

ОКСИДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ В ОКРАШЕННЫХ СТЕКЛАХ ДЛЯ СИГНАЛЬНЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ ЛАМП

Е.Е. Трусова

Белорусский государственный технологический университет

Среди неорганических материалов оксидные структуры занимают особое место вследствие широкой распространенности в природе и уникальных во многих случаях функциональных свойств. Оксидные соединения и композиты составляют основу керамики, строительных материалов, изделий из стекла и входят в состав многих минералов. В оптических технологиях оксидные матрицы — это силикатные стекла, которые служат для создания оптических элементов и находят разнообразное применение для деталей оптоэлектроники и нелинейной оптики, открывая возможности управления оптическими свойствами за счет регулирования химического состава, как самого стекла, так и дополнительных компонентов. Научный и практический интерес к стеклам обусловлен особыми свойствами самой стеклянной матрицы и формирующимися в них наноструктур в виде частиц металлов, полупроводников, сложных оболочечных частиц. Инкорпорированные в стекло наночастицы принципиально изменяют их свойства, позволяя придавать им новые функциональные параметры. В рамках наших разработок представляют интерес стекла, допированные оксидами переходных и редкоземельных элементов, в результате присутствия которых стекла приобретают требуемые колориметрические характеристики. Стекла электротехнического назначения при этом необходимы для конструкции сигнальных ламп с контролируемым поглощением в видимой области спектра и высокой термостабильностью (рис. 1). В основе получения таких материалов лежат процессы формирования в стеклянной матрице центров окраски нанометрового диапазона и кластерных структур. Сочетание в составах стекол оксидов церия и титана обеспечивает характерное избирательное поглощение света и дает возможность применять их для колб автомобильных ламп ярко-желтой и оранжевой окраски, а также термостабильных светофильтров.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию нового наноструктурированного материала, содержащего стеклообразную фазу, в которой сформированы оксидные наноструктуры системы $\text{CeO}_2\text{—TiO}_2$ с целью получения оптических материалов с заданными колориметрическими характеристиками и физическими свойствами.

Разработаны стеклянные матрицы на основе алюмосиликатной стеклообразующей системы $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—CaO—BaO—SrO—Na}_2\text{O—K}_2\text{O—Li}_2\text{O}$ и показана возможность формирования в этих матрицах наноструктур переменного состава $x\text{CeO}_2 \cdot y\text{TiO}_2$. Синтез стекол осуществлялся в газовой печи при максимальной температуре 1450 °С. Получены равномерно окрашенные стекла, которые по своим физико-техническим свойствам соответствуют цветным стеклам, используемым для изготовления автомобильных ламп.

Характерными особенностями спектров полученных стекол является резкий край оптического поглощения в УФ-области и высокая прозрачность в длинноволновой части спектра. Стекла однородны по цветности. Форма спектров пропускания с изменением соотношения $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ практически не изменяется, но имеет место смещение края поглощения в длинноволновую часть спектра при увеличении содержания TiO_2 (рис. 2). При этом наблюдается закономерное углубление цвета от светло-желтого до оранжевого, показанное на диаграмме в цветовых координатах МКО на рис. 3. В отличие от допирования индивидуальными оксидами церия или титана, свойства Ce—Ti -содержащих стекол в значительной степени определяются их соотношением, нежели концентрацией. Спектральная область их пропускания попадает между поглощением Ce - и Ti -стекол (рис. 2), но свойства Ce—Ti -допированных образцов (кривые 1/3,0-1/10,0) не сводятся к сумме вкладов от стекол, содержащих индивидуальные оксиды (кривые 1/0 и 0/1). Спектры пропускания стекол и, соответственно, их цветовые характеристики контролируются соотношением $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$. Технология их получения легко вписывается в существующие технологии для технических силикатных стекол.

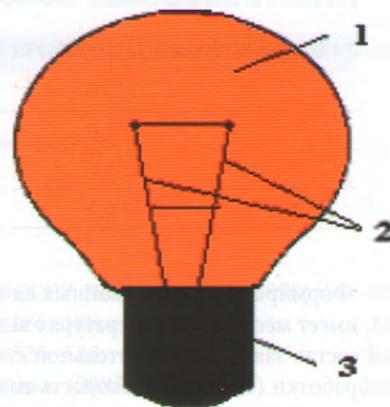


Рис. 1. Схематическое изображение сигнальной лампы накаливания: 1 — колба из окрашенного стекла; 2 — контакты нити накала; 3 — металлический патрон

