

Таблица 2

Состав осадков (масс. %), выделяемых из ОРВ

Оксид	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	FeO
Раствор первичного выщелачивания	0,51	0,42	0,59	3,99	0,42	87,47	6,60
Раствор восстановительного выщелачивания (восстановитель — гидразин)	—	—	—	3,36	—	86,27	10,37
Раствор восстановительного выщелачивания (восстановитель — древесные опилки)	—	—	—	3,66	—	84,66	11,68

Таким образом, проведенные исследования позволяют предложить схему переработки ОВК [3], включающую:

- измельчение ОВК;
- поэтапное выщелачивание ОВК;
- переработку твердых остатков после выщелачивания;
- переработку растворов выщелачивания и выделение ванадийсодержащих компонентов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Безруков И. Я., Кляйн С. Э. // Химия твердого тела и новые материалы: Сб. докл. Всерос. конф., Екатеринбург, 14—18 окт. 1996 г. Екатеринбург, 1996. Т. 2. С. 225.
2. Хьюи Дж. Неорганическая химия. М.: Химия, 1987. 366 с.
3. Жарский И. М. и др. // Техника и технология защиты окружающей среды: материалы междунар. науч.-техн. конф. Минск, 2006. С. 99—102.

УДК 535.625+535.376+535.345.61+666.113+666.247

Е. Е. ТРУСОВА, Н. М. БОБКОВА,  
В. С. ГУРИН

## ХРОМОФОРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ, ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ ЦЕРИЯ И ТИТАНА

В области физики и химии оптических материалов большое внимание уделяется исследованиям формирования и свойств хромофорных центров (центров окраски), образованных оксидами редкоземельных и переходных металлов, диспергированных в неорганических стеклянных матрицах. Интерес к таким материалам связан с их перспективными свойствами и с возможностью создания на их основе элементов оптоэлектронных устройств. Одним из интересных вариантов оптических материалов, находящихся применение при производстве светофильтров и колб для ламп накаливания (в частности, автомобильных и люминесцентных), являются стекла, допированные соединениями церия и титана, обуславливающими поглощение света в ближней УФ- и видимой областях.

$\text{CeO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  используются в стекольной промышленности как активаторы окрашивания, поскольку придают окраску стеклам в желто-оранжевой части спектра и обеспечивают высокую стабильность колориметрических характеристик. Впервые такие стекла были синтезированы в 1919 г. Тейлором; появление желтой окраски в них объяснялось образованием цератов титана, но состав последних установлен не был. Исследования различных типов стекол (фосфатных, силикатных, боратных), окрашенных оксидами церия и титана, выполнялись также для имитации драгоценных камней (топазов и цитринов) и в производстве сортовой посуды [1, 2]. Известны работы о получении тонких пленок и золь-гель материалов, формируемых при совместном введении  $\text{CeO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  [3, 4]. Сведения о природе окрашивания и о составе формирующихся центров окраски ограничены и носят противоречивый характер. Так, в работах указывается на образование соединений типа  $\text{CeTiO}_3$ ,  $\text{CeTiO}_5$  или  $\text{Ce}(\text{TiSiO}_2)_2$  [5],  $\text{Ce}(\text{III})$ — $\text{Ti}(\text{IV})$ -комплексов [6]. Предполагается, что оптические свойства таких стекол могут быть обусловлены суммарным поглощением ионами церия и титана в различных степенях окисления ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$ ) [7].

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию силикатных стекол, представляющих промышленный интерес, в которых хромофорные центры сформированы при участии  $\text{CeO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ . Особенностью изучаемой системы является то, что при высоких температурах синтеза стекол церий и титан в кислородных соединениях могут менять степени окисления, оксиды взаимодействуют между собой, а результат взаимодействия зависит от газовой среды и свойств самой стеклянной матрицы.

## МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ СТЕКОЛ

Использована стеклянная матрица на основе алюмосиликатной барий-стронциевой стеклообразующей системы  $\text{SiO}_2$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{MgO}$ — $\text{CaO}$ — $\text{BaO}$ — $\text{SrO}$ — $\text{Na}_2\text{O}$ — $\text{K}_2\text{O}$ — $\text{Li}_2\text{O}$  и установлен интервал концентраций  $\text{CeO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ , при которых образуются однородные и стабильные стекла (таблица).

Колориметрические характеристики исследуемых стекол

Номер образца	Мольное соотношение $\text{CeO}_2 : \text{TiO}_2$	Координаты цветности		Чистота цвета, %	Доминирующая длина волны*, нм	Цветовой тон
		X	Y			
1	1 : 0	0,3610	0,4547	40	560	Светло-желтый
2	1 : 1,0	0,4048	0,4612	50	570	Желтый
3	1 : 3,3	0,4061	0,4642	50	570	Желтый
4	1 : 3,9	0,4326	0,4223	50	574	Желтый
5	1 : 5,0	0,4334	0,4476	65	576	Желтый
6	1 : 5,6	0,4395	0,4519	70	578	Желтый
7	1 : 6,5	0,5078	0,4658	93	584	Оранжевый
8	1 : 10,0	0,5378	0,4295	93	584	Янтарный

\* Длина волны монохроматического света, который после смешения в соответствующем соотношении с определенным белым светом дает цветовой тон, указанный в таблице.

Синтез стекол осуществляли в фарфоровых тиглях в газовой печи при максимальной температуре 1450 °С. В результате синтеза была получена серия образцов стекол желто-оранжевого цвета, равномерно окрашенных по всему объему (толщина образцов — до нескольких сантиметров).

Для исследования образующихся хромофорных центров в стеклянных матрицах были использованы методы оптической спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), фотолюминесценции, метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Фазовый состав материалов, образующихся из  $\text{CeO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  вне стеклянной матрицы, исследовали рентгенографически и методом дифференциального термического анализа (ДТА).

Оптическое поглощение измеряли на спектрофотометре МС 122 для образцов толщиной  $0,4 \pm 0,1$  мм в интервале длин волн 300—780 нм. РФЭС-спектры были получены на спектрометре ЭС 2401 с использованием  $\text{MgK}_\alpha$  излучения (1253,6 эВ), спектры фотолюминесценции — на спектрофотометре Fluoromax-2 ( $\lambda_{\text{возб}} = 325$  нм). В последнем случае для спектров сложной формы производили разложение на ряд гауссовых компонент. Спектры ЭПР-образцов стекол регистрировали на радиоспектрометре ERS-220 в X-диапазоне (9,45 ГГц). ДТА выполняли на приборе NETZCH STA 499 C в температурном интервале до 1500 °С.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Оптические свойства.** Спектры пропускания стекол, допированных оксидами церия и титана (рис. 1), имеют четко выраженный край поглощения, положение которого с изменением соотношения  $\text{CeO}_2 : \text{TiO}_2$  смещается в длинноволновую область спектра от 300 до 450 нм. Характерной особенностью спектров пропускания этой серии образцов является достаточно четко выраженный край полосы пропускания и высокая прозрачность в длинноволновой (видимой) части спектра. Характерные максимумы, отвечающие отдельным ионам ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$ ) не наблюдаются.

В то же время согласно [8, 9] иону  $\text{Ti}^{3+}$  в титансодержащих стеклах присуща широкая полоса поглощения с максимумом 595 нм и выраженным плечом в области 660—770 нм. Наличие такого длинноволнового поглощения указано также в работах [10, 11] для стекол разных типов.

В исследованиях Се-содержащих стекол в [12, 13] указаны характерные полосы поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  в области 250—400 нм, однако из-за сильного перекрывания спектров поглощения  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  идентифицировать определенное валентное состояние ионов церия в данном случае невозможно.

Таким образом, весьма вероятно, что в формировании хромофорных центров в исследуемых стеклах могут принимать участие атомы церия в разных валентных состояниях ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ), а также атомы титана в валентном состоянии  $\text{Ti}^{4+}$ . Участие атомов в разных состояниях подтверждается довольно широким диапазоном колориметрических характеристик стекол (таблица). Их определение производили с использованием системы трехцветных координат МКО (рис. 2) по методике [14].

