

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.03.072>

УДК 546.(776 + 881.5)

К.В. Терембіленко¹, <https://orcid.org/0000-0003-2403-4347>

В.О. Зозуля¹, <https://orcid.org/0000-0002-8930-681X>

В.П. Чорній^{1,2}, <https://orcid.org/0000-0003-3727-5617>

С.Г. Неділько¹, <https://orcid.org/0000-0003-2684-9806>

М.С. Слободяник¹, <https://orcid.org/0000-0001-5196-6807>

¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

² Національний університет біоресурсів та природокористування України, Київ

E-mail: kterebilenko@gmail.com

Вплив концентрації ванадію(V) на будову скла $K_2O-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$

Представлено членом-кореспондентом НАН України М.С. Слободяником

Встановлено, що характер структуроутворення скла для системи $K_2O-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$ визначається співвідношенням K/V і вмістом оксидів WO_3 та V_2O_5 . Синтез скла реалізовано за двостадійною схемою, що включає гомогенізацію при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ та відпал при $300\text{ }^\circ\text{C}$. За даними ІЧ-спектроскопії досліджених зразків встановлено наявність фосфатних, ванадатних та вольфраматних тетраедрів як каркасотвірних фрагментів. Також показано зростання вмісту WO_6^{6-} в отриманому склі з підвищенням концентрації WO_3 у вихідній шихті. В межах концентрації V_2O_5 від 2,8 до 32,5 % утворюються прозорі рентгенаморфні стекла від жовтого до світло-коричневого кольору.

Ключові слова: фосфатне скло, вольфрамат, ванадат, будова скла, розплав.

Неорганічні люмінофори на основі фосфатного скла знайшли широке використання в покриттях світлодіодних ламп, люмінесцентних візуалізувальних пристроях та інших оптичних системах [1, 2]. Особливий інтерес фундаментальної та прикладної науки зосереджено на легованих оксидних та фторидних стеклах. Завдяки унікальній можливості керовано змінювати концентрацію активатора, температуру плавлення та густину модифікованого фосфатного скла вдається адаптувати властивості матеріалу під технологічні умови експлуатації [3]. Перевагою саме фосфатних стекол є той факт, що розчинність оксидів рідкісноземельних елементів у фосфатних системах на три порядки вища, ніж у боратних, германатних, ванадатних і молібдатних розплавах [2].

Серед відомих фосфатних люмінесцентних стекол для $39ZnO-35P_2O_5-20CaO-5TiO_2-1Eu_2O_3$ [2] показано їх високу термічну стабільність і високий квантовий вихід люмінесцен-

Цитування: Терембіленко К.В., Зозуля В.О., Чорній В.П., Неділько С.Г., Слободяник М.С. Вплив концентрації ванадію(V) на будову скла $K_2O-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2021. № 3. С. 72–77. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.03.072>

ції при вмісті оксиду європію від 1 до 7 % мол. У разі вищого вмісту активатора спостерігається поява кристалічної фази, що супроводжується пониженням інтенсивності люмінесценції в червоній області спектра [2]. Для систем $45PbO-45P_2O_5-9,5Ga_2O_3-0,5Ln_2O_3$ ($Ln = Eu, Dy, Tb$ або Er) [4] також показано високу стабільність і перспективні оптичні властивості. За результатами детальних досліджень фосфатних стеклок встановлено необхідність використання додаткових модифікаторів у складі фосфатного скла, такого як $Na_2O-P_2O_5$, $CaO-P_2O_5$ та $BaO-P_2O_5$, які мають значний потенціал зі спектроскопічної точки зору як чудові матриці для легування [2, 4]. Проблема високої гігроскопічності вирішується додаванням ZnO , V_2O_5 [1], MoO_3 [5] та WO_3 [6]. Наведені модифікатори належать до умовних склотвірних компонентів, які значним чином впливають на будову одержаного скла. Так, встановлено, що використання оксиду вольфраму у фосфатних стеклах підвищує їх прозорість і стабільність у вологому повітрі. Однак природа структурних фрагментів, що є каркасотвірними у такому склі, зазнає змін за рахунок збільшення координаційного числа вольфраму від 4 у WO_4^{2-} до 6 у випадку конденсованих WO_6^{6-} [7]. З хімічної точки зору для реалізації оптимального складу фосфато-вольфраматного скла важливим завданням є встановлення ключових факторів впливу на форми і тип аніонів, що присутні у таких комбінованих сольових розплавах та утворених ними стеклах. Оскільки вольфраматні та молібдатні групи також можуть виступати сенсibilізаторами люмінесценції, встановлення областей існування аніонних форм та їх взаємоперетворення є важливими для визначення оптимальних параметрів для люмінесцентних склоподібних матеріалів.