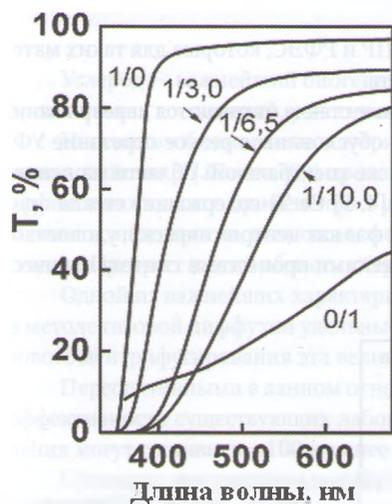


Рис. 2. Спектры пропускания Ce—Ti содержащих стекол при различном молярном соотношении $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$, указанном числами у кривых

Несмотря на то что в большинстве случаев в стеклах, окрашенных ионами металлов (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Nd^{3+} и др.), последние не формируют наночастиц, в исследуемых материалах при участии двух допантов установлено формирование нанометровых образований, состав которых предполагается в форме двойных оксидов переменного состава $\text{Ce}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$, в которых вариация стехиометрии ответственна за изменение оптических свойств в довольно узких пределах (поглощение в коротковолновой части видимой области, обуславливающее желтую и оранжевую окраску). Согласно данным измерений методом малоуглового рассеивания (РМУ) рентгеновского излучения (табл. 1) размер их порядка 10 \AA , причем он увеличивается при увеличении доли TiO_2 , что сопровождается углублением окраски.

Таблица 1. Значения размеров областей неоднородности (R) в стеклах и величин среднего квадрата разности электронной плотности ($\langle \Delta\rho^2 \rangle$) оксидной фазы и стекла по данным РМУ

Молярное соотношение $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ в стеклах	$R, \text{ \AA}$	$\langle \Delta\rho^2 \rangle \cdot 10^4$
0,3/0	7,5	0,5
1/3,0	10,5	2,3
1/5,6	15	6,6
1/6,5	18	7,6

Формирование ряда двойных оксидов в системе $\text{CeO}_2-\text{TiO}_2$ имеет место при температурах выше $1300 \text{ }^\circ\text{C}$, но конечный состав зависит в значительной степени от условий термообработки (атмосфера, скорость нагрева и др.) и от соотношения $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$. В частности, для $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2 = 1$ рентгенографически было установлено, что в условиях варки исследуемых стекол образуется стабильная фаза $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, для $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2 = 2 - \text{Ce}_4\text{Ti}_3\text{O}_{24}$.

Процесс образования нанофаз бинарных оксидов в стеклах существенно отражается на характеристиках их фотолюминесценции (рис. 4). Для ионов Ce^{3+} в разных средах свойственна несимметричная полоса люминесценции с максимумом около 400 нм , подобная той, которая показана на рис. 4, а для исследуемых стекол, допированных только оксидом церия, а для ионов Ti^{3+} наблюдается гораздо более длинноволновая полоса (рис. 4, в).

В Ce-Ti -содержащих стеклах картина совершенно иная (рис. 4, б), что свидетельствует о различном состоянии обоих элементов, которые могут быть в указанных нанофазах. Для церия его можно отнести к смешанному состоянию $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, для титана — Ti^{4+} . Поливалентность церия в стеклах была также установлена методами ЭПР и РФЭС, которые для таких материалов могут быть эффективными средствами контроля и диагностики оптических свойств.

От Ce-Ti -содержащих оптических материалов в других разработках [1–3] исследуемые стекла отличаются перекрытанием более широкого спектрального интервала и большей крутизной кривой пропускания, обуславливая резкое отрезание УФ-части. По сравнению с другими известными способами создания окраски стекол в этой же спектральной области на основе наночастиц сульфоселенидов кадмия, сульфидов молибдена, серебра и других металлов [4, 5] Ce-Ti -содержащие стекла принципиально отличаются высокой термостабильностью вследствие образования оксидных фаз как центров окраски, удовлетворяют также требованиям «Green chemistry» и совместимы с существующими технологическими процессами синтеза оптического стекла. Их некоторые эксплуатационные параметры представлены в табл. 2.

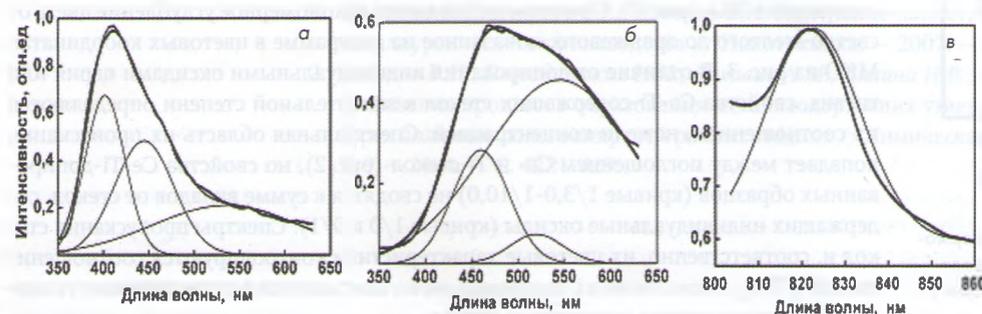


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции и их разложение на гауссовы компоненты для стекол, допированных CeO_2 (а), $\text{CeO}_2+\text{TiO}_2$ (б) и TiO_2 (в)