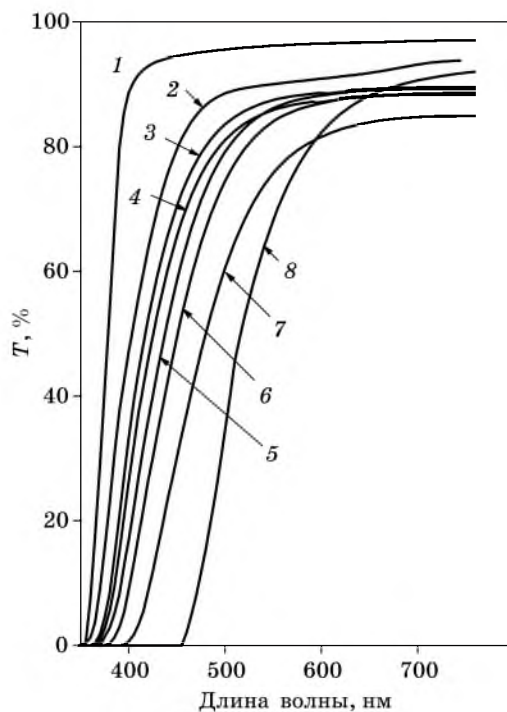


Рис. 1. Спектры оптического пропускания стекол при различном молярном соотношении  $\text{CeO}_2 : \text{TiO}_2$  (№ согласно таблице)

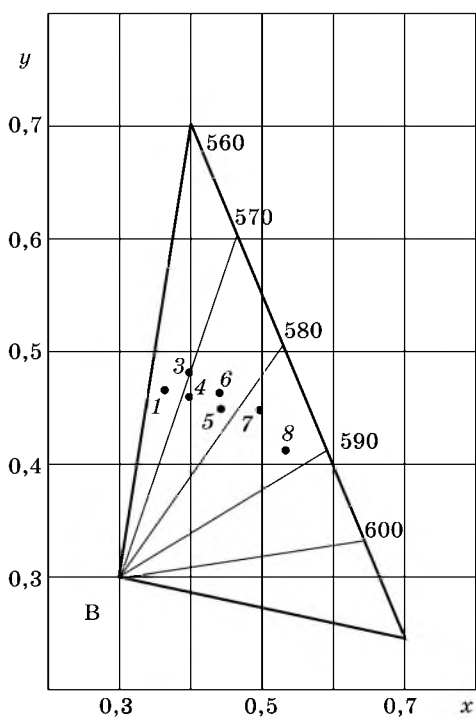


Рис. 2. Область церий-титансодержащих стекол на цветовом треугольнике (№ согласно таблице)

**РФЭС.** Присутствие атомов церия в разных валентных состояниях ( $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$ ) следует из сравнения РФЭ-спектров изученного стекла и других Се-содержащих материалов [15], но четырехвалентный церий присутствует в большей концентрации (рис. 3).

Титан присутствует в основном в виде  $\text{Ti}^{4+}$  [16]. Обращает внимание существенно несимметричный спектр состояний кремния, что свидетельствует о сложной структуре силикатов в стеклянной матрице, однако методикой ИК-спектроскопии образование силикатов церия и титана обнаружено не было. В то же время широкий и симметричный РФЭ-спектр кислорода свидетельствует о том, что доля оксидов с низкими степенями окисления (например,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) в стеклах невелика.

**Фотолюминесценция и ЭПР.** Фотолюминесценция редкоземельных элементов и переходных металлов осуществляется вследствие переходов  $nf$ - и  $nd$ -электронов соответственно и дает важную информацию об их состоянии. Для  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  имеет место поглощение в УФ-области и выраженная люминесценция, характеристики которой существенно зависят от окружения ионов (переходы из  $4f$ - и  $5d$ -состояний при возбуждении). В рассматриваемых стеклах фотолюминесценция наблюдалась в спектральной области, соответствующей этим ионам, в то время как в области длин волн более 600 нм, в которой проявлялись бы ионы  $\text{Ti}^{3+}$  [17], заметных сигналов не было отмечено.

