

Figure – Adsorption capacity of composites toward to methylene blue: 1 – MS0.5, 2 – MS1 and 3 – MS7.

#### REFERENCES

1. Makarchuk, O.V., Dontsova, T.A., Astrelin, I.M. Magnetic nanocomposites as efficient sorption materials for removing dyes from aqueous solutions // Nanoscale research letters, 11:161, 2016.

Я.В. Бакланова, О.А. Липина, Л.Г. Максимова, И.В. Бакланова,  
А.Ю. Чуфаров, А.П. Тютюнник, В.Г. Зубков  
(Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН)

#### **СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{Li}_6A\text{La}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ ( $A = \text{Ca, Sr}$ )**

В настоящее время инфракрасное (ИК) излучение имеет множество различных областей применения, таких как биомедицинские системы, дистанционное зондирование, оптическая связь и др. Соединения со структурой граната, допированные ионами лантаноидов, являются одними из наиболее широко исследуемых материалов для различных оптических приложений. Для тетрагонального граната  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Hf}_2\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$  обнаружена ИК люминесценция, связанная с присутствием следовых количеств гольмия [1]. В данной работе исследованы люминесцентные свойства новых люминофоров ближнего и коротковолнового ИК диапазонов  $\text{Li}_6A\text{La}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$  ( $A = \text{Ca, Sr}$ ) со структурой кубического граната. Поскольку для соединений ниобия характерны низкие значения фононной энергии решетки [2], не превышающие  $800 \text{ cm}^{-1}$ , литиевые гранаты  $\text{Li}_6A\text{La}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$  могут быть

рассмотрены в качестве перспективных люминофоров ближнего и коротковолнового ИК диапазона.

Твердые растворы  $\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) были получены твердофазным методом, при условиях, близких к опубликованным в работе [3]. В качестве исходных реагентов использовали  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ , предварительно отожженные при  $900^\circ\text{C}$  в течение 5 ч.,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ACO}_3$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  с 10% избытком с учетом летучести лития при отжиге. Смесь исходных компонентов, взятых в стехиометрических количествах, отжигали при температуре  $700\text{--}900^\circ\text{C}$  в течение 20 ч. с промежуточным перетиранием на воздухе. Оксиды лантана и неодима содержали следовые примеси гольмия, которые были определены с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой:  $2 \cdot 10^{-6}$  масс.%  $\text{Ho}^{3+}$  в  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $4 \cdot 10^{-4}$  масс.%  $\text{Ho}^{3+}$  в  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Поскольку содержание гольмия в реактиве  $\text{La}_2\text{O}_3$  меньше, чем в  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , то по мере замещения лантана неодимом концентрация  $\text{Ho}^{3+}$  в  $\text{Li}_6\text{ALa}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Ho}_y\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  увеличивается.

Согласно данным рентгеновской дифракции, твердые растворы  $\text{Li}_6\text{ALa}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Ho}_y\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) кристаллизуются в кубической сингонии (пр. гр.  $Ia-3d$ ,  $Z = 8$ ). Структура кубического граната  $\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  состоит из искаженных додекаэдров  $(\text{La}/A)\text{O}_8$  и октаэдров  $\text{NbO}_6$ , атомы Li частично занимают две кристаллографические позиции: тетраэдрическую ( $24d$ ) и искаженную октаэдрическую ( $96h$ ). Катионы лантана и кальция с отношением  $2/3$  к  $1/3$  занимают кристаллографическую позицию ( $24c$ ) с симметрией  $D_2$ .

На спектрах комбинационного рассеяния света соединений  $\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) (рис. 1) линии в диапазоне  $100\text{--}170\text{ cm}^{-1}$  и линию при  $\sim 720\text{ cm}^{-1}$  следует отнести к валентным колебаниям додекаэдров  $(\text{La}/A)\text{O}_8$  и октаэдров  $\text{NbO}_6$ , соответственно, а диапазон между  $300$  и  $600\text{ cm}^{-1}$  приписать как внутренним колебаниям лития, так и деформационным колебаниям в октаэдре  $\text{NbO}_6$ . Внутренние моды октаэдров  $\text{LiO}_6$  проявляются в диапазоне  $200\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ , тогда как внутренние моды тетраэдров  $\text{LiO}_4$  наблюдаются в диапазоне  $350\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ . Поскольку эффективная энергия фононов, вовлеченных преимущественно в процесс мультифононных безызлучательных переходов, равна или ниже энергии самой высокоэнергетичной колебательной моды ( $\sim 720\text{ cm}^{-1}$ ), кубические гранаты  $\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) являются перспективными оптическими матрицами для генерации излучения в ИК диапазоне.

