синтеза характер люминесценции в данном случае полностью определяется матрицей оксида германия. Интенсивное излучение в синей области спектра (420—490 нм) обычно связывают с комбинацией электронов и дырок, возникающих из кислородных вакансий, выступающих в качестве донорных центров, и германиево-кислородных вакансий (протяженных дефектов), действующих в качестве акцепторов [29]. Зеленую люминесценцию (525—575 нм), как правило, ассоциируют с центрами кислородных вакансий [30, 31].

Однако на спектрах люминесценции, зарегистрированных при возбуждении  $\lambda_{\text{ex}} = 390$  нм (рис. 8), для образцов, отожженных при 800 °С, наблюдается появление слабо интенсивной полосы в области 460 нм, характерной для ионов празеодима в германатных матрицах [32]. Присутствие ионов празеодима также оказало влияние на собственную люминесценцию матрицы  $\text{GeO}_2$ : значительно возросла интенсивность зеленой люминесценции. При этом интенсивность полосы при 530 нм стала сопоставима с интенсивностью полосы при 448 нм.



**Рис. 8.** Спектры фотолюминесценции аэрогелей, отожженных при температуре (°С) и полученные при возбуждении  $\lambda_{\text{ex}} = 390$  нм:

*a* — 400 °С; *б* — 800 °С [ $\text{Pr}^{3+}$ , М: 1 — без пропитки; 2 — 0,01; 3 — 0,06; 4 — 0,12; 5 — 0,24)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые была разработана методика синтеза GeO<sub>2</sub>-аэрогелей, легированных празеодимом. Предложенная методика введения иона-допанта — пропитка гидрогеля раствором нитрата РЗЭ в ДМСО до СК-сушки — показала себя простой в исполнении, но имеет ряд ограничений. Варьирование содержания иона-допанта в матрице при сохранении равномерности распределения по объему возможно в очень узком диапазоне. Наилучшие результаты достигаются при концентрации GeO<sub>2</sub> в исходном лиогеле 15,8 г/100 г H<sub>2</sub>O и пропитки 0,06 М раствором нитрата празеодима в течение 7 дней. Установлено, что легирование празеодимом приводит к увеличению интенсивности зеленой люминесценции GeO<sub>2</sub> аэрогелей при возбуждении излучением с длиной волны 390 нм.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10182, <https://rscf.ru/project/22-73-10182/>.

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yorov K.E., Kottsov S.Y., Baranchikov A.E., Boytsova O.V., Kiskin M.A., Varaksina E.A., Kopitsa G.P., Lermontov S., Sidorov A.A., Pipich V., et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. Vol. 92. No 2. P. 304. DOI: 10.1007/s10971-019-04958-9
2. Lermontov S.A., Malkova A.N., Sipyagina N.A., Straumal E.A., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2017. Vol. 84. No 3. P. 377. DOI: 10.1007/s10971-017-4429-5
3. Gao B., Ma Y., Mei J., Lu S., Ren L. // Chem. Eng. J. 2018. Vol. 331. No September 2017. P. 597. DOI: 10.1016/j.cej.2017.09.005
4. Alattar A.M., Mohammed R.A., Alwazzan M.J., Twej W.A.A. // Opt. Mater. (Amst). 2021. Vol. 118. No April. P. 111274. DOI: 10.1016/j.optmat.2021.111274
5. Allison S.W., Baker E.S., Lynch K.J., Sabri F. // Radiat. Phys. Chem. 2017. Vol. 135. No December 2016. P. 88. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2017.01.045
6. He Z., Liang X., Xiang W. // Chem. Eng. J. 2022. Vol. 427. No March 2021. P. 130964. DOI: 10.1016/j.cej.2021.130964
7. 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
8. Trukhin A., Kink M., Maksimov Y., Jansons J., Kink R. // J. Non. Cryst. Solids. 2006. Vol. 352. No 2. P. 160. DOI: 10.1016/j.jnoncrsol.2005.11.027
9. Endo I., Onouchi N., Yamaguchi H., Shimbori A., Matsumoto S. // Opt. Mater. (Amst). 2006. Vol. 28. No 6—7. P. 8792. DOI: 10.1016/j.optmat.2005.09.050
10. 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
11. Zhang L., Chen G., Chen B., Liu T., Mei Y., Luo X. // Mater. Lett. 2013. Vol. 104. P. 41—43. DOI: 10.1016/j.matlet.2013.04.012
12. Chen G., Chen B., Liu T., Mei Y., Ren H., Bi Y., Luo X., Zhang L. // J. Non. Cryst. Solids. 2012. Vol. 358. No 23. P. 3322. DOI: 10.1016/j.jnoncrsol.2012.08.028
13. Baranchikov A.E., Kopitsa G.P., Yorov K.E., Sipyagina N.A., Lermontov S.A., Pavlova A.A., Kottsov S.Y., Garamus V.M., Ryukhtin V., Ivanov V.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. No 6. P. 874. DOI: 10.1134/S003602362106005X
14. Jing-Feng Y., Qi-Hua W., Ting-Mei W. // J. Inorg. Mater. 2018. Vol. 33. No 3. P. 259. DOI: 10.15541/jim20170180
15. Патент РФ № 2796091 С1. 2023.