Експериментальна частина. Як вихідні реагенти використовували: K_2WO_4 (х.ч.), KPO_3 (х.ч.) та V_2O_5 (ч.д.а.) без попереднього очищення. Розраховані кількості компонентів поміщали у платинові тиглі об'ємом 20 мл і витримували в муфельній печі шахтного типу при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 год. При цьому досягалася повна гомогенність у одержаному розплаві. За умов охолодження до $500\text{ }^\circ\text{C}$ зі швидкістю $100^\circ/\text{год}$ явища кристалізації не спостерігалося. Далі скло виливали на графітову підкладку та гартували в муфельній печі при $300\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 год. Надалі піч вимикали і скло в ній повільно охолоджувалося до кімнатної температури. Отримане прозоре скло характеризується кольором від світло-жовтого до коричневого залежно від вмісту ванадію.

Дифрактограми записували за допомогою автоматичного порошкового дифрактометра Shimadzu XRD 6000 у режимі відбиття від плоских зразків (CuK_α -випромінювання з $\lambda = 1,54178\text{ \AA}$; метод 2θ безперервного сканування зі швидкістю $1,2^\circ/\text{хв}$; діапазон кутів 2θ від $5,0$ до $70,0^\circ$; графітовий монохроматор перед детектором). ІЧ-спектри записано на приладі "Perkin Elmer Spectrum BX" у таблетках KBr для діапазону частот від 400 до 4000 см^{-1} . Електронні спектри записані на приладі "Thermo Scientific Evolution 600", у діапазоні $190-600\text{ нм}$ з роздільною здатністю $0,2\text{ нм}$. Сканувальна електронна мікроскопія проводилася на приладі JEOL JSM 6060 LV з напиленням золота.

Результати та їх обговорення. Для більшості представників неорганічного скла характерно використання такого склотвірного компонента, як P_2O_5 [1]. Перевагами його використання є широкі концентраційні межі включення інших оксидів, у тому числі каркасотвірних (ZnO , TiO_2 , CaO), і порівняно невисокі температури синтезу та розм'якшення. Однак для систем, що містять катіони лужних та лужноземельних металів у співвідношеннях $M/P < 1$ ($M - Li, Na, K; Ca, Sr, Ba$), що відповідає ультрафосфатному розрізу, знижується

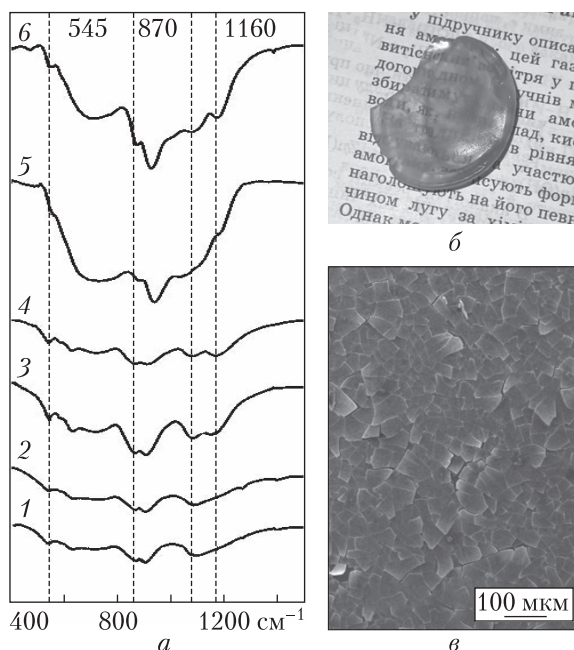


Рис. 1. ІЧ-спектри стекел (*a*: 1–6 – номер зразка (див. табл. 1)), фотографія скла № 1 (*б*) і СЕМ-зображення його поверхні (*в*)