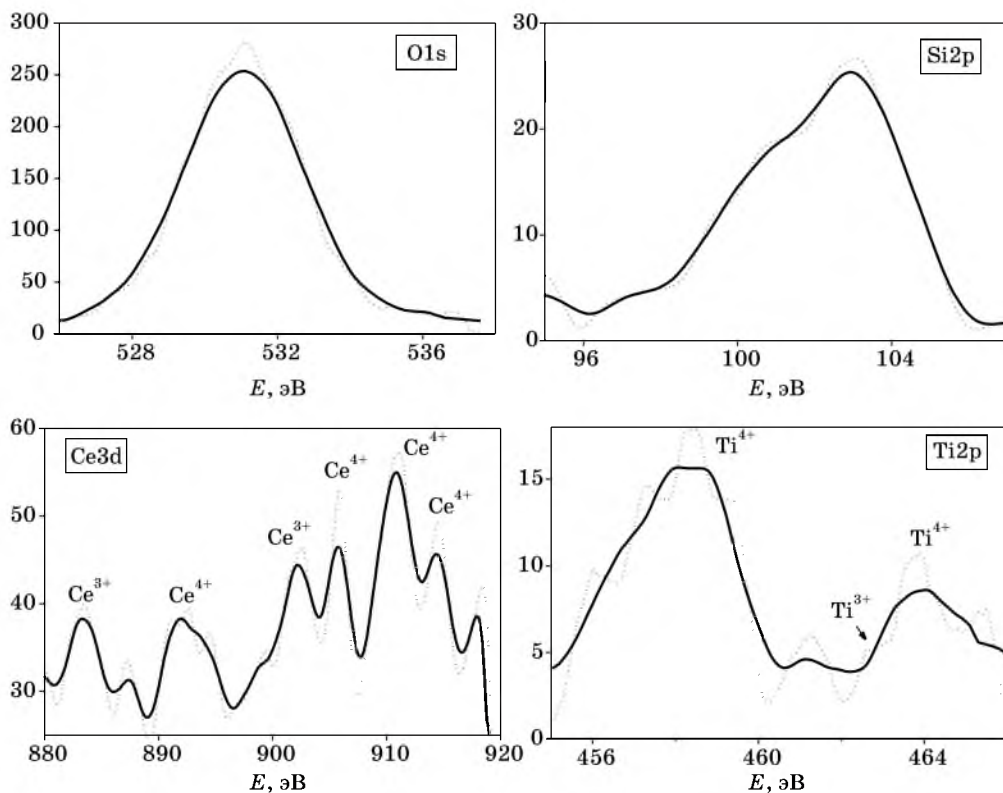


Рис. 3. Рентгенофотоэлектронные спектры основных уровней  
O 1s, Si 2p, Ce 3d, Ti 2p для стекла  
с молярным соотношением  $\text{CeO}_2 : \text{TiO}_2 = 1 : 6,5$

На рис. 4 представлены спектры фотолюминесценции серии стекол с разным соотношением  $\text{CeO}_2 : \text{TiO}_2$  (для разложения спектров использовались гауссовы компоненты разной ширины, поскольку составляющие могут относиться к разным электронным переходам). Спектры довольно сходны при разном соотношении  $\text{CeO}_2 : \text{TiO}_2$  от 1 : 3 до 1 : 10, что свидетельствует о близком механизме возникновения фотолюминесценции и не дает оснований отнести наблюдаемые сигналы к люминесценции ионов церия и ионов титана в совокупности. Можно выделить две широкие полосы, максимумы которых расположены около 460 и 550 нм, и третью полосу с максимумом около 530 нм для стекол с молярным соотношением  $\text{CeO}_2 : \text{TiO}_2$  более 1,0 : 3,9. При низком содержании  $\text{TiO}_2$  (1 : 3,0 и 1 : 3,9) наличие средней полосы нельзя полностью исключить, но основной вклад вносят полосы от двух состояний ионов церия. Средняя полоса может быть связана именно с центрами, образованными при участии обоих оксидов  $\text{CeO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ , и она превалирует для стекол с соотношением  $\text{CeO}_2 : \text{TiO}_2 = 1 : 6,5$ .