16. Veselova V.O., Khvoshchevskaya D.A., Golodukhina S. V., Kottsov S.Yu., Gajtko O.M. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2024. DOI: 10.1016/j.micromeso.2024.113282.
17. Grandi S., Mustarelli P., Magistris A., Gallorini M., Rizzio E. // *J. Non. Cryst. Solids.* 2002. Vol. 303. No 2. P. 208. DOI: 10.1016/S0022-3093(01)01216-9
18. Yarov K.E., Baranchikov A.E., Kiskin M.A., Sidorov A.A., Ivanov V.K. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2022. Vol. 48. No 2. P. 89. DOI: 10.1134/S1070328422020014
19. Gutzov S., Danchova N., Kirilova R., Petrov V., Yordanova S. // *J. Lumin.* 2017. Vol. 183. No Iii. P. 108. DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.11.029
20. Aravind P.R., Shajesh P., Mukundan P., Krishna Pillai P., Warriar K.G.K. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2008. V. 46. No 2. P. 146. DOI: 10.1007/s10971-008-1714-3
21. Shannon R.D. // *Acta Crystallogr. Sect. A.* 1976. Vol. 32. No 5. P. 751. DOI: 10.1107/S0567739476001551
22. Nightingale E.R. // *J. Phys. Chem.* 1959. Vol. 63. No 9. P. 1387. DOI: 10.1021/j150579a011
23. 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
24. Deguchi Y., Kono M., Koizumi Y., Izato Y., Miyake A. // *Org. Process Res. Dev.* 2020. Vol. 24. No 9. P. 1614. DOI: 10.1021/acs.oprd.0c00113
25. Low M.J.D., Matsushita K. // *J. Phys. Chem.* 1969. Vol. 73. No 4. P. 908. DOI: 10.1021/j100724a025
26. Lipinska-Kalita K.E. // *J. Non. Cryst. Solids.* 1990. Vol. 119. № 1. P. 41—48. DOI: 10.1016/0022-3093(90)90239-1
27. Zhang L.Y., Li H., Hu L.L. // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 698. P. 103. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.12.175
28. 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
29. Shinde S.L., Nanda K.K. // *Mater. Lett.* 2013. Vol. 101. P. 5—8. DOI: 10.1016/j.matlet.2013.03.054
30. Nalam P.G., Das D., Tan S., Bhattacharya P., Ramana C.V. // *SSRN.* 2023. Vol. preprint. DOI: 10.2139/ssrn.4460717
31. 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
32. Alimov O., Doroshenko M., Egorysheva A., Gajtko O., Pierpoint K., Shodiev H., Veselova V. // *Opt. Mater. (Amst).* 2022. Vol. 128. No November 2021. P. 112330. DOI: 10.1016/j.optmat.2022.112330

## SYNTHESIS OF PR-DOPED $\text{GeO}_2$ AEROGELS BY IMPREGNATION METHOD

**D.A. Khvoshchevskaya** — IGIC RAS, Moscow, Russia. ORCID 0009-0005-2668-8733.

E-mail: dariakhvoshchevskaya@mail.ru (*for correspondence*)

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

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

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

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

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

An easy-to-implement technique for obtaining REE-doped  $\text{GeO}_2$  aerogels is proposed. Optimal synthesis conditions have been determined to achieve a uniform distribution of

the ion-dopant in the matrix. The effect of praseodymium on the luminescent characteristics of GeO<sub>2</sub> aerogels when excited by radiation with wavelengths of 240, 255 and 390 nm has been established.