Важливо зазначити, що для одержання прозорих стекел принциповим є гартування скла при 300 °С для зняття внутрішньої напруги. У випадку скла $K_2O-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$ за умов гартування утворюється прозоре жовтувате скло (див. рис. 1, *б*), поверхня якого характеризується наявністю дрібних (до 10 мкм) лусочок (див. рис. 1, *в*), утворення яких, імовірно, пов'язане з перепадом температур під час гартування. Важливо відзначити, що гартування при вищій температурі призводить до розтріскування готового скла.

Відомо, що ванадієвіскі стекла можуть характеризуватися забарвленням від світло-жовтого до коричневого, при цьому ванадій у складі люмінесцентних стекел може виступати сенсibilізатором люмінесценції домішкових іонів, таких як Eu^{3+} . Для оптимізації властивостей люмінесцентних стекел складу $K_2O-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$ важливо встановити, як змінюється будова і властивості скла зі зміною концентрації оксиду ванадію(V) та

Таблиця 1. Склад скла та співвідношення К/В у ньому

Номер зразка	K_2O	P_2O_5	WO_3	V_2O_5	К/В
1	48,5	16,2	32,5	2,8	17
2	47,8	15,9	31,9	4,4	11
3	47,0	15,7	31,3	6,0	8
4	46,1	15,4	30,8	7,7	6
5	40,9	13,6	27,3	18,2	2
6	33,5	11,0	22,1	33,4	1

стійкість відповідного скла у вологому повітрі. Такий недолік звужує коло можливого застосування поліфункціональних стекел на основі фосфатів. Одним із шляхів покращення та оптимізації властивостей фосфатних стекел є введення умовно склотвірних агентів, таких як MoO_3 , WO_3 , Bi_2O_3 , V_2O_5 [5]. Однак у зв'язку зі схильністю таких систем до самочинного відновлення $W^{+6}-W^{+5}$ і $Mo^{+6}-Mo^{+5}$ спостерігається значне зниження прозорості отриманого аморфного матеріалу та поява забарвлення від світло-синього до чорного [8]. Однією з передумов такого відновлення є співвідношення $M/P < 1$ ($M - Li, Na, K$), тому для успішного синтезу прозорого скла ми вибрали систему, що містить комбінацію оксидів K_2O , P_2O_5 та WO_3 у співвідношенні $K/P = 3,0$ та $K/W = 3,0$, при цьому для модифікації оптичних властивостей одержаного скла введено домішку V_2O_5 у кількості від 2,8 до 33,4 % мол. (табл. 1, рис. 1, *a*).

визначити область існування аморфного скла для наведеного складу. Отримані результати стануть основою для легування активаторами на основі рідкісноземельних катіонів і дизайну нових неорганічних люмінофорів.

Для вмісту K_2O 33,5–48,5 % мол. склад підбирався таким чином, що вміст V_2O_5 змінювався від 2,8 до 33,4 % мол., а співвідношення К/Р та К/В залишалося рівним 3,0.

Усі утворені стекла є прозорими, стійкими на повітрі до вологи та забарвлені від світло-

жовтого (2,8 % V_2O_5) до коричневого (33,4 % V_2O_5) кольору. Аморфність стекол була підтверджена рентгенофазовим аналізом перетертого скла. Типовий вигляд рентгенограми зразка $48,5K_2O-16,2P_2O_5-32,5WO_3-2,8V_2O_5$ в межах кутів $2\theta = 5-70^\circ$ наведено на рис. 2. Характерне для рентгенаморфних фосфатних стекол гало спостерігається в області кутів $2\theta = 25-35^\circ$, як це було раніше відмічено для систем $PbO-P_2O_5-Ga_2O_3-Ln_2O_3$ [9] та $ZnO-P_2O_5-BaO-TiO_2-Eu_2O_3$ [2]. На відміну від систем, що досліджені в роботах [2, 8, 9], кристалічних включень для скла $K_2O-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$ не виявлено.