ЭПР-исследования данной серии стекол не подтверждают формирование низших степеней окисления титана и церия, и наблюдаются только лишь

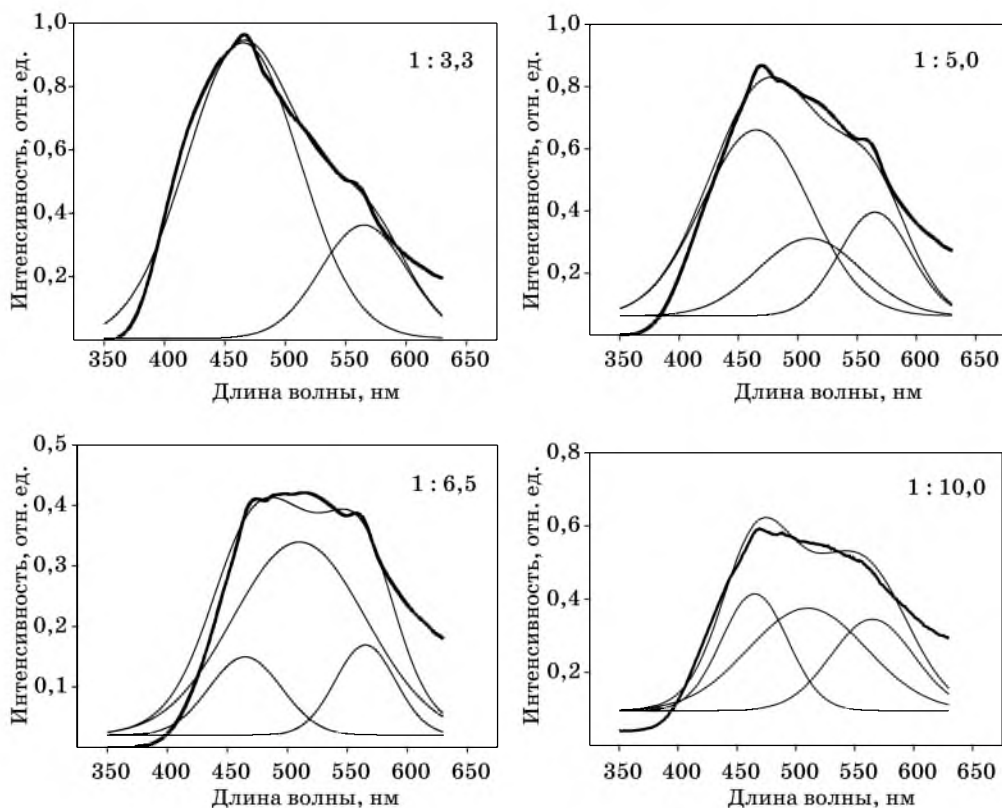


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции и их разложение на гауссовы компоненты для стекол с различным молярным соотношением  $\text{CeO}_2 : \text{TiO}_2$

сигналы с  $g > 2,0033$ , относимые к образованию кислородных дефектов ( $F$ -центры, нестиковый кислород в матрице стекла), характерных для стекол разного состава [19, 20]. В то же время исследование стекла без  $\text{CeO}_2$  достаточно надежно указывает на образование ионов  $\text{Ti}^{3+}$  (электронная конфигурация  $3d^1$ ).