Спектры люминесценции твердых растворов  $\text{Li}_6\text{ALa}_{1.975}\text{Nd}_{0.025}\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Ho}^{3+}$ , зарегистрированные в диапазоне  $1.0\text{--}3.0\text{ мкм}$  при возбуждении лазерным диодом с длиной волны  $808\text{ nm}$ ,

содержат эмиссионные полосы, соответствующие серии  $4f$ – $4f$  переходов в ионах неодима и голмия (рис. 2). Наблюдаемое расщепление линий является следствием различных межуровневых переходов. Линии в диапазоне длин волн 1.0–1.9 мкм связаны с переходами  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ,  ${}^4I_{13/2}$  и  ${}^4I_{15/2}$  в ионе  $Nd^{3+}$ . К переходам  ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$  и  ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_7$  в ионе  $Ho^{3+}$  следует отнести наиболее интенсивные линии с максимумами при 2.1 мкм и 2.7 мкм. Так как ионы голмия содержатся главным образом в исходном реактиве оксида неодима, увеличение концентрации  $Nd^{3+}$  в  $Li_6Ala_{2-x-y}Nd_xHo_yNb_2O_{12}$  приводит к постепенному росту концентрации голмия в образцах. Соответственно, интенсивность излучения увеличивается с содержанием  $Nd^{3+}$  до достижения максимума при  $x = 0.025$  в  $Li_6Ala_{2-x-y}Nd_xHo_yNb_2O_{12}$ . Дальнейшее увеличение концентрации неодима приводит к уменьшению интенсивности люминесценции вследствие концентрационного тушения.

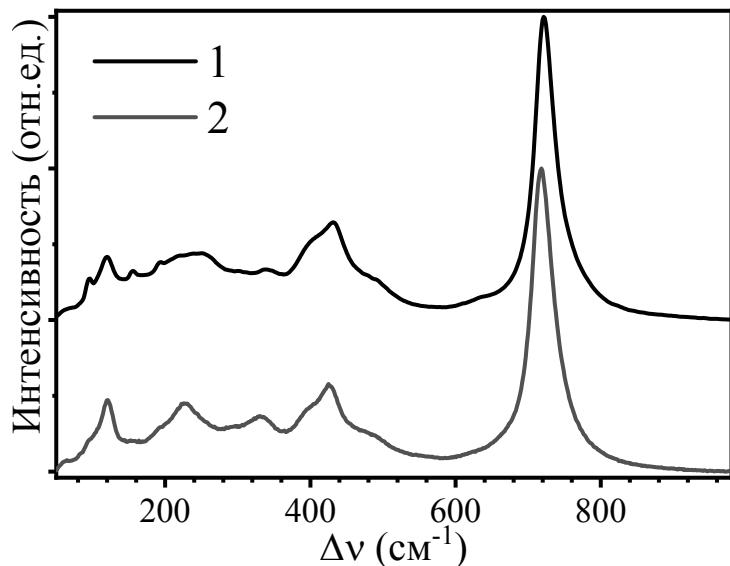


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния света  $Li_6CaLa_2Nb_2O_{12}$  (1)  
 $Li_6SrLa_2Nb_2O_{12}$  (2)

Механизм многоступенчатых процессов переноса энергии, включающий участие ионов  $Nd^{3+}$  в качестве сенсибилизаторов инфракрасной люминесценции ионов  $Ho^{3+}$ , типичен для соединений, dopированных неодимом и голмием [4]. При поглощении излучения лазерного диода с длиной волны 808 нм происходит переход  $Nd^{3+}$  из основного состояния  ${}^4I_{9/2}$  в возбужденное состояние  ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$  с последующим безызлучательным переходом на уровень  ${}^4F_{3/2}$ . Дальнейшие переходы  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ,  ${}^4I_{11/2}$ ,  ${}^4I_{13/2}$  и  ${}^4I_{15/2}$  сопровождаются появлением серии линий в ИК диапазоне с максимумами 1.05 мкм, 1.30 мкм и 1.80 мкм, соответственно. Из-за близости энергии уровней  ${}^4F_{3/2}$  ( $\sim 11450$  см $^{-1}$ ) иона  $Nd^{3+}$

и  $^4I_5$  ( $\sim 11400 \text{ см}^{-1}$ ) иона  $\text{Ho}^{3+}$  часто наблюдается процесс передачи энергии от донора ( $\text{Nd}^{3+}$ ) к акцептору ( $\text{Ho}^{3+}$ ) по схеме:  $^4F_{3/2}(\text{Nd}^{3+}) + ^5I_8(\text{Ho}^{3+}) \rightarrow ^4I_{9/2}(\text{Nd}^{3+}) + ^5I_5(\text{Ho}^{3+})$ . Последующий безызлучательный переход с уровня  $^5I_5$  приводит к заселению нижележащего уровня  $^5I_6$ , с которого происходит переход на  $^5I_7$  состояние, сопровождающийся эмиссией при 2.7 мкм. Наиболее интенсивная линия с максимумом при 2.1 мкм соответствует переходу  $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$  в ионах  $\text{Ho}^{3+}$ .

Таким образом, впервые синтезированы твердые растворы  $\text{Li}_6A\text{La}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ ), исследованы спектрально-люминесцентные свойства и продемонстрирована вероятность использования данных соединений в качестве люминофоров ближнего и коротковолнового ИК диапазона. Показано, что следовые количества ионов гольмия позволяют получить интенсивную эмиссию в коротковолновом ИК диапазоне.