Одним із найважливіших інструментів для встановлення особливостей будови багатокомпонентних стекол є ІЧ-спектроскопія, особливо в області $200-1500\text{ см}^{-1}$. Так, для розгляду будови скла на основі фосфатів основним каркасотвірним агентом вважаються тетраедри PO_4^{3-} , які завдяки ковалентному зв'язку P-O-P формують ланцюги та цикли в межах каркаса скла. Важливо відзначити, що у порівнянні з іншими фрагментами у склі, такими як K-O-P, саме внесок фосфатних груп є визначальним у фізико-хімічних властивостях аморфної фази. В ІЧ-спектрах (див. рис. 1, а) досліджених зразків валентні коливання PO_4^{3-} спостерігаються в межах $1050-1100\text{ см}^{-1}$, а коливання P-O-P — в околі 718 см^{-1} (табл. 2), що вказує на домінування ортофосфатних груп. Оксид WO_3 належить до умовно склотвірних, тому виявляє свою функцію у випадку присутності фосфату як основного компонента скла, при цьому йому відповідають два типи структурних фрагментів WO_4^{2-} та WO_6^{6-} . У випадку тетраедричного оточення спостерігаються деформаційні коливання при 420 та 440 см^{-1} , які присутні на усіх досліджених спектрах. На противагу цьому для WO_6^{6-} груп інтенсивні смуги спостерігаються при $850-885\text{ см}^{-1}$. Зі зростанням вмісту V_2O_5 від 2,8 до 32,5 % збільшується інтенсивність смуги при 870 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням VO_4^{3-} та VO_4^{2-} . Крім цього, збільшується інтенсивність широкої смуги $715-725\text{ см}^{-1}$, що відповідає деформаційним коливанням ванадатного та вольфраматного тетраєдрів.

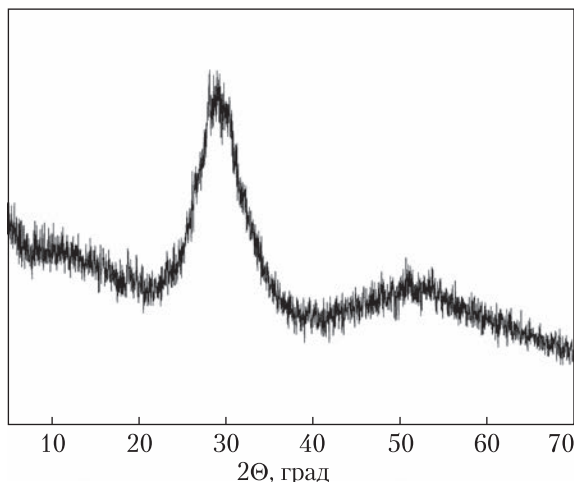


Рис. 2. Рентгенограма скла $48,5K_2O-16,2P_2O_5-32,5WO_3-2,8V_2O_5$

Таблиця 2. Характеристичні смуги в ІЧ-спектрах для стекол

Номер зразка	$\nu(PO_4^{3-}, VO_4^{3-})$	$\nu(WO_6^{6-})$	$\delta(P-O-P),$ $\delta(P-O-W)$	$\delta(PO_4^{3-}, VO_4^{3-})$
1	1097	905, 868	—	631, 541
2	1089	905, 868	732	639, 545
3	1145, 1083	904, 866	722	637, 544
4	1164, 1078	909, 864	718	628, 542
5	1178, 1048	936, 880	731	554
6	1171, 1072	927, 872	722	550, 472