Таким образом, на основании данных оптической, электронной и ЭПР-спектроскопии было установлено, что основной вклад в формирование хромофорных центров в стеклах вносят атомы церия и титана в четырехвалентном состоянии. Наблюдаемые оптические свойства стекол при варьировании соотношения  $\text{CeO}_2 : \text{TiO}_2$  можно отнести к центрам, включающим атомы обоих элементов. При высокотемпературном спекании оксидов  $\text{CeO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  без стеклянной матрицы на воздухе возможно образование соединений в системе  $\text{Ce-Ti-O}$ , состав которых весьма чувствителен к условиям спекания [21, 22]. Формирование метастабильной фазы было подтверждено методом ДСК для смеси оксидов в виде резкого эндоэффекта около  $1400^\circ\text{C}$ , в то время как индивидуальные  $\text{CeO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  в этом интервале температур стабильны и не плавятся.

## ВЫВОДЫ

В силикатных стеклах, допированных оксидами церия и титана, образуются хромофорные центры, которые могут быть отнесены к формированию нанофаз системы Ce—Ti—O переменного состава. Основной вклад в образование центров окраски оказывают атомы церия и титана в валентном состоянии +4. При этом хромофорные центры локализованы в матрице стекла, которая обеспечивает их высокую стабильность. Соотношение количеств  $\text{CeO}_2$  :  $\text{TiO}_2$  является эффективным средством контроля цветовых характеристик стекол, представляющих интерес для изготовления УФ-обрезающих светофильтров и колб ламп накаливания для желто-оранжевого освещения.

Авторы выражают благодарность Е. А. Тявловской, Г. К. Глушонку, К. А. Селевичу за помощь в реализации экспериментальных методик, по которым получены представленные результаты. Работа была частично поддержана грантом Министерства образования Республики Беларусь.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Федорова В. А., Бугров А. И., Черняев В. М. и др. // Стекло и керамика. 1972. № 7. С. 17—18.
2. Юдин Н. А., Федорова В. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. наук. 1972. Т. 8, № 9. С. 17—18.
3. Ghodsi E., Terpehan F. Z. // Phys. status solidi (a). 2006. Vol. 203, № 3. P. 526—533.
4. Liu Z., Guo B., Hong L. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2005. Vol. 66. P. 161—167.
5. Богданова Г. С., Орлова Е. М. // Стекло и керамика. 1958. № 5. С. 20—25.
6. Cerium. A guide to its role in chemical technology / Molycorp, Inc. USA, 1995. 41 p.
7. Xu S., Tang W., Huang W. // J. Non-Cryst. Solids. 1989. Vol. 112. P. 186—189.
8. Батяев И. М., Кобежигов Ю. Г. // Журн. техн. физ. 2003. Т. 73. Вып. 7. С. 93—95.
9. Ходаковская Р. Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов. М., 1978. 288 с.
10. Батяев И. М., Леонов А. В. // Опт. и спектр. 2005. Т. 99. С. 606—608.
11. Дианов Е. М., Лебедев В. Ф., Заворотный Ю. С. // Квант. электрон. 2001. Т. 31. С. 187—188.
12. Карапетян Г. О. // Опт. и спектр. 1957. Т. 3. Вып. 6. С. 641—645.
13. Арбузов В. И., Белянкина Н. Б. // Физ. и хим. стекла. 1990. Т. 16, № 4. С. 593—604.
14. Коцик И., Небрженский И., Фандерлик И. Окрасивание стекла. М., 1983. 211 с.
15. Тетерин Ю. А., Тетерин А. Ю., Лебедев А. М. и др. // Радиохимия. 1998. Т. 40, № 2. С. 96—102.
16. Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. М., 1984. 256 с.
17. Батяев И. М., Клецинов Е. Б. // Опт. и спектр. 1996. Т. 81, № 5. С. 823—826.
18. Прохорова Т. И., Острогина О. М. // Физ. и хим. стекла. 1981. Т. 7, № 6. С. 678—685.
19. Эткинс П., Саймонс М. Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. Москва, 1970. 310 с.
20. Stesmans A., Afanas'ev V. V. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85. P. 3792—3794.
21. Леонов А. И. Высокотемпературная химия кислородных соединений церия. Ленинград, 1969. 201 с.
22. Lejus A. M., Coldberg D., Revcolevschi A. // C. R. Acad. Sci. Paris. 1966. Т. 263. P. 1223—1226.