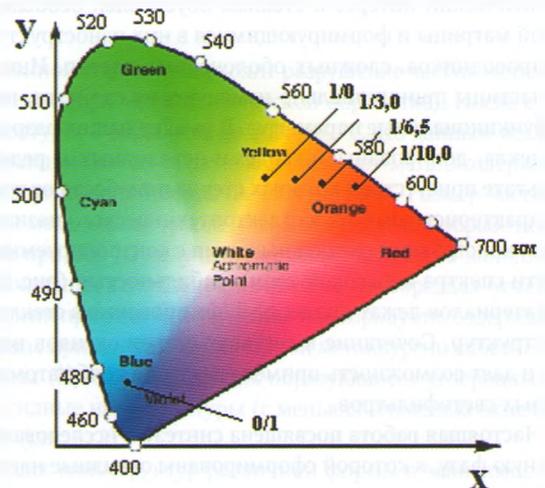


Рис. 3. Примеры Ce-Ti -стекол на цветовой диаграмме МКО. Указаны точки для разных соотношений $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$

Таблица 2. Колориметрические характеристики образцов стекол, их температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) и удельное электрическое сопротивление (ρ)

Соотношение $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ в стекле	Колориметрические характеристики			ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$, K^{-1}	ρ при $T = 350^\circ\text{C}$, $10^6 \text{ Ом}\cdot\text{м}$
	χ	γ	Цвет		
1/3,0	0,3598	0,3868	Желтый	88,7	6,5
1/6,5	0,3963	0,4143	Оранжевый	86,9	7,9
1/10,0	0,4237	0,4294	Янтарный	86,3	8,3

Автор выражает признательность профессору В.В. Голубкову (Институт химии силикатов РАН) за помощь в реализации исследования методом РМУ.

Работа была частично поддержана грантом Министерства образования Республики Беларусь.

Литература

1. Богданова Г.С., Антонова С.Л., Джурицкий Б.Ф. Изв. АН СССР. Неорг. матер. 6 (1970) 944–948
2. Xu S., Tang W., Huang W. J. Non-Cryst. Solids. 112 (1989) 186–189.
3. Ghodsi, F.E., Terehan F.Z Phys. status solidi (a) 203 (2006) 526–533
4. Терещенко И.М., Кузина Э.А., Попов Р.Ю. Стекло и керамика. (2005) 6, 19–21.
5. Пат. 6812173 США. Nipro Corp., Ishihara Yoshihisa, №101305140. Заявл. 27.11.2002.

ТЕХНОЛОГИЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКСИДНЫХ ЧАСТИЦ

С.В. Турубаров, О.С. Андриенко, С.Т. Кабаев, М.А. Казарян, В.И. Сачков
 ОСП Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова
 Томского государственного университета

Углерод — важнейший биогенный элемент, составляющий основу жизни на Земле, структурная единица огромного числа органических соединений, участвующих в построении организмов и в обеспечении их жизнедеятельности.

Изотопно-обогащенные материалы все шире применяются в науке, технике, фармакологии, биологии, экологии, сельском хозяйстве [1]. Более 70% производимых в мире стабильных изотопов используется в медицине. Это объясняется высокой эффективностью их применения в диагностике. Преимущество нерадиоактивной изотопной диагностики заключается в ее точности, надежности, возможности частого применения, а главное способности диагностировать заболевание уже на ранней стадии. Прогресс в этой области сдерживается возможностями современной разделительной техники.

Одной из важнейших характеристик технологий разделения изотопов является удельное энергопотребление. Например, в методе газовой диффузии удельные энергозатраты составляют от 2400 до 3000 кВт ч/кг ЕРР. При использовании метода газового центрифугирования эта величина составляет $\approx 100 \div 150$ кВт ч/кг ЕРР.

Перспективными в данном отношении оказываются оптические методы разделения изотопов. По самым грубым оценкам эффективности существующих лабораторных установок и проектов промышленных установок энергозатраты методов разделения могут составить ≈ 100 и менее кВт ч/кг ЕРР. Причем наиболее выгодным является лазерное разделение в ИК-области.

Очевидно, что рост цен на энергоносители и увеличение спроса на электроэнергию в большинстве стран мира остро ставит проблему уменьшения энергозатрат.

Большая часть ^{13}C в настоящее время производится методом низкотемпературной ректификации монооксида углерода, однако ректификацией не удается получить продукт с содержанием ^{13}C более 92% из-за накопления в кубе молекул $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$.

Кроме высокой себестоимости, сдерживающим фактором дальнейшего расширения использования изотопов являются трудности переориентирования «традиционных» мощностей по производству изотопов с одного продукта на другой. На-