Зі зменшенням концентрації оксиду вольфраму форма існування вольфраму(VI) у складі скла зазнає значних змін і відповідає збільшенню вмісту WO_6^{6-} . Так, інтенсивність смуги при $855\text{--}875\text{ см}^{-1}$, що відповідає саме збільшенню вмісту оксиду вольфраму(VI) у склі, зростає пропорційно введеному WO_3 . На противагу цьому смуга при 1086 см^{-1} істотних змін не зазнає. Отже, можна стверджувати, що у розплавах системи $\text{K}_2\text{O}\text{--}\text{P}_2\text{O}_5\text{--}\text{WO}_3\text{--}\text{V}_2\text{O}_5$ наявні структурні фрагменти: ортофосфату, ортованадату, WO_4^{2-} та WO_6^{6-} . Зі зростанням вмісту ванадатної компоненти збільшується інтенсивність смуги, що відповідає валентному коливанню VO_4^{3-} , а характер розщеплення смуг в околі $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ вказує на домінування ортофосфату та ортованадату у складі скла $\text{K}_2\text{O}\text{--}\text{P}_2\text{O}_5\text{--}\text{WO}_3\text{--}\text{V}_2\text{O}_5$. Важливо врахувати, що з підвищенням вмісту оксиду вольфраму(VI) у складі шихти від 22,1 до 32,5 % мол. зростає частка WO_6^{6-} , а зі збільшенням частки оксиду ванадію(V) зростає вміст саме ортованадатних груп.

Таким чином, виявлені закономірності можуть бути використані для синтезу люмінесцентних стекел шляхом введення до їх складу іонів рідкісноземельних елементів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Shaaban K.S., Yousef E.S., Mahmoud S.A., Wahab E.A., Shaaban E.R. Mechanical, structural and crystallization properties in titanate doped phosphate glasses. *J. Inorg. Organomet. Polymer. Mater.* 2020. **30**. P. 4655–4663. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01574-x>
2. Jha K., Jayasimhadri M. Structural and emission properties of Eu^{3+} -doped alkaline earth zinc-phosphate glasses for white LED applications. *J. Am. Ceram. Soc.* 2017. **100**, Iss. 4. P. 1402–1411. <https://doi.org/10.1111/jace.14668>
3. Brow R.K. Review: the structure of simple phosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids.* 2000. **263–264**. P. 1–28. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00620-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00620-1)
4. Pisarski W.A., Żur L., Goryczka T., Sołtys M., Pisarska J. Structure and spectroscopy of rare earth – Doped lead phosphate glasses. *J. Alloys Compd.* 2014. **587**. P. 90–98. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.106>
5. Abbas L., Bih L., Nadiri A., El Amraoui Y., Khemakhem H., Mezzane D. Chemical durability of $\text{MoO}_3\text{--}\text{P}_2\text{O}_5$ and $\text{K}_2\text{O}\text{--}\text{MoO}_3\text{--}\text{P}_2\text{O}_5$ glasses. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2007. **90**, № 2. P. 453–458. <https://doi.org/10.1007/s10973-006-7673-4>
6. Kalenda P., Koudelka L., Mošner P., Montagne L., Revel B. Glass-forming ability and the structure of glasses in the $\text{BaO}\text{--}\text{WO}_3\text{--}\text{P}_2\text{O}_5$ system. *J. Non-Cryst. Solids.* 2020. **541**. 120145. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120145>
7. Ihyadn A., Lahmar A., Mezzane D., Bih L., Alimoussa A., Amjoud M., El Marssi M., Luk'yanchuk I.A. Structural, electrical and energy storage properties of $\text{BaO}\text{--}\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--}\text{WO}_3\text{--}\text{P}_2\text{O}_5$ glass–ceramics system. *Mater. Res. Express.* 2019. **6**, № 11. 115203. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab4569>
8. Oliva I., Masuno A., Inoue H., Sakamoto M., Morita K. Adiabatic small polaron hopping in $\text{K}_2\text{O}\text{--}\text{WO}_3\text{--}\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--}\text{P}_2\text{O}_5$ glasses. *Solid State Ionics.* 2014. **255**. P. 56–59. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.12.002>
9. Maity A., Jana S., Ghosh S., Sharma S. Spectroscopic investigation on europium (Eu^{3+}) doped strontium zinc lead phosphate glasses with varied ZnO and PbO compositions. *J. Non-Cryst. Solids.* 2020. **550**. 120322. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120322>