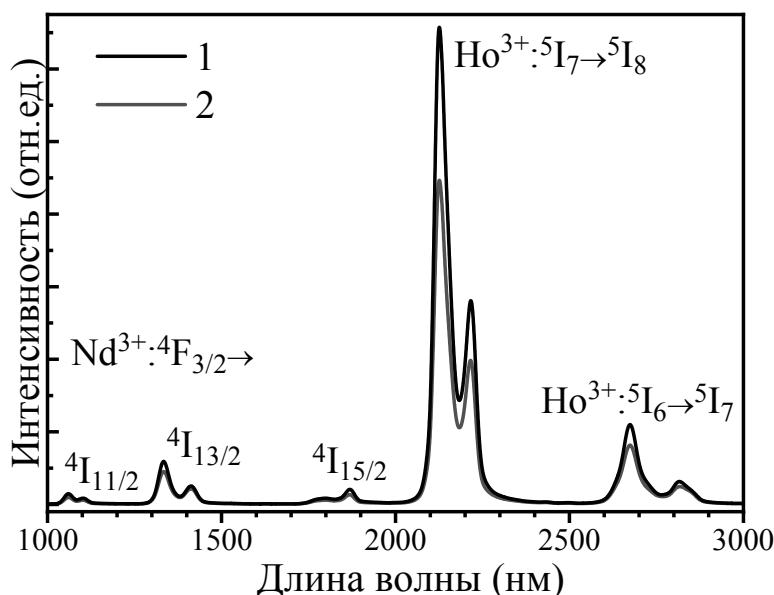


Рис. 2. Спектры люминесценции ( $\lambda_{\text{ex}} = 808 \text{ нм}$ )  
 $\text{Li}_6\text{CaLa}_{1.975}\text{Nd}_{0.025}\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Ho}^{3+}$  (1)  $\text{Li}_6\text{SrLa}_{1.975}\text{Nd}_{0.025}\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Ho}^{3+}$  (2)

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИХТТ УрО РАН. Рентгенографические исследования проведены в ЦКП «Рентгеноструктурный анализ» при ИХТТ УрО РАН. Спектроскопия комбинационного рассеяния выполнена в ЦКП «Состав вещества» при ИВТЭ УрО РАН. Я.В. Бакланова благодарит за поддержку СП-3310.2018.1.

#### ЛИТЕРАТУРА

1  $\text{Nd}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ -codoped garnet-related  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Hf}_2\text{O}_{12}$  phosphor with NIR luminescence / Y.V. Baklanova, O.A. Lipina, L.G. Maksimova, A.P. Tyutyunnik,

- I.I. Leonidov, T. A. Denisova, V.G. Zubkov // Spectrochim. Acta, Part A. – 2017. – Vol. 180. – P. 105–109.
- 2 The luminescence of trigonal bipyramidal  $\text{NbO}_5^{5-}$  and  $\text{TaO}_5^{5-}$ and a comparison with other niobates and tantalates / G. Blasse, M.J.J. Lammers, H.C.G. Verhaar, L.H. Brixner, C.C. Torardi // J. Solid State Chem. – 1985. – Vol. 60. – P. 258–261.
- 3 Dependence of the Li-Ion conductivity and activation energies on the crystal structure and ionic radii in  $\text{Li}_6M\text{La}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  / W.G. Zeier, S. Zhou, B. Lopez-Bermudez, K. Page, B.C. Melot // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2014. – Vol. 6. – P. 10900–10907.
- 4 Dual effects of  $\text{Nd}^{3+}$  in  $\text{Nd}^{3+}/\text{Ho}^{3+}:\text{CaLaGa}_3\text{O}_7$  crystal on 2.86  $\mu\text{m}$  emission / Y. Liu, M. Hu, Y. Wan, Z. You, J. Li, Z. Zhu, C. Tu // J. Lumin. – 2018. – Vol. 201. – P. 143–147.

УДК 620.3; 66.0

С.Б. Баллыев, аспирант, Р.Р. Хабиров, аспирант  
Ф.С. Шарифуллин, профессор, д.т.н.  
(КНИТУ, Россия, Казань)

## ПРИМЕНЕНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ В ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

**Введение.** Согласно национальному законодательству по нанотехнологиям, было определено, что нанотехнология это такая структура частиц с размером не менее 1 нм, используемая для модификации материалов, с новыми свойствами. Нанотехнологию можно охарактеризовать как деятельность на уровне атомов и молекул, которая находит применение в реальном мире. Наночастицы широко используется в коммерческих продуктах в диапазоне от 1 до 100 нм. Нанотехнология привлекает все большее внимание в мире, поскольку широко распространено мнение, что она обладает огромным потенциалом применений новых продуктов. Уникальные и новые свойства наноматериалов привлекли не только ученых и исследователей, но и бизнес-работников, благодаря их огромному экономическому потенциалу. Поэтому интерес использования нанотехнологий в текстильной промышленности на сегодняшний день растет.

Первая работа по нанотехнологиям в текстильной промышленности была проведена Nano-Tex, дочерней американской компанией Burlington Industries. Позже многие текстильные компании начинают вкладывать денежные средства в развитие нанотехнологий. Покрытие