**Keywords:** aerogel, germanium oxide, praseodymium, soakage, impregnation, luminescence

## AKNOWLEDGEMENTS

The research was supported by the Russian Science Foundation, project No 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. Yorov K.E., Kottsov S.Y., Baranchikov A.E., Boytsova O.V., Kiskin M.A., Varaksina E.A., Kopitsa G.P., Lermontov S., Sidorov A.A., Pipich V., et al. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2019. Vol. 92. No 2. P. 304. DOI: 10.1007/s10971-019-04958-9
2. Lermontov S.A., Malkova A.N., Sipyagina N.A., Straumal E.A., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2017. Vol. 84. No 3. P. 377. DOI: 10.1007/s10971-017-4429-5
3. Gao B., Ma Y., Mei J., Lu S., Ren L. // *Chem. Eng. J.* 2018. Vol. 331. No September 2017. P. 597. DOI: 10.1016/j.cej.2017.09.005
4. Alattar A.M., Mohammed R.A., Alwazzan M.J., Twej W.A.A. // *Opt. Mater. (Amst.)* 2021. Vol. 118. No April. P. 111274. DOI: 10.1016/j.optmat.2021.111274
5. Allison S.W., Baker E.S., Lynch K.J., Sabri F. // *Radiat. Phys. Chem.* 2017. Vol. 135. No December 2016. P. 88. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2017.01.045
6. He Z., Liang X., Xiang W. // *Chem. Eng. J.* 2022. Vol. 427. No March 2021. P. 130964. DOI: 10.1016/j.cej.2021.130964
7. 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
8. Trukhin A., Kink M., Maksimov Y., Jansons J., Kink R. // *J. Non. Cryst. Solids.* 2006. Vol. 352. No 2. P. 160. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2005.11.027
9. Endo I., Onouchi N., Yamaguchi H., Shimbori A., Matsumoto S. // *Opt. Mater. (Amst.)* 2006. Vol. 28. No 6–7. P. 8792. DOI: 10.1016/j.optmat.2005.09.050
10. 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
11. Zhang L., Chen G., Chen B., Liu T., Mei Y., Luo X. // *Mater. Lett.* 2013. Vol. 104. P. 41–43. DOI: 10.1016/j.matlet.2013.04.012
12. Chen G., Chen B., Liu T., Mei Y., Ren H., Bi Y., Luo X., Zhang L. // *J. Non. Cryst. Solids.* 2012. Vol. 358. No 23. P. 3322. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.08.028
13. Baranchikov A.E., Kopitsa G.P., Yorov K.E., Sipyagina N.A., Lermontov S.A., Pavlova A.A., Kottsov S.Y., Garamus V.M., Ryukhtin V., Ivanov V.K. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. Vol. 66. No 6. P. 874. DOI: 10.1134/S003602362106005X
14. Jing-Feng Y., Qi-Hua W., Ting-Mei W. // *J. Inorg. Mater.* 2018. Vol. 33. No 3. P. 259. DOI: 10.15541/jim20170180
15. Patent RU No 2796091C1. 2023.
16. Veselova V.O., Khvoshchevskaya D.A., Golodukhina S. V., Kottsov S.Yu., Gajtko O.M. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2024. DOI: 10.1016/j.micromeso.2024.113282.
17. Grandi S., Mustarelli P., Magistris A., Gallorini M., Rizzio E. // *J. Non. Cryst. Solids.* 2002. Vol. 303. No 2. P. 208. DOI: 10.1016/S0022-3093(01)01216-9
18. Yorov K.E., Baranchikov A.E., Kiskin M.A., Sidorov A.A., Ivanov V.K. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2022. Vol. 48. No 2. P. 89. DOI: 10.1134/S1070328422020014
19. Gutzov S., Danchova N., Kirilova R., Petrov V., Yordanova S. // *J. Lumin.* 2017. Vol. 183. No Iii. P. 108. DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.11.029

20. *Aravind P.R., Shajesh P., Mukundan P., Krishna Pillai P., Warriar K.G.K.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2008. Vol. 46. No 2. P. 146. DOI: 10.1007/s10971-008-1714-3
  21. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr. Sect. A. 1976. Vol. 32. No 5. P. 751. DOI: 10.1107/S0567739476001551
  22. *Nightingale E.R.* // J. Phys. Chem. 1959. Vol. 63. No 9. P. 1381. DOI: 10.1021/j150579a011
  23. *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
  24. *Deguchi Y., Kono M., Koizumi Y., Izato Y., Miyake A.* // Org. Process Res. Dev. 2020. Vol. 24. No 9. P. 1614. DOI: 10.1021/acs.oprd.0c00113
  25. *Low M.J.D., Matsushita K.* // J. Phys. Chem. 1969. Vol. 73. No 4. P. 908. DOI: 10.1021/j100724a025
  26. *Lipinska-Kalita K.E.* // J. Non.Cryst.Solids. 1990. Vol. 119. No 1. P. 41. DOI: 10.1016/0022-3093(90)90239-1
  27. *Zhang L.Y., Li H., Hu L.L.* // J. Alloys Compd. 2017. Vol. 698. P. 103. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.12.175
  28. *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
  29. *Shinde S.L., Nanda K.K.* // Mater. Lett. 2013. Vol. 101. P. 5. DOI: 10.1016/j.matlet.2013.03.054
  30. *Nalam P.G., Das D., Tan S., Bhattacharya P., Ramana C. V.* // SSRN. 2023. Vol. preprint. DOI: 10.2139/ssrn.4460717
  31. *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
  32. *Alimov O., Doroshenko M., Egorysheva A., Gajtko O., Pierpoint K., Shodiev H., Veselova V.* // Opt. Mater. (Amst). 2022. Vol. 128. No November 2021. P. 112330. DOI: 10.1016/j.optmat.2022.112330
- 
-