Надійшло до редакції 05.03.2021

REFERENCES

1. Shaaban, K. S., Yousef, E. S., Mahmoud, S. A., Wahab, E. A. & Shaaban, E. R. (2020). Mechanical, structural and crystallization properties in titanate doped phosphate glasses. *J. Inorg. Organomet. Polymer. Mater.*, 30, pp. 4655-4663. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01574-x>

- Jha, K. & Jayasimhadri, M. (2017). Structural and emission properties of Eu^{3+} -doped alkaline earth zinc-phosphate glasses for white LED applications. *J. Am. Ceram. Soc.*, 100, Iss. 4, pp. 1402-1411. <https://doi.org/10.1111/jace.14668>
- Brow, R. K. (2000). The structure of simple phosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 263-264, pp. 1-28. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00620-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00620-1)
- Pisarski, W. A., Žur, L., Goryczka, T., Sołtys, M. & Pisarska, J. (2014). Structure and spectroscopy of rare earth – Doped lead phosphate glasses. *J. Alloys Compd.*, 587, pp. 90-98. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.106>
- Abbas, L., Bih, L., Nadiri, A., El Amraoui, Y., Khemakhem, H., & Mezzane, D. (2007). Chemical durability of $MoO_3-P_2O_5$ and $K_2O-MoO_3-P_2O_5$ glasses. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 90, № 2, pp. 453-458. <https://doi.org/10.1007/s10973-006-7673-4>
- Kalenda, P., Koudelka, L., Mošner, P., Montagne, L. & Revel, B. (2020). Glass-forming ability and the structure of glasses in the $BaO-WO_3-P_2O_5$ system. *J. Non-Cryst. Solids*, 541, 120145. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2020.120145>
- Ihyadn, A., Lahmar, A., Mezzane, D., Bih, L., Alimoussa, A., Amjoud, M., El Marssi, M. & Luk'yanchuk, I. A. (2019). Structural, electrical and energy storage properties of $BaO-Na_2O-Nb_2O_5-WO_3-P_2O_5$ glass-ceramics system. *Mater. Res. Express*, 6, № 11, 115203. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab4569>
- Oliva, I., Masuno, A., Inoue, H., Sakamoto, M. & Morita, K. (2014). Adiabatic small polaron hopping in $K_2O-WO_3-Nb_2O_5-P_2O_5$ glasses. *Solid State Ionics*, 255, pp. 56-59. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.12.002>
- Maity, A., Jana, S., Ghosh, S. & Sharma, S. (2020). Spectroscopic investigation on europium (Eu^{3+}) doped strontium zinc lead phosphate glasses with varied ZnO and PbO compositions. *J. Non-Cryst. Solids*, 550, 120322. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2020.120322>

Received 05.03.2021

*K.V. Terebilenko*¹, <https://orcid.org/0000-0003-2403-4347>

*V.O. Zozulya*¹, <https://orcid.org/0000-0002-8930-681X>

V.P. Chornii^{1,2}, <https://orcid.org/0000-0003-3727-5617>

*S.G. Nedilko*¹, <https://orcid.org/0000-0003-2684-9806>

*M.S. Slobodyanik*¹, <https://orcid.org/0000-0001-5196-6807>

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv

² National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, Kyiv

E-mail: ktterebilenko@gmail.com

INFLUENCE OF THE VANADIUM(V) CONCENTRATION ON THE STRUCTURE OF $K_2O-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$ GLASSES

The peculiarities of a glass formation for the $K_2O-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$ system is determined by the K/V ratio and the content of WO_3 and V_2O_5 oxides. The synthesis of glass has been carried out in a two-stage scheme, including the homogenization at 1000 °C and the annealing at 300 °C. According to the IR spectroscopy of the studied samples, the presence of phosphate, vanadate, and tungstate tetrahedra as network-forming fragments has been established. An increase in the content of WO_6^{6-} in the obtained glass with the concentration of WO_3 in the initial charge is shown. In the interval of V_2O_5 concentration from 2.8 to 32.5 %, transparent amorphous glasses with a color from yellow to light brown are obtained.

Keywords: phosphate glass, tungstate, vanadate, structure of a glass